



# BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"

**"FABRICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS  
COMPUESTAS TIPO MULTICAPA Y ESTUDIO  
DE SUS PROPIEDADES ÓPTICAS"**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**  
(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE  
MATERIALES)

PRESENTA:  
**JOSÉ LUIS MONTAÑO PRIEDE**

ASESOR:  
**DR. UMAPADA PAL**

**OCTUBRE DE 2017**



*A mi mamá*

*Primero quiero agradecer a Dios por encaminarme y acompañarme en mi vida, dando fluidez a mis pensamientos y más en los momentos de zozobra.*

*Agradezco a mi mamá Julieta por su entrega y dedicación a lo largo de mi vida, para tener las herramientas que me ayudan a mejorar día con día.*

*Quiero agradecer a Laura Ann Montaña Waver por haberme apoyado durante el doctorado y sobretodo en la fase terminal.*

*Gracias a mi director de tesis, Dr. Umapada Pal, por el tiempo y dedicación ofrecidos para formarme como investigador. Además de mi director de tesis, debo agradecer a mis profesores y tutores del Instituto de Física por sus enseñanzas y a mi jurado de tesis por el tiempo que brindaron a la revisión y evaluación del presente trabajo y a sus comentarios y observaciones: Dra. Gabriela Alicia Díaz Guerrero, Dra. Ana Lilia González Ronquillo, Dr. Antonio Méndez Blas y Dr. Luis Octavio Meza Espinoza.*



# Agradecimientos

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por haberme otorgado una beca para la realización del doctorado (No. 254221) además del apoyo económico brindado para realizar una estancia de investigación en España (Beca Mixta No. 290936) y agradecer al Dr. Ovidio Peña Rodríguez quien me asesoró durante esta estancia.

Así también agradecer la asistencia y soporte técnico extendidos por el Laboratorio Nacional de Supercómputo del Sureste de México (No. F-018C).

Agradezco a la VIEP-BUAP y DITCo-BUAP por los apoyos económicos para la realización de la tesis durante el doctorado así como para la asistencia a los diferentes congresos internacionales y nacionales.

Por último agradezco a mi *alma mater* la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla que me abrió sus puertas al conocimiento.



## *Resumen*

En la actualidad, las nanopartículas plasmónicas metálicas están bajo intensa investigación debido a sus fascinantes propiedades ópticas como la extinción (absorción y dispersión) de la luz y la amplificación del campo eléctrico incidente, propiedades útiles para la utilización de estas nanoestructuras en el mejoramiento y desarrollo de nuevos dispositivos tecnológicos, tales como células fotoeléctricas, catalizadores eficientes, sensores moleculares (químicos y biológicos), agentes eficaces de administración de fármacos, etc. La resonancia del plasmón superficial, fenómeno responsable de las propiedades ópticas de estas nanopartículas, se modifica desde la región visible al infrarrojo del espectro electromagnético al variar el tamaño, la forma, la composición y el medio circundante de las nanopartículas.

Con el objetivo de comprender, optimizar y aplicar estas nanopartículas plasmónicas, en esta tesis, se estudia y analiza en detalle las propiedades ópticas de las nanopartículas simples (Au, Ag y AuAg) y compuestas de tipo núcleo@coraza (Au@SiO<sub>2</sub>, Ag@SiO<sub>2</sub> y AuAg@SiO<sub>2</sub>) en función de su tamaño, forma, composición y medio dieléctrico circundante, utilizando simulaciones teóricas basadas en la teoría de Mie y el método de diferencias finitas en el dominio de tiempo (FDTD).

Por otra parte, se fabricaron nanopartículas de Au de diferentes tamaños y morfologías utilizando cuatro técnicas diferentes: Turkevich invertido (cambiando la secuencia de adición de los precursores) a diferentes relaciones molares de los reactivos, Turkevich estándar a diferentes pH de la solución de reacción, en etapas sucesivas mediados por semillas, y la reducción de los iones Au(III) utilizando dimetilformamida y polivinilpirrolidona. Se estudia y discute extensamente el efecto de cada uno de estos métodos en control de tamaño, dispersión de tamaño y morfología de las nanopartículas de Au. De forma similar, se implementó un método para producir capas de sílice químicamente estables sobre las nanopartículas de Au prefabricadas, basado en el método de Stöber asistido con ultrasonidos, que puede producir nanopartículas compuestas de tipo núcleo-metálico@capa-dieléctrica monodispersas. Las nanopartículas compuestas fabricadas son altamente estables tanto en medio acuoso como en fluido corporal simulado, adecuados para sus aplicaciones biomédicas (por ejemplo, administración y liberación de fármacos).

Finalmente, algunas de las nanopartículas fabricadas de Au y Au@SiO<sub>2</sub> se utilizaron para fabricar sustratos SERS para verificar sus comportamientos de aumento del campo eléctrico cercano predicho teóricamente, para validar sus utilidades como sensores moleculares (químicos y biológicos).



## Summary

At present, plasmonic metal nanoparticles are under intense research due to their fascinating optical properties such as extinction (absorption and scattering) of light and amplification of incident electric field, the properties useful for the utilization of these nanostructures in the betterment and development of new technological devices such as solar cells, efficient catalysts, molecular sensors (chemical and biological), efficient drug delivery agents, etc. Surface plasmon resonance, the phenomenon which is responsible for such attractive optical properties of plasmonic nanoparticles, can be tuned from the visible to infrared region of the electromagnetic spectrum by tuning the size, shape, composition and the nature of surrounding medium of these nanoparticles.

With the aim of understanding, optimization and application of these plasmonic nanoparticles, in this thesis, the optical properties of simple (Au, Ag and AuAg alloys) and composite nanoparticles of core@shell type (Au@SiO<sub>2</sub>, Ag@SiO<sub>2</sub> and AuAg@SiO<sub>2</sub>) have been studied and analyzed in details in function of their size, shape, composition and surrounding dielectric medium, utilizing theoretical simulations base on Mie theory and the finite difference time domain (FDTD) method.

On the other hand, Au nanoparticles of different sizes and morphologies have been fabricated utilizing four different techniques: inverted Turkevich (by changing the sequence of precursor addition) at different molar ratios of the reactants, standard Turkevich at different pH of the reaction solution, seed-mediated nanoparticle growth at successive-steps, and the reduction of Au(III) ions using dimethyleformamide and polyvinylepyrrolidone. The effect of each of these methods on the fabrication of size, size dispersion and morphology control of Au nanoparticles have been studied and discussed extensively. Similarly, a method for producing chemically stable silica layers on pre-fabricated Au nanoparticles based on ultrasound-assisted modified Stöber method has been presented, which can produce monodispersed metal-core@dielectric-shell type composite nanoparticles. The fabricated composite nanoparticles are highly stable both in aqueous and simulated body fluid media, suitable for their biomedical (e.g. drug-delivery) applications.

Finally, some of the fabricated Au Au@SiO<sub>2</sub> nanoparticles have been utilized to fabricate SERS substrates to verify their theoretically predicted near-electric-field enhancement behaviors, to validate their usefulness as molecular (chemical and biological) sensors.



## Publicaciones

- **Montaño-Priede, J. L.**, Coelho, J. P., Guerrero-Martínez, A., Peña-Rodríguez, O., y Pal, U. (2017). Fabrication of Monodispersed Au@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Highly Stable Silica Layers by Ultrasound-Assisted Stöber Method *J. Phys. Chem. C*, *121*, 9543–9551.
- Peña-Rodríguez, O., Díaz-Núñez, P., Rodríguez-Iglesias, V., **Montaño-Priede, L.**, Rivera, A., y Pal, U. (2017). Near-and Far-Field Optical Response of Eccentric Nanoshells. *Nanoscale Research Letters.*, *12*(16), 1-7.
- **Montaño-Priede, L.**, Peña-Rodríguez, O., Rivera, A., Guerrero-Martínez, A., y Pal, U. (2016) Optimizing the Electric Field around Solid and Core–Shell Alloy Nanostructures for Near-field Applications. *Nanoscale*, *8*, 14836-14845.
- Villanueva-Cab, J., **Montaño-Priede, J. L.**, y Pal, U. (2016). Effects of Plasmonic Nanoparticle Incorporation on Electrodynamics and Photovoltaic Performance of Dye Sensitized Solar Cells. *J. Phys, Chem. C*, *120*, 10129-10136.
- **Montaño-Priede, J. L.**, Peña-Rodríguez, O., y Pal, U. (2017). Near-Electric Field Tuned Plasmonic Au@SiO<sub>2</sub> and Ag@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles for Efficient Utilization in Luminescence Enhancement and Surface Enhanced Spectroscopy. *J. Phys, Chem. C*. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b07395

## Participación en Congresos

- Near Electric Field Enhancement around Au@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles. Montaño-Priede, J. L., Peña-Rodríguez, O., y Pal, U. (2016). Ponencia. *XXV International Material Research Congress*, Quintana Roo, México.
- Far-Field and Near-Field Optical Properties of Spherical Au@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles. Montaño-Priede, J. L., Peña-Rodríguez, O., y Pal, U. (2016). Poster. *6th Mexican Workshop on Nanostructured Materials*.
- Effects of Solution pH on the Size and Shape Control of Au Nanoparticles in Turkevich Method. Montaño-Priede, J. L., Figueroa-Colón, M., y Pal, U. (2015). Poster. *XXIV International Material Research Congress*, Quintana Roo, México.



# Contenido

Introducción .....	5
Referencias.....	8
Antecedentes .....	11
Referencias.....	19
Marco Teórico.....	23
2.1 Modelo de Drude y función dieléctrica.....	23
2.2 Aproximación cuasi-estática.....	25
2.3 Teoría de Mie de esferas multicapa.....	28
2.4 Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo.....	30
Referencias.....	34
Marco Experimental .....	35
3.1 Síntesis de nanopartículas de oro .....	35
3.1.1 Método de Turkevich modificado .....	36
3.1.2 Método de crecimiento por etapas sucesivas mediado con semillas de Au .....	38
3.1.3 Método de reducción de iones de Au(III) usando DMF y PVP .....	40
3.2 Fabricación de capa de SiO <sub>2</sub> .....	40
3.2.1 Método de Stöber asistido con ultrasonido.....	42
3.3 Técnicas de Caracterización .....	43
3.3.1 Espectroscopía UV-Vis-NIR .....	43
3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión .....	45
3.3.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier .....	46
3.4 Espectroscopía Raman de superficie aumentada.....	48
Referencias.....	51
Resultados y Discusión.....	53

4.1 Resultados Teóricos .....	54
4.1.1 Propiedades ópticas de nanopartículas monometálicas simples y compuestas $M@SiO_2$ en función de sus dimensiones .....	55
4.1.2 Propiedades ópticas de nanopartículas simples $Au_xAg_{1-x}$ y compuestas $Au_xAg_{1-x}@SiO_2$ en función de la fracción molar $x$ y sus dimensiones.....	60
4.1.3 Propiedades ópticas de nanopartículas simples de Au y compuestas $Au@SiO_2$ dependiendo del medio circundante y sus dimensiones.....	65
4.1.4 Propiedades ópticas de nanopartículas de Au simples poliédricas .....	71
4.2 Resultados Experimentales .....	80
4.2.1 Nanopartículas de Au fabricadas por el método Turkevich invertido, variando la razón molar $[Na_3C_6H_5O_7]/[HAuCl_4]$ .....	81
4.2.2 Nanopartículas de Au fabricadas por el método Turkevich estándar, variando el pH de la solución de reacción .....	86
4.2.3 Síntesis de nanopartículas de Au por el método de crecimiento por etapas sucesivas mediado con semillas de Au.....	90
4.1.4 Nanopartículas de Au fabricadas por el método de reducción de iones de Au(III) usando DMF y PVP.....	92
4.1.5 Fabricación de corazas de $SiO_2$ sobre nanopartículas de Au por el método de Stöber asistido con ultrasonido.....	97
4.1.6 SERS usando sustratos de Au y $Au@SiO_2$ .....	106
Referencias.....	110
Conclusiones .....	117
Ecuaciones de Maxwell.....	119
Referencias.....	122
Teoría de Mie .....	123
Referencia.....	126
MEEP [1].....	129
C.1 Características generales .....	129

C.2 Unidades en MEEP.....	129
C.3 Condiciones de frontera y simetrías .....	129
C.4 Resolución .....	130
C.5 Continuidad en MEEP .....	130
C.6 Tipos de fuentes de ondas .....	130
Referencias.....	130
Resultados de la simulación de un NP de Ag@SiO <sub>2</sub> .....	131



# Introducción

Los campos de la Nanociencia y la Nanotecnología se encargan principalmente del estudio, diseño, fabricación y manipulación de materiales de tamaño nanométrico ( $1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$ ) para desarrollar nuevos materiales con propiedades físicas y químicas distintas con respecto de materiales de mayor orden o en bulto [1]. La fabricación y utilización de los nanomateriales empezaron desde tiempos antiguos, especialmente para “embellecer” utensilios [2] o para la preparación de pinturas de colores [3], debido a sus propiedades físicas peculiares y desconocidas en aquellos tiempos. Por ejemplo, la “copa de Licurgo”, copa romana del siglo IV, exhibe dos colores, dependiendo si la fuente de luz con que se ilumina está detrás (rubí) o en la parte frontal (verde) de ésta, causado por las propiedades ópticas de las nanopartículas de oro y plata que se encuentran contenidas en el vidrio que conforma a la copa [2]. Hoy en día, los nanomateriales se estudian y fabrican para innovar o crear dispositivos en muchas áreas, como medicina [4], biología [5], conservación ambiental [6], electrónica [7], catálisis [8], agricultura [9], industria de la construcción [10], entre muchos otros, gracias a sus propiedades novedosas.

Las propiedades de los nanomateriales pueden variar dependiendo de su dimensionalidad, es decir, si su estructura tiene una, dos o las tres dimensiones espaciales en escala nanométrica, por lo que los nanomateriales se pueden clasificar como  $n$ -dimensionales ( $n$ -D), donde  $n$  ( $n = 0, 1, 2$  y  $3$ ) indica el número de dimensiones apreciables (no se encuentran dentro del rango nanométrico) [11]. Nanoestructuras cero-dimensionales (0-D), que carecen de dimensión macroscópica, son las nanopartículas y los puntos cuánticos; unidimensionales (1-D), con sólo una dimensión macroscópica, son los nanoalambres y nanotubos; las películas delgadas, en las cuales el ancho y largo son macroscópicos a excepción del grosor, se clasifican entre las bidimensionales (2-D); los nanocompuestos son tridimensionales (3-D), cuyas estructuras macroscópicas están compuestas de algunas (o completamente) fases nanométricas [11]. Adicionalmente, los nanomateriales pueden subclasificarse según su configuración estructural. Por ejemplo, las nanopartículas pueden ser simples [12], tipo núcleo-coraza [13], multicapa [14], entre otras. Las nanopartículas simples están hechas de un solo material y las nanopartículas tipo núcleo@coraza y multicapa están hechas de dos o más, donde la elección de los materiales depende de la aplicación. Por ejemplo, las nanopartículas metálicas simples o núcleo-metálico@coraza-dieléctrica tienen aplicación como sensores para el reconocimiento o detección de moléculas [15] y en espectroscopía de dispersión Raman aumentada por superficie

(SERS, por sus siglas en inglés, *surface-enhanced Raman spectroscopy*) de moléculas [16]; debido a su fuerte absorción o dispersión de la radiación electromagnética (EM) que incide sobre ellas, además de inducir un campo eléctrico evanescente intenso en su proximidad (NEF, por sus siglas en inglés, *near electric field*) [17]. Estas propiedades ópticas de las nanoestructuras metálicas, absorción, dispersión y amplificación del NEF, se maximizan cuando el plasmón del metal (oscilaciones coherentes colectivas de los electrones de conducción) y el haz electromagnético incidente están en resonancia [17]. A la resonancia electromagnética de nanopartículas metálicas se la conoce como resonancia del plasmón superficial localizada (LSPR, por sus siglas en inglés, *localized surface plasmon resonance*) debido a que el plasmón se encuentra confinado espacialmente en la nanoestructura metálica [18]. La LSPR puede ser modificada o sintonizada en intensidad o posición (longitud de onda) en función del tamaño, forma, composición y medio circundante, por lo que son tecnológicamente versátiles [17]. Por otra parte, se han aplicado nanopartículas semiconductoras de óxidos metálicos (*e. g.* dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ ), etc.) en conversión de energía y en purificación ambiental debido a sus ventajosas propiedades ópticas [19], luminiscentes [20] y fotocatalíticas [21]. Los materiales dieléctricos, como la sílice ( $\text{SiO}_2$ ), se han estudiado en Nanociencia debido a sus propiedades fisicoquímicas tales como ser químicamente inertes, térmicamente estables y por su transparencia óptica en la región visible del espectro EM. Por ejemplo, el  $\text{SiO}_2$  se utiliza generalmente como nanoestructura simple para servir de anclaje a tintes y fluoróforos en aplicaciones biomédicas [22].

Recientemente se han fabricado diferentes nanoestructuras compuestas de tipo metal@óxido-metálico (*e. g.*  $\text{Au@SiO}_2$ ) para aprovechar las propiedades de las nanoestructuras metálicas y de los materiales dieléctricos, donde la capa dieléctrica sirve para proteger al núcleo metálico contra la corrosión, como en el caso de las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC, por sus siglas en inglés, *dye sensitized solar cell*), debido a la solución electrolítica altamente corrosiva con que las partículas se hallan en contacto [23], además de que la coraza previene la absorción de los electrones fotogenerados en el tinte debido al metal. En este caso, el intenso campo eléctrico generado por el núcleo metálico asociado a la LSPR ayuda a aumentar la absorción óptica de las moléculas del colorante que se encuentran cercanas a las nanoestructuras [24], aumentando la eficiencia de las DSSC. También se ha aprovechado el fenómeno plasmónico de estas nanopartículas compuestas para aumentar la emisión característica de fluoróforos implantados o anclados en la capa dieléctrica para aplicaciones biomédicas [25].

En las últimas décadas, se ha logrado sintetizar nanopartículas metálicas de diversas morfologías, la mayoría de forma casi-esférica, debido a que los métodos de su síntesis son más sencillos [26] y las

propiedades ópticas calculadas por métodos teóricos tienden a reproducir mejor aquellas determinadas experimentalmente. Sin embargo, a pesar de que las nanopartículas metálicas simples y tipo núcleo@coraza se han estudiado durante muchos años debido a su gran importancia tecnológica, aún quedan muchos aspectos por estudiar o que no son claros, como la variación del campo eléctrico en la región cercana a la nanoestructura (región de campo cercano) y las propiedades ópticas de absorción y dispersión de la luz (región de campo lejano) en función de los parámetros geométricos, composición y medio circundante, con el fin de diseñar y fabricar las estructuras óptimas para una aplicación específica. Por lo anterior, la síntesis de nanoestructuras compuestas de tipo metal@dieléctrico con carácter plasmónico y el estudio experimental y teórico de sus propiedades ópticas son un tema de gran importancia actual para desarrollar nuevos dispositivos o mejorarlos.

Con los objetivos de diseñar y sintetizar nanopartículas compuestas tipo multicapa de metal (Au) y óxido metálico ( $\text{SiO}_2$ ) y estudiar sus propiedades ópticas lineales en la región de campo lejano (absorción y dispersión) y en la región de campo cercano (aumento del campo eléctrico cercano), realizamos esta investigación teórico experimental, para desarrollar nanoestructuras compuestas tipo metal@dielectrico adecuadas para aplicaciones biomédicas y optoelectrónicas. En el capítulo 1, Antecedentes, se presenta el estado del arte de la síntesis de nanopartículas metálicas y compuestas tipo núcleo-metálico@coraza-dieléctrica, sus propiedades ópticas y aplicaciones. En el Capítulo 2, Marco Teórico, se presenta, de manera general, la teoría que explica la LSPR de las nanopartículas metálicas simples y multicapa esféricas y se describen los códigos computacionales utilizados para determinar las propiedades ópticas de estos nanomateriales. En los cálculos teóricos, utilizamos las herramientas comunes como Scattnlay (basado en la teoría de Mie de partículas esféricas) y MEEP (basado en la técnica de diferencias finitas en el dominio del tiempo en la solución de las ecuaciones de Maxwell); este último usado para analizar nanopartículas poliédricas o irregulares de cualquier tamaño. El Capítulo 3, Marco Experimental, trata sobre los métodos utilizados en la síntesis de nanopartículas simples de oro, esféricas y poliédricas, y compuestas tipo metal@dieléctrico de Au@ $\text{SiO}_2$ , además la descripción de las técnicas de caracterización estructural (TEM, por sus siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*), composicional (FT-IR. por sus siglas en inglés, Fourier Transform Infrared spectroscopy) y óptica (espectroscopía UV-Vis) realizadas a las muestras obtenidas. Los resultados obtenidos de la síntesis y simulación teórica de nanopartículas metálicas simples y compuestas tipo núcleo-metálico@ $\text{SiO}_2$ , así como su discusión y análisis, se presentan en el Capítulo 4, al igual que la aplicación de estas nanopartículas en SERS. Por último, se presentan las conclusiones del presente trabajo.

**Referencias**

- [1] Pradeep, T. (2007). Nano: The essentials. Understanding Nanoscience and Nanotechnology, India, McGraw-Hill Education.
- [2] Freestone, I., Meeks, N., Sax, M., y Higgitt, C. (2007). The Lycurgus Cup — A Roman nanotechnology. *Gold Bull.*, 40, 270-277.
- [3] Yacamán, M. J., Rendón, L., y Arenas J. (1996). Maya blue paint: an ancient nanostructured material. *M.C.S. Puche - Science*, 273, 223.
- [4] Chen, A., y Chatterjee, S. (2013). Nanomaterials Based Electrochemical Sensors for Biomedical Applications. *Chem. Soc. Rev.*, 42, 5425-5438.
- [5] Shi, J., Votruba, A. R., Farokhzad, O. C., y Langer, R. (2010). Nanotechnology in Drug Delivery and Tissue Engineering: From Discovery to Applications. *Nano Lett.*, 10, 3223–3230.
- [6] Karn, B., Kuiken, T., y Otto, M. (2009). Nanotechnology and in Situ Remediation: A Review of the Benefits and Potential Risks. *Environ. Health Perspect.*, 117, 1823-1831.
- [7] Jariwala, D., Sangwan, V. K., Lauhon, L. J., Marks, T. J., y Hersam, M. C. (2013). Carbon Nanomaterials for Electronics, Optoelectronics, Photovoltaics, and Sensing. *Chem. Soc. Rev.*; 42, 2824-2860.
- [8] Zhou, B., Hermans, S., y Somorjai, G. A.(2004). *Nanotechnology in Catalysis*. Vol. 1, Springer, NY, E.U.A.
- [9] Khot, L. R., Sankaran, S., Maja, J. M., Ehsani, R., y Schuster, E. W. (2012). Applications of Nanomaterials in Agricultural Production y Crop Protection: A Review. *Crop Protection.*, 35, 64–70.
- [10] Lee, J., Mahendra, S., y Alvarez, P. J. J. (2010). Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations. *ACS Nano.*, 4, 3580–3590.
- [11] Pokropivny, V. V., y Skorokhod, V. V. (2007). Classification of Nanostructures by Dimensionality and Concept of Surface Forms Engineering in Nanomaterial Science. *J. Mater. Sci. Eng. C*, 27, 990–993.
- [12] Klar, T., Perner, M., Grosse, S., von Plessen, G., Spirkl, W., y Feldman, J. (1998). Surface-Plasmon Resonances in Single Metallic Nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 80, 4249-4252.

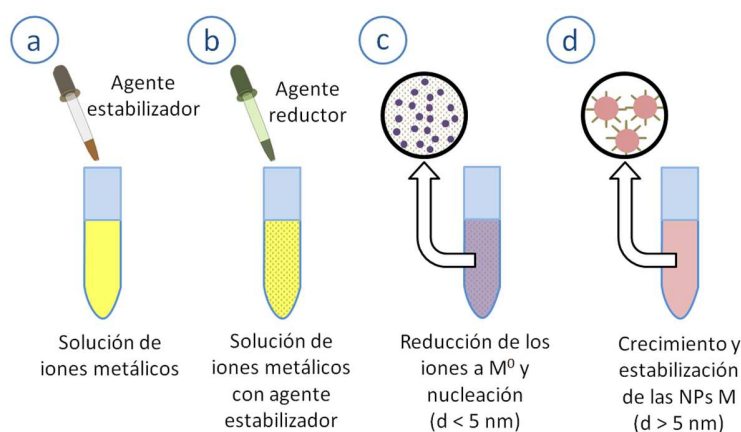
- [13] Chaudhuri, R. G., y Paria, S. (2012). Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.*, *112*, 2373–2433.
- [14] Ayala-Orozco, C., Liu, J. G., Knight, M. W., Wang, Y., Day, J. K., Nordlander, P., y Halas, N. J. (2014). Fluorescence Enhancement of Molecules Inside a Gold Nanomatryoshka. *Nano Lett.*, *14*, 2926–2933.
- [15] Li, Y., Schluesener, H. J., y Xu, S. (2010). Gold Nanoparticle-Based Biosensors. *Gold Bull.*, *43*, 29-41.
- [16] Qian, X.-M., y Nie, S. M. (2008). Single-molecule and single-nanoparticle SERS: from fundamental mechanisms to biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.*, *37*, 912–920.
- [17] Montaña-Priede, L., Peña-Rodríguez, O., Rivera, A., Guerrero-Martínez, A., y Pal, U. (2016). Optimizing the Electric Field around Solid and Core–Shell Alloy Nanostructures for Near-Field Applications. *Nanoscale*, *8*, 14836-14845.
- [18] Petryayeva, E., y Krull, U. J. (2011). Localized Surface Plasmon Resonance: Nanostructures, Bioassays and Biosensing-A Review. *Anal. Chim. Acta.*, *706*, 8-24.
- [19] Reyes-Coronado, D., Rodríguez-Gattorno, G., Espinosa-Pesqueira, M. E., Cab, C., de Coss, R., y Oskam, G. (2008). Phase-Pure TiO<sub>2</sub> Nanoparticles: Anatase, Brookite and Rutile. *Nanotech.*, *19*, 145605.
- [20] Xiong, G., Pal, U., y Serrano, J. G. (2007). Correlations among Size, Defects, and Photoluminescence in ZnO Nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, *101*, 024317.
- [21] Liqiang, J., Yichun, Q., Baiqi, W., Shudan, L., Baojiang, J., Libin, Y., Wei, F., Honggang, F., y Jiazhong, S. (2006). Review of photoluminescence performance of nano-sized semiconductor materials and its relationships with photocatalytic activity. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, *90*, 1773–1787.
- [22] (a) Tian, B., Liu, S., Lu, W., Jin, L., Li, Q., Shi, Y., Li, C., Wang, Z., y Du, Y. (2016). Construction of pH-Responsive and Up-Conversion Luminescent NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup>@ SiO<sub>2</sub>@PMAA Nanocomposite for Colon Targeted Drug Delivery, *Sci Rep.*, *6*, 21335. (b) Ahmad, H. (2015). Biocompatible SiO<sub>2</sub> in the Fabrication of Stimuli-Responsive Hybrid Composites and Their Application Potential, *J. Chem. Vol.*, *2015*, 19.
- [23] Standridge, S. D., Schatz, G. C., y Hupp, J. T. (2009). Distance Dependence of Plasmon-Enhanced Photocurrent in Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.*, *131*, 8407–8409.

- [24] Qi, J., Dang, X., Hammond, P. T., y Belcher, A. M. (2011). Highly efficient plasmon-enhanced dye-sensitized solar cells through metal@oxide core-shell nanostructure. *ASC Nano*, 5, 7108–7116.
- [25] Zhang, F., Braun, G. B., Shi, Y., Zhang, Y., Sun, X., Reich, N. O., Zhao, D., y Stucky, G. (2010). Fabrication of Ag@SiO<sub>2</sub>@Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er nanostructures for bioimaging: tuning of the upconversion fluorescence with silver nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.*, 132, 2850–2851.
- [26] Kimling, J., Maier, M., Okenve, B., Kotaidis, V., Ballot, H., y Plech, A. (2006). Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *J. Phys. Chem. B*, 110, 15700–15707.

# Capítulo 1

## Antecedentes

En la fabricación de nanomateriales, existen dos procesos principales: proceso *top-down*, que incluye casi todos los métodos físicos comúnmente utilizados, y el proceso *bottom-up*, que incluye los métodos químicos [1]. En el caso de los métodos *top-down*, los nanomateriales se obtienen a partir de erosionar, desbastar o moler los materiales de bulto, sin embargo, a pesar de ser métodos relativamente baratos y de alto rendimiento, la homogeneidad en composición, forma, tamaño y la reproducibilidad de las nanoestructuras son casi imposibles de conseguir. Por el contrario, en los métodos *bottom-up*, los nanomateriales se construyen a partir del ensamble de átomos o moléculas (bloques de construcción), por lo que se consigue controlar su composición, forma, tamaño y, en consecuencia, sus propiedades físico-químicas. En el presente trabajo, estamos interesados en estudiar las propiedades ópticas de las nanoestructuras de manera experimental y teórica, por lo que es conveniente utilizar los métodos químicos (procesos *bottom-up*) para sintetizar las nanoestructuras. Los métodos *bottom-up* convencionales en la síntesis de nanopartículas metálicas, debido a su fácil implementación y proceso, son los de reducción química de iones metálicos [2]. Uno de los métodos de reducción química más comunes utiliza las sales metálicas como precursores de los iones (Figura 1.1), en el cual los iones son reducidos a átomos neutros en un disolvente por medio de apropiados agentes reductores (Figura 1.1(c)); las nanopartículas se forman cuando los átomos metálicos, al ser neutros, continuamente se enlazan y su crecimiento se detiene gracias a agentes estabilizadores (Figura 1.1(d)), moléculas que se enlazan o adsorben a la superficie de las nanopartículas y que también sirven para evitar su agregación (Figura 1.1(d)) [2]. Frecuentemente el estabilizador se vierte antes del reductor para el mejor control de la formación de las nanopartículas (Figura 1.1b). Los disolventes empleados en donde se lleva a cabo la reacción pueden ser agua, disolventes orgánicos polares y líquidos iónicos [2].



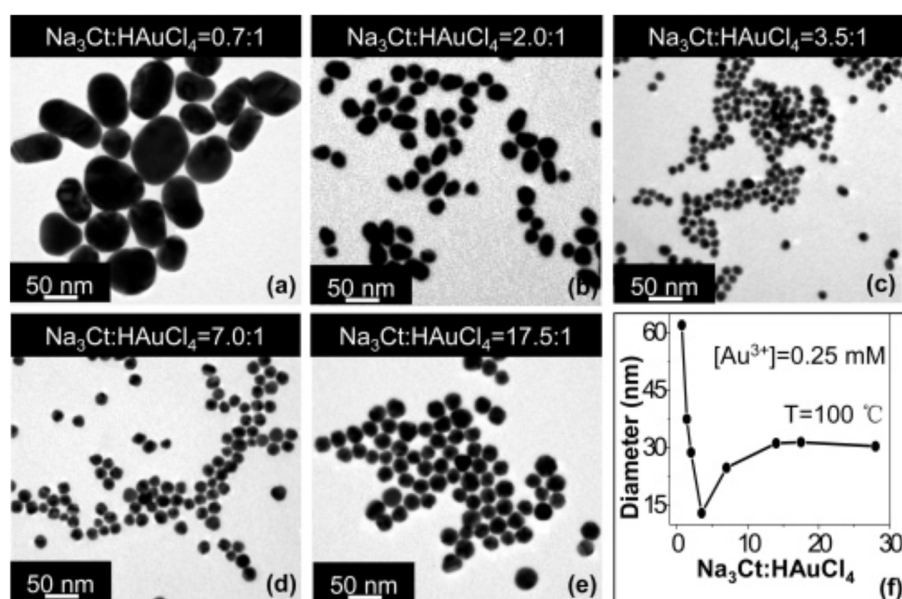
**Figura 1.1** Esquema del proceso de formación de nanopartículas metálicas (NPs M) por el método de reducción de iones metálicos\*

El método de reducción de iones metálicos más común en la síntesis de nanopartículas de oro, debido a su sencillez, es el “método de Turkevich” [3]. Con este método se producen partículas casi esféricas de aproximadamente 20 a 80 nm de diámetro en agua a temperatura de ebullición, usando ácido cloroáurico ( $\text{HAuCl}_4$ ) como la sal precursora de los iones de oro y citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) como agente reductor y estabilizador. El control del tamaño, dispersión de tamaño y esfericidad se realizan por medio de la concentración de los precursores, el pH de la solución, el orden en que los reactivos se añaden y el tiempo de la reacción [3, 4]. X. Ji *et al.* [4] mostraron que cuando el pH de la solución está entre 6.5 y 7 (neutro) o la razón molar  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4] \approx 3.5:1$  ( $[\text{HAuCl}_4] = 0.25$  mM), las nanopartículas resultantes son casi esféricas, de tamaño alrededor de 15 nm y monodispersas (Figura 1.2c). El tamaño de las nanopartículas aumenta sensiblemente al disminuir el pH de la mezcla de reacción o al aumentar la razón molar  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$  hasta un tamaño de 60 nm, pero las nanopartículas van tendiendo a ser amorfas y polidispersas (Figura 1.2a y 1.2b). Si el pH de la solución es básico ( $\text{pH} > 7$ ) o  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4] > 3.5:1$ , el tamaño de las nanopartículas aumenta hasta 30 nm, pero no tan sensiblemente como en el caso anterior, aumentan de igual forma la polidispersidad y pierden su forma esférica, adoptando formas poliédricas (Figura 1.2d y 1.2e).

Recientemente, Zheng *et al.* reportaron un método de síntesis para obtener nanopartículas de Au monodispersas y esféricas de 5 hasta 150 nm a través de un proceso de crecimiento por etapas sucesivas mediado con semillas en solución acuosa a temperatura ambiente [5]. Primero, se preparan cúmulos nanométricos de 2 a 4 nm de tamaño por medio de la reducción química de  $\text{HAuCl}_4$  usando borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ) como agente reductor y bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) como agente estabilizador. Después, en la síntesis de nanopartículas entre 5 a 16 nm, se añade rápidamente

\* Todas las figuras de la tesis son de elaboración propia al menos que se indique lo contrario.

una solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$  (0.5 mM) a una solución acuosa que contenga cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC, agente estabilizador), ácido ascórbico (agente reductor) y una cantidad (la cual determina el tamaño final de las nanopartículas) de la solución de cúmulos de oro previamente preparada. Finalmente, para aumentar el tamaño de las nanopartículas anteriormente sintetizadas, se debe inyectar lentamente una solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$  a una solución acuosa de CTAC, ácido ascórbico y una cantidad (que de igual forma determina el tamaño final) del coloide de nanopartículas previamente sintetizadas.



**Figura 1.2** (a-e) Imágenes TEM y (f) gráfica del tamaño promedio de las nanopartículas sintetizadas con el método de Turkevich usando diferentes razones  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$ . Fuente: Ref. [4]

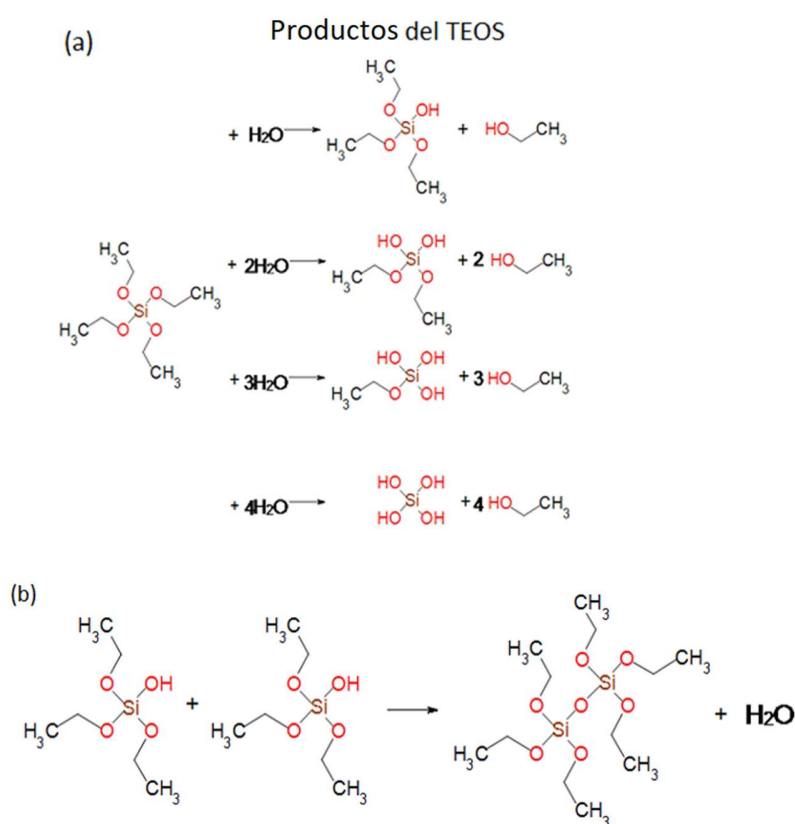
Existen otros métodos de la síntesis de nanopartículas de oro, que utilizan otros disolventes, reductores o estabilizadores con los que se obtienen nanopartículas poliédricas (dodecaedros, icosaedros, etc.), pero son métodos más complejos o cuyos reactivos son tóxicos y altamente contaminantes [6-8]. Por ejemplo, D. Y. Kim *et al.* [8] utilizaron N, N-dimetilformamida (DMF) como disolvente y reductor de los iones de oro a temperatura de 80 °C y polivinilpirrolidona (PVP) como agente estabilizador, para obtener nanopartículas de Au entre 40 y 100 nm. La forma de las nanopartículas ha sido controlada mediante el ajuste de la cantidad de agua añadida a la mezcla y el tiempo de reacción. Por este método, ellos obtuvieron nanopartículas de Au con formas de dodecaedro, rombicuboctaedro, cubo, cuboctaedro y octaedro rómbico. Sin embargo, el DMF que fue utilizado como disolvente y reductor es carcinogénico y tóxico.

Recientemente, las nanopartículas metálicas plasmónicas (Au, Ag, Cu) se han utilizado para fabricar y mejorar el rendimiento de diversos dispositivos tecnológicos. Por ejemplo, se usaron nanopartículas

plasmónicas como biosensores en la detección de moléculas por medio del monitoreo de su LSPR, el cual cambia de intensidad y posición por alteración del índice de refracción efectivo del medio circundante. Las moléculas del medio circundante también pueden enlazarse con la superficie de la nanopartícula, afectando la posición y la intensidad del LSPR [9,10]. Por otro lado, las películas formadas por el autoensamble de nanopartículas plasmónicas han servido para aumentar la respuesta Raman de analitos que se encuentran en muy baja concentración y que no se pueden detectar con equipos convencionales. Esta técnica de detección de moléculas es conocida como espectroscopía Raman de superficie aumentada (SERS). Por ejemplo, se ensamblaron nanopartículas de oro de 80 nm de tamaño por medio del método de Langmuir–Blodgett para utilizarlas como sustrato de SERS y se obtuvo un factor de aumento de  $10^6$  respecto a la señal Raman normal en la detección del tinte cristal violeta [11]. Adicionalmente, se han utilizado nanopartículas de oro (48 nm de tamaño) para aumentar la luminiscencia de tintes y fluoróforos, como el caso del tinte verde de indocianina, usado en el diagnóstico clínico para determinar el gasto cardíaco (volumen de sangre expulsado por un ventrículo en un minuto), la función hepática y el flujo sanguíneo por medio de imágenes biomédicas [12]. Las nanopartículas metálicas con carácter plasmónico también se han utilizado para aumentar la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos, como es el caso de las celdas solares sensibilizadas por tinte (DSSC) basada en nanopartículas  $\text{TiO}_2$  (como capa fotoactiva), y mostraron una mejora hasta 15 % de la eficiencia cuántica con respecto de los dispositivos fabricados sin incorporar las nanopartículas en sus capas activas [13].

Sin embargo, las nanoestructuras metálicas pueden estar embebidas en medios corrosivos que propicien su degradado físico y, en consecuencia, se modifiquen sus propiedades físicas y químicas afectando negativamente el rendimiento y eficiencia del dispositivo del que forman parte [14, 15]. De igual forma, estos nanomateriales simples pueden afectar la eficiencia de los dispositivos alterando la dinámica de los portadores de carga (electrones), como en el caso de las DSSCs, que se comportan como centros de recombinación o reductor de la eficiencia de inyección de los electrones [15], o como extinguidor de la luminiscencia de fluoróforos en vez de servir como amplificadores [16]. En consecuencia, se requiere recubrir las nanoestructuras metálicas con una capa que las proteja del medio circundante o evite el contacto directo con los tintes o fluoróforos. Uno de los materiales más usados para este propósito es el  $\text{SiO}_2$ , debido a que es químicamente inerte, ópticamente transparente en el rango visible de campo EM (en la región donde se ubica el LSPR de las nanoestructuras metálicas de interés, como el Au, Ag y Cu), no es tóxico y por su fácil proceso de síntesis. El método más estudiado y utilizado para fabricar  $\text{SiO}_2$ , ya sea como partícula o como capa protectora de nanoestructuras

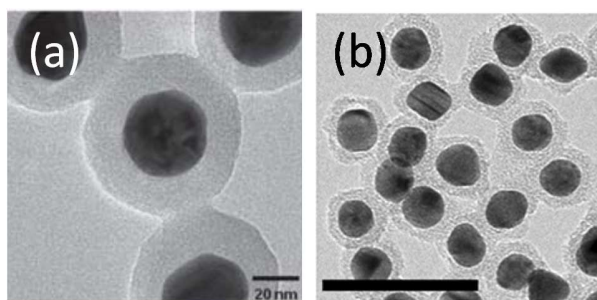
plasmónicas, es el método de Stöber en el que el precursor (tetraetilortosilicato, TEOS) primero reacciona con el agua presente en una solución etélica básica ( $\text{pH} \approx 10$ ; reacción de hidrólisis, Figura 1.3a) y las moléculas resultantes se enlazan entre ellas (reacción de condensación, Figura 1.3b) a temperatura ambiente, para formar las estructuras de sílice [17]. La capa de sílice se fabrica sobre las nanoestructuras metálicas cuando estas últimas se encuentran en la mezcla de reacción y estabilizadas con un agente que tenga afinidad al TEOS (*e. g.* los poliésteres tiolados) [18]. El control del tamaño de la capa, de unos pocos a cientos de nanómetros, se realiza por medio del control de la concentración de los reactivos y el tiempo de reacción.



**Figura 1.3** (a) Generación de los productos de la hidrólisis del TEOS y (b) reacción de condensación de dos productos del TEOS

Otro método consiste en usar (3-aminopropil)trimetoxisilano (APS) como agente estabilizador de las nanoestructuras metálicas y agente acoplador de silanos para fabricar la capa de sílice a través de la polimerización controlada de sílice activo ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ) añadiendo una solución de silicato de sodio y ajustando el pH entre 10 y 11 [19]. Sin embargo, por este método, la capa formada es delgada, con grosores entre 2 a 4 nm. La mayoría de los resultados reportados de la síntesis de nanopartículas compuestas tipo núcleo-metálico@coraza-dieléctrica muestran tanto el núcleo como la coraza no muy

esféricas, además que la coraza se observa rugosa en su superficie y frecuentemente las nanopartículas son agregadas, especialmente en las capas de sílice delgadas (Figura 1.4) [20, 21].



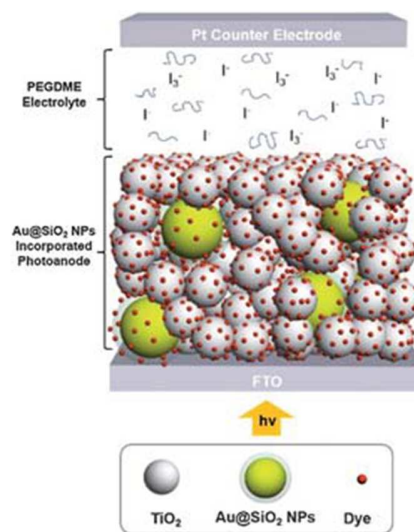
**Figura 1.4** Imágenes TEM de NPs Au@SiO<sub>2</sub> de (a) 30 a 12 nm (la barra de escala es de 20 nm) y (b) 12 a 4 nm (la barra de escala es de 50 nm). Fuente: Ref. [20]

Las nanoestructuras compuestas (nanopartículas plasmónicas cubiertas con capas dieléctricas) de carácter plasmónico se han usado en DSSCs, en SERS y en dispositivos fluorescentes. La incorporación de nanopartículas plasmónicas en el fotoánodo de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (Figura 1.5) ha mostrado un aumento de la eficiencia de conversión de energía hasta un 36% [22]. La utilización de nanopartículas de Au de 120 nm diámetro recubiertas con una capa de sílice de 4 nm de grosor en SERS ha mostrado un factor de aumento de hasta cuatro órdenes de magnitud en la detección de piridina [23]. En los dispositivos fluorescentes, la incorporación de nanopartículas plasmónicas se realiza por medio de la formación de estructuras núcleo@coraza, donde las partículas plasmónicas constituyen los núcleos. La capa delgada de sílice (espesor ~3 nm) sirve para separar la nanopartícula metálica (40-70 nm de tamaño) y las moléculas fluorescentes [24]. Se ha constatado que la incorporación de nanopartículas plasmónicas como núcleo aumenta hasta 12 veces la fluorescencia del isotiocianato Eosin embebido en una capa de sílice mesoporosa [24].

El aumento de la respuesta de estos dispositivos al incorporar las nanopartículas plasmónicas se debe al incremento y distribución espacial del campo eléctrico cercano a las nanopartículas, por lo que es esencial conocer estas características para diseñar nanoestructuras novedosas con geometría óptima (forma y tamaño) en aplicaciones específicas. Sin embargo, es muy complicado y costoso determinar estas características de forma experimental [25], utilizando el método de prueba y error [26]. Por lo tanto, se requiere que diseñemos estas estructuras con características deseadas de manera teórica.

Se han realizado varios intentos experimentales para optimizar los parámetros geométricos de las nanocompuestos tipo núcleo@coraza para controlar el aumento y la distribución del campo eléctrico cercano y obtener la óptima respuesta en SERS [27, 28]. Por ejemplo, Tian *et al.* [27] fabricaron nanopartículas tipo núcleo@coraza recubriendo nanopartículas de Au de 120-135 nm de tamaño con

una capa de sílice de 2 nm de grosor, lo cual reveló señales de SERS más intensas que las estructuras con distintos tamaños, por utilización como sustratos. Sin embargo, se puede obtener una señal más intensa en una nanopartícula de oro de menor tamaño (*e. g.* 55 nm) al reducir el grosor de la coraza a 1 nm [28]. Por lo tanto, todavía no es claro cómo los parámetros geométricos de las nanopartículas compuestas plasmónicas de tipo núcleo@coraza contribuyen a la distribución de intensidad del campo eléctrico cercano, para determinar su utilidad en los dispositivos como SERS o en el aumento de la fluorescencia (FAP, fluorescencia aumentada por plasmón).



**Figura 1.5** Ilustración esquemática de DSSC con NPs de Au@SiO<sub>2</sub> incorporados en el fotoánodo. Fuente: Ref. [22]

Las propiedades ópticas en el campo lejano (extinción, absorción y dispersión) y en el campo cercano (aumento del campo eléctrico) han sido calculadas tanto en nanopartículas simples como compuestas de diferentes morfologías con el uso de códigos computacionales. En este sentido, se pueden calcular las propiedades ópticas de nanopartículas esféricas, simples y multicapa, con la teoría de Mie [29, 30]. Esta teoría, desarrollada por Gustav Mie a principios del siglo XX, es la solución completa de las ecuaciones de Maxwell de la dispersión de ondas electromagnéticas en partículas esféricas [31]. En el caso de nanopartículas poliédricas o irregulares, se requiere de otros códigos que resuelven las ecuaciones de Maxwell en el sistema de interés de forma aproximada. Por ejemplo, las propiedades ópticas de nanopartículas poligonales (esfera, cubo, icosaedro, decaedro, etc.) de diferentes tamaños han sido calculadas usando la aproximación de dipolo discreto (DDA, por sus siglas en inglés, *Discret Dipole Approximation*) [32]. DDA es un método para resolver las ecuaciones de Maxwell de un sistema representado por un arreglo finito de puntos polarizables, los cuales adquieren momentos dipolares en respuesta al campo eléctrico local, introducido en 1964 por DeVoe [33]. La desventaja principal del método DDA es que, cuantos más puntos polarizables se introduzcan para obtener

resultados más exactos, un número muy grande de puntos hará computacionalmente imposible de resolver (memoria, tiempo de cómputo, etc.) [34]. Otro método utilizado para calcular las propiedades ópticas de las nanoestructuras es por medio de la discretización espacial y temporal del sistema y resolver las ecuaciones de Maxwell a través de diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, por sus siglas en inglés, *Finite-Difference Time-Domain*) [35]. Este método es a menudo usado cuando el tamaño del sistema a simular es relativamente grande o para determinar las propiedades ópticas de una o más partículas [36]. Sin embargo, la desventaja principal de este método es que el tiempo de cálculo es mayor al del método DDA [36].

En el presente trabajo, utilizamos la teoría de Mie (Scattlnlay) para estudiar las propiedades ópticas lineales de estructuras simples y tipo núcleo@coraza de aleación de  $Au_xAg_{1-x}$  y  $Au_xAg_{1-x}@SiO_2$  ( $x = 1$  (oro puro), 0.92, 0.85, 0.76, 0.65, 0.52, 0.34, 0.26, 0.15 y 0 (plata pura)) y el método de FDTD (MEEP) para el caso de estructuras poliédricas de Au de diferentes tamaños y así obtener estructuras óptimas para su utilización en SERS y FAP. Como las utilizations prácticas de estas nanoestructuras plasmónicas también involucran la utilización de medios acuosos y no-acuosos, calculamos el aumento del campo eléctrico cercano de nanopartículas tipo  $Au@SiO_2$  (variando parámetros geométricos) en diferentes medios: aire, agua y dimetilosulfóxido (DMSO).

Finalmente, fabricamos nanopartículas de  $Au@SiO_2$  con el método reportado por Zheng *et al.* [5] y el método de Stöber [18] para sintetizar el núcleo de oro y la capa de sílice, respectivamente, de diferentes tamaños. Modificamos el proceso de síntesis de la capa de sílice al usar ultrasonido durante éste para mejorar la estabilidad química de la capa y evitar la aglomeración de las nanopartículas; se propone su utilización en aplicaciones biomédicas. Además se estudió la respuesta SERS de rodamina 6G utilizando sustratos SERS fabricados a partir de las NPs compuestas sintetizadas. Esta parte experimental fue hecha para verificar las predicciones teóricas obtenidas de esta investigación.

## Referencias

- [1] Teo, B. K., y Sun, X. H. (2006). From top-down to bottom-up to hybrid nanotechnologies: road to nanodevices. *J. Cluster Sci.*, *17*, 529-540.
- [2] Kamyshny, A., y Magdassi, S. (2010). Aqueous Dispersions of Metallic Nanoparticles: Preparation, Stabilization, and Application. En V. M. Starov (Ed.), *Nanoscience: Colloidal and Interfacial Aspects* (pp. 748-770). Boca Raton, FL, E.E.U.U.: CRC Press.
- [3] Turkevich, J., Stevenson, P. C., y Hillier, J. (1951). A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.*, *11*, 55-75.
- [4] Ji, X., Song, X., Li, J., Bai, Y., Yang, W., y Peng, X. (2007). Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate. *J. Am. Chem. Soc.*, *129*, 13939-13948.
- [5] Zheng, Y., Zhong, X., Li, Z., y Xia, Y. (2014). Successive, Seed-Mediated Growth for the Synthesis of Single-Crystal Gold Nanospheres with Uniform Diameters Controlled in the Range of 5-150 nm. *Part. Part. Syst. Charact.*, *31*, 266-273.
- [6] Brust, M., Walker, M., Bethell, D., Schiffrin, D. J., y Whyman, R. (1994). Synthesis of Thiol-derivatised Gold Nanoparticles in a Two-phase Liquid-Liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, *1994*, 801-802.
- [7] Martin, M. N., Basham, J. I., Chando, P., y Eah, S.-K. (2010). Charged Gold Nanoparticles in Non-Polar Solvents: 10-min Synthesis and 2D Self-Assembly. *Langmuir*, *26*, 7410-7417.
- [8] Kim, D. Y., Im, S. H., Park, O. O., y Lim, Y. T. (2010). Evolution of gold nanoparticles through Catalan, Archimedean, and Platonic solids. *Cryst. Eng. Comm.*, *12*, 116-121.
- [9] Nath, N., y Chilkoti, A. (2002). A Colorimetric Gold Nanoparticle Sensor to Interrogate Biomolecular Interactions in Real Time on a Surface. *Anal. Chem.*, *74*, 504-509.
- [10] Li, Y., Schluesener, H. J., y Xu, S. (2010). Gold nanoparticle-based biosensors. *Gold Bull.*, *43*, 29-41.
- [11] Pienpinijtham, P., Han, X. X., Ekgasit, S., y Ozaki, Y. (2012). An ionic Surfactant-Mediated Langmuir-Blodgett Method to Construct Gold Nanoparticle Films for Surface-Enhanced Raman Scattering. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, *14*, 10132-10139.
- [12] Tam, F., Goodrich, G. P., Johnson, B. R., y Halas, N. J. (2007). Plasmonic Enhancement of Molecular Fluorescence. *Nano Lett.*, *7*, 496-501.

- [13] Shah, A. A., Umar, A. A., y Salleh, M. M. (2016). Efficient Quantum Capacitance Enhancement in DSSC by Gold Nanoparticles Plasmonic Effect. *Electrochim. Acta.*, *195*, 134–142.
- [14] Elechiguerra, J. L., Larios-Lopez, L., Liu, C., Garcia-Gutierrez, D., Camacho-Bragado, A., y Yacamán, M. J. (2005). Corrosion at the Nanoscale: The Case of Silver Nanowires and Nanoparticles. *Chem. Mater.*, *17*, 6042-6052.
- [15] Villanueva-Cab, J., Montaña-Priede, J. L., y Pal, U. (2016). Effects of Plasmonic Nanoparticle Incorporation on Electrodynamic and Photovoltaic Performance of Dye Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. C*, *120*, 10129–10136.
- [16] Pons, T., Medintz, I. L., Sapsford, K. E., Higashiya, S., Grimes, A. F., English, D. S., y Mattoussi, H. (2007). On the Quenching of Semiconductor Quantum Dot Photoluminescence by Proximal Gold Nanoparticles. *Nano Lett.*, *7*, 3157–3164.
- [17] Stober, W., Fink, A., y Bohn, E. (1968). Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *J. Colloid Interface Sci.*, *26*, 62–69.
- [18] Fernández-López, C., Mateo-Mateo, C., Álvarez-Puebla, R. A., Pérez-Juste, J., Pastoriza-Santos, I., y Liz-Marzán, L. M. (2009). Highly Controlled Silica Coating of PEG-Capped Metal Nanoparticles and Preparation of SERS-Encoded Particles. *Langmuir*, *25*, 13894–13899.
- [19] Liz-Marzán, L. M., Giersig, M., y Mulvaney, P. (1996). Synthesis of Nanosized Gold-Silica Core-Shell Particles. *Langmuir*, *12*, 4329– 4335.
- [20] Gangishetty, M. K., Lee, K. E., Scott, R. W. J., y Kelly, T. L. (2013). Plasmonic Enhancement of Dye Sensitized Solar Cells in the Red-toNear-Infrared Region using Triangular Core–Shell Ag@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, *5*, 11044–11051.
- [21] Reineck, P., Gómez, D., Ng, S. H., Karg, M., Bell, T., Mulvaney, P., y Bach, U. (2013). Distance and Wavelength Dependent Quenching of Molecular Fluorescence by Au@SiO<sub>2</sub> CoreShell Nanoparticles. *ACS Nano.*, *7*, 6636–6648.
- [22] Wooh, S., Lee, Y.-G., Tahir, M. N., Song, D., Meister, M., Laquai, F., Tremel, W., Bisquert, J., Kang, Y. S., y Char, K. (2013). Plasmon-Enhanced Photocurrent in Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells by the Inclusion of Gold/Silica Core–Shell Nanoparticles in a TiO<sub>2</sub> Photoanode. *J. Mater. Chem. A*, *1*, 12627–12634.

- [23] Tian, X.-D., Liu, B.-J., Li, J.-F., Yang, Z.-L., Ren, B., y Tian, Z.-Q. (2013). SHINERS and Plasmonic Properties of Au Core SiO<sub>2</sub> Shell Nanoparticles with Optimal Core Size and Shell Thickness. *J. Raman Spectrosc.*, *44*, 994–998.
- [24] Yang, J., Zhang, F., Chen, Y., Qian, S., Hu, P., Li, W., Deng, Y., Fang, Y., Han, L., Luqman, M., y Zhao, D. (2011). Core-shell Ag@SiO<sub>2</sub>@mSiO<sub>2</sub> Mesoporous Nanocarriers for Metal-Enhanced Fluorescence. *Chem. Commun.*, *47*, 11618–11620.
- [25] Sun, Q., Ueno, K., Yu, H., Kubo, A., Matsuo, Y., y Misawa, H. (2013). Direct Imaging of the near Field and Dynamics of Surface Plasmon Resonance on Gold Nanostructures Using Photoemission Electron Microscopy. *Light: Sci. Appl.*, *2*, e118.
- [26] Taillandier, P., Duchêne, C., y Drogoul, A. (2011) Automatic Revision of the Control Knowledge Used by Trial and Error Methods: Application to Cartographic Generalisation. *Appl. Soft Comput.*, *11*, 2818–2832.
- [27] Tian, X.-D., Liu, B.-J., Li, J.-F., Yang, Z.-L., Ren, B., y Tian, Z.-Q. (2013). SHINERS and Plasmonic Properties of Au Core SiO<sub>2</sub> Shell Nanoparticles with Optimal Core Size and Shell Thickness. *J. Raman Spectrosc.*, *44*, 994–998.
- [28] Jason, R. A., Li, J. F., Yang, Z. L., Ren, B., y Tian, Z. Q. (2011). Shell-Isolated Nanoparticle-Enhanced Raman Spectroscopy: Expanding the Versatility of Surface-Enhanced Raman Scattering. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, *4*, 129-150.
- [29] Peña-Rodríguez, O., González, P. P., y Pal, U. (2011). MieLab: A Software Tool to Perform Calculations on the Scattering of Electromagnetic Waves by Multilayered Spheres. *Int. J. Spectrosc.*, *2011*, Article ID 583743.
- [30] Ladutenko, K., Pal, U., Rivera, A., y Peña-Rodríguez, O. (2017). Mie Calculation of Electromagnetic Near-Field for a Multilayered Sphere. *Comput. Phys. Commun.*, *214*, 225–230.
- [31] Bohren, C. F., y Huffman, D. R. (1998). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York, E. E. U. U.: Wiley-Interscience.
- [32] Noguez, C., Villagómez, C. J., y González, A. L. (2015). Plasmonics of Multifaceted Metallic Nanoparticles, Field Enhancement, and TERS. *Phys. Status Solidi B*, *252*, 56–71.
- [33] Draine, B. T., y Flatau, P. J. (1994). Discrete-Dipole Approximation for Scattering Calculations. *Opt. Soc. Am. A*, *11*, 1491- 1499.

- [34] Chowdhury, M. H., Ray, K., y Lakowicz, J. R. (2010). Mie Theory and the Discrete-Dipole Approximation Technique. En D. V. Andrews, G. D. Scholes, G. P. Wiederrecht (Eds.) *Comprehensive Nanoscience and Technology*. Academic Press.
- [35] Oskooi, A. F., Roundy, D., Ibanescu, M., Bermel, P., Joannopoulos, J. D., y Johnson, S. G. (2010). MEEP: A Flexible Free-Software Package for Electromagnetic Simulations by the FDTD Method. *Comput. Phys. Commun.*, 181, 687–702.
- [36] Parsons, J., Burrows, C. P., Sambles, J. R., y Barnes, W. L. (2010). A Comparison of Techniques Used to Simulate the Scattering of Electromagnetic Radiation by Metallic Nanostructures. *J. Mod. Opt.*, 57(1362), 1-22

# Capítulo 2

## Marco Teórico

En este capítulo se presentan los fundamentos teóricos que describen las propiedades ópticas de las nanopartículas esféricas metálicas (modelo de Drude y la aproximación cuasi-estática). Después, se proporciona una breve explicación de las teorías o métodos que utilizamos en esta tesis para determinar las propiedades ópticas de las nanoestructuras metálicas. En primera instancia, la teoría de Mie, que se usó para calcular las propiedades ópticas lineales en la región de campo lejano y cercano de nanopartículas metálicas y multicapa de tipo metal@SiO<sub>2</sub> y, en segundo lugar, el método FDTD, usado para calcular estas propiedades pero de nanopartículas metálicas poliédricas (esfera, cubo, octaedro, bipirámide pentagonal y dodecaedro rómbico) de diferentes tamaños.

### 2.1 Modelo de Drude y función dieléctrica

Uno de los modelos más simples pero más útiles para describir la respuesta de un metal ante una excitación electromagnética es el modelo de Drude [1], por el cual se deduce una expresión matemática de la función dieléctrica ( $\epsilon(\lambda)$ ) del material. Drude asumió que la dinámica de los electrones casi libres de un metal es comparable al caso de un oscilador amortiguado sin el término correspondiente a la fuerza recuperadora, en el que los electrones oscilan, siguiendo la fuerza externa (onda electromagnética), a través de los iones inmóviles que forman al metal (Figura 2.1), cuya ecuación de movimiento (de un sólo electrón) es:

$$m_e \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial t^2} + m_e \gamma \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t} = -e \mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}, \quad (2.1)$$

donde  $m_e$  es la masa efectiva del electrón,  $\gamma$  describe el amortiguamiento que sufre el electrón debido a las interacciones con otros electrones y los iones del metal,  $e$  es la carga del electrón y  $\mathbf{E}_0 e^{-i\omega t}$  es el campo eléctrico aplicado. La solución estimada (*ansatz*) de esta ecuación es  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_0 e^{-i\omega t}$ , que tiene la misma dependencia temporal que el campo eléctrico aplicado. Al sustituir  $\mathbf{r}$  en (2.1), obtenemos la expresión del desplazamiento del electrón en el metal:

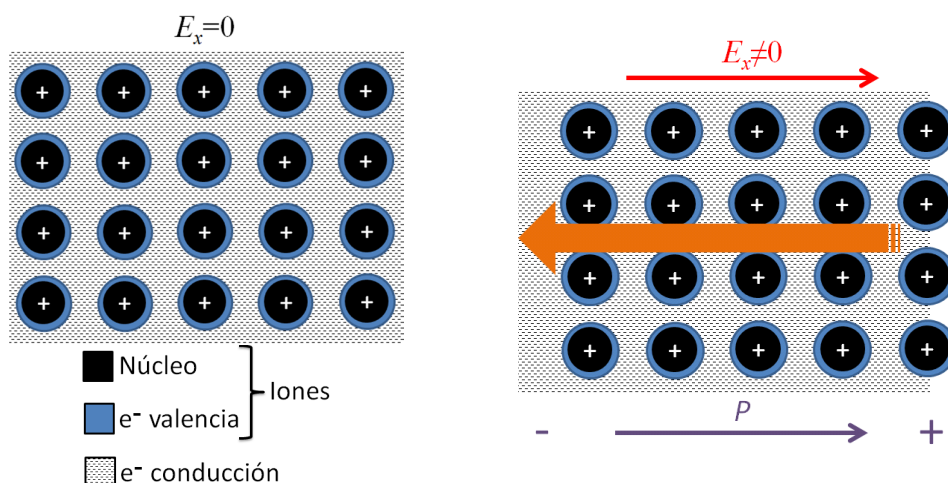
$$\mathbf{r} = \frac{eE_0}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \hat{\mathbf{r}}, \quad (2.2)$$

donde el vector unitario  $\hat{\mathbf{r}}$  es paralelo al campo eléctrico incidente. El momento dipolar del electrón en el metal es definido como  $\mathbf{p} = -e\mathbf{r}$ , y la polarización, definida como el momento dipolar promedio por unidad de volumen, es [2]:

$$\mathbf{P} = n\mathbf{p} = -ner = -\frac{ne^2 E_0 e^{-i\omega t}}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \hat{\mathbf{r}} = -\frac{ne^2}{m_e(\omega^2 + i\gamma\omega)} \mathbf{E}, \quad (2.3)$$

donde  $n$  es la densidad de electrones. La ecuación constitutiva que relaciona el campo eléctrico con la polarización es  $\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E}$  (Apéndice A), donde  $\epsilon_0$  es la permitividad eléctrica del vacío, y  $\chi$  la susceptibilidad eléctrica. Al comparar esta relación constitutiva con (2.3) e introduciendo la frecuencia de plasma de bulto,  $\omega_p^2 = ne^2/m_e\epsilon_0$ , obtenemos:

$$\mathbf{P} = -\frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \epsilon_0 \mathbf{E} = \chi \epsilon_0 \mathbf{E}. \quad (2.4)$$



**Figura 2.1** Representación esquemática de los iones (núcleos atómicos más electrones de valencia) y electrones de conducción que forman al metal sin aplicar ( $E_x=0$ ) y aplicando ( $E_x \neq 0$ ) un campo eléctrico

Así, la susceptibilidad eléctrica de un electrón libre en el metal es  $\chi = -\omega_p^2/(\omega^2 + i\gamma\omega)$ . Por otro lado, el vector de desplazamiento eléctrico está relacionado con el campo eléctrico a través de (Apéndice A) [2]:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \chi \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E} \quad (2.5),$$

donde  $\epsilon_r$  es la función dieléctrica de Drude de los metales descrito por medio de (2.5) como:

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)}, \quad (2.6)$$

o, tomando en cuenta el fondo iónico en un metal, es decir, el apantallamiento inducido por los electrones de valencia de los iones positivos del metal (Figura 2.1) [1]:

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)}. \quad (2.7)$$

La constante dieléctrica del metal cuando  $\omega \gg \omega_p$  es  $\varepsilon_\infty$ . En este sentido, la frecuencia de plasma ( $\omega_p$ ), la constante de amortiguamiento ( $\gamma$ ) y la constante dieléctrica de los iones de fondo ( $\varepsilon_\infty$ ) son parámetros propios de cada metal que describen, por medio de su función dieléctrica, de forma aproximada, el comportamiento del campo eléctrico al interactuar con el metal.

Sin embargo, la constante de amortiguamiento debe ser dependiente del tamaño del metal, ya que está relacionada con el camino libre del electrón [3]. En estructuras metálicas cuya dimensión es menor que el camino libre medio de sus electrones de conducción, como en el caso de las nanopartículas, el camino libre medio es dominado por las colisiones de los electrones con la frontera de la estructura [3]. Por lo tanto, la constante de amortiguamiento de la ecuación (2.7) se puede reescribir como:

$$\gamma' = \gamma + C \frac{v_F}{R}, \quad (2.8)$$

donde  $v_F$  es la velocidad de los electrones en la superficie de Fermi,  $R$  es el radio de la partícula y  $C$  es una constante cuyo valor va de 0.1 a 2 dependiendo de la geometría de la partícula, entre otras cosas [3]. Podemos observar de la ecuación (2.8) que, al disminuir el tamaño de la partícula, la constante de amortiguamiento aumenta debido al frenado y colisión de los electrones en su superficie.

La función dieléctrica compleja está relacionada con el índice de refracción por medio de las expresiones:

$$\varepsilon_r' = n^2 - \kappa^2 \quad (2.9)$$

y

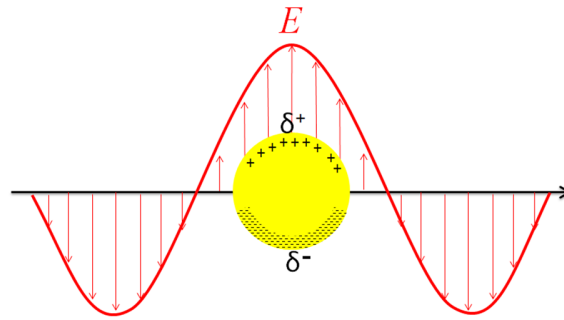
$$\varepsilon_r'' = 2n\kappa, \quad (2.10)$$

donde  $\varepsilon_r'$  y  $\varepsilon_r''$  son la parte real e imaginaria de la función dieléctrica, respectivamente, y  $n$  y  $\kappa$  la parte real e imaginaria del índice de refracción.

## 2.2 Aproximación cuasi-estática

Cuando una nanopartícula metálica es irradiada por una onda electromagnética, sus electrones de conducción oscilan coherentemente (Figura 2.2) para producir una resonancia. A esta resonancia se le

llama resonancia de plasmón superficial localizada y depende del material, tamaño, forma y medio circundante [3, 4]. La frecuencia del plasmón puede relacionarse con la función dieléctrica del metal, que es una propiedad que puede ser medida como función de la longitud de onda. Para esto, se puede considerar a una partícula esférica cuyo radio ( $R$ ) sea mucho menor que la longitud de onda de la luz ( $R/\lambda < 0.1$  [5]). Bajo esta circunstancia, el campo eléctrico incidente puede considerarse constante, por lo que la interacción con la partícula es electrostática. A esta consideración se la conoce como aproximación cuasi-estática [5, 6].



**Figura 2.2** Representación esquemática de la oscilación electrónica en una esfera metálica ( $\delta^-$  y  $\delta^+$  representan densidad de carga negativa y positiva, respectivamente) cuando el tamaño de la partícula es menor que la longitud de onda del campo eléctrico aplicado

Para determinar el campo eléctrico en el exterior de la partícula, se debe resolver la ecuación de Laplace (Apéndice A):

$$\nabla^2 \varphi = 0, \quad (2.11)$$

donde  $\varphi$  es el potencial eléctrico. El campo eléctrico está relacionado con el potencial por medio de:

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi. \quad (2.12)$$

Para encontrar la solución de la ecuación (2.11) de una partícula metálica en presencia de un campo eléctrico ( $\mathbf{E}_0$ ), se deben aplicar dos condiciones de frontera, (1)  $\varphi$  es continua sobre la superficie de la partícula y (2) la componente normal del desplazamiento eléctrico  $\mathbf{D}$  (Apéndice A) es continua en la interfaz. Otras condiciones que se consideran son que el campo eléctrico dentro de la partícula es diferente al del exterior ( $\mathbf{E}_{in} \neq \mathbf{E}_{out}$ ), el campo eléctrico incidente no es afectado por la partícula a una distancia lejana de la partícula ( $r \rightarrow \infty$ ,  $\mathbf{E}_{out} \rightarrow \mathbf{E}_0$ ) y el campo dentro de la partícula tiene un valor finito diferente de cero ( $r \rightarrow 0$ ,  $\mathbf{E}_{out} \neq 0$  y es finito) [6].

La solución a (2.11) de una partícula esférica (de radio  $R$ ) se obtiene usando coordenadas esféricas, por lo que la solución está compuesta por una parte radial ( $r$ ) y dos angulares (polar ( $\theta$ ) y azimutal ( $\phi$ )).

Si restringimos ahora el campo incidente a que esté polarizado en la dirección  $x$  y sólo consideramos la solución del modo dipolar [6], el potencial es simplemente:

$$\varphi = Ar \sin \theta \cos \phi, \text{ dentro de la esfera } (r < R) \quad (2.13)$$

y

$$\varphi = (-E_0 r + B/r^2) \sin \theta \cos \phi, \text{ fuera de la esfera } (r > R), \quad (2.14)$$

donde  $A$  y  $B$  son constantes a determinar. Considerando estas soluciones, las condiciones de frontera, y que el campo eléctrico incidente está en dirección  $\hat{x}$ , el campo eléctrico exterior (expresado en coordenadas cartesianas) es [6]:

$$\mathbf{E}_{out} = E_0 \hat{x} - \alpha E_0 \left[ \frac{\hat{x}}{r^3} - \frac{3x}{r^5} (x\hat{x} + y\hat{y} + z\hat{z}) \right], \quad (2.15)$$

donde  $\alpha$  es la polarizabilidad de la esfera,  $E_0$  es el campo eléctrico incidente y  $r$  es la variable de posición. Por lo tanto, el campo eléctrico exterior es la superposición del campo eléctrico aplicado (primer término de la ecuación (2.15)) y el campo dipolar inducido, que es resultado de la polarización de los electrones de conducción (el segundo término de la ecuación (2.15)). La ecuación de Laplace de una esfera con función dieléctrica  $\varepsilon_i$  y embebida en un medio con función dieléctrica  $\varepsilon_0$ , muestra que la polarizabilidad es:

$$\alpha = \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0} R^3. \quad (2.16)$$

Podemos observar de la ecuación (2.16) que la polarizabilidad del material aumenta con el tamaño de la partícula.

Por otro lado, los factores de eficiencia de extinción y dispersión debido a la esfera se definen a partir de (2.16) como [6]:

$$Q_{ext} = \frac{8\pi R (\varepsilon_0)^{1/2}}{\lambda} \text{Im} \left( \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0} \right) \quad (2.17)$$

y

$$Q_{dis} = \frac{8}{3} \left( \frac{2\pi R (\varepsilon_0)^{1/2}}{\lambda} \right)^4 \left| \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0} \right|^2, \quad (2.18)$$

respectivamente, donde la eficiencia es la razón de la sección transversal de extinción o dispersión entre la sección transversal geométrica  $\pi R^2$  [7]. El factor de eficiencia de absorción se obtiene con:

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{dis}. \quad (2.19)$$

La resonancia del plasmón de superficie ocurre cuando el denominador de la polarizabilidad (ecuación (2.16)) tiende a cero, es decir, cuando  $\alpha$  es máxima. Esto ocurre cuando la parte real de la función dieléctrica del metal es igual a  $-2\epsilon_0$ . Usando esta condición de la resonancia del plasmón de superficie (*i. e.*,  $\text{Re}(\epsilon_i) + 2\epsilon_0 = 0$ ) y considerando la función dieléctrica del metal en el modelo de Drude (ecuación (2.6)), siempre y cuando la frecuencia de plasma sea mucho mayor a  $\gamma$ , podemos deducir que la longitud de onda de la resonancia del plasmón ( $\lambda_{LSPR}$ ) es [6]:

$$\lambda_{LSPR} = \lambda_P (2n_0^2 + 1)^{1/2} \approx 3^{1/2} \lambda_P \left[ 1 + \frac{1}{3}(n_0 - 1) \right], \quad (2.20)$$

donde  $\lambda_P$  es la longitud de onda del plasmón en bulto y hemos asumido que  $n_0 \approx 1$ . De la ecuación (2.20) podemos decir que la resonancia del plasmón superficial varía linealmente con el índice de refracción del medio.

### 2.3 Teoría de Mie de esferas multicapa

La solución analítica de la dispersión de luz por esferas multicapa (Figura 2.3) se puede encontrar al expresar el campo electromagnético dentro de cada capa de la esfera como una combinación lineal de dos conjuntos de funciones de onda esféricas, uno entrante ( $\mathbf{E}_{in}$ ) y otro saliente ( $\mathbf{E}_{out}$ ) [8]. Cada capa es caracterizada por un parámetro de tamaño  $x_l = 2\pi n_m r_l / \lambda = k r_l$  y un índice de refracción relativo  $m_l = n_l / n_m$ ,  $l = 1, 2, \dots, L$  (Apéndice B y Figura 2.3), donde  $\lambda$  es la longitud de onda incidente en el vacío,  $r_l$  es el radio externo de la  $l$ -ésima capa,  $k$  es la constante de propagación y  $n_m$  y  $n_l$  son los índices de refracción del medio fuera de la partícula y de la  $l$ -ésima componente, respectivamente.

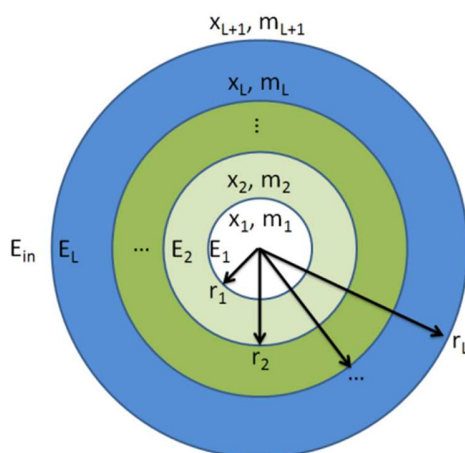


Figura 2.3 Representación esquemática de una partícula multicapa

Los campos eléctricos,  $\mathbf{E}_{in}$  y  $\mathbf{E}_{out}$ , se pueden expresar en términos de armónicos esféricos vectoriales [7, 8] (Apéndice B):

$$\mathbf{E}_{in} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[ c_n^{(l)} \mathbf{M}_{oln}^{(1)} - i d_n^{(l)} \mathbf{N}_{eln}^{(1)} \right] \quad (2.21)$$

y

$$\mathbf{E}_{out} = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[ i a_n^{(l)} \mathbf{N}_{eln}^{(3)} - b_n^{(l)} \mathbf{M}_{oln}^{(3)} \right], \quad (2.22)$$

donde  $E_n = i^n E_0 (2n+1)/n(n+1)$  y  $\mathbf{M}_{oln}^{(j)}$  and  $\mathbf{N}_{eln}^{(j)}$  ( $j = 1, 3$ ) son los armónicos esféricos vectoriales (los superíndices indican el tipo de función de Bessel cuyas expresiones explícitas se muestran en el Apéndice B). Ahora, los campos eléctrico y magnético en cada capa  $l$  se pueden calcular por:

$$\mathbf{E}_l = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[ c_n^{(l)} \mathbf{M}_{oln}^{(1)} - i d_n^{(l)} \mathbf{N}_{eln}^{(1)} + i a_n^{(l)} \mathbf{N}_{eln}^{(3)} - b_n^{(l)} \mathbf{M}_{oln}^{(3)} \right] \quad (2.23)$$

y

$$\mathbf{H}_l = \frac{k_l}{\omega \mu} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[ d_n^{(l)} \mathbf{M}_{eln}^{(1)} + i c_n^{(l)} \mathbf{N}_{oln}^{(1)} - i b_n^{(l)} \mathbf{N}_{oln}^{(3)} - a_n^{(l)} \mathbf{M}_{eln}^{(3)} \right], \quad (2.24)$$

donde  $\omega$  es la frecuencia angular de la onda incidente y  $\mu$  la permeabilidad magnética de la capa  $l$ . Los coeficientes de expansión ( $a_n^{(l)}$ ,  $b_n^{(l)}$ ,  $c_n^{(l)}$  y  $d_n^{(l)}$ ) se obtienen mediante el acoplamiento de los componentes tangenciales de los campos electromagnéticos en cada interfaz [7]. Por lo que las expresiones de los coeficientes de expansión son [8, 9]:

$$a_n^{(l)} = \frac{D_n^{(1)}(m_l x_l) T_1(m_{l+1} x_l) + T_3(m_{l+1} x_l) m_l / m_{l+1}}{\zeta_n(m_l x_l) (D_n^{(1)}(m_l x_l) - D_n^{(3)}(m_l x_l))}, \quad (2.25)$$

$$b_n^{(l)} = \frac{D_n^{(1)}(m_l x_l) T_2(m_{l+1} x_l) m_l / m_{l+1} + T_4(m_{l+1} x_l)}{\zeta_n(m_l x_l) (D_n^{(1)}(m_l x_l) - D_n^{(3)}(m_l x_l))}, \quad (2.26)$$

$$c_n^{(l)} = \frac{D_n^{(3)}(m_l x_l) T_2(m_{l+1} x_l) m_l / m_{l+1} + T_4(m_{l+1} x_l)}{\psi_n(m_l x_l) (D_n^{(1)}(m_l x_l) - D_n^{(3)}(m_l x_l))} \quad (2.27)$$

y

$$d_n^{(l)} = \frac{D_n^{(3)}(m_l x_l) T_1(m_{l+1} x_l) + T_3(m_{l+1} x_l) m_l / m_{l+1}}{\psi_n(m_l x_l) (D_n^{(1)}(m_l x_l) - D_n^{(3)}(m_l x_l))}, \quad (2.28)$$

donde

$$T_1(m_{l+1}x_l) = a_n^{(l+1)} \zeta_n(m_{l+1}x_l) - d_n^{(l+1)} \psi_n(m_{l+1}x_l), \quad (2.29)$$

$$T_2(m_{l+1}x_l) = b_n^{(l+1)} \zeta_n(m_{l+1}x_l) - c_n^{(l+1)} \psi_n(m_{l+1}x_l), \quad (2.30)$$

$$T_3(m_{l+1}x_l) = d_n^{(l+1)} D_n^{(1)}(m_{l+1}x_l) \psi_n(m_{l+1}x_l) - a_n^{(l+1)} D_n^{(3)}(m_{l+1}x_l) \zeta_n(m_{l+1}x_l) \quad (2.31)$$

y

$$T_4(m_{l+1}x_l) = b_n^{(l+1)} D_n^{(1)}(m_{l+1}x_l) \psi_n(m_{l+1}x_l) - c_n^{(l+1)} D_n^{(3)}(m_{l+1}x_l) \zeta_n(m_{l+1}x_l), \quad (2.32)$$

y  $c_n^{(L+1)} = d_n^{(L+1)} = 1$  ( $L+1$  se refiere a la región externa de la partícula, donde la onda EM es estrictamente igual al campo incidente),  $a_n^{(L+1)} = a_n$ ,  $b_n^{(L+1)} = b_n$  ( $a_n$  y  $b_n$  son los coeficientes de dispersión),  $D_n^{(1)} = \psi_n' / \psi_n$  y  $D_n^{(3)} = \zeta_n' / \zeta_n$ , donde  $\psi_n$  y  $\zeta_n$  son las funciones de Riccati-Bessel (Apéndice B).

Una vez obtenidos los coeficientes de expansión, podemos calcular los factores de eficiencia de extinción ( $Q_{ext}$ ), de dispersión ( $Q_{sca}$ ) y de absorción ( $Q_{abs}$ ) con [8]:

$$Q_{ext} = \frac{2}{x_L^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}\{a_n + b_n\}, \quad (2.33)$$

$$Q_{sca} = \frac{2}{x_L^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \{|a_n|^2 + |b_n|^2\} \quad (2.34)$$

y

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca}. \quad (2.35)$$

Scattnlay [8] es una implementación del algoritmo desarrollado por Yang [9] para calcular la dispersión electromagnética de una esfera multicapa. Con Scattnlay se pueden calcular los factores de eficiencia de extinción, dispersión y absorción y el campo eléctrico cercano a la partícula. Éste recibe principalmente 3 parámetros: el número de capas, una matriz que contiene los parámetros de tamaño de las capas y una matriz que contiene los índices de refracción relativos de las capas (Apéndice B).

## 2.4 Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo

Las diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD, por sus siglas en inglés, *Finite-Difference Time-Domain*) es un método para hallar soluciones aproximadas de un sistema de ecuaciones diferenciales basado en el “mallado” (discretización) del espacio y el tiempo [10]. Por definición, la

diferenciación de una función  $f(x)$  alrededor de un punto  $x_0$  con desviación  $\pm \delta/2$ , con exactitud de segundo orden, es [11]:

$$\left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x_0} = \frac{f(x_0 + \delta/2) - f(x_0 - \delta/2)}{\delta} + O(\delta^2). \quad (2.36)$$

Cuanto más pequeño sea  $\delta$ , se tendrá una mayor aproximación a la solución de la diferencial, ya que  $O(\delta^2)$  tenderá a cero, por lo que [10]:

$$\left. \frac{df(x)}{dx} \right|_{x_0} \cong \frac{f(x_0 + \delta/2) - f(x_0 - \delta/2)}{\delta} = \frac{f_{(i+1/2)} - f_{(i-1/2)}}{\delta x}. \quad (2.37)$$

Ahora consideremos la Ley de Faraday y la Ley de Ampere de las ecuaciones de Maxwell (Apéndice A) en su forma diferencial, las cuales son:

$$\nabla \times E = -\mu \frac{\partial H}{\partial t} \quad (2.38)$$

y

$$\nabla \times H = \varepsilon \frac{\partial E}{\partial t}, \quad (2.39)$$

respectivamente. Por simplicidad, supondremos el caso de un sistema unidimensional en el que la onda electromagnética viaja en la dirección  $x$  y el campo eléctrico está polarizado en la dirección  $z$ . Así, de las ecuaciones (2.38) y (2.39):

$$\frac{\partial E_z}{\partial x} = -\mu \frac{\partial H_y}{\partial t} \quad (2.40)$$

y

$$-\frac{\partial H_y}{\partial x} = \varepsilon \frac{\partial E_z}{\partial t}. \quad (2.41)$$

La ecuación (2.40) relaciona la derivada espacial del campo eléctrico con la derivada temporal del campo magnético y la ecuación (2.41) a la inversa. Para aproximar estas ecuaciones a diferencias finitas debemos discretizar el espacio y el tiempo, en el que las siguientes notaciones del campo eléctrico y magnético nos ayudarán a ubicarlos en estos puntos [10,11]:

$$E_z(x, t) = E_z(m\Delta_x, q\Delta_t) = E_z^q [m] \quad (2.42)$$

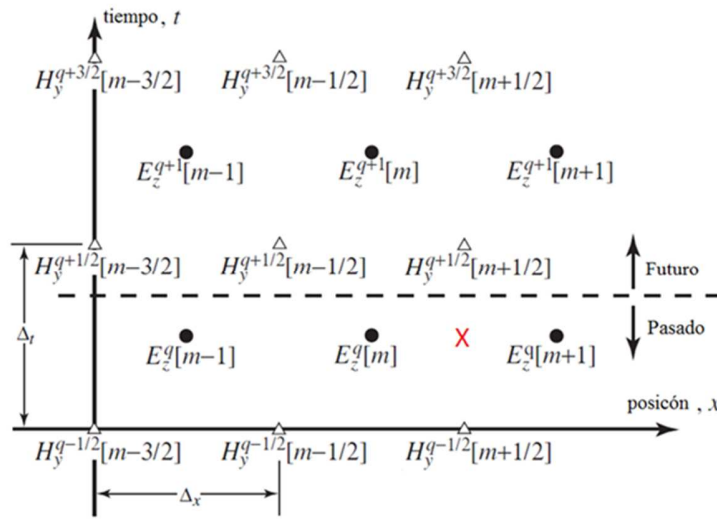
$$H_y(x, t) = H_y(m\Delta_x, q\Delta_t) = H_y^q [m], \quad (2.43)$$

donde  $\Delta_x$  y  $\Delta_t$  son los intervalos en el espacio y tiempo, respectivamente, y  $m$  y  $q$  los pasos en el espacio y el tiempo que sirven en la localización de los campos en los nodos del mallado (Figura 2.4). Del esquema en la figura 2.4 podemos suponer que los valores de los campos debajo de la línea punteada son conocidos, ya sea porque se han calculado o bien, son condiciones iniciales. Considerando la ley de Faraday (ecuación 2.40) en un punto en el espacio-tiempo discretizado, e. g.  $((m + 1/2)\Delta_x, q\Delta_t)$ , cruz roja en la Figura 2.4), junto con las notaciones (2.42) y (2.43) y por medio de (2.37), nos lleva a que:

$$\frac{E_z^q[m+1] - E_z^q[m]}{\Delta_x} = \mu \frac{H_y^{q+1/2}[m+1/2] - H_y^{q-1/2}[m+1/2]}{\Delta_t}. \quad (2.44)$$

Resolviendo para el valor de campo magnético en el tiempo  $(q+1/2)\Delta_t$  y la posición  $(m + 1/2)\Delta_x$  (después de la línea punteada en la figura 2.4) obtenemos:

$$H_y^{q+1/2}[m+1/2] = H_y^{q-1/2}[m+1/2] + \frac{\Delta_t}{\mu\Delta_x} (E_z^q[m+1] - E_z^q[m]). \quad (2.45)$$



**Figura 2.4** Arreglo de los campos eléctrico y magnético en los nodos del espacio y tiempo discretizados

Como podemos observar en la ecuación (2.45), el campo magnético en un tiempo futuro se obtiene por medio de los valores previos del campo eléctrico y magnético, por lo que a esta ecuación se la conoce como ecuación de actualización. Así, esta ecuación se aplica para calcular todos los valores del campo magnético en ese mismo paso del tiempo en todos los pasos espaciales. Una vez calculados, la línea del tiempo punteado en la Figura 2.4 avanza un paso del tiempo, ahora para calcular el campo

eléctrico en el tiempo  $(q+1)\Delta_t$  con la ley de Ampere, ecuación (2.41) (siguiendo el mismo procedimiento para obtener 2.45) por medio de:

$$E_z^{q+1}[m] = E_z^q[m] + \frac{\Delta_t}{\varepsilon\Delta_x} (H_y^{q+1/2}[m+1/2] - H_y^{q+1/2}[m-1/2]). \quad (2.46)$$

Por lo que el algoritmo de DFTD da la forma de encontrar los valores de los campos futuros a partir de los valores obtenidos en el pasado.

La máxima velocidad a que la onda electromagnética puede viajar es la velocidad de la luz ( $c$ ) en el vacío,  $c^2 = 1/\varepsilon_0\mu_0$ , por lo que la máxima distancia que puede recorrer en un paso de tiempo  $\Delta_t$  es  $c\Delta_t$ , ya que cada campo en un nodo sólo debe afectar a aquellos de los nodos vecinos más cercanos. La razón  $c\Delta_t/\Delta_x$  es llamada el número de Courant. Este parámetro pone la restricción en cuanto a la longitud (qué tan largos) de los pasos de tiempo; si es muy largo, el algoritmo produce resultados inestables (resultados sin sentido y tendentes a infinito), por lo que la restricción debe ser  $c\Delta_t < \Delta_x$ . Si es muy corto, el tiempo de cómputo puede aumentar mucho.

MEEP (por sus siglas en inglés, *MIT Electromagnetic Equation Propagation*) es un *software* desarrollado por la MIT que implementa el algoritmo FDTD para modelar sistemas electromagnéticos [12] (sus características generales se enlistan en el Apéndice C).

Los principales parámetros definidos por el usuario son (figura 2.5): la resolución espacial y temporal (por medio del número de Courant) del mallado, tamaño de la celda de simulación, creación de los objetos a simular por medio de la descripción de la función dieléctrica dentro de la celda, tipo y ubicación de la fuente de la onda electromagnética (Apéndice C) planos donde se requiera obtener los resultados de la simulación.

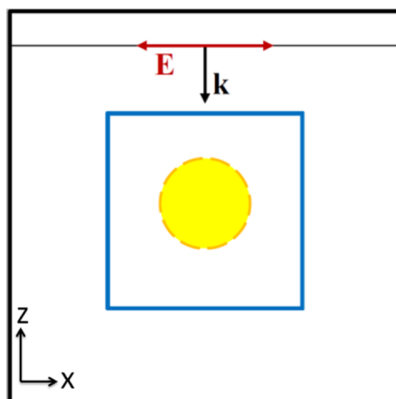


Figura 2.5 Esquema de la celda espacial definida por el usuario en MEEP

## Referencias

- [1] Trügler, A. (2016). Modeling the Optical Response of Metallic Nanoparticles. En *Optical Properties of Metallic Nanoparticles* (pp. 101-127). Switzerland: Springer.
- [2] Kittel, C. (2005). *Introduction to Solid State Physics*. 8° edición. Jhon Wiley & Sons, E.U.A.
- [3] Scaffardi, L. B., y Tocho, J. O. (2006). Size Dependence of Refractive Index of Gold Nanoparticles. *Nanotechnol.*, *17*, 1309–1315.
- [4] Montaña-Priede, L., Peña-Rodríguez, O., Rivera, A., Guerrero-Martínez, A., y Pal, U. (2016). Optimizing the Electric Field around Solid and Core–Shell Alloy Nanostructures for Near-Field Applications. *Nanoscale*, *8*, 14836-14845.
- [5] Willets, K. A., y Van Duyne, R. P. (2007). Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, *58*, 267–297.
- [6] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., y Schatz, G. C. (2003). The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B*, *107*, 668-677.
- [7] Bohren, C. F., y Huffman, D. R. (1998). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-Interscience, New York, E. U. A.
- [8] Peña, O., y Pal, U. (2009). Scattering of electromagnetic radiation by a multilayered sphere. *Comput. Phys. Commun.*, *180*, 2348–2354.
- [9] Yang, W. (2003). Improved recursive algorithm for light scattering by a multilayered sphere. *Appl. Opt.*, *42*, 1710–1720.
- [10] Yee, K. S. (1966). Numerical Solution of Initial Boundary Value Problems Involving Maxwell's Equations in Isotropic Media. *IEEE Trans. Antennas Propag.*, *14*, 302-307.
- [11] Schneider, J. B. (2010). Understanding the Finite-Difference Time-Domain Method. [www.eecs.wsu.edu/~schneidj/ufdtd](http://www.eecs.wsu.edu/~schneidj/ufdtd), 30 de mayo de 2017.
- [12] Oskooi, A. F., Roundy, D., Ibanescu, M., Bermel, P., Joannopoulos, J. D., y Johnson, S. G. (2010). MEEP: A Flexible Free-Software Package for Electromagnetic Simulations by the FDTD Method. *Comput. Phys. Commun.*, *181*, 687–702.

## Marco Experimental

En este capítulo se presentan los métodos experimentales de la síntesis de nanopartículas de Au esféricas por medio de los métodos de Turkevich modificados (inverso variando la razón molar de los reactivos y estándar ajustando el pH de la mezcla de reacción) y de crecimiento sucesivo mediado por semillas, además de nanopartículas poliédricas por el método de reducción química usando dimetilformamida (DMF) como disolvente-reductor y polivinilpirrolidona (PVP) como surfactante. Se describe el método de Stöber modificado (con el uso de ultrasonido) utilizado para fabricar capas delgadas de SiO<sub>2</sub>, químicamente estables, sobre las NPs esféricas de Au previamente sintetizadas y así obtener NPs de Au@SiO<sub>2</sub>. Además, se describirán las técnicas usadas para caracterizar las nanoestructuras fabricadas en su evaluación estructural (TEM), composicional (FT-IR) y óptica (espectroscopia UV-Vis-NIR). Por último, se presenta una descripción de la técnica de caracterización SERS utilizada para evaluar el rendimiento de las nanopartículas de Au simples y de Au@SiO<sub>2</sub>, para comparar con los resultados obtenidos teóricamente.

### 3.1 Síntesis de nanopartículas de oro

El método de Turkevich estándar fue establecido para sintetizar nanopartículas de oro (NPs Au) casi esféricas de entre 20 y 80 nm de tamaño, como se explicó en la Introducción. Éste consiste en calentar una solución acuosa de ácido cloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>) hasta temperatura de ebullición y después inyectar una cantidad de citrato de sodio (Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>) para reducir los iones y estabilizar a las NPs [1]. Sin embargo, se ha demostrado que invirtiendo el orden de adición de los reactivos [2] o ajustando el pH de la mezcla de reacción [3] se pueden obtener nanopartículas con mayor esfericidad y reducir la polidispersidad en tamaño. Por otro lado, se ha logrado sintetizar NPs Au de alta esfericidad, monodispersas y de tamaños desde 5 hasta 150 nm, a través de un proceso de crecimiento por etapas sucesivas mediado con semillas de Au en solución acuosa a temperatura ambiente [4]. En esta sección se explican estos métodos, cuyo objetivo fue conseguir NPs monodispersas de alta esfericidad y así

facilitar la comparación de sus propiedades ópticas con los resultados teóricos obtenidos. También se describe el método de reducción de  $\text{HAuCl}_4$  usando DMF y PVP para sintetizar NPs poliédricas.

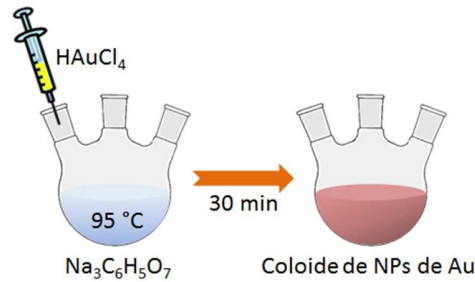
Los reactivos usados en todas las síntesis fueron: ácido cloroáurico trihidratado ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\geq 99.9\%$ , Sigma-Aldrich), citrato de sodio dihidratado ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $99\%$ , Sigma-Aldrich), perlas de hidróxido de sodio (NaOH, A.C.S., JT Baker), borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ ,  $99.99\%$ , Sigma-Aldrich), ácido ascórbico ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ ,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC,  $25\text{ wt. \%}$  en  $\text{H}_2\text{O}$ , Sigma-Aldrich), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), dimetilformamida (DMF,  $99.9\%$ , Sigma-Aldrich) y polivinilpirrolidona (PVP,  $M_w = 10,000$ , Sigma Aldrich) usados en la síntesis de NPs de Au, como se indica en las subsecciones siguientes. Se utilizó Tetraetilortosilicato (TEOS,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich), polietilenglicolmetilétertiol (mPEG-SH, av.  $M_w = 6000$ , Sigma-Aldrich), hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ , sol. acuosa  $10\text{--}35\%$ , Quimivita) y etanol absoluto ( $99.9\%$ , Scharlau) en la fabricación de la capa de sílice. Piezas de obleas de silicio (100) de  $1\text{ cm} \times 1\text{ cm}$ , rodamina 6G (R6G, Sigma-Aldrich) y dimetilsulfóxido (DMSO,  $99.9\%$ , Sigma-Aldrich) se usaron en las pruebas de SERS. El agua desionizada que se usó ( $18.2\text{ M}\Omega\text{cm}@25^\circ\text{C}$ ) se obtuvo por el sistema Millipore Simplicity.

### 3.1.1 Método de Turkevich modificado

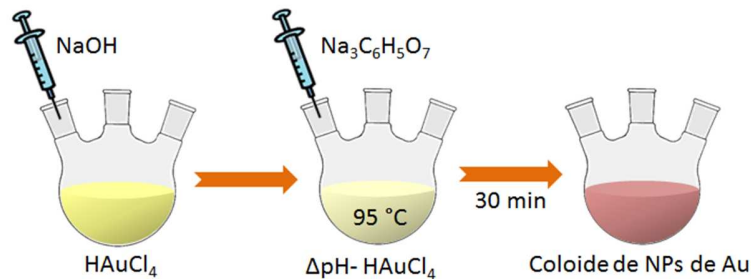
En el método de Turkevich inverso, se sintetizan las NPs de Au calentando primero una solución acuosa de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  a temperatura de ebullición y, después de unos minutos, se añade una solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$  (Figura 3.1). En todos los experimentos, el  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  se disolvió en  $50\text{ mL}$  de agua desionizada contenidos en un matraz de bola conectado a un condensador de reflujo para evitar la pérdida de agua por evaporación. Se calentó la solución a  $95\text{ }^\circ\text{C}$  bajo agitación magnética vigorosa. Después de  $30\text{ minutos}$ , se añadió rápidamente  $1\text{ mL}$  de una solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$  ( $25\text{ mM}$ ) a la solución caliente y la reacción se extendió por otros  $30\text{ minutos}$ . Finalmente, se enfrió la solución rápidamente colocando el matraz en un recipiente de agua fría. Para estudiar el efecto de la concentración de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  en la morfología y dispersión de tamaño de las NPs Au, se fue variando la molaridad de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  en la solución inicial como sigue:  $0.3, 0.5, 1, 2, 4$  y  $5\text{ mM}$ . En la Tabla 1 se ven las etiquetas de las muestras con la razón molar  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$  correspondiente.

El método de Turkevich ajustando el pH de la solución es semejante al método estándar, pero el pH de la solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$  se modifica de ácido a base (Figura 3.2) para obtener 5 muestras (una sin cambiar el pH). El procedimiento de todos los experimentos fue: diluir  $1\text{ mL}$  de solución acuosa de

HAuCl<sub>4</sub> (25 mM) en 50 mL de agua desionizada y cambiar su pH usando una solución de NaOH. Los valores de pH ajustados se muestran en la Tabla 3.2 junto a las etiquetas de las muestras. Después, se calentó esta solución a 95 °C bajo agitación magnética vigorosa y se añadió 3 mL de una solución de Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (17 mM) a la solución ( $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4] = 2:1$ ). Finalmente, el producto se enfrió 30 minutos después de la reacción (Figura 3.2).



**Figura 3.1** Esquema de la configuración experimental del método de Turkevich invertido variando la razón molar  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$



**Figura 3.2** Esquema de la configuración experimental del método de Turkevich estándar variando el pH de la solución de iones de oro

**Tabla 3.1** Etiquetas de las muestras sintetizadas por el método de Turkevich invertido variando la razón molar  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$  (donde  $[\text{HAuCl}_4] \approx 0.5 \text{ mM}$ )

Muestra	Razón Molar
	$[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$
SMR_0.6	0.6:1
SMR_1	1:1
SMR_2	2:1
SMR_4	4:1
SMR_8	8:1
SMR_10	10:1

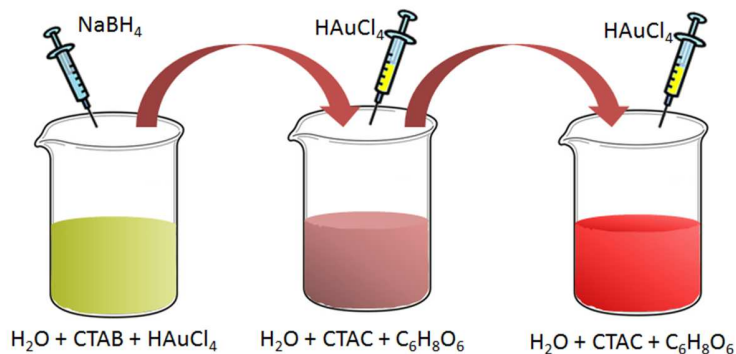
**Tabla 3.2** Etiquetas de las muestras sintetizadas por el método de Turkevich estándar ajustando el pH de la solución de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub>

Muestra	pH de la solución de H <sub>AuCl</sub> <sub>4</sub>	pH después del ajuste
SpH_3	3.11	3.11 (no ajustado)
SpH_5	3.04	4.93
SpH_6	2.9	6.54
SpH_7	3.04	7.30
SpH_9	3.05	9.22

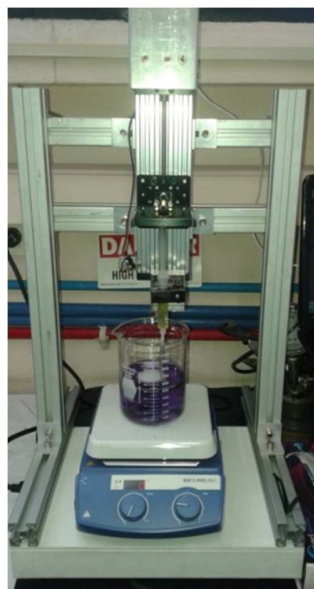
### 3.1.2 Método de crecimiento por etapas sucesivas mediado con semillas de Au

La síntesis de NPs Au monodispersas de alta esfericidad se realizó siguiendo el método reportado por Zheng *et al.* [4] donde se da el proceso de crecimiento sobre las semillas de Au por multietapas (Figura 3.3). Primero se preparan cúmulos (*clusters*) nanométricos de Au por medio de la reducción química de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> usando NaBH<sub>4</sub> como agente reductor y CTAB como el agente estabilizador; para esto, se añadieron rápidamente 600 μL de una solución acuosa fresca de NaBH<sub>4</sub> (10 mM) a 10 mL de una solución acuosa de la mezcla de CTAB (100 mM) y H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> (0.25 mM), lo que resultó en una solución marrón que indicó la formación de los cúmulos. En la síntesis de NPs Au de ~10 nm de diámetro, siguiente paso, se añadieron rápidamente 2 mL de una solución acuosa de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> (0.5 mM) bajo agitación magnética vigorosa a 22 mL de una solución acuosa de CTAC (18.8 mM) que además contenía C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (100mM) y 50 μL de la solución fresca de cúmulos de Au, lo que resultó en una solución roja indicativa de la formación de las NPs Au. Finalmente, para aumentar el tamaño de las NPs Au previamente sintetizadas (~10 nm de diámetro), se añadieron lentamente 40 mL de una solución acuosa de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub> (5 mM) bajo agitación magnética vigorosa por medio de un mecanismo de inyección a 20 mL/h (fabricado por nosotros, Figura 3.4) a una solución acuosa de CTAC (200 mM) que contenía 3.24 mL de una solución acuosa de C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>6</sub> (100 mM) y una cantidad del coloide de NPs de Au previamente sintetizadas (~10 nm). El volumen del coloide añadido determina el tamaño final de las nanopartículas fabricadas. En este trabajo, se prepararon 2 muestras: una añadiendo 150 μL del coloide (muestra etiquetada como SAu\_150) y otra añadiendo 70 μL (muestra SAu\_70), como se presenta en la Tabla 3.3. Durante la inyección de la solución de H<sub>AuCl</sub><sub>4</sub>, el color del coloide gradualmente cambió de rojo a púrpura revelando el crecimiento gradual de las NPs. La etapa de inyección se detuvo cuando la solución cambió rápidamente a rojo, indicando que las NPs han sido

esferificadas. El producto se centrifugó dos veces a 3 000 rpm durante 15 min y se redispersó en 5 mL de una solución acuosa de CTAC (25 mM). Todo el proceso de síntesis se realizó a temperatura ambiente.



**Figura 3.3** Esquema de la configuración experimental del método de crecimiento por etapas sucesivas mediado con semillas de Au



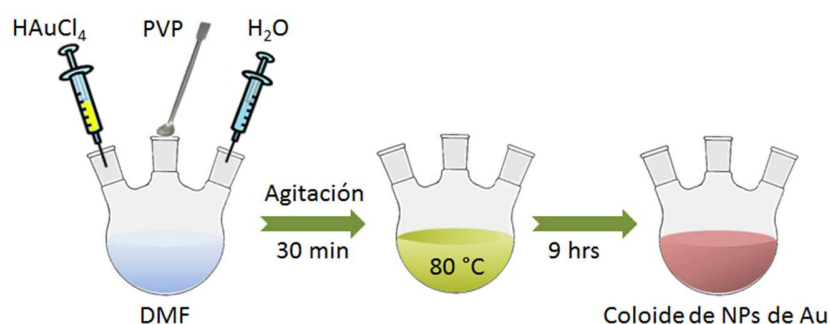
**Figura 3.4** Esquema experimental utilizado en la síntesis de NPs Au por el método de crecimiento por etapas sucesivas mediado con semillas de Au

**Tabla 3.3** Etiquetas de las muestras sintetizadas según el método de crecimiento por etapas sucesivas variando el volumen del coloide de Au agregado

Muestra	Volumen del Coloide de Au ( $\square$ 10 nm)
	( $\mu\text{L}$ )
SAu_150	150
SAu_70	70

### 3.1.3 Método de reducción de iones de Au(III) usando DMF y PVP

En la síntesis de nanopartículas poliédricas, a 35 mL de DMF en un matraz de bola se le agregó  $X$  gramos de PVP,  $Y$  mL de la solución de  $\text{HAuCl}_4$  (100 mM en DMF, Tabla 3.4) y 0.2 mL de agua desionizada. Después de agitar magnéticamente durante 30 minutos, se calentó la mezcla de reacción a 80 °C durante 9 horas (Figura 3.5). Se centrifugó el producto 5 veces a 10,000 rpm durante 10 min, redispersando en etanol. Se prepararon 5 muestras, 3 muestras fijando la cantidad de PVP añadida ( $X = 2.5$  g) y variando la concentración de  $\text{HAuCl}_4$  de tal manera que la razón molar  $[\text{PVP}]/[\text{HAuCl}_4]$  sea igual a 5, 10 y 20 (Tabla 3.4) y 2 muestras fijando la razón molar  $[\text{PVP}]/[\text{HAuCl}_4] = 5$  y variando la cantidad de PVP añadido,  $X = 1.25$  g y 0.62 g (Tabla 3.4).



**Figura 3.5** Presentación esquemática de los pasos utilizados en la reducción de iones de Au(III) usando DMF y PVP

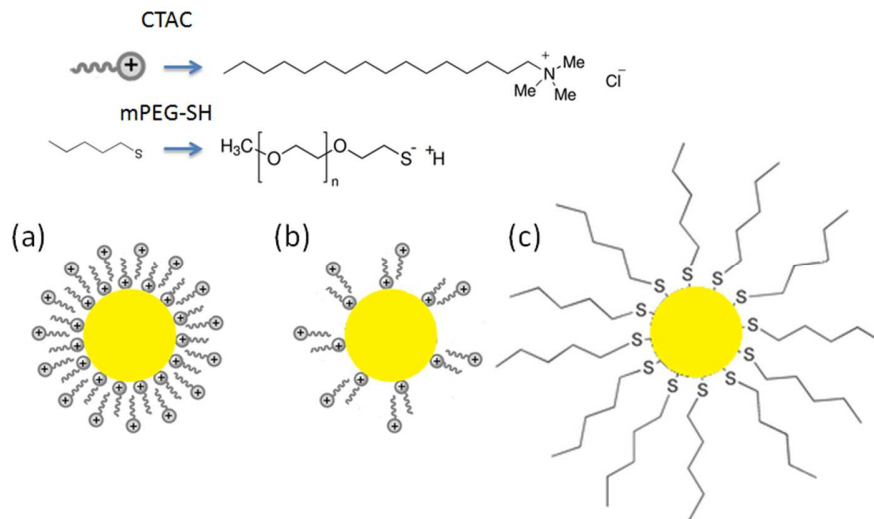
**Tabla 3.4** Etiquetas de las muestras sintetizadas según el método de reducción de iones de Au(III) usando DMF y PVP variando la cantidad de PVP y de  $\text{HAuCl}_4$  de la mezcla de reacción

Muestra	X g de PVP	Y mL de $\text{HAuCl}_4$	Razón Molar $[\text{PVP}]/[\text{HAuCl}_4]$
SdmfMR_5	2.5	0.5	5
SdmfMR_10	2.5	0.25	10
SdmfMR_20	2.5	0.125	20
SdmfPVP_1.25	1.25	0.25	5
SdmfPVP_0.62	0.62	0.125	5

### 3.2 Fabricación de capa de $\text{SiO}_2$

En este trabajo seguimos el método de Stöber descrito por Fernández-López *et al.* [5] para fabricar la capa de sílice sobre las NPs Au previamente sintetizadas, pero con la modificación de utilizar baño

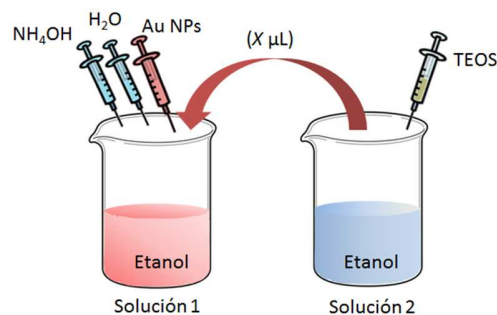
ultrasónico durante la reacción. Antes de la síntesis de capas, las NPs Au se transfirieron a etanol. Para esto, se centrifugaron 10 mL del coloide de NPs Au ( $[Au^0] = 0.5 \text{ mM}$ , Figura 3.6a) dos veces y se redispersó en una solución de CTAC (1.0 mM) del mismo volumen para reducir la estabilidad de las NPs al disminuir la concentración de CTAC (Figura 3.6b). Después, se agregaron 0.5 mg de mPEG-SH diluido en 1.5 mL de agua desionizada al coloide gota a gota bajo agitación magnética vigorosa y se dejó durante la noche (12 horas) bajo agitación magnética moderada. Al terminar este tiempo, se centrifugó el coloide 2 veces y se redispersó en 10 mL de etanol. Todas las centrifugaciones se realizaron a 3,000 rpm durante 15 min. El mPEG-SH se enlaza más fuertemente con la superficie de las NPs Au que otros estabilizadores (como el  $Na_3C_6H_5O_7$  o CTAC) por medio del enlace Au-S (Figura 3.6c), lo que da mayor estabilidad a las NPs Au en etanol. Además, este polímero tiene buena afinidad con el TEOS (precursor del  $SiO_2$ ) sirviéndole de anclaje sobre la superficie de la NP Au para fabricar la capa de  $SiO_2$ . En el método de Stöber, la hidrólisis y condensación del TEOS (Figura 1.3) sobre el metal lleva a la formación de la capa de sílice de unos pocos a cientos de nanómetros de grosor [5]. Sin embargo, Wong *et al.* [6] demostraron que las capas de sílice fabricadas sobre las NPs Au por medio del método estándar de Stöber son químicamente heterogéneas y solubles incluso en agua caliente debido a su baja estabilidad química. Por lo tanto, en el presente trabajo nos propusimos mejorar la estabilidad de las capas de sílice y evitar la agregación de las NPs Au@ $SiO_2$  usando baño ultrasónico durante la reacción.



**Figura 3.6** Esquema de la funcionalización con mPEH-SH de NPs de Au estabilizadas con CTAC para transferirlas y estabilizarlas en etanol. (a) NP de Au estabilizada con CTAC. (b) NP de Au estabilizada con CTAC (pobre estabilización). (c) Au NP estabilizada con mPEG-SH

### 3.2.1 Método de Stöber asistido con ultrasonido

En la síntesis de las capas de SiO<sub>2</sub>, se prepararon dos soluciones separadamente. La primera solución (solución 1) se preparó mezclando 2.5 mL de NPs Au (muestra SAu\_150) en etanol, 1.35 mL de agua desionizada y 100 μL de NH<sub>4</sub>OH en 3.75 mL de etanol (Figura 3.7). La segunda solución (solución 2) se preparó añadiendo 50 μL de TEOS a 7.4 mL de etanol (Figura 3.7). Entonces, se agregó una cantidad ( $X \mu\text{L}$ ) de la solución 2 a la solución 1. Se puso la mezcla de reacción resultante bajo tratamiento ultrasónico (37 kHz, 80 W) durante dos horas, manteniendo la temperatura del agua del baño ultrasónico a 20 °C (Figura 3.7). Al finalizar este período, se centrifugó la solución dos veces a 3,000 rpm durante 15 min y se redispersó en 1.5 mL de etanol. Se prepararon dos muestras variando la cantidad de TEOS (solución 2) añadida a la mezcla de reacción,  $X = 300$  y  $400 \mu\text{L}$  (Tabla 3.5) para obtener capas de diferente grosor. Se preparó otra muestra, pero manteniendo la temperatura del baño ultrasónico a 40 °C (usando  $X = 300 \mu\text{L}$ ) para estudiar el efecto de la temperatura en la fabricación de las capas de SiO<sub>2</sub>. Se prepararon también dos muestras de control, a 20 y 40 °C sin el tratamiento de ultrasonido. Se etiquetaron las muestras preparadas como se muestra en la Tabla 3.5. Se usó un baño ultrasónico de Elma Schmidbauer GmbH (s30 Elmasonic) en la fabricación (Figura 3.8). Se controló la temperatura del baño ultrasónico por medio de un recirculador refrigerante de agua (Figura 3.8).



**Figura 3.7** Esquema de la configuración experimental antes de someterlo a ultrasonido en fabricar las capas de SiO<sub>2</sub>



**Figura 3.8** Fotografía del arreglo experimental durante el tratamiento ultrasónico. Arriba se encuentra el baño ultrasónico (color azul) junto con el sensor de temperatura (color amarillo) y abajo se encuentra el recirculador refrigerante de agua (color gris)

**Tabla 3.4** Etiquetas de las muestras de NPs Au@SiO<sub>2</sub> sintetizadas por medio del método de Stöber asistido con ultrasonido. Se varió la cantidad de TEOS, la temperatura durante la reacción y la aplicación de ultrasonido. Las NPs Au usadas fueron de la muestra SAu\_150

Muestra	Solución 2 añadida ( $\mu$ L)	Temperatura de reacción ( $^{\circ}$ C)	Tratamiento ultrasónico
Au@SiO <sub>2</sub> _300_US_20	300	20	Sí
Au@SiO <sub>2</sub> _300_20	300	20	No
Au@SiO <sub>2</sub> _300_US_40	300	40	Sí
Au@SiO <sub>2</sub> _300_40	300	40	No
Au@SiO <sub>2</sub> _400_US_20	400	20	Sí

### 3.3 Técnicas de Caracterización

En esta sección se describen las técnicas que se utilizaron para caracterizar a las nanoestructuras fabricadas. Se obtuvieron los espectros de absorción óptica de las nanopartículas fabricadas por medio de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR Shimadzu 3100 PC para determinar la longitud de onda de la LSPR y estimar por medio de ajustes teóricos el tamaño de las nanopartículas (teoría de Mie). La técnica de caracterización estructural (TEM) la empleamos para determinar la morfología, tamaño, dispersión de tamaño y verificación de la correcta síntesis de las nanopartículas simples de Au y compuestas de Au@SiO<sub>2</sub>. La técnica FTIR se usó para determinar el grado de estabilidad de las capas de sílice por medio de la comparación entre las bandas asociadas a las vibraciones de los enlaces silanol (Si-OH) y siloxano (O-Si-O).

#### 3.3.1 Espectroscopía UV-Vis-NIR

La espectroscopía UV-Vis-NIR es una técnica que sirve para medir la absorción de luz de moléculas o iones presentes en una muestra debido a la excitación de sus electrones del estado base a un estado excitado en el rango electromagnético que cubre desde el ultravioleta (UV) hasta el infrarrojo cercano (NIR). La absorción y dispersión debido a la resonancia del plasmon superficial de nanopartículas metálicas también pueden ser detectadas.

Generalmente, la concentración de un analito está relacionada con la absorción a través de la ley de Beer-Lambert [7]:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon b c, \quad (3.1)$$

donde  $A$  es la absorbancia,  $P_0$  y  $P$  son las intensidades de la radiación que incide sobre la muestra y la que emerge de ella, respectivamente,  $\epsilon$  es el coeficiente de extinción molar,  $b$  es el camino óptico de la radiación y  $c$  es la concentración de la muestra expresada en mol/L (o molaridad). Así, para calcular la concentración de oro atómico ( $[Au^0]$ ) en una muestra coloidal que se encuentra en una cubeta transparente de 1 cm, se utiliza la relación:

$$[Au^0] = \frac{A_{400 \text{ nm}}}{\epsilon b} = \frac{A_{400 \text{ nm}}}{2400}, \quad (3.2)$$

en la que,  $A_{400 \text{ nm}}$  es la absorbancia de la muestra en la longitud de onda de 400 nm debido a las transiciones interbanda del nivel 5d al 6sp en el oro de bulto y  $\epsilon b = 2400$  [8]. En el caso de la LSPR, la absorbancia  $A$  es proporcional al factor de extinción (ecuación 2.17).

Muchos de los equipos para medir la absorción de radiación ultravioleta, visible e infrarrojo cercano son de doble haz y están compuestos principalmente por una fuente de luz, rejilla de difracción, espejo divisor de haz, recipientes de muestras (cubetas) y detectores (Figura 3.9). Por medio del espejo divisor de haz, se forman dos haces de la misma frecuencia, uno pasa por la muestra a analizar (I) y el otro por la referencia ( $I_0$ ). La absorbancia de la muestra estará determinada como el logaritmo del cociente de  $I_0/I$  (ecuación 3.1).

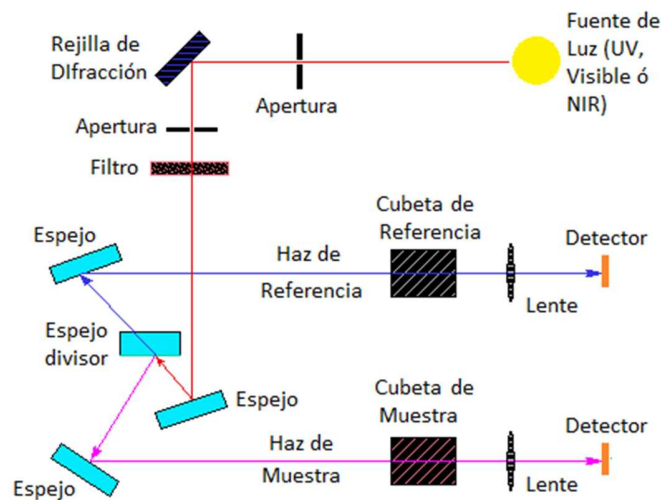


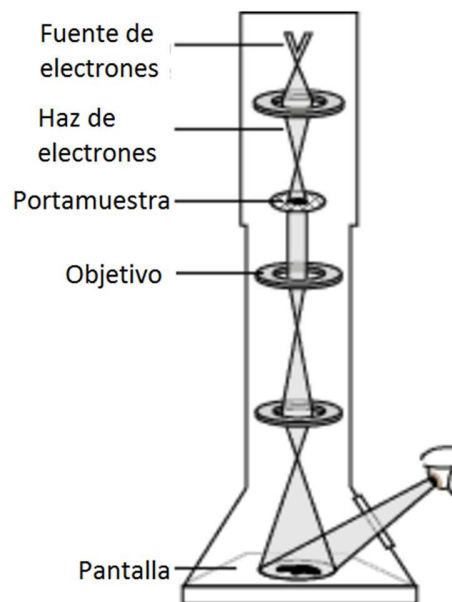
Figura 3.9 Esquema de un espectrofotómetro UV-Vis-NIR de doble haz

El espectrofotómetro UV- Vis-NIR de doble haz utilizado para obtener los espectros de absorbancia de las nanopartículas simples y compuestas plasmónicas en solución coloidal (utilizando cubetas de cuarzo) fue marca Shimadzu modelo UV-3101PC en el rango espectral de 400 a 800 nm.

### 3.3.2 Microscopía electrónica de transmisión

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés, *transmission electron microscopy*) es una técnica empleada para producir imágenes de alta resolución con el fin de estudiar la morfología, microestructura y ordenamiento atómico de la muestra de interés [9]. Un microscopio electrónico de transmisión tiene los siguientes componentes a lo largo de la columna de vacío: una fuente de electrones, lentes electromagnéticas condensadoras, porta muestra, lentes electromagnéticas objetivo, lentes electromagnéticas para proyectar y pantalla fluorescente o cámara CCD (Figura 3.10).

El haz de electrones de alta energía (con voltaje de aceleración común de 200 kV) viaja a través de la columna de vacío, donde las lentes condensadoras enfocan dicho haz. Este haz viaja a través de la muestra en estudio; dependiendo de la densidad del material presente, algunos electrones son desviados o bloqueados por la muestra y desaparecen del haz; al final del microscopio, los electrones que se transmitieron golpean una pantalla fluorescente, lo cual produce una “imagen” de la muestra con diferentes partes distribuidas en una variedad de tonos oscuros de acuerdo con la densidad del material.



**Figura 3.10** Esquema de un microscopio electrónico de transmisión

El TEM tiene una resolución muy alta, de aproximadamente 1 Å. La principal desventaja de esta técnica es que solo se pueden analizar muestras de algunas decenas de Å de espesor, ya que la

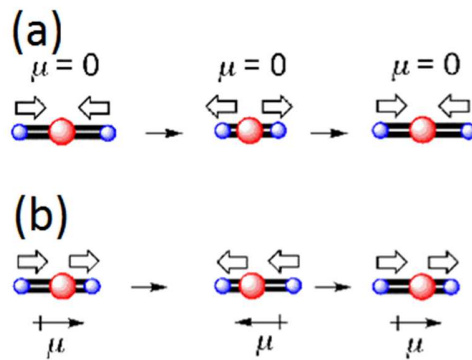
transmisión de electrones es muy difícil por medio de las muestras gruesas (por ejemplo, mayores a 50 nm).

En la caracterización de las nanoestructuras fabricadas en este trabajo, se empleó un TEM Jeol JEM 1010 con voltaje de aceleración de 100 kV y resolución de 0.35 nm, con cañón de electrones de B<sub>6</sub>La y captación de imágenes con una cámara megaview II. Las muestras analizadas se prepararon de la siguiente manera: se goteó la muestra coloidal sobre una rejilla microscópica de cobre cubierta con una capa delgada de carbono y se dejó secar libremente a temperatura ambiente.

### **3.3.3 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier**

La espectroscopía infrarroja es una técnica empleada para detectar los grupos funcionales que forman un compuesto e identificar sustancias. Cuando la luz interactúa con la materia, los fotones de la luz pueden ser absorbidos o dispersados. Si la energía de un fotón incidente es igual o mayor que la brecha prohibida entre el estado base y el excitado de una molécula, el fotón puede ser absorbido y la molécula estará en un estado excitado. Este cambio se monitorea en espectroscopía de absorción por la detección de la energía perdida de la radiación. En la espectroscopía de infrarrojo, la absorción del haz incidente (infrarrojo) ocurre cuando la frecuencia (o energía) de la radiación incidente coincide con la frecuencia natural de vibración de la molécula (modos fonónicos), promoviéndola a un estado de excitación o de vibración. Por lo que las bandas de absorción que aparecen en un espectro de IR, que corresponden a los modos vibracionales propios de una molécula, pueden considerarse la huella digital para identificar dicho compuesto.

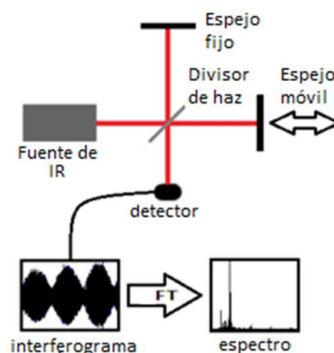
La absorción de la onda infrarroja se debe al cambio en el momento dipolar eléctrico asociado al grupo vibracional. Si no hay un cambio neto en el momento dipolar eléctrico de un modo vibracional, la molécula no absorberá la onda infrarroja y el modo será inactivo en infrarrojo (Figura 3.11a), por el contrario, si hay cambio en el momento dipolar, el modo será activo en infrarrojo (Figura 3.11b).



**Figura 3.11** (a) Vibración simétrica, sin cambio de momento dipolar  $\mu$ , inactiva en IR. (b) Vibración asimétrica, donde si hay cambio de momento dipolar; es activa en IR

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés, *Fourier transform infrared spectroscopy*) contiene una fuente de luz infrarroja. La luz pasa a través de un interferómetro de Michelson (elemento seleccionador de frecuencias) antes de incidir en la muestra (Figura 3.12) [10]. El interferómetro está constituido por un divisor de haz y dos espejos, uno fijo y uno móvil. Así, el haz incidente se divide en dos haces perpendiculares de igual frecuencia que incide uno sobre el espejo fijo y otro sobre el móvil. Una vez que las dos ondas se recombinan, producen una interferencia entre ambas, la cual atraviesa la muestra. Una vez obtenido un interferograma, es necesario descomponerlo en las frecuencias que formarán el espectro. Esto se consigue con el algoritmo de la transformada de Fourier. Tras la aplicación de la transformada de Fourier se obtiene el espectro.

El grado de estabilidad de la capa de sílice fabricado sobre las nanopartículas metálicas se determinó por medio de la comparación entre las intensidad de las bandas asociadas a las vibraciones de los enlaces silanol (Si-OH) y siloxano (O-Si-O), utilizando un espectrofotómetro FTIR PerkinElmer 100 en el rango de  $650\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , en modo de transmisión.

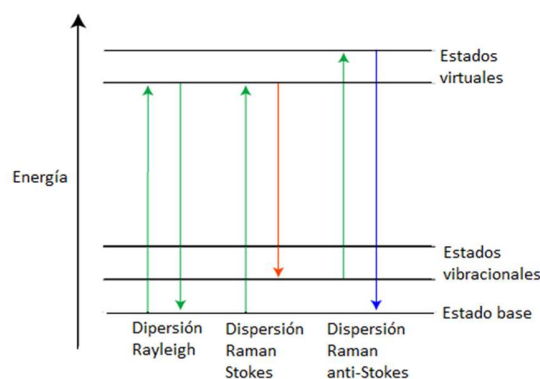


**Figura 3.12** Esquema de los componentes de un espectrofotómetro FTIR

### 3.4 Espectroscopía Raman de superficie aumentada

La espectroscopía Raman se emplea para detectar las vibraciones de las moléculas a través de la dispersión Raman. En la dispersión Raman [11], la luz (monocromática, comúnmente en la región del UV o visible) interactúa con las moléculas y polariza la nube electrónica alrededor de los núcleos atómicos para formar un estado temporal excitado llamado estado virtual (Figura 3.13). Este estado no es estable y la molécula re-irradia un fotón. Si el proceso de dispersión de luz por la molécula es elástico, es decir, el fotón re-irradiado no ha perdido energía debido a que la molécula regresa al mismo estado vibracional, se le denomina dispersión Rayleigh. Si el proceso de dispersión es inelástico, en el cual el fotón pierde o gana energía ya que la molécula gana o pierde energía cambiando su estado vibracional, se le llama dispersión Raman (Figura 3.13). Los estados virtuales no son estados reales de la molécula, sino que se crean cuando la radiación electromagnética interactúa con los electrones y causa polarización.

A temperatura ambiente, las moléculas están en un estado de energía vibracional. El proceso Rayleigh es el más intenso, ya que la mayoría de los fotones son dispersados de manera elástica, por lo que la molécula no cambia su estado vibracional. La dispersión Raman ocurre en dos maneras: si los fotones dispersados tienen mayor energía que los incidentes, se conoce como dispersión Raman anti-Stokes (Figura 3.13); pero si los fotones han perdido energía se llama dispersión Raman Stokes (Figura 3.13). Como la mayoría de las moléculas se encuentran en su estado base, sólo se considera la dispersión Stokes para obtener el espectro Raman de la muestra. Además, los espectros Raman son expresados por medio del cambio de energía de la radiación respecto al incidente ( $\Delta \text{ cm}^{-1}$ ) o simplemente como desplazamiento Raman en  $\text{cm}^{-1}$ .

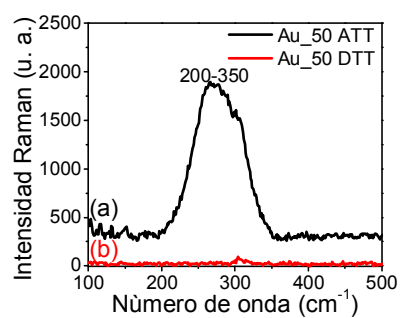


**Figura 3.13** Diagrama de los procesos de dispersión Rayleigh y Raman

En algunas ocasiones, cuando las moléculas se hallan en la cercanía de un metal, se encuentra una amplificación de la señal Raman de hasta 10 órdenes de magnitud. Esta amplificación se denomina

espectroscopía Raman de superficie aumentada (SERS). El aumento de la respuesta Raman que ocurre en SERS puede tener dos causas: la amplificación por resonancia del proceso Raman con nuevas transiciones electrónicas acopladas entre el metal y la molécula (contribución química) y la amplificación por acoplamiento del proceso Raman con los modos plasmónicos del metal (contribución electromagnética) [12]. El primer caso, contribución química, se da cuando la molécula está químicamente enlazada al metal, por lo que sus niveles electrónicos pueden ser modificados y pueden aparecer resonancias Raman en energías donde no se esperaban en los espectros. En el caso de la amplificación electromagnética, cuando la energía de un fotón incidente (o dispersado) coincide con la frecuencia del plasmón, el campo eléctrico cercano del metal aumenta. El aumento en el campo eléctrico es equivalente al aumento de la cantidad de fotones, que estimulan el aumento de interacciones Raman y en consecuencia aumentan la intensidad Raman. Por lo tanto, se espera que haya SERS cuando se utilizan nanopartículas plasmónicas, ya que éstas presentan un aumento del campo eléctrico cercano respecto del campo incidente.

Para obtener los espectros Raman y SERS, se utilizó un espectrómetro Raman LabRAM HR (Horiba Jobin Yvon) con un microscopio Olympus BX41 (lente objetivo 10X) y un láser de He-Ne (632.8 nm, 6.28 mW). Los sustratos SERS (aquellos que contienen las NPs plasmónicas) se fabricaron por medio del ensamble o dispersión de las nanopartículas simples de Au y compuestas de Au@SiO<sub>2</sub> sobre sustratos de silicio por medio del goteo de sus soluciones coloidales. Los sustratos se secaron libremente a temperatura ambiente durante 1 día. Los sustratos con las NPs Au de ~50 y ~75 nm de tamaño se etiquetaron como Au\_50 y Au\_75, respectivamente. Por otro lado, los sustratos fabricados con las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> NPS con grosor de capa de sílice de ~10 y ~15 nm se designaron como Au@SiO<sub>2</sub>\_10 y Au@SiO<sub>2</sub>\_15, respectivamente. Se recoció los sustratos SERS (300 °C, 0.5 horas) en un horno de tubo abierto para desenlazar el azufre de la molécula mPEG-SH de la superficie de las NPs metálicas. Lo anterior con el propósito de que los analitos que se planea utilizar estén más cerca de las nanopartículas durante la medición Raman. La desorción del azufre del sustrato SERS se verificó por medio sus espectros Raman antes y después del tratamiento del sustrato (Au\_50), presentado en la Figura 3.14, donde la banda intensa que se encuentre de 200 a 350 cm<sup>-1</sup> asociada a la señal SERS del modo de estiramiento del enlace Au-S [13] antes del tratamiento térmico (Au\_50 ATT, Figura 15a) desaparece completamente después del tratamiento térmico (Au\_50 DTT, Figure 15b).



**Figura 3.14** Espectros Raman del sustrato Au\_50 (a) antes y (b) después del tratamiento térmico (300°C por 0.5 horas)

Se probaron los sustratos SERS en la detección de rodamina 6G disuelta en agua y DMSO en una concentración de 1 mM.

## Referencias

- [1] Turkevich, J., Stevenson, P. C., y Hillier, J. (1951). A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold, *Discuss. Faraday Soc.*, 11, 55–75.
- [2] Sivaraman, S. K., Kumar, S., y Santhanam, V. (2011). Monodisperse sub-10 nm Gold Nanoparticles by Reversing the Order of Addition in Turkevich Method – The Role of Chloroauric Acid. *J. Colloid Interface Sci.*, 361, 543–547.
- [3] Ji, X., Song, X., Li, J., Bai, Y., Yang, W., y Peng, X. Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate. *J. Am. Chem. Soc.*, 129, 13939–13948.
- [4] Zheng, Y., Zhong, X., Li, Z., y Xia, Y. (2014). Successive, Seed-Mediated Growth for the Synthesis of Single-Crystal Gold Nanospheres with Uniform Diameters Controlled in the Range of 5–150 nm. *Part. Part. Syst. Charact.*, 31, 266–273.
- [5] Fernández-López, C., Mateo-Mateo, C., Álvarez-Puebla, R. A., Pérez-Juste, J., Pastoriza-Santos, I., y Liz-Marzán, L. M. (2009). Highly Controlled Silica Coating of PEG-Capped Metal Nanoparticles and Preparation of SERS-Encoded Particles. *Langmuir*, 25, 13894–13899.
- [6] Wong, Y. J., Zhu, L., Teo, W. S., Tan, Y. W., Yang, Y., Wang, C., y Chen, H. Revisiting the Stöber Method: Inhomogeneity in Silica Shells. *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 11422–11425.
- [7] Bowen, W. J. (1949). The Absorption Spectra and Extinction Coefficients of Myoglobin. *J. Biol. Chem.*, 179, 235–245.
- [8] Hendel, T., Wuithschick, M., Kettemann, F., Birnbaum, A., Rademann, K., y Polte, J. (2014). In Situ Determination of Colloidal Gold Concentrations with UV-Vis. *Anal. Chem.*, 86, 11115–11124.
- [9] Egerton, R. F. (2005). *Physical Principles of Electron Microscopy*. Springer, E. E. U. U.
- [10] Escobedo Morales, A. (2008). *Síntesis y caracterización de ZnO nanoestructurado dopado con In, Ga y Sb para aplicaciones optoelectrónicas*. (Tesis de Doctorado) Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, México.
- [11] Wolverson, D. (2008). Raman spectroscopy. En C. Lamberti (Ed.) *Characterization of Semiconductor Heterostructures and Nanostructures* (pp. 249–260). Elsevier, Reino Unido.
- [12] Ascolani Yael, J. (2012) *Nanoestructuras Plasmónicas para SERS. Estudio de las Propiedades Fundamentales y su Aplicación para Detección de Glifosato*. (Tesis de Maestría). Instituto Balseiro. Universidad Nacional de Energía Atómica, Argentina.

- [13] Kang, H., Noh, J., Ganbold, E.O., Uuriintuya, D., Gong, M.S., Oh, J.J., y Joo, S.W. (2009). Adsorption Changes of Cyclohexyl Isothiocyanate on Gold Surfaces. *J. Coll. Interf. Sci.*, 336, 648-653.

## Resultados y Discusión

Como se discutió en el capítulo 1, las nanopartículas plasmónicas son útiles para mejorar el rendimiento de los dispositivos optoelectrónicos y fotovoltaicos, gracias a sus propiedades ópticas en las regiones de campo lejano (absorción y dispersión de la luz) y cercano (aumento del campo eléctrico cercano,  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$ ). En ciertas aplicaciones, como en las DSSCs, es importante aislar a las nanopartículas metálicas (NPMs) con materiales dieléctricos como la sílice para evitar su degradación, debido a que se pueden localizar en medios corrosivos. Sin embargo, las propiedades ópticas de las NPMs se modifican cuando están recubiertas por materiales dieléctricos, cambiando la longitud de onda y la intensidad de la LSPR de las NPMs, al igual del campo eléctrico cercano (NEF). Además, las propiedades ópticas de las NPs simples y compuestas metal@dieléctrico se pueden modular por medio de la variación del tamaño (radio del núcleo y grosor de la coraza), de la composición del núcleo y del medio circundante, por lo que estas NPs son atractivas para su utilización en aplicaciones de fluorescencia aumentada por plasmón (FAP), SERS, DSSC, etc. Así, la manipulación de la LSPR abre la posibilidad de amplificar, concentrar y manipular la luz en escala nanométrica, para aumentar la resolución y sensibilidad de los sistemas ópticos [1].

En este capítulo se presentan y discuten los resultados teóricos y experimentales de las propiedades ópticas (en la región de campo cercano y lejano) de NPMs simples y NPs compuestas M@SiO<sub>2</sub>. En la parte teórica, primero se presentan los resultados de la simulación de NPs simples y compuestas monometálicas de Au y Ag en función del radio del núcleo ( $R_N$ ) y del grosor de la coraza de sílice ( $t_C$ ); después se presentan los resultados teóricos de la variación de las propiedades ópticas de NPs simples y compuestas cuando se altera la composición del núcleo metálico, considerando las NPMs de aleación Au<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub> (x es la fracción molar de oro) con variación de  $R_N$  y  $t_C$ . A continuación, se presentan los resultados cuando hay variación del índice de refracción del medio de dispersión de las NPs (simples y compuestas) de diferentes  $R_N$  y  $t_C$ . Ya que todas las configuraciones anteriormente mencionadas son de NPs esféricas, estos resultados se obtuvieron con la herramienta *Scattnlay 2.0*, un *software* de computación basado en la teoría de Mie (sección 2.3, Capítulo 2). Debido a que las propiedades ópticas

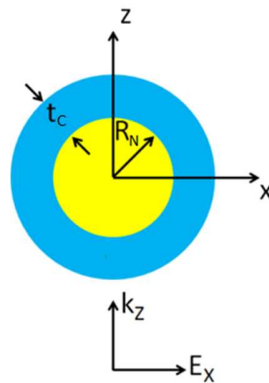
de NPMs también se modifican en función de su morfología; la parte teórica finaliza con la presentación y discusión de los resultados de las propiedades ópticas de NPs de Au simples de diferentes morfologías y tamaños comunes, usando el código de computadora MEEP, basado en DFTD (sección 2.4, Capítulo 2).

En la parte experimental, se muestran los resultados de las propiedades ópticas (campo lejano) y estructurales (tamaño, dispersión de tamaño y forma) de NPs de Au simples sintetizadas por los métodos de Turkevich modificados (invertido variando el pH de la solución de reacción y estándar variando la razón molar de los reactivos) y el método de etapas sucesivas mediado con semillas de Au. También se presentan los resultados de las NPs de Au poliédricas sintetizadas por el método de reducción química usando DMF y PVP como agentes reductor y estabilizador, respectivamente. Después, se presentan los resultados de la fabricación de las capas de sílice sobre NPs de Au (que tienen menor dispersión de tamaño y mejor esféricidad) por medio del método de Stöber modificado (asistido con ultrasonido) variando el grosor de la capa y probando su estabilidad en diferentes soluciones (agua y fluido corporal simulado).

Por último, se presentan los resultados de SERS usando las NPs de Au simples y de Au@SiO<sub>2</sub> sintetizadas para verificar las predicciones teóricas del aumento del campo eléctrico y su aplicabilidad en la detección de moléculas. Los resultados experimentales se compararon cualitativamente con los teóricos por medio de pruebas SERS considerando que el aumento en la intensidad Raman en SERS es proporcional a la cuarta potencia del aumento del campo eléctrico cercano ( $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$ ) [2].

#### **4.1 Resultados Teóricos**

Los índices de refracción complejos del Au, Ag y de la aleación Au<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub> usados para calcular las propiedades ópticas de las NPs esféricas simples y compuestas usando *Scattnlay 2.0* (sección 2.3, Capítulo 2) se tomaron de la Ref. [3]. El índice de refracción de la sílice se consideró fijo ( $n_{sílice} = 1.46$ ) [4] en las longitudes de onda cercanas a la LSPR de las NPs de Au (~520 nm) y Ag (~400 nm). La onda electromagnética incidente se propagó a lo largo de la dirección z con su campo eléctrico polarizado en la dirección x (Figura 4.1) y el rango de longitud de onda de la luz fue de 300 a 1000 nm, con resolución de 0.5 nm.



**Figura 4.1** Representación esquemática de la sección transversal de una NP compuesta tipo núcleo@coraza.  $R_N$  es el radio del núcleo y  $t_c$  el grosor de la capa. El origen del sistema de referencia está localizado en el centro de la NP.

El campo eléctrico cercano se calculó a 0.5 nm de la superficie del núcleo y de la coraza usando una resolución angular de  $0.5^\circ$ . La distancia de 0.5 nm se usó para evitar inestabilidad en el cálculo del campo justo en la interfaz de los medios.

Se realizaron simulaciones teóricas de las NPs poliédricas utilizando el programa MEEP, ajustando la resolución espacial y temporal según sus tamaños (Tabla 4.1). Las NPs de Au que se consideraron fueron de forma: esférica, cubica, octaédrica, bipirámide pentagonal y dodecaedro rómbica. La onda electromagnética (EM) de excitación también se incidió en la dirección z con su campo eléctrico polarizado en la dirección x.

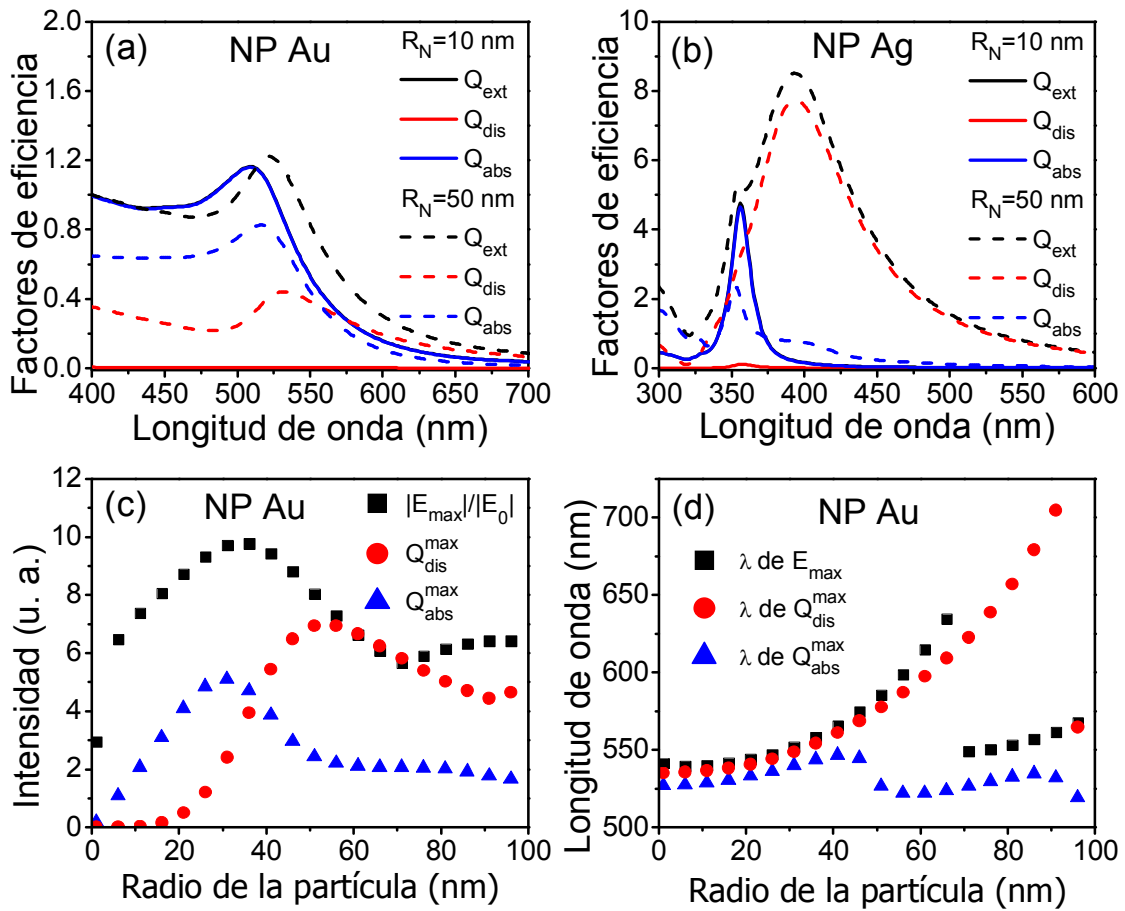
#### 4.1.1 Propiedades ópticas de nanopartículas monometálicas simples y compuestas $M@SiO_2$ en función de sus dimensiones

Como se mencionó en el marco teórico (Capítulo 2), una NP metálica tiene la capacidad de absorber (para promover oscilaciones de los electrones o transiciones electrónicas) y dispersar (re-irradiar parte o toda la energía absorbida) la radiación electromagnética con longitud de onda igual o cercana a su LSPR ( $\lambda_{LSPR}$ ). Debido al fenómeno de la LSPR, las propiedades ópticas de los metales en escala nanométrica se modifican drásticamente en comparación con su contraparte de bulto. Las propiedades ópticas de las NPs plasmónicas se analizan teóricamente por medio de los factores de eficiencia de dispersión ( $Q_{dis}$ ), de absorción ( $Q_{abs}$ ) y de extinción ( $Q_{ext} = Q_{dis} + Q_{abs}$ ) y están en función, entre otros parámetros, del tamaño de la NP (ecuaciones (2.17) a (2.19), Capítulo 2). Por otro lado, en la región de campo cercano, las NPs plasmónicas presentan un amplificación del campo eléctrico ( $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$ ). La

oscilación de los electrones libres (que están en resonancia con la luz incidente) de las NPs origina la intensificación del campo eléctrico cercano [5].

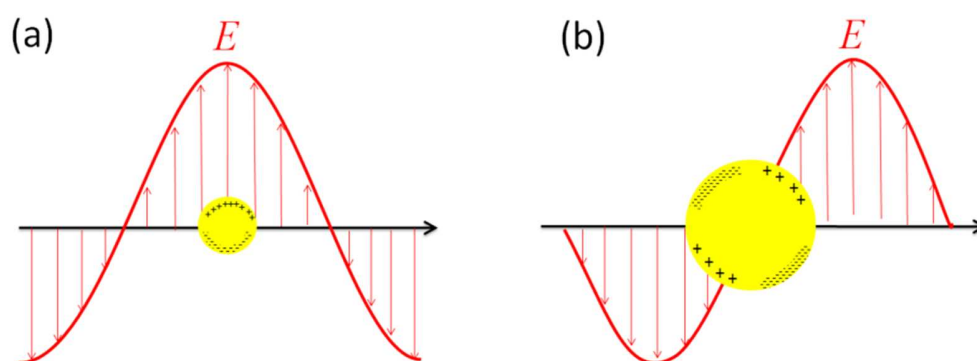
En las Figuras 4.2a y 4.2b se muestran los espectros de  $Q_{ext}$ ,  $Q_{dis}$  y  $Q_{abs}$  de NPs de Au y Ag (respectivamente), de 10 nm (línea continua) y de 50 nm (línea discontinua) de diámetro, respectivamente. Los espectros presentan una banda de extinción de luz cuyo máximo se encuentra localizado a una longitud de onda en el rango visible del espectro EM (a partir de 520 nm en las NPs de Au y de 350 nm en las NPs de Ag), asociado al modo dipolar eléctrico (Figura 4.3a). La extinción de la luz ocasionada por una NP de tamaño pequeño respecto a la longitud de onda incidente (e. g.  $R_N = 10$  nm) se debe a la absorción más que a la dispersión, como se observa en las Figuras 4.2a y 4.2b. Es decir, gran parte de la luz absorbida es transformada por las NPMs en otro tipo de energía (por ejemplo, calor o campo eléctrico cercano evanescente) en vez de re-irradiarse [6]. Sin embargo, la contribución de la dispersión en la extinción de la luz va aumentando al incrementar el tamaño de la NP, es decir, en una NP de tamaño comparable a la longitud de onda incidente, gran parte de la luz es re-irradiada (dispersada) por la NP [6]. Además, van surgiendo modos de orden superior en el espectro de extinción (cuadrupolar, octopolar, etc.), ya que el campo eléctrico de la onda incidente puede oscilar en dos direcciones distintas dentro de la NP (Figura 4.3b). Lo anterior se puede ver más claramente en la Fig. 4.2c, donde el valor de los factores de eficiencia de absorción (triángulos azules) y de dispersión (círculos rojos) son graficados en función del radio de la NP de Au. En NPs de Au menores a 30 nm (25 nm en el caso de NP de Ag), la absorción es la contribución principal a la extinción y para mayores de 30 nm es la dispersión. En la figura 4.2d se muestra la longitud de onda del máximo de la absorción (triángulos azules) y de la dispersión (círculos rojos) en el que ambos sufren un corrimiento al rojo, pero es más pronunciado en el caso de la dispersión.

Hay algunas NPs de tamaño específico cuyas longitudes de onda de máxima absorción o dispersión vuelven a ser menores en comparación con las NPs de menores tamaños. Por ejemplo, una NP de Au de 50 nm (para el caso del máximo de absorción) o de 90 nm (en el caso del máximo de dispersión) de radio. Estos cambios en la longitud de onda se deben a que los máximos de absorción o de dispersión ya no corresponden al modo dipolar, sino que se asocian a modos polares de mayor orden. Los máximos de absorción o dispersión corresponden al modo dipolar si el radio de la NP de Au es menor de 50 nm. La absorción corresponde al modo cuadrupolar en las NPs de radio entre 40 y 90 nm, mientras que la dispersión sigue correspondiendo al modo dipolar y la absorción corresponde al modo octopolar. La dispersión al modo cuadrupolar en NPs de 90 a 100 nm de radio (Figura 4.2d).



**Figura 4.2.** Factores de eficiencia de extinción ( $Q_{ext}$ ), absorción ( $Q_{abs}$ ) y dispersión ( $Q_{dis}$ ) de (a) una NP de Au y (b) una NP de Ag, de 10 nm (líneas continuas) y 50 nm (líneas discontinuas) en aire. (c) Intensidad y (d) longitud de onda del campo eléctrico cercano ( $\lambda_{NEF}$ , cuadros negros),  $Q_{abs}$  (círculos rojos) y  $Q_{dis}$  (triángulos azules)

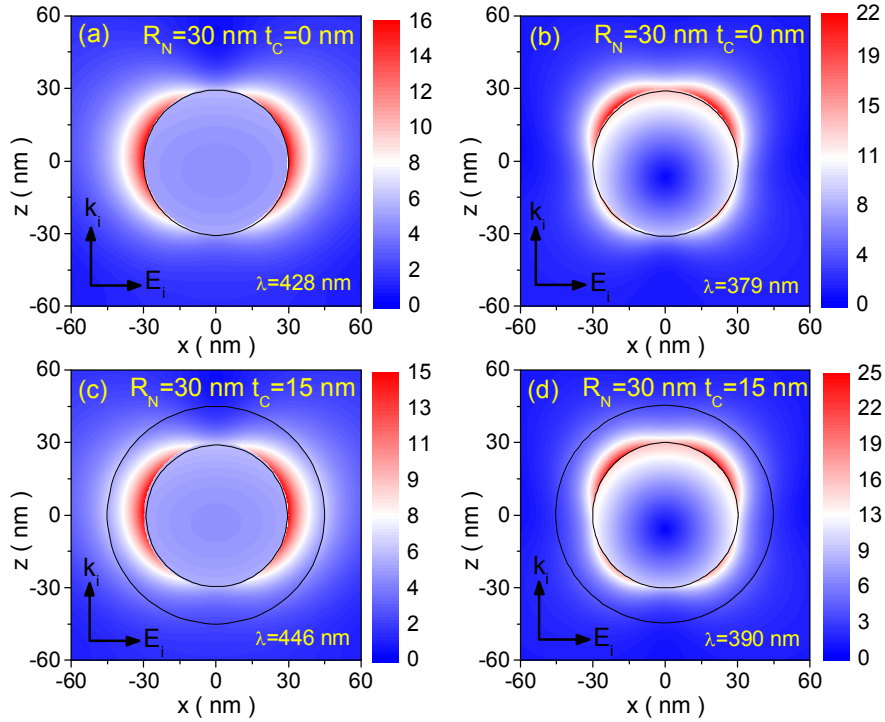
El máximo del campo eléctrico cercano,  $|E_{max}|/|E_0|$  (Figura 4.2c, cuadros negros) en función del radio de la NP de Au sigue la misma tendencia que el factor de eficiencia de absorción, ya que, como se mencionó anteriormente, parte de la luz absorbida por la NP se transforma en campo eléctrico cercano evanescente y no propagante. Es decir, el NEF no influye en el campo eléctrico dispersado (en la región de campo lejano) ya que decae rápidamente de modo proporcional a  $r^{-3}$  (para el modo dipolar, ecuación (2.15), Capítulo 2). Sin embargo, el corrimiento al rojo que sufre la longitud de onda de  $|E_{max}|/|E_0|$  ( $\lambda_{NEF}$ , Figura 4.2d, cuadros negros) es aún mayor que los máximos de dispersión y absorción debido al efecto de retardación, es decir, al frenado de los electrones oscilantes ocasionado por las colisiones con la red, el cual aumenta al aumentar el tamaño de la NP [6,7].



**Figura 4.3.** Esquema de la distribución de la densidad de carga en NPs de tamaño (a) mucho menor y (b) comparable a la longitud de onda de la radiación incidente. La distribución de carga de la NP en (a) representa el modo dipolar y la de en (b) el modo quadrupolar

En la Figura 4.4 se muestran los mapas de la distribución espacial del campo eléctrico cercano de una NP de Ag simple ( $R_N = 30$  nm y  $t_C = 0$  nm) y de una NP compuesta Ag@SiO<sub>2</sub> ( $R_N = 30$  nm y  $t_C = 15$  nm) excitadas a la  $\lambda_{NEF}$  de los modos dipolar y cuadrupolar. El máximo menos intenso de la NP de Ag simple corresponde al modo dipolar a 428 nm (Fig. 4.4a) y el más intenso al modo cuadrupolar localizado en 379 nm (Fig. 4.4b), que es 1.4 veces más intenso en comparación con el primero. Cuando la NP de Ag simple se recubre con una capa de SiO<sub>2</sub>, el  $|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$  asociado al modo dipolar, decrece ligeramente de 15.2 a 14.3 (~6 %, Fig. 4.4c) y sufre un corrimiento al rojo (a 446 nm). Al contrario,  $|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$  asociado al modo cuadrupolar aumenta su valor ~15 % (de 20.2 a 23.3), desplazándose el máximo de 379 a 390 nm (Fig. 4.4d). Debe notarse que el campo eléctrico aumentado decae rápidamente a unos pocos nanómetros de distancia de la NP en proporción a  $r^{-3}$  en el modo dipolar, como se puntualizó anteriormente, y proporcional a  $r^{-4}$  en el modo cuadrupolar [8], por lo que, en las aplicaciones de SERS y FAP, los analitos deben estar muy cerca de la superficie de la NP para poder obtener la máxima respuesta.

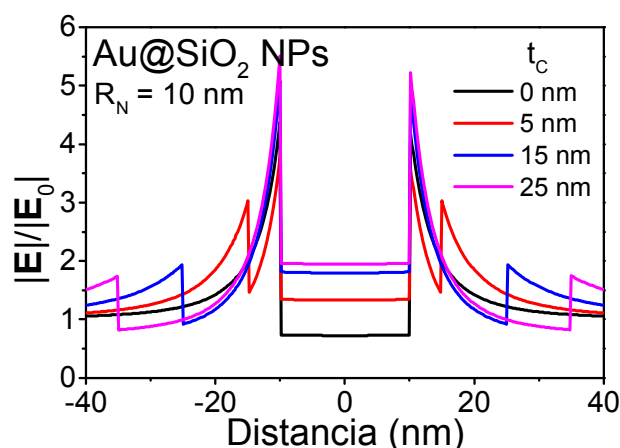
La distribución espacial de los electrones de conducción oscilantes dentro de una NP en resonancia, es más homogénea cuando está siendo excitada a la longitud de onda del modo dipolar (Figuras 4.4a y 4.4c) que cuando se está excitando en el modo cuadrupolar (Figuras 4.4b y 4.4d), ya que los electrones oscilan alejados del centro de la NP en este último caso. Esto mismo ocurre en los modos de orden superior.



**Figura 4.4.** Mapas de la distribución del campo eléctrico cercano para (a, b) una NP de Ag simple de 30 nm de radio y (c, d) una NP Ag@SiO<sub>2</sub> de  $R_N = 30$  nm y  $t_C = 15$  nm. La columna izquierda corresponde a la excitación del plasmón del modo dipolar y el de la derecha al del modo cuadrupolar. Las escalas de colores corresponden a los valores de  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$

Como se observa en las Figuras 4.4c y 4.4d, las NPs tipo M@SiO<sub>2</sub> tienen dos pares de máximos de  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$ , un par ubicado en la interfaz formada por el núcleo y la coraza ( $E_{IN-C}$ ) y el otro en la interfaz formada por la coraza y el medio circundante ( $E_{IC-M}$ ). El campo eléctrico en la interfaz formada por el núcleo y la coraza ( $I_{N-C}$ ) se debe al plasmón localizado en la superficie del metal, como lo describieron Willets y Van Duyne [9] a través de la teoría de la aproximación cuasi estática (sección 2.2, Capítulo 2). Por otro lado, el campo eléctrico en la interfaz formada por la coraza y el medio circundante ( $I_{C-M}$ ) se debe al desajuste o diferencia de las impedancias de la onda entre la capa y el medio circundante, lo que genera una densidad de carga fija en  $I_{C-M}$  inducida tanto por la onda incidente como por el campo eléctrico evanescente del plasmón, manifestándose también como ondas evanescentes [10]. Para observar mejor los máximos de  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$  de una NP compuesta, en la Figura 4.5 se graficó  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$  a lo largo del eje x (dirección de polarización de  $\mathbf{E}_{in}$ ) de NPs de Au@SiO<sub>2</sub> con  $R_N = 10$  y  $t_C = 0, 5, 15$  y 25 nm excitadas a la  $\lambda_{NEF}$  del modo dipolar. Se aprecia que el máximo del campo eléctrico en  $I_{N-C}$  es más intenso que aquel en  $I_{C-M}$  ( $E_{IN-C} > E_{IC-M}$ ), ya que el campo eléctrico en la primera interfaz está gobernado por la radiación eléctrica intensa del plasmón. Conforme aumenta el grosor de la coraza, el valor de  $E_{IC-M}$  disminuye; ya que el campo eléctrico generado por el plasmón se encuentra más alejado de la interfaz  $I_{C-M}$ . Al contrario, el valor de  $E_{IN-C}$  aumenta, ya que el índice de refracción del medio

efectivo que rodea al núcleo metálico (sílice y aire) incrementa al aumentar el grosor de la coraza, siguiendo la teoría del medio efectivo de Bruggeman para materiales compuestos [11]. Al aumentar el índice de refracción efectivo alrededor de la partícula, la extinción de la luz aumenta [5] (ecuación (2.17), sección 2.2) lo que se traduce en la intensificación de  $E_{IC-M}$ .



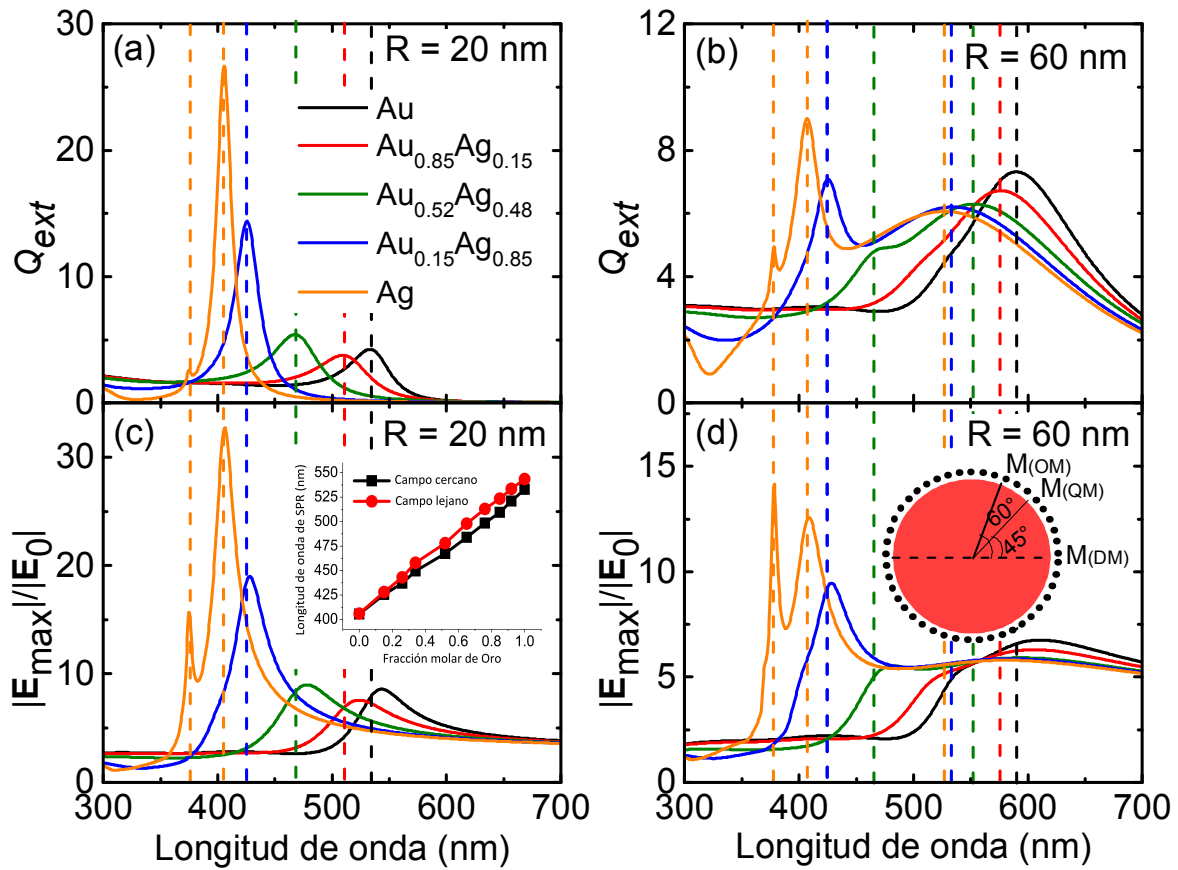
**Figura 4.5.** Perfil del campo eléctrico aumentado ( $|E|/|E_0|$ ) de NPs de Au@SiO<sub>2</sub> de  $R_N = 10$  nm y  $t_C = 0$  (NP de Au simple), 5, 15 y 25

#### 4.1.2 Propiedades ópticas de nanopartículas simples Au<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub> y compuestas Au<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub>@SiO<sub>2</sub> en función de la fracción molar $x$ y sus dimensiones

Las NPs de Au y Ag simples poseen distintas propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, la banda de extinción de las NPs de Ag es más intensa y angosta que la banda de las NPs de Au. Sin embargo, la plata es químicamente inestable (se oxida fácilmente) incluso a temperatura ambiente, a diferencia del Au. Las NPs de aleación Au<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub> pueden ser una solución a este problema, ya que combinan las características de las NPs de Ag (alta intensidad de la LSPR) con la del Au (estabilidad química) además de que se puede sintonizar la longitud de onda de la LSPR ( $\lambda_{LSPR}$ ) en función de la fracción molar del Au ( $x$ ) [12]. Sin embargo, no se ha explotado el potencial de estas NPs debido a la escasa información que existe sobre la variación de sus propiedades ópticas, principalmente en la región de campo cercano, en función de los parámetros geométricos y de composición. Por lo tanto, hemos calculado el campo eléctrico cercano alrededor de NPs Au<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub>@SiO<sub>2</sub> esféricas en función de su composición ( $x = 1$  (Au), 0.92, 0.85, 0.76, 0.65, 0.52, 0.34, 0.26, 0.15 y 0 (Ag)), radio del núcleo metálico ( $R_N = 1$  a 100 nm) y grosor de la coraza de sílice ( $t_C = 0$  a 50 nm) en medio acuoso, usando el software *Scattnlly* 2.0 (sección 2.3, Capítulo 2). En todos los casos, los cálculos se realizaron en el rango de 300 nm a 1000 nm, con resolución espacial de 0.5 nm. El campo eléctrico máximo se calculó

a una distancia de 0.5 nm de la superficie del núcleo metálico y de la coraza para evitar inestabilidad del campo en las interfaces. Aunque calculamos las propiedades ópticas de las nanopartículas de aleación de todos los valores de  $x$  anteriormente indicados sólo se presentan los resultados de las aleaciones más representativas.

En la Figura 4.6 se presentan los espectros de  $Q_{ext}$  y  $|\mathbf{E}_{max}|/|\mathbf{E}_0|$  de NPs de  $Au_xAg_{1-x}$  sin recubrir ( $t_C = 0$ ) de tamaño pequeño ( $R_N = 20$  nm) y de tamaño grande ( $R_N = 60$  nm). De la partícula pequeña (Figuras 4.6a y 4.6c), las bandas de la LSPR y de  $|\mathbf{E}_{max}|/|\mathbf{E}_0|$  de la NP de Ag ( $x = 0$ ) son las más intensas. Sin embargo, la intensidad de estas bandas disminuye y se ensancha conforme aumenta la cantidad de Au en la NPM de aleación, hasta alrededor del 85 % de Au (NP de  $Au_{0.85}Ag_{0.15}$ ) y después se vuelven a intensificar (y angostar). La combinación de dos factores puede ser responsable de este comportamiento. En primer lugar, las transiciones interbandas, entre las bandas  $s$  y  $d$  del oro son de  $\sim 516$  nm [13], muy cerca del LSPR de las NPs de Au ( $\sim 520$  nm). Por lo cual, los electrones de la banda  $s$ , que constituyen al plasmón, pueden ocupar estados de mayor energía o ceder su energía para promover transiciones electrónicas, disminuyendo y ensanchando las bandas de  $Q_{ext}$  y  $|\mathbf{E}_{max}|/|\mathbf{E}_0|$ . Por el contrario, la banda de la LSPR de las NPs de Ag no sufre gran dispersión de energía debido a que las transiciones interbandas de la Ag es de  $\sim 310$  nm, muy alejado de su LSPR ( $\sim 400$  nm). Por lo que la banda LSPR (y de  $|\mathbf{E}_{max}|/|\mathbf{E}_0|$ ) de las NPs de Au es menos intensa y más ancha que el caso de las NPs de Ag. Conforme aumenta el contenido de Au en la NP de  $Au_xAg_{1-x}$ , se va modificando la estructura de bandas electrónicas de la aleación metálica de tal forma que las transiciones interbandas aumenta por la transferencia de energía del plasmón a los electrones, produciéndose una atenuación y ensanchamiento de la LSPR de estas NPs. En segundo lugar, la movilidad de los electrones en la NP de  $Au_xAg_{1-x}$  puede ser afectada por la distorsión de la red cristalina debido a la presencia de dos tipos de átomos (Ag y Au) [14], que provocará una dependencia cuadrática en la constante de amortiguamiento [3]. El máximo amortiguamiento ocurre en concentraciones casi iguales de los componentes metálicos ( $X_{Au} = 0.5$ ), provocando el ensanchamiento y la disminución de la intensidad de  $Q_{ext}$  y  $|\mathbf{E}_{max}|/|\mathbf{E}_0|$ . Esta dependencia no lineal en la intensidad de banda de la LSPR ya se ha reportado experimentalmente [15]. En el caso de la partícula de mayor tamaño (Figuras 4.6b y 4.6d), la situación es más complicada debido al efecto de retardación del plasmón (disminución de la intensidad y corrimiento al rojo de la LSPR) y la aparición de modos polares de mayor orden, pero el mecanismo principal debido a la composición es esencialmente el mismo.



**Figura 4.6.** (a, b) Factor de eficiencia de extinción y (c, d) máximo aumento del campo eléctrico cercano de NPs Au<sub>x</sub>Ag<sub>1-x</sub> ( $x=0, 0.15, 0.52, 0.85$  y  $1$ ) de (a), (c)  $20$  nm y (b), (d)  $60$  nm de radio. La figura insertada en (c) muestra la longitud de onda del máximo de extinción y del NEF en las NPs de  $20$  nm. La figura insertada en (d) muestra la localización de los máximos del NEF en cada modo polar

Las posiciones de las bandas de extinción ( $\lambda_{LSPR}$ ) y de  $|E_{max}|/|E_0|$  ( $\lambda_{NEF}$ ) mantienen una dependencia casi lineal respecto a la fracción molar  $x$  (gráfica insertada en la Figura 4.6c), como se ha demostrado experimentalmente [16]. Esto es consecuencia de la relación lineal entre la longitud de onda de plasma ( $\lambda_p$ ) del material de bulk y la fracción molar [3], siguiendo la ecuación (2.20) (sección 2.2, Capítulo 2) en que la longitud de onda del plasmón de superficie es proporcional a  $\lambda_p$ .

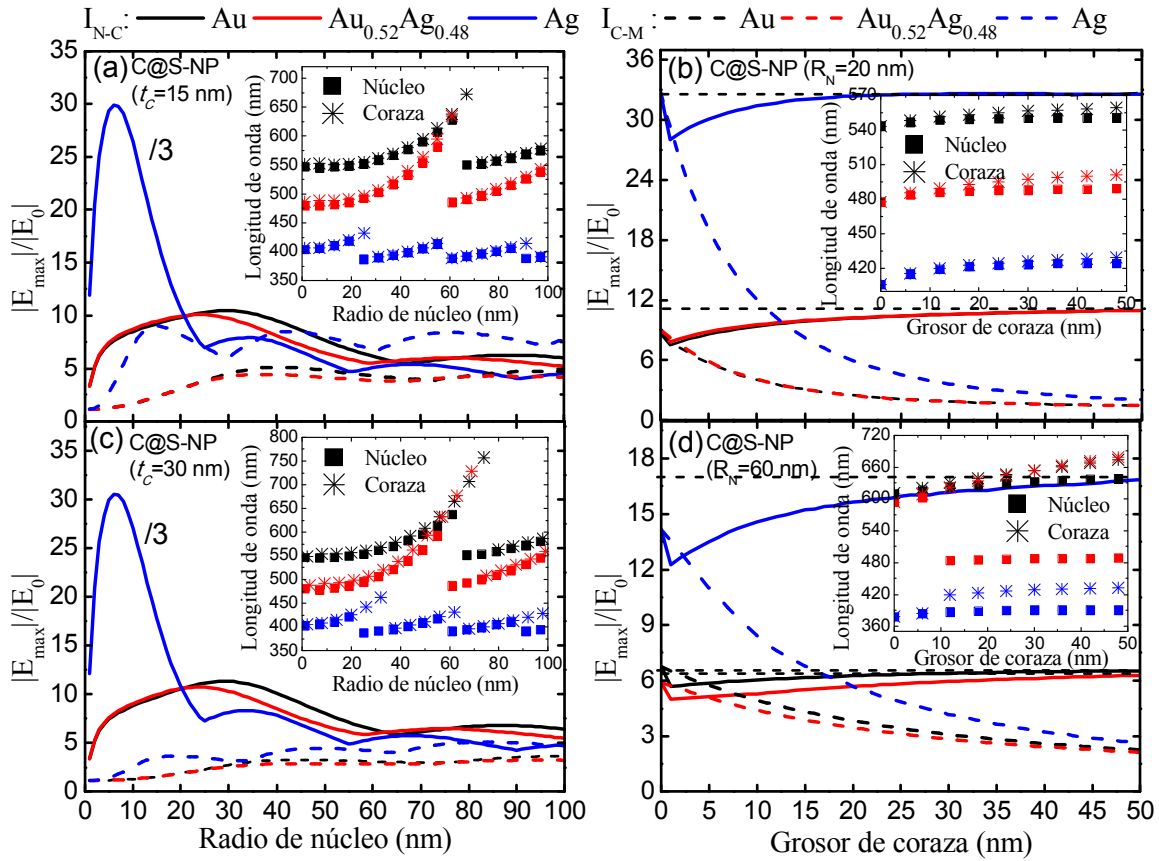
Se debe notar que los máximos de  $|E|/|E_0|$  de cada modo polar, mostrados en la imagen insertada en la Figura 4.6d, no están en la misma posición espacial alrededor de la NP. Por ejemplo, el máximo del modo dipolar está localizado en la dirección paralela a la polarización de la onda incidente; los máximos del modo cuadrupolar y el octopolar se encuentran localizados a  $45^\circ$  y  $60^\circ$  respecto al eje  $x$ , respectivamente.

Como se observa por medio de las líneas verticales discontinuas de colores en la Figura 4.6, los máximos de cada modo polar (dipolar, cuadrupolar, etc.) del factor de extinción y  $|E_{max}|/|E_0|$  no están a

la misma longitud de onda. Es decir, los máximos del espectro de  $|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$  de cada NP de aleación (Figuras 4.6c y 4.6d) se desplazan a mayor longitud de onda respecto de aquellos máximos de  $Q_{\text{ext}}$  (Figuras 4.6a y 4.6b).

Asimismo, las intensidades relativas de los máximos de cada modo multipolar son diferentes si comparamos los espectros de la región de campo lejano y cercano. Tomemos como ejemplo los espectros de  $Q_{\text{ext}}$  y  $|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$  de una NP de Ag de 60 nm (líneas naranjas, Figuras 4.6b y 4.6d). El máximo del modo octopolar en la región de campo cercano (Figura 4.6d) es mayor que los restantes modos visibles (dipolar y cuadrupolar); en cambio, el modo cuadrupolar en la región de campo lejano (Figura 4.6b) es mayor que los demás modos. Este comportamiento se explica al considerar la variación del decaimiento de la intensidad del campo eléctrico. La intensidad del campo eléctrico en la región de campo cercano disminuye más rápidamente en función de la distancia recorrida en los modos de mayor orden. Como se explicó anteriormente, el campo eléctrico del modo dipolar decae proporcional a  $r^{-3}$ , en tanto que del modo cuadrupolar decae proporcional a  $r^{-4}$  y así sucesivamente [8]. Por lo tanto, debe tomarse la precaución en la selección de NPs plasmónicas para utilizar en aplicaciones de campo cercano (*e. g.* en SERS, DSSCs, FAP, etc.) aun cuando sus propiedades ópticas (experimental o teóricamente) en la región de campo lejano sean favorables. En estos casos, se recomienda siempre calcular el campo eléctrico cercano para determinar la intensidad, ancho y posición de  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$ , ya que éste se diferencia de aquellas propiedades de campo lejano.

Los  $|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$  cerca de la  $I_{N-C}$  y  $I_{C-M}$  en función de  $R_N$  (de 1 a 100 nm) en dos grosores de coraza ( $t_C = 15$  y 30 nm) de las NPs  $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}@SiO_2$  se presentan en las Figuras 4.7a y 4.7c. El comportamiento observado de  $|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$  de ambas gráficas, parecido a “saltos de rana”, está relacionado con los cambios de máximos asociados a modos polares particulares, lo que se observa mejor en las discontinuidades de las gráficas de la longitud de onda del máximo de  $|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$ , respecto del radio del núcleo (gráficas insertadas en las Figuras 4.7a y 4.7c).



**Figura 4.7.**  $|E_{\max}|/|E_0|$  en  $I_{N-C}$  (línea sólida) y  $I_{C-M}$  (línea discontinua) en función de  $R_N$  de grosores de capa fijos (a)  $t_C = 15$  nm y (c) 30 nm y en función de  $t_C$  de radio de núcleo fijo (b)  $R_N = 20$  nm y (d) 60 nm. Se consideraron tres composiciones del núcleo de aleación. Las figuras insertadas son gráficas de la longitud de onda que corresponde a  $|E_{\max}|/|E_0|$  de  $I_{N-C}$  (cuadrados) y de  $I_{C-M}$  (estrellas) en función de  $R_N$  y  $t_C$

En algunos radios del núcleo, el orden del modo polar de  $|E_{\max}|/|E_0|$  en la  $I_{N-C}$  puede diferir de aquel en la  $I_{C-M}$ , como se discutió en la sección 4.1.1. Por ejemplo,  $|E_{\max}|/|E_0|$  en la  $I_{N-C}$  de la NP de  $Ag@SiO_2$  con  $R_N = 30$  nm y  $t_C = 30$  nm (Figura 4.7c y la gráfica insertada) se asocia al modo cuadrupolar, pero el máximo en la  $I_{C-M}$  en la misma NP se asocia al modo dipolar. Si el campo eléctrico de un modo polar es más intenso que el de otro modo polar de inferior orden cerca de la  $I_{N-C}$ , lo opuesto puede ocurrir en la  $I_{C-M}$ , debido a la diferente dependencia con  $r$  (discutido en la sección 4.1).

Por último, se grafica el  $|E_{\max}|/|E_0|$  en función del grosor de la coraza ( $t_C = 0$  a 50 nm) en dos radios de núcleo de  $R_N = 20$  y 60 nm para estudiar el efecto de la capa de sílice en las propiedades ópticas en la región de campo cercano de las NPs de aleación (Figuras 4.7b y 4.7d). El  $|E_{\max}|/|E_0|$  en la  $I_{N-C}$  de una NP con coraza delgada es ligeramente menor que en el caso de una NP sin recubrir. Sin embargo, el  $|E_{\max}|/|E_0|$  va intensificándose asintóticamente (línea horizontal discontinua negra) a un valor constante con el aumento de  $t_C$ . Entonces, el campo eléctrico puede ser más intenso en la  $I_{N-C}$  de una NP con capa gruesa de sílice que de una NP no recubierta. Sin embargo, la longitud de onda del máximo de

$|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$  varía ligeramente (gráficas insertadas en las Figuras 4.7b y 4.7d). Adicionalmente y como se explicó en la sección 4.1, el  $|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$  en la  $I_{C-M}$  disminuye al aumentar el grosor de la coraza, debido al incremento de la distancia desde el núcleo. El orden del modo polar del máximo campo eléctrico puede modificarse conforme aumenta el grosor de la coraza, como se muestra en las discontinuidades de las gráficas insertadas de las Figuras 4.7b y 4.7d. Por ejemplo, el modo polar de una NP  $\text{Au}_{0.52}\text{Ag}_{0.48}@SiO_2$  ( $R_N = 60$  nm,  $t_C < 10$  nm) es el modo dipolar, pero cambia a cuadrupolar en NPs con  $t_C > 10$  nm.

Los resultados obtenidos demuestran que, a pesar de que podemos modificar la longitud de onda de  $|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$  con la composición del núcleo metálico, el aumento del campo eléctrico de NPs  $\text{Au}_x\text{Ag}_{1-x}$  es al menos un orden de magnitud menor que de NPs de Ag simple. Sin embargo, el campo eléctrico aumentado (entre  $10^4$  y  $10^8$ ) es todavía suficientemente grande para utilizar estas NPs de aleaciones como sustratos SERS.

Además, estos resultados dan una visión detallada de la distribución alrededor de las NPs plasmónicas de aleación con diferentes configuraciones, útil para optimizar las estructuras en aplicaciones de campo cercano, como SERS, FAP, DSSC, etc.

### 4.1.3 Propiedades ópticas de nanopartículas simples de Au y compuestas $\text{Au}@SiO_2$ dependiendo del medio circundante y sus dimensiones

Para calcular las propiedades ópticas en el presente caso, consideramos las NPs de  $R_N$  de 5 a 50 nm cubiertas con una coraza de sílice de  $t_C$  de 0 (NP simple) a 50 nm con resolución espacial de 0.5 nm, rodeado por alguno de los medios más comunes que utilizamos para dispersión de NPs coloidales, como aire ( $n_{\text{aire}} = 1.0002$ ) [17], agua ( $n_{\text{agua}} = 1.333$ ) [18] y dimetilsulfóxido (DMSO,  $n_{\text{DMSO}} = 1.4769$ ) [19], cuyo índice de refracción es muy cercano al de la sílice ( $n_{\text{sílice}} = 1.46$ ). Por simplicidad,  $R_N$  se limitó hasta 50 nm, ya que el máximo del campo eléctrico cercano predominantemente corresponde al modo dipolar en las NPs de Au (como se observó en la sección 4.1), además que el rango de tamaño cubre los tamaños de NPs comúnmente fabricados [15]. Los resultados de las NPs de  $\text{Ag}@SiO_2$  se muestran en el apéndice D, ya que son muy similares a los obtenidos de las NPs de  $\text{Au}@SiO_2$ .

La Figura 4.8 muestra los mapas de la distribución espacial del aumento del campo eléctrico cercano ( $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$ ) en el plano xz, de las NPs de  $\text{Au}@SiO_2$  con  $R_N = 30$  nm y  $t_C = 5$  nm (primera fila), 10 nm (segunda fila) y 40 nm (cuarta fila), inmersas en tres medios: aire (primera columna), agua (segunda

columna) y DMSO (tercera columna), lo que nos permitirá entender el comportamiento del NEF en función del grosor de la coraza y el medio circundante.

Como se observa, el  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$  de una NP de Au@SiO<sub>2</sub> excitada a  $\lambda_{NEF}$  ( $|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$ ) se intensifica (de 6 a 12 veces mayor que el campo incidente) y  $\lambda_{NEF}$  se incrementa con el aumento del índice de refracción del medio ( $n_M$ ) o con  $t_C$ . Se obtuvieron resultados similares de una NP de Ag@SiO<sub>2</sub> NP (Figura D1, Apéndice D). El incremento de  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$  al aumentar  $n_M$  puede deberse a una mayor intensidad de luz transmitida a través de la coraza de sílice, *i. e.* ocurre menor reflexión de la luz en la interfaz I<sub>C-M</sub> al haber menor diferencia entre los índices de refracción de los dos dieléctricos ( $n_M$  y  $n_{\text{sílice}}$ ) [8], lo que favorece a que entren en resonancia más electrones del núcleo metálico. El corrimiento al rojo de  $\lambda_{NEF}$  al incrementar  $n_M$  es un fenómeno bien conocido, fácilmente descrito por el modelo de Drude para partículas metálicas (ecuación 2.20) [20, 21]. Además, el índice de refracción efectivo del medio que rodea al núcleo metálico, compuesto por la sílice y el aire en el presente caso, aumenta con el grosor de la coraza (por la contribución de la sílice), como se explicó en la sección 4.1 [11], contribuyendo al corrimiento de  $\lambda_{NEF}$  hacia rojo.

Como se presenta en la Figura 4.5 (sección 4.1), las NPs tipo M@SiO<sub>2</sub> tienen dos pares de  $|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$ :  $E_{IN-C}$  y  $E_{IC-M}$ . Recordando, el campo  $E_{IN-C}$  se debe al plasmón localizado en la superficie del metal y el origen del campo  $E_{IC-M}$  se asocia al desajuste o diferencia entre las impedancias de onda de la coraza y el medio circundante, lo que genera una densidad de carga fija en esta interfaz, inducido tanto por la onda incidente como por el campo eléctrico del plasmón del núcleo. Se observa en la primera y la segunda columnas de las gráficas en la Figura 4.8 (NPs embebidas en aire y agua) que  $E_{IC-M}$  es prominente cuando el índice de refracción del medio circundante es menor que  $n_{\text{sílice}}$ . Sin embargo, al incrementar la magnitud de  $n_M$ ,  $E_{IC-M}$  se desvanece y  $E_{IN-C}$  se intensifica, como ocurre para las NPs embebidas en DMSO (tercera columna en la Figura 4.8). El campo  $E_{IC-M}$  tiende a ser despreciable en mayores valores del  $n_M$  debido a la disminución del desajuste entre las impedancias ópticas de la coraza y del medio, se aproxima a cero, *i. e.*, cuando la interfaz C-M se vuelve invisible ópticamente. La intensificación de  $E_{IN-C}$  con el incremento de  $n_M$  se debe a la reducción de la intensidad de la luz reflejada en I<sub>C-M</sub>, como se mencionó anteriormente. En el caso de una NP de Ag@SiO<sub>2</sub>, la intensidad de  $E_{IN-C}$  disminuye con el incremento de  $n_M$  (Figura D.1, apéndice D), ya que la intensidad del plasmón dipolar de las NPs de Ag de radios grandes (*e. g.*  $R_N = 30$  nm) se reduce en vez de aumentar, como sucede con las NPs de Au de radios menores de 50 nm. En su lugar, la contribución de los plasmones

de modos de mayor orden (cuadrupolar y octopolar) en  $E_{IN-C}$  se intensifica al aumentar  $R_N$  (como se observó en la Figura 4.7). Empero,  $E_{IC-M}$  ya no es un máximo cuando  $n_M$  es igual a  $n_{Silice}$ .

Casi todas las configuraciones de las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> mostradas en la Figura 4.8 (Figura D.1 de NPs de Ag@SiO<sub>2</sub>, Apéndice D) muestran que  $E_{IN-C}$  es más intenso que  $E_{IC-M}$ , ya que el campo eléctrico en I<sub>N-C</sub> es gobernado por la emisión EM desde los electrones oscilantes del núcleo metálico en resonancia con  $\lambda_{NEF}$ . Sin embargo,  $E_{IC-M}$  puede llegar a ser más intenso que  $E_{IN-C}$  cuando la coraza es muy delgada, como el caso de una NP Au@SiO<sub>2</sub> con  $t_C = 5$  nm rodeada por el aire (primer mapa de la primera columna en la Figura 4.8), ya que debe satisfacerse la condición de frontera para la continuidad del campo eléctrico en la interfaz I<sub>C-M</sub>. La condición de frontera que deben satisfacer las componentes normales de los vectores de desplazamiento eléctrico en I<sub>C-M</sub>, es [22]:

$$\mathbf{e}_n \cdot (\mathbf{D}_C - \mathbf{D}_M) = \rho, \quad (4.1)$$

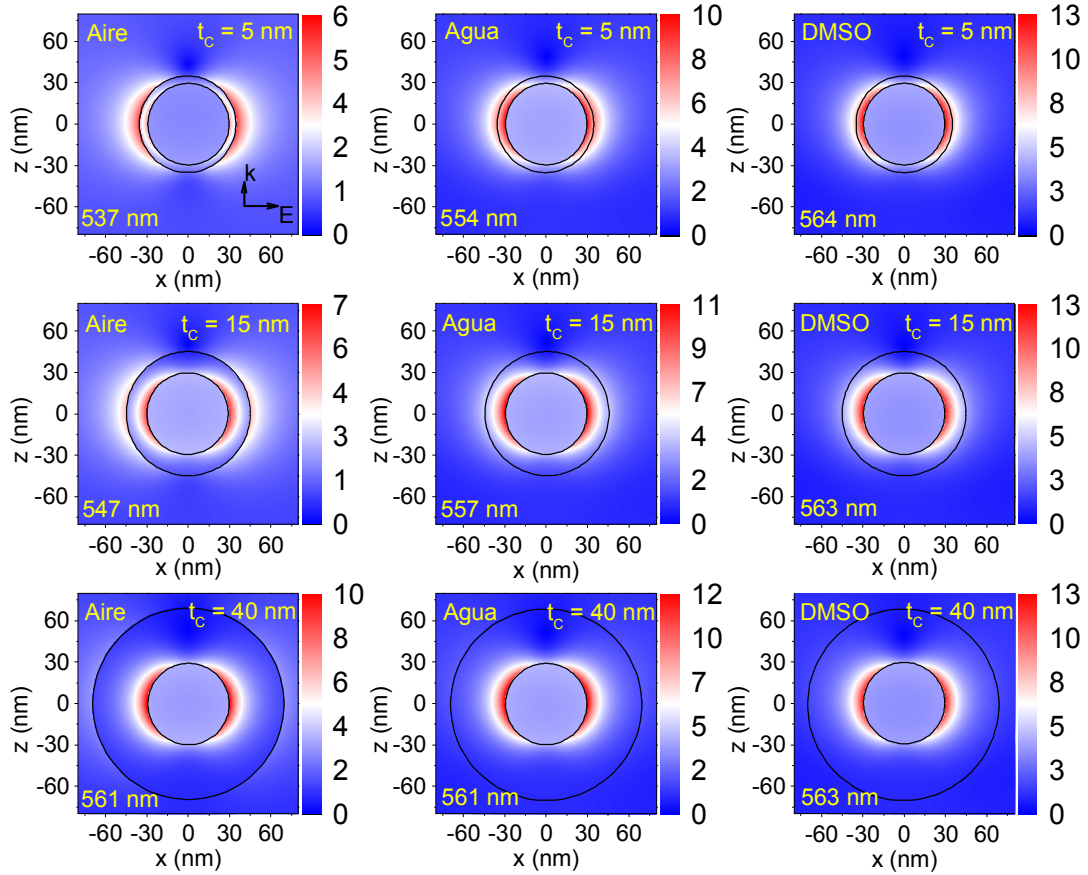
donde  $\mathbf{D}_{C,M} = \varepsilon_{C,M} \mathbf{E}_{C,M}$  ( $\varepsilon_C = n_C^2$  y  $\varepsilon_M = n_M^2$  son las constantes dieléctricas de la coraza y del medio circundante, respectivamente),  $\rho$  es la densidad de carga libre superficial en la interfaz y  $\mathbf{e}_n$  es el vector unitario paralelo al vector superficial de la interfaz. En el presente caso,  $\rho = 0$ , ya que ambos materiales, la coraza y el medio circundante, son de naturaleza dieléctrica. Ahora, sustituyendo las expresiones de  $\mathbf{D}_C$  y  $\mathbf{D}_M$  en la ecuación (4.1), obtenemos:

$$\varepsilon_C E_C = \varepsilon_M E_M \quad (4.2)$$

o

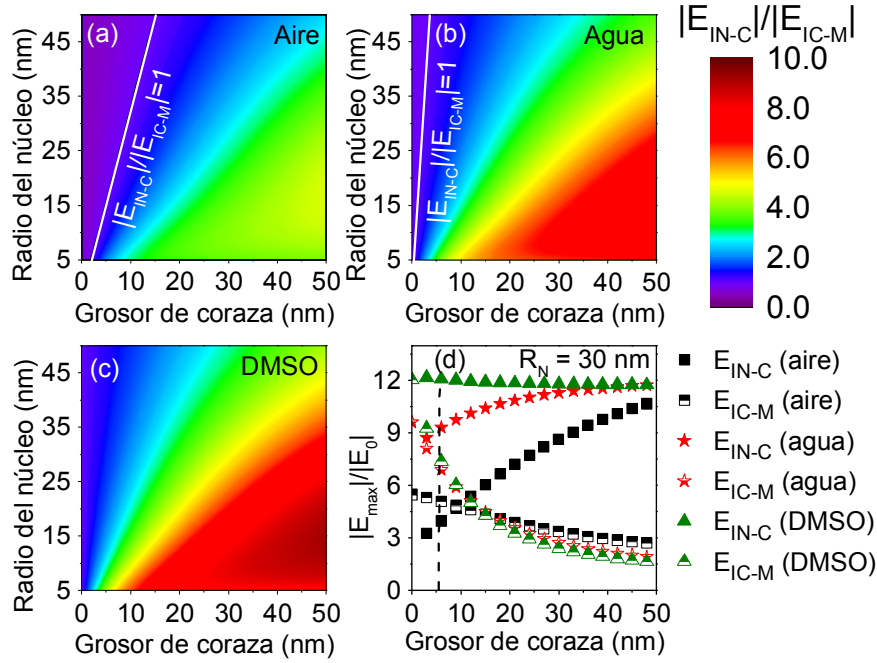
$$\varepsilon_C / \varepsilon_M = E_M / E_C. \quad (4.3)$$

En el presente caso, ya que  $n_{silice} > n_M$ , entonces  $\varepsilon_C > \varepsilon_M$ . Por lo que la intensidad del campo eléctrico en el medio circundante ( $E_M$ ) tiene que ser mayor que dentro de la coraza de sílice ( $E_C$ ) justo en I<sub>C-M</sub> para satisfacer la ecuación (4.3). Entonces,  $E_{IN-C}$  en las NPs con corazas delgadas debe ser modulado de tal forma que la intensidad del campo eléctrico dentro de la coraza cerca de la I<sub>N-C</sub> sea menor que el campo eléctrico en I<sub>N-C</sub> del lado del medio circundante. Conforme la coraza aumenta en grosor, este requerimiento llega a ser trivial, ya que el campo generado en la I<sub>N-C</sub> ( $E_{N-C}$ ) decaerá exponencialmente con la distancia desde esta interfaz hasta I<sub>C-M</sub> [23]. Por lo que al aumentarse la distancia entre ambas interfaces (I<sub>N-C</sub> y I<sub>C-M</sub>), el campo cerca de I<sub>C-M</sub> del lado de la coraza tendrá su intensidad más baja que aquel del lado del medio. Cuando los índices de refracción de la coraza y del medio circundante son iguales o muy cercanos (*i. e.*,  $\varepsilon_C \approx \varepsilon_M$ ), la diferencia entre  $E_M$  y  $E_C$  llega a ser despreciable ( $E_M \approx E_C$ , ecuación (4.3)), y la distribución espacial de  $E_{IC-M}$  llega a ser uniforme (contraste indistinguible).



**Figura 4.8** Mapas de  $|E|/|E_0|$  en el plano  $xz$  de una NP de  $\text{Au}@SiO_2$  de  $R_N$  fijo (30 nm) y  $t_C = 5, 15$  y 40 nm, inmersos en aire, agua o DMSO. La longitud de onda de excitación (mostrada en la parte inferior de cada mapa) corresponde a  $\lambda_{NEF}$

Ya que  $E_{IN-C}$  y  $E_{IC-M}$  pueden ser modificados por medio del control de los parámetros geométricos de estas NPs plasmónicas y por el medio dispersor, se calculó la razón entre los campos eléctricos máximos en las interfaces  $I_{N-C}$  y  $I_{C-M}$  ( $E_{IN-C}/E_{IC-M}$ ) en función del  $R_N$ ,  $t_C$  y  $n_M$  para determinar cuáles son las configuraciones de  $\text{Au}@SiO_2$  donde  $E_{IN-C}$  es mayor que  $E_{IC-M}$ , y viceversa (Figura 4.9 y Figura D.2, Apéndice D). Lo anterior con el fin de establecer las dimensiones óptimas de las NPs esféricas para sus usos en sistemas específicos tales como en SERS o FAP, precedente a su síntesis. Por ejemplo, una razón  $E_{IN-C}/E_{IC-M}$  menor a uno indica que el campo en la interfaz  $I_{C-M}$  es mayor que en  $I_{N-C}$ , tal como ocurre en el caso de la NP de  $\text{Au}@SiO_2$  con  $R_N = 30$  nm y  $t_C = 5$  nm dispersada en el aire (primer mapa en la Figura 4.8). Las NPs que presentan esta característica ( $E_{IN-C}/E_{IC-M} < 1$ ) son adecuadas para usarlas como substratos SERS en la detección de analitos moleculares localizados cerca de la interfaz  $I_{C-M}$ . Por otro lado, si el interés es aumentar la fluorescencia de tintes o fluoróforos localizados cerca del núcleo metálico (dentro de la matriz de sílice), se pueden diseñar NPs de  $\text{Au}@SiO_2$  (e. g. modificando el grosor de la coraza de sílice) en el que el  $E_{IN-C} > E_{IC-M}$  (i. e.  $E_{IN-C}/E_{IC-M} > 1$ ); por ejemplo, una NP de  $\text{Au}@SiO_2$  con  $R_N = 30$  nm y  $t_C = 40$  nm, Figura 4.8, tercera fila).



**Figura 4.9.** Mapas de  $|E_{IN-C}|/|E_{IC-M}|$  en función de  $R_N$  (eje y) y  $t_C$  (eje x) de una NP de Au@SiO<sub>2</sub> dispersada en: (a) aire, (b) agua o (c) DMSO. Las líneas blancas indican las configuraciones geométricas en las cuales  $|E_{IN-C}|/|E_{IC-M}| = 1$ . (d) Gráfica de la variación de  $E_{IN-C}$  y  $E_{IC-M}$  de una NP con  $R_N = 30$  nm en función de  $t_C$ , dispersada en los tres medios

De las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> inmersas en aire (Figura 4.9a), se advirtió que para un radio de núcleo específico, existe un solo grosor de la coraza en el que  $E_{IN-C}/E_{IC-M}$  es igual a uno, *i. e.*, la intensidad de  $E_{IN-C}$  es igual a la intensidad de  $E_{IC-M}$  (línea blanca en la Figura 4.9a). La relación lineal entre el radio del núcleo de Au y el grosor de la coraza de sílice para el cual  $E_{IN-C} = E_{IC-M}$  (en el aire) puede ser expresado como:

$$t_C = 0.3R_N + 0.4 \text{ [nm]}, \quad (4.4)$$

(ecuación (D.1) para una NP de Ag@SiO<sub>2</sub>, apéndice D). Como se observa en la Figura 4.9a, los  $t_C$  en el rango considerado de  $R_N$  en el que  $E_{IN-C} < E_{IC-M}$  ( $E_{IC-M}$  puede ser el doble de intenso que  $E_{IN-C}$ ) se ubica en la región izquierda de la línea blanca, y se considera estas corazas como delgadas. Las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> cuyas dimensiones entran en este conjunto son las más adecuadas para utilizarse en SERS y FAP, donde los analitos o fluoróforos están localizados (adsorbidos o anclados) cerca de (o en) la interfaz  $I_{C-M}$ . De hecho, las NPs de Au cubiertas con una coraza delgada de SiO<sub>2</sub> se han utilizado en SERS para caracterizar, por ejemplo, muestras biológicas, tales como células de levaduras, para determinar los principales componentes de la pared celular [24]. Por otro lado, Kochuveedu *et al.* [23] utilizaron NPs de Au@SiO<sub>2</sub> con  $R_N = 15$  nm y  $t_C = 5, 10$  y  $12$  nm para decorar su superficie con puntos cuánticos (PC) de CdSe y estudiar la FAP. La máxima amplificación de la luminiscencia observada

por ellos ( $\sim 65$  % con respecto a sólo PC de CdSe) fue de  $t_C = 10$  nm. Por reducción del tamaño de la coraza de sílice disminuyó la amplificación ( $\sim 44$  % con respecto a sólo PC de CdSe) debido a la transferencia de energía entre los PCs y el núcleo de Au. Sin embargo, la luminiscencia disminuyó aún más ( $\sim 16$  % con respecto a sólo PC de CdSe) de  $t_C > 10$  nm, debido a menor interacción del núcleo de Au y los PCs de CdSe por la separación entre ellos.

. En las aplicaciones en que los fluoróforos o tintes están localizados dentro de la matriz de sílice (coraza), las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> cuyas dimensiones se encuentran en el lado izquierdo de la línea blanca no son las apropiadas, ya que  $E_{IN-C} < E_{IC-M}$  (Figura 4.9a). El conjunto de las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> con grosor de coraza mayor al determinado por la ecuación (4.4), ubicados en el lado derecho de la línea blanca (Figura 4.9a), son las más apropiadas para estas aplicaciones, ya que el máximo de campo se encuentra en la I<sub>N-C</sub> (dentro de la coraza). Como se observa en la Figura 4.9, la intensidad de  $E_{IN-C}$  puede ser 5 veces mayor que  $E_{IC-M}$ , como en el caso de la NP de  $R_N = 17$  nm y  $t_C = 50$  nm. En general, la intensidad relativa de  $E_{IN-C}$  se incrementa al aumentar  $t_C$  y disminuye con al aumentar  $R_N$ , como se discutió en la sección 4.1.2 (Figura 4.7).

Como se establece en la ecuación (4.4), el grosor de la coraza en el cual  $E_{IN-C}$  es igual a  $E_{IC-M}$  es proporcional al radio del núcleo. Esto era de esperarse ya que la intensidad del campo eléctrico debido a la NP plasmónica incrementa con su tamaño [12] y debe satisfacerse la condición de frontera (ecuación (4.3)).

Si las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> son dispersadas en agua, donde el índice de refracción del medio es más cercano al de la coraza que en el caso del aire, el conjunto de NPs compuestas con  $E_{IN-C} < E_{IC-M}$  es reducido (las NPs cuyas dimensiones se encuentran en el lado izquierdo de la línea blanca en la Figura 4.9b) y el número de NPs con  $E_{IN-C} > E_{IC-M}$  aumenta (lado derecho). La línea de demarcación en la cual  $E_{IN-C}$  es igual a  $E_{IC-M}$  sigue la relación  $t_C = 0.07R_C$  (o ecuación (D2)) en el caso de las NPs de Ag@SiO<sub>2</sub>).

El efecto del medio dispersor sobre las propiedades ópticas de las NPs es más pronunciado cuando el índice de refracción del medio es igual o muy cercano al de la coraza, como es el caso de las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> (o Ag@SiO<sub>2</sub>) dispersadas en DMSO (Figura 4.9c). En este caso, no hay NPs compuestas con  $E_{IN-C}/E_{IC-M} \leq 1$ , es decir,  $E_{IN-C}$  siempre es más intenso que  $E_{IC-M}$  (hasta nueve veces, *e. g.* NP con  $R_N = 14$  nm y  $t_C = 50$  nm).

Entonces,  $E_{IN-C}$  es más intenso cuando la NP es dispersada en DMSO que en un medio con menor índice de refracción, tal como el aire o el agua. Por ejemplo,  $E_{IN-C}$  de una NP de Au@SiO<sub>2</sub> con  $R_N = 30$

nm y  $t_c = 5$  nm (línea vertical en la Figura 4.9d) inmersa en DMSO es 1.3 veces más intensa que la misma NP dispersada en agua o 3.3 veces que la dispersada en aire. Por lo tanto, es mejor dispersar las NPs metal@dieléctrico (o los analitos) en un disolvente cuyo índice de refracción sea lo más cercano posible al de la coraza dieléctrica, para aumentar más la señal de respuesta en los sistemas de SERS o FAP.

#### 4.1.4 Propiedades ópticas de nanopartículas de Au simples poliédricas

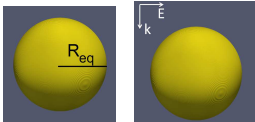
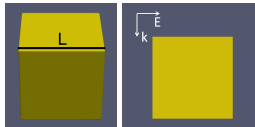
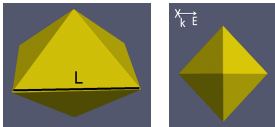
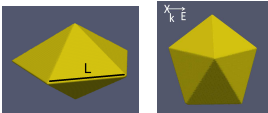
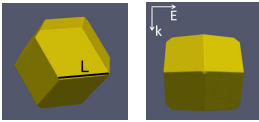
Para finalizar la parte teórica, hemos calculado las propiedades ópticas de NPs de Au de 5 morfologías diferentes, cada uno de 4 tamaños (Tabla 4.1) usando el agua como medio circundante. Las morfologías estudiadas fueron esfera (Esf), cubo (Cub), octaedro (Oct), bipirámide pentagonal (BiPe) y dodecaedro rómbico (DoRo), las más frecuentes que se obtienen experimentalmente y las más reportadas en la literatura. En el presente estudio no se consideró el icosaedro, aunque sea una morfología de las NPs de Au comúnmente reportada, ya que su morfología (cuya superficie está conformada por 20 caras triangulares iguales) es muy parecida a la de una esfera. Por lo tanto, las propiedades ópticas de las NPs icosaédricas son muy parecidas a las esféricas [25]. Sin embargo, los icosaedros de Au presentan un ligero aumento en la intensidad del campo cercano en comparación con las esféricas (4 veces más) debido a su superficie ligeramente rugosa [26]. Por el contrario, las morfologías consideradas en este trabajo tienen, entre cada uno, distintas características estructurales, como bordes y esquinas. Por lo tanto, sus propiedades ópticas son muy diferentes.

Con el fin de comparar las propiedades ópticas de las NPs de diferentes morfologías, se estableció el tamaño de las partículas en relación al volumen equivalente de la esfera, obtenido por medio de los valores del radio de la esfera ( $R_{eq}$ , Tabla 4.1), que cubren el rango de 10 a 100 nm, escogido en relación a las NPs sintetizadas comúnmente. Por ejemplo, la NP Esf de  $R_{eq} = 5$  nm tiene un volumen de  $523.6$  nm<sup>3</sup>, por lo que los demás poliedros de igual volumen se considerarán equivalentes a esta NP esférica.

Como se explicó en la sección 2.4 (Capítulo 2), dos de los parámetros más importantes para la simulación de sistemas electrodinámicos usando MEEP son la resolución espacial y el número de Courant, cuyos valores de cada configuración se especifican en la Tabla 4.1. La resolución espacial disminuyó cuando se aumentó el tamaño de la NP para reducir el tiempo de cómputo (se estableció el tiempo de cómputo de 1 a 2 semanas por NP, sin comprometer la fiabilidad de los resultados), por lo que el número de Courant también se varió en función de la resolución ( $c\Delta_t < \Delta_x$ , sección 2.4, Capítulo 2). La onda EM incidente se propagó en la dirección  $z$  y su campo eléctrico polarizado en la dirección

x, respecto al sistema de referencias cartesiano (Figura 2.5, sección 2.4). En la Tabla 4.1 también se muestran esquemáticamente las formas de las NPs de Au consideradas (imágenes insertadas, lado izquierdo) y la posición de las NPs poliédricas respecto a la onda EM incidente (imágenes insertadas, lado derecho).

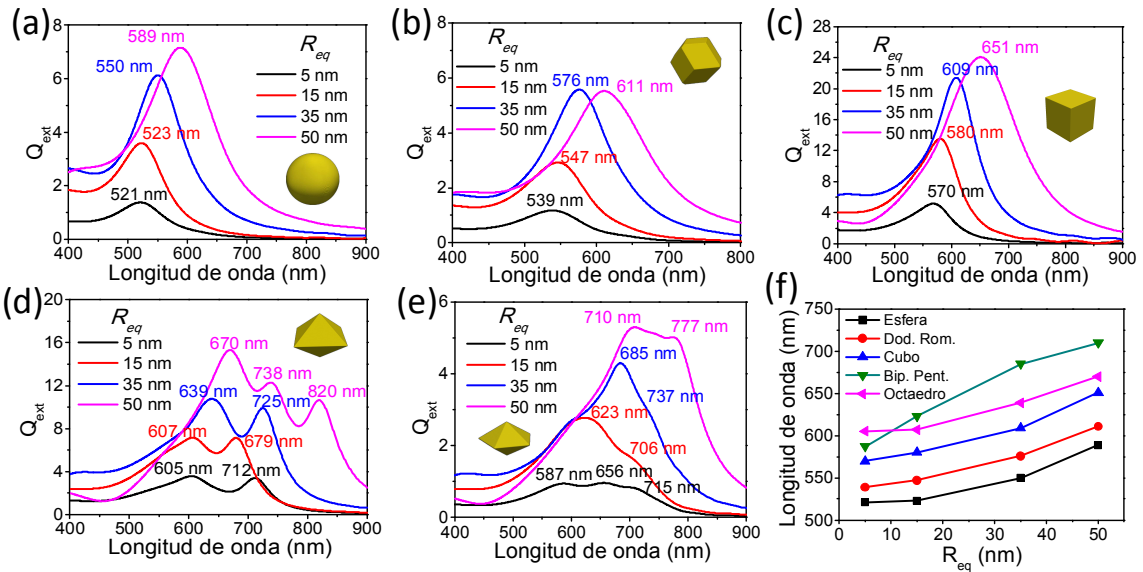
**Tabla 4.1** Parámetros usados para simular las NPs de Au de diferentes formas usando MEEP. En todos los casos se usó  $n_{agua} = 1.333$  como medio circundante y  $\lambda_{exc}$  de 300 a 1000 nm

Forma	Fórmula tamaño equivalente	Tamaño ( $R_{eq}$ ó $L$ , nm)	Resolución espacial (nm)	Número de Courant
<b>Esfera</b> 	$V_{esf} = \frac{3}{4}\pi R_{eq}^3$	5	0.25	0.40
		15	0.25	0.40
		35	0.80	0.40
		50	1.00	0.30
<b>Cubo</b> 	$L = \sqrt[3]{V_{esf}}$	8.1	0.22	0.40
		24.2	0.4	0.40
		56.4	1.00	0.40
<b>Octaedro</b> 	$L = \sqrt[3]{\frac{3}{\sqrt{2}}V_{esf}}$	10	0.25	0.35
		31	0.33	0.30
		72	1.00	0.30
<b>Bipirámide pentagonal</b> 	$L = \sqrt[3]{\frac{12}{5}\tan\left(\frac{\pi}{5}\right)V_{esf}}$	9	0.33	0.35
		27	0.40	0.30
		62	1.00	0.30
<b>Dodecaedro rómbico</b> 	$L = \sqrt[3]{\frac{9}{16\sqrt{3}}V_{esf}}$	88	1.49	0.05
		6	0.29	0.30
		17	0.40	0.25
		39	0.67	0.15
		55	1.00	0.10

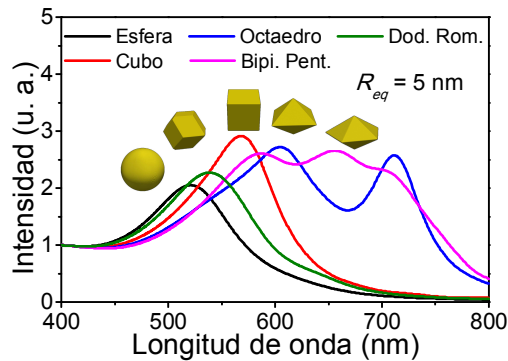
En la Figura 4.10 se muestran los espectros de extinción de las NPs de Au simuladas, donde se observan sus bandas características de la LSPR. En general, como se discutió en las secciones precedentes, la longitud de onda y el ancho de la banda de la LSPR aumentan conforme se incrementa el tamaño de la NP, debido al efecto de retardación del plasmón, en todas las morfologías (Figura 4.10f). Adicionalmente, al cambiar la morfología de la NP, hubo corrimiento al rojo y ensanchamiento de la banda LSPR respecto a la NP esférica, asociado a la aparición de bordes y esquinas (Figura 4.10f). La distribución espacial del plasmón también cambió, apareciendo más modos al aumentar la complejidad morfológica de la NP [27]. Un caso peculiar es la NP BiPe de Au, en que su  $\lambda_{\text{LSPR}}$  es mayor que la de la NP Oct, excepto en el del menor tamaño ( $R_{eq} = 5$  nm).

Las NPs Esf, DoRo y Cub presentan una sola banda asociada a la LSPR que corresponde al modo dipolar (Figura 4.10a - 4.10c). Estas bandas también se han observado en los espectros de absorción experimentales [28, 29]. Li *et al.* [30] mostraron que de las NPs Oct de Au de radio  $R_{eq} < 50$  nm (todos los tamaños considerados aquí), sus puntas y bordes afilados provocan la aparición de dos modos, uno cuadrupolar y otro dipolar, como se observa en los resultados en la Figura 4.10d; la NP Oct de Au de  $R_{eq} = 50$  nm presenta 3 bandas, cada una asociada a un modo polar diferente (octopolar, cuadrupolar y dipolar). En el caso de las NPs BiPe (Figura 4.10e) ocurre lo mismo que en el caso de las NPs Oct. Sin embargo, al tener puntas y bordes menos afiladas, las bandas asociadas a modos de diferente orden se encuentran sobrepuestas, lo que también constataron experimentalmente X. Zhang *et al.* [31].

En la Figura 4.11 se muestran los espectros del factor de extinción de las NPs de diferentes morfologías con  $R_{eq} = 5$  nm, donde se observa que la forma de la banda asociada a la LSPR se modifica según la forma de la NP. No se ha establecido una teoría o una tendencia clara que relacione, por ejemplo, el número de caras o bordes con el número de bandas o el ancho de la LSPR. Sin embargo, se deduce de las Figuras 4.10 y 4.11 que la NP poliédrica cuanto más parecida es a la esférica, su banda de LSPR es más aproximada a la banda de una NP Esf [32]; es decir, las bandas asociadas a modos de orden superior que al dipolar se vuelven indistinguibles en los espectros y la longitud de onda asociada al plasmón se va desplazando al azul.

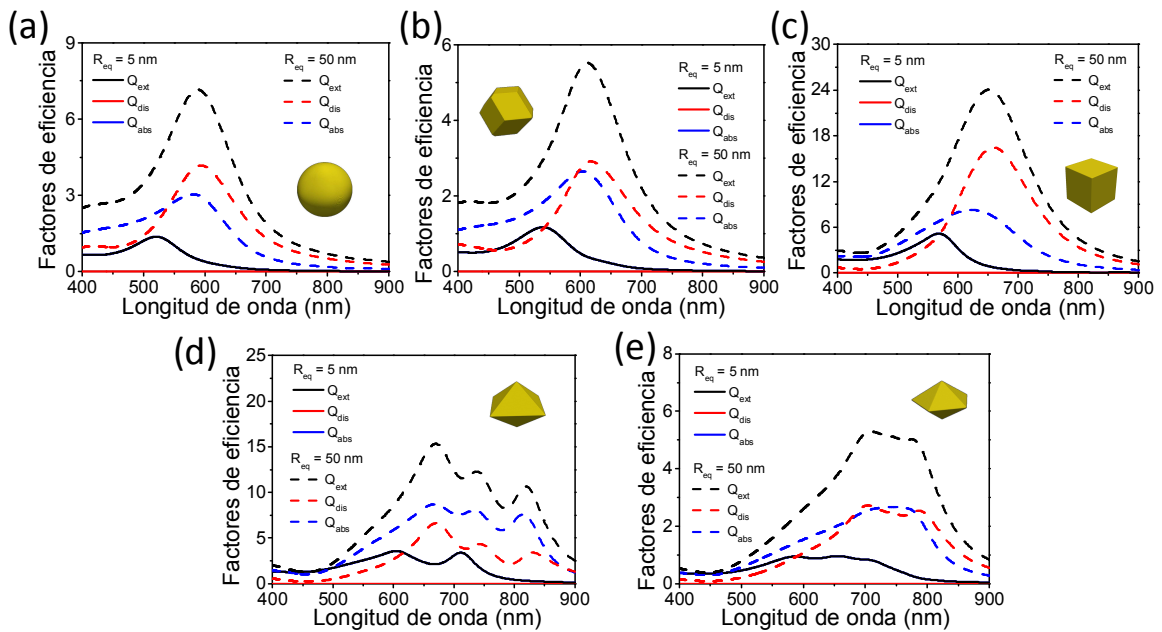


**Figura 4.10** Factores de eficiencia de extinción de las NPs de Au (a) esférica, (b) dodecaedro rómbica, (c) cúbica, (d) octaédrica y (e) bipirámide pentagonal, con  $R_{eq} = 5, 15, 35$  y  $50$  nm. (f) Longitud de onda de banda de extinción de mayor orden de cada morfología en función del radio equivalente ( $R_{eq}$ )



**Figura 4.11** Factores de eficiencia de extinción de las NPs de Au de diferentes morfologías con  $R_{eq} = 5$  nm

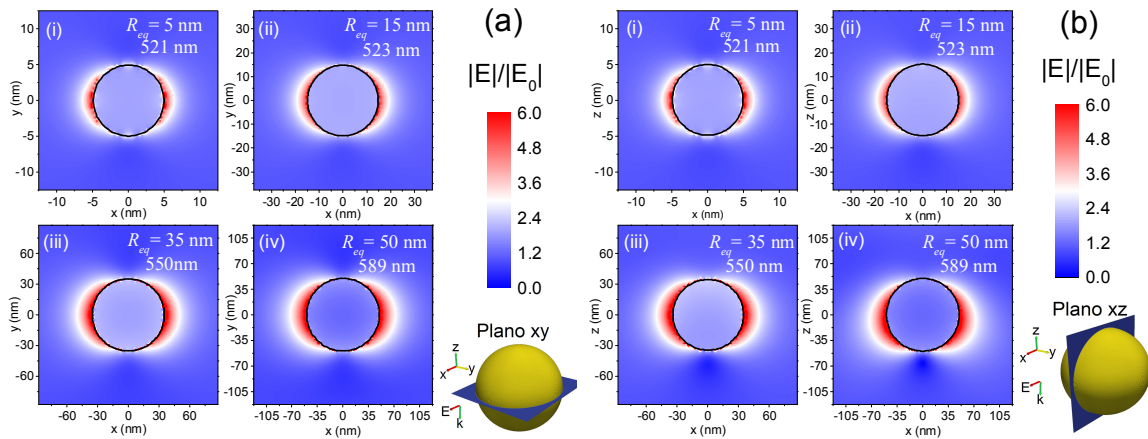
Como se explicó en la sección 2.2 (Capítulo 2), la extinción de la radiación incidente en las NPs plasmónicas se debe a la absorción y a la dispersión de ésta (ecuación 2.19). El factor principal de extinción de las NPs de tamaño pequeño es la absorción, y en las NPs de tamaño grande es la dispersión, como se discutió en la sección 4.1 (para NPs Esf). Esto mismo ocurre en las NPs de otras morfologías, como se muestra en las Figura 4.12. Sin embargo, las intensidades relativas entre los factores de absorción y dispersión dependen de la morfología de las NPs cuando sus tamaños son grandes. Por ejemplo, en el caso de las NPs Esf, DoRo y Cub, la dispersión es mayor que la absorción (Figura 4.12a - 4.12c). Por el contrario, en la NP Oct (Figura 4.12d), la absorción es mayor que la dispersión, y en la NP BiPi (Figura 4.12e) son semejantes; en estas dos últimas configuraciones, los espectros de absorción y dispersión cubren el mismo rango de longitudes de onda, a diferencia de las otras morfologías.



**Figura 4.12** Factores de eficiencia de extinción, absorción y dispersión de las NPs de Au (a) esférica, (b) dodecaedro rómbica, (c) cúbica, (d) octaédrica y (e) bipirámide pentagonal, con  $R_{eq} = 5$  y 50 nm

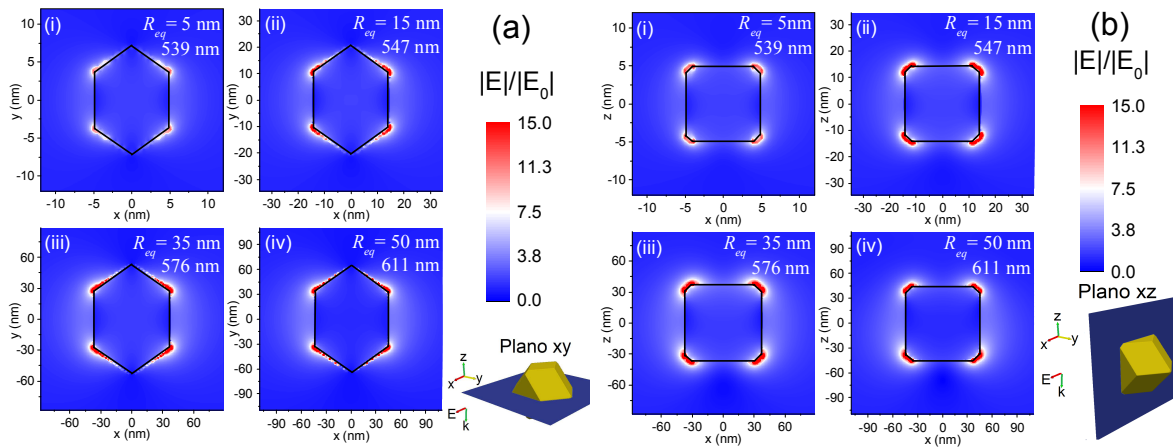
En la Figura 4.13 se muestra la distribución espacial de  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$  en los planos  $xy$  y  $xz$  de las NPs Esf de diferentes tamaños, excitados en su correspondiente  $\lambda_{NEF}$ . Como se observa en la figura, el modo dipolar corresponde a las cuatro configuraciones con el máximo campo eléctrico aumentado en la dirección paralela al eje  $x$ , con valores dentro del rango de 3.5 a 6, intensificándose  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$  progresivamente con el aumento del tamaño de la NP. El campo eléctrico aumentado decae rápidamente a unos pocos nanómetros de distancia de la NP en proporción a  $r^{-3}$ , como se mencionó en la sección 4.1.1, de NPs Esf [8].

En el caso de una NP DoRo de Au (Figura 4.14), se observa que el campo eléctrico cercano está concentrado en los vértices de la NP (o posiblemente en los bordes de las caras paralelas a la dirección de polarización del campo eléctrico incidente). Este mayor confinamiento del plasma (aumento del campo eléctrico hasta 15 veces) conocido como “punto caliente” o *hot spot*, en comparación con la NP Esf se debe a la forma de la NP y su orientación respecto a la radiación incidente. Sin embargo, el máximo del campo eléctrico, localizado en los vértices, se intensifica al aumentar el tamaño de la NP hasta  $R_{eq} = 35$  nm, y después disminuye. Esto se debe a que la absorción de luz llega a ser máxima en la NP de  $R_{eq} = 35$  nm y después disminuye en las NPs de mayores tamaños, que presentan una mayor dispersión de luz; gran parte de la radiación absorbida se re-irradia hacia la región de campo lejano en las NPs de mayor tamaño, como se explicó en las secciones precedentes.



**Figura 4.13** Mapas de la distribución espacial de  $|E|/|E_0|$  para una NP de Au esférica en (a) el plano xy y (b) plano xz (imágenes insertadas) para tamaños de  $R_{eq}$  igual a (i) 5, (ii) 15, (iii) 35 y (iv) 50 nm

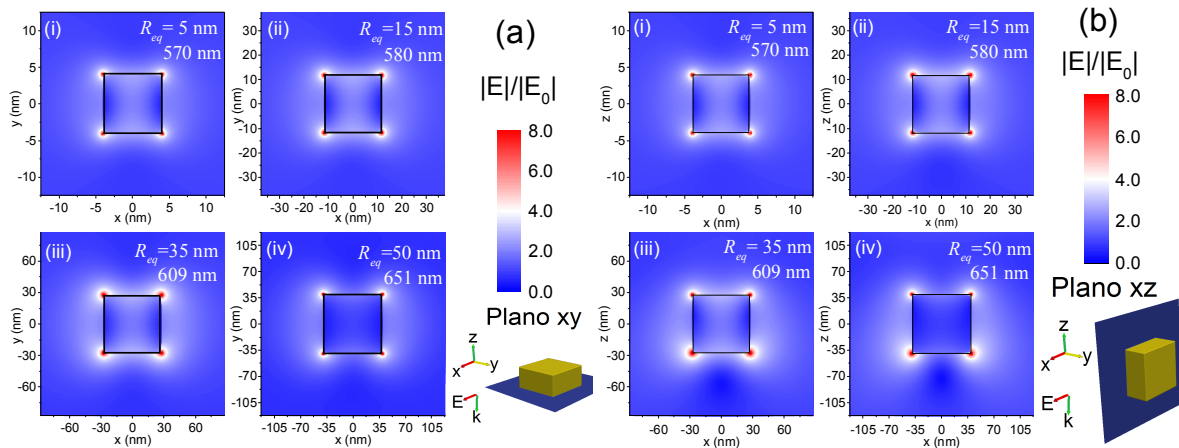
En los mapas de distribución de  $|E|/|E_0|$  presentados en la Figura 4.14, se observa que el campo eléctrico aumentado en los vértices de la NP DoRo decae más rápidamente con la distancia que en el caso de la esfera, por lo que suponemos que la LSPR corresponde un modo de orden superior al dipolar (el modo cuadrupolar). Como se mencionó en la sección 4.1.1, el campo eléctrico del modo cuadrupolar decae proporcional a  $r^{-4}$ , más rápido que el modo dipolar ( $r^{-3}$ ).



**Figura 4.14** Mapas de la distribución espacial de  $|E|/|E_0|$  de una NP de Au dodecaedro rómbica en (a) el plano xy y (b) plano xz (imágenes insertadas) para tamaños de  $R_{eq}$  igual a (i) 5, (ii) 15, (iii) 35 y (iv) 50 nm

En el caso de las NPs Cub (Figura 4.15), se observa que el modo polar a lo largo del eje x (paralelo a la dirección de polarización del campo eléctrico) se encuentra localizado en las caras del cubo paralelas a la dirección de polarización del campo eléctrico incidente, de igual forma que la NP DoRo, probablemente corresponda al modo cuadrupolar. También la intensidad de  $|E|/|E_0|$  aumenta conforme aumenta el tamaño de la NP (hasta 8 veces para  $R_{eq} = 35$  nm) y luego disminuye siguiendo la misma tendencia que el máximo de absorción. Sin embargo, como puede observarse en las imágenes

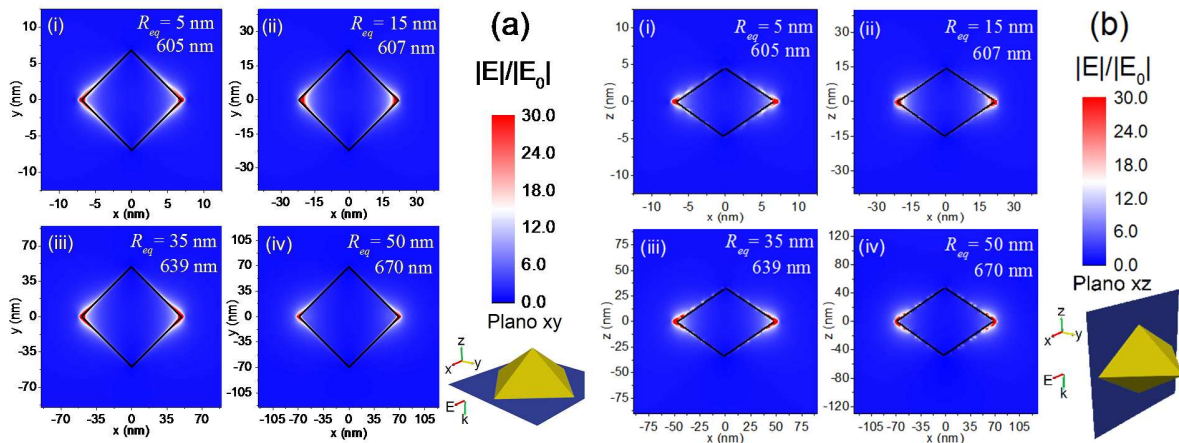
insertadas en la Figura 4.15a y 4.15b, los planos xy y yz donde se analizó el aumento del campo eléctrico no corresponden a los vértices del cubo, donde se supone se encuentran confinados los electrones del plasmón y se esperaría encontrar los máximos de  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$ . En vez de esto, los máximos representados en la Figura 4.15 corresponden a los encontrados en la mitad de los bordes de la NP Cub. Por este motivo, aunque la intensidad del factor de absorción de la NP Cub es mayor al de la NP DoRo (Figuras 4.12c y 4.12b, respectivamente) la intensidad del campo eléctrico presentadas en los planos xy y xy de la NP Cub es menor al de la NP DoRo.



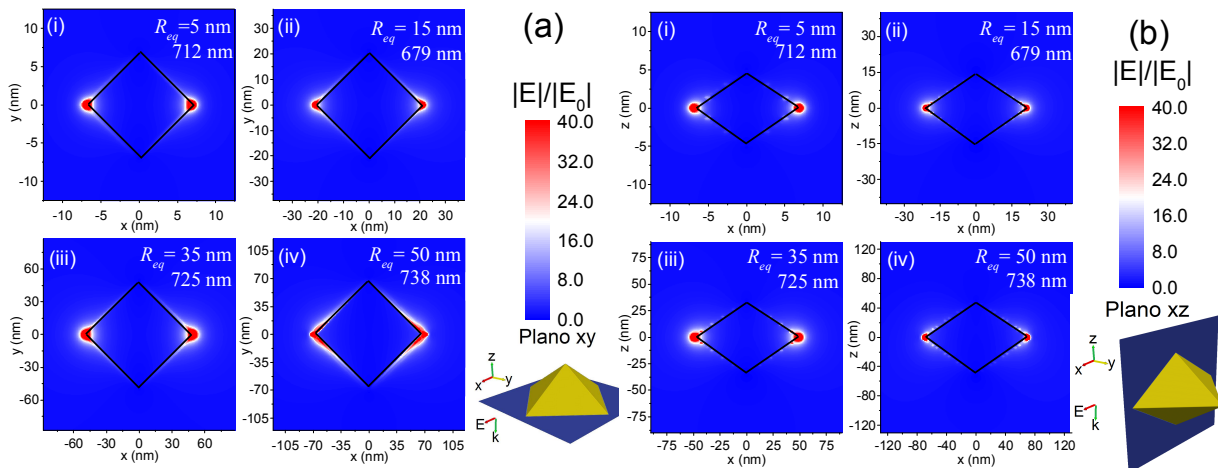
**Figura 4.15** Mapas de color de la distribución espacial de  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$  de una NP de Au cúbica en (a) el plano xy y (b) plano xz (imágenes insertadas) de tamaños de  $R_{eq}$  igual a (i) 5, (ii) 15, (iii) 35 y (iv) 50 nm

El caso de una NP Oct (Figuras 4.16 y 4.17), muestra un aumento del NEF más grande que las partículas anteriores (NPs Esf, DoRo y Cub) en cada una de los modos polares, debido a que los electrones se encuentran más localizados en las aristas del octaedro y, por lo tanto, confinados en un espacio reducido (*hot spots* más intensos).

En la primera banda de LSPR, asociada al modo cuadrupolar (Figura 4.16), se observa una menor localización del campo eléctrico que en el caso de la segunda banda, asociada al modo dipolar (Figura 4.17), y por lo tanto una mayor amplificación, 30 veces más respecto al campo eléctrico incidente de la primera banda y hasta 40 veces de la segunda.

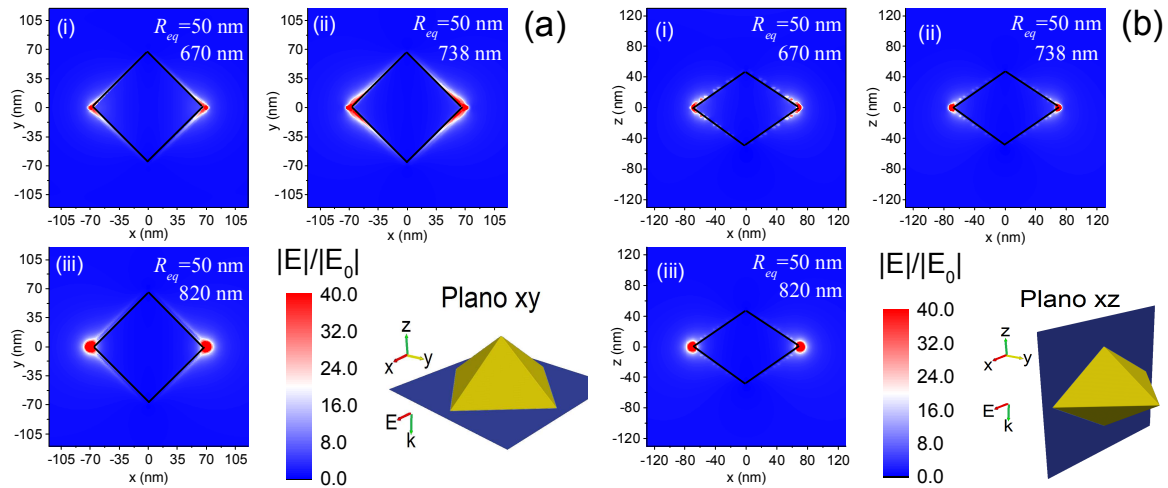


**Figura 4.16** Mapas de la distribución espacial de  $|E|/|E_0|$  de una NP de Au octaédrica (de la banda asociada al modo cuadrupolar, Figura 4.10d) en (a) el plano xy y (b) plano xz (imágenes insertadas) para tamaños de  $R_{eq}$  igual a (i) 5, (ii) 15, (iii) 35 y (iv) 50 nm



**Figura 4.17** Mapas de la distribución espacial de  $|E|/|E_0|$  de una NP de Au octaédrica (de la banda asociada al modo dipolar, Figura 4.10d) en (a) el plano xy y (b) plano xz (imágenes insertadas) para tamaños de  $R_{eq}$  igual a (i) 5, (ii) 15, (iii) 35 y (iv) 50 nm

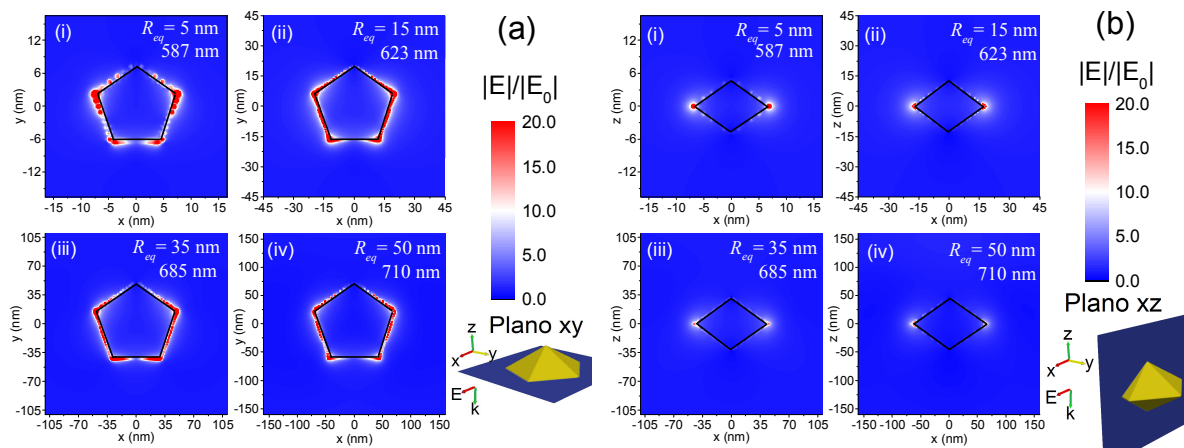
Las NPs Oct de mayores tamaños (Figura 4.18) manifiestan tres resonancias de modos de diferente orden: octopolar, cuadrupolar y dipolar. En las imágenes (mapas de colores) presentadas en la figura 4.18, se observa cómo el campo eléctrico se intensifica y localiza cada vez más en los vértices (que están en dirección de la polarización del campo eléctrico incidente) al ir del modo octopolar con la menor longitud de onda al modo dipolar con la mayor longitud de onda, debido a que la oscilación de los electrones se produce a lo largo del eje x.



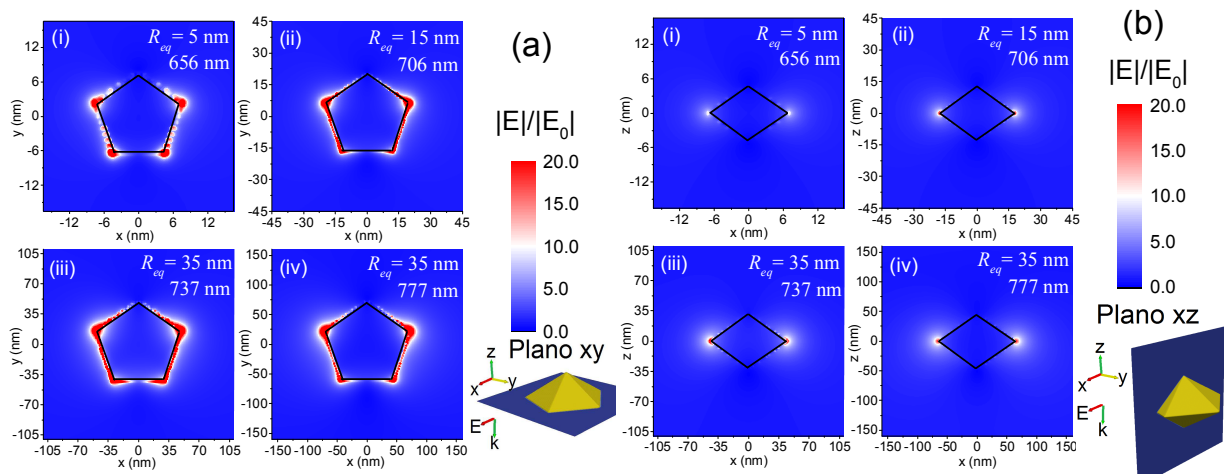
**Figura 4.18** Mapas de la distribución espacial de  $|E|/|E_0|$  de una NP de Au octaédrica de  $R_{eq}$  igual a 50 nm en (a) el plano xy y (b) plano xz (imágenes insertadas) a las longitudes de onda de sus tres bandas LSPR: (i) 670, (ii) 738 y (iii) 820 nm (Figura 4.10d)

Por último, en las Figuras 4.19 y 4.20 se muestra la distribución del NEF asociada a las dos bandas de máximo  $|E|/|E_0|$  de una NP BiPi de Au. Se observa que en la primera banda (la de menor  $\lambda_{LSPR}$ , modo cuadrupolar, Figura 4.19) el máximo NEF ocurre en la NP de menor tamaño, hasta 20 veces el campo eléctrico incidente. El máximo NEF de esta NP se encuentra localizada justo en los bordes que comparten las dos pirámides pentagonales (imagen insertada en la Figura 4.19a) en una región muy pequeña en el plano xz. Aunque el campo en esta NP se encuentra muy localizado, no lo está tanto como en una NP Oct.

La misma distribución del campo eléctrico ocurre en la segunda banda asociada al modo dipolar (Figura 4.20), sólo que en este caso, el máximo aumento del NEF se da en la NP de 35 nm de radio.



**Figura 4.19** Mapas de color de la distribución espacial de  $|E|/|E_0|$  de una NP de Au bipirámide pentagonal (de la primera banda de menor longitud de onda, Figura 4.10e) en (a) el plano xy y (b) plano xz (imágenes insertadas) en tamaños de  $R_{eq}$  igual a (i) 5, (ii) 15, (iii) 35 y (iv) 50 nm



**Figura 4.20** Mapas de la distribución espacial de  $|E|/|E_0|$  de una NP de Au bipirámide pentagonal (de la segunda banda, Figura 4.10d) en (a) el plano xy y (b) plano xz (imágenes insertadas) en tamaños de  $R_{eq}$  igual a (i) 5, (ii) 15, (iii) 35 y (iv) 50 nm

En general, se observó que el aumento del campo eléctrico cercano está relacionado con la morfología de la NP. Cuanto más localizados se hallan los electrones (o el plasmón), tanto mayor es la intensidad del campo eléctrico, formando *hot spots*. Entre los casos presentados en esta investigación, la que tiene un mayor aumento de campo eléctrico es la NP Oct. Sin embargo, la región donde se encuentra aumentado el campo eléctrico es muy reducido en comparación con las otras morfologías. Esto hace que los analitos en aplicaciones de SERS y los fluoróforos o tintas en aplicaciones de FAP deban estar muy cercanos a estas zonas. También se observó que cuanto más difieren las NPs de la forma esférica, mayor es su ancho de absorción y la dispersión (que cubren un rango grande de longitud de onda). Esto indica que se pueden usar las NPs, por ejemplo, en celdas solares, donde se busca una mayor interacción entre las NPs de Au y la radiación solar en la mayor parte del espectro de emisión solar.

## 4.2 Resultados Experimentales

Después de realizar el análisis teórico de las propiedades ópticas de las NPs plasmónicas simples y compuestas tipo núcleo@coraza (metal@dieléctrico) en función de los parámetros geométricos ( $R_N$ ,  $t_C$  y morfología) y medios circundantes (aire, agua y DMSO), llevamos a cabo la síntesis de NPs de Au simples por diferentes métodos (de Turkevich modificados, por semilla en multietapas y por reducción química usando DMF y PVP) y de NPs Au@SiO<sub>2</sub> por el método de Stöber modificado (asistido con ultrasonido) para corroborar las predicciones teóricas relevantes que la presente en que tesis contribuye con las mediciones experimentales de las propiedades ópticas de las NPs de Au y Au@SiO<sub>2</sub>

sintetizadas. La síntesis de NPs de  $Au_xAg_{1-x}$  no se realizó ya que estas NPs siguen las mismas tendencias de las NPs de Au.

Por último, se fabricaron sustratos SERS con el objetivo de comprobar la factibilidad de usar a las NPs sintetizadas en esta investigación, además de comprobar los resultados teóricos del aumento del campo eléctrico debido a las NPs plasmónicas.

Las técnicas de caracterización, los métodos de síntesis de las nanopartículas plasmónicas simples y complejas, así como la fabricación de los sustratos SERS se explican en el Marco Experimental (Capítulo 3).

#### 4.2.1 Nanopartículas de Au fabricadas por el método Turkevich invertido, variando la razón molar $[Na_3C_6H_5O_7]/[HAuCl_4]$

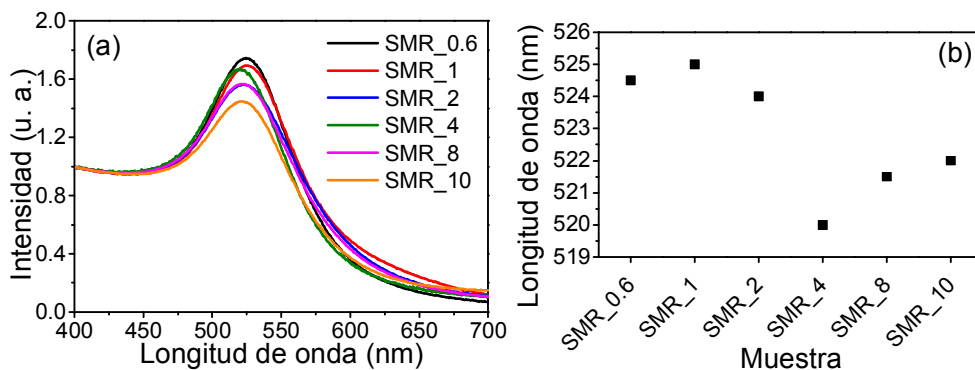
El procedimiento por el método de método Turkevich invertido variando la razón molar  $[Na_3C_6H_5O_7]/[HAuCl_4]$  (Figura 3.1) en la síntesis de NPs de Au se explicó en la sección 3.1.1 (Capítulo 3). En la Tabla 4.2 se presentan los parámetros utilizados, junto con la nomenclatura de las muestras sintetizadas, el tamaño promedio y la dispersión de tamaño obtenidos en cada una de las muestras.

**Tabla 4.2** Razón molar  $[Na_3C_6H_5O_7]/[HAuCl_4]$  (donde  $[HAuCl_4] \approx 0.25$  mM) utilizada para sintetizar NPs de Au por el método de Turkevich invertido; tamaño promedio y dispersión de tamaño de las NPs fabricadas obtenidas de sus imágenes de TEM

Muestra	Razón Molar $[Na_3C_6H_5O_7]/[HAuCl_4]$	Tamaño (nm)	Dispersión de tamaño (%)
SMR_0.6	0.6:1	15.7	24
SMR_1	1:1	16	13
SMR_2	2:1	14.3	29
SMR_4	4:1	11.5	13
SMR_8	8:1	13.3	16.5
SMR_10	10:1	16	9

Si se lograron formar NPs de Au, el espectro de absorción del coloide debe mostrar la banda de absorción asociada a su LSPR, cuya posición y ancho dependerán principalmente del tamaño,

dispersión de tamaño, morfología de las NPs y del medio circundante, como se planteó en la parte de resultados teóricos (sección 4.1). Los espectros de absorción en la Figura 4.21a, obtenidos de los coloides de las NPs de Au sintetizadas por este método, muestran las bandas asociadas a la LSPR, con corrimientos en longitud de onda y cambios de intensidad, lo que indica que las NPs tienen diferentes tamaños, dispersión de tamaño y/o morfologías debido a la variación de la concentración de los precursores (en el presente caso, a la razón molar  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$ ). La intensidad de los espectros fue normalizada a 400 nm (absorción correspondiente a transiciones interbanda del Au [33]) para facilitar su comparación. En la Figura 4.21b se muestra la longitud de onda de la LSPR de cada muestra, donde podemos observar que inicialmente disminuye la longitud de onda (posición) de la LSPR y luego aumenta por el incremento de la cantidad de citrato de sodio en la solución de reacción. Esto nos indica que posiblemente el tamaño de las NPs disminuye y luego aumenta con el incremento del citrato. Además, el radio promedio de las NPs posiblemente sea menor a 20 nm debido a que, como los resultados teóricos mostraron (Figura 4.2), el rango de longitud de onda en el que la LSPR se encuentra es de 520 a 525 nm. En general, el ligero cambio de la intensidad, longitud de onda y ancho de banda de la absorción de las NPs de Au (Figura 4.21) indican que no hay una gran diferencia en las dimensiones o morfología de las NPs sintetizadas en el rango de cantidad de citrato utilizada.

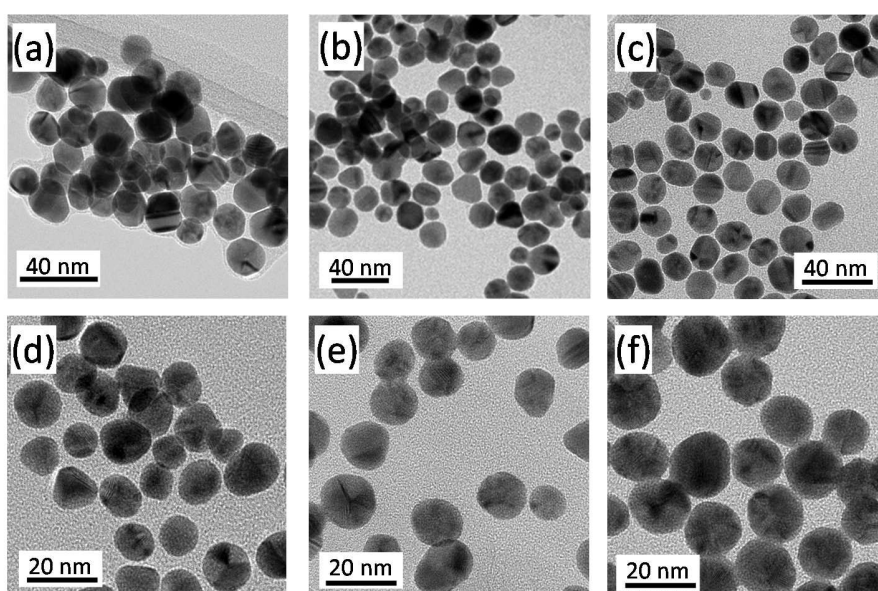


**Figura 4.21** (a) Espectros de Absorción de las NPs de Au sintetizadas por medio del método de Turkevich invertido variando la razón molar  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$  (Tabla 4.2). (b) Longitud de onda de la LSPR de las muestras. Fuente Elaboración propia

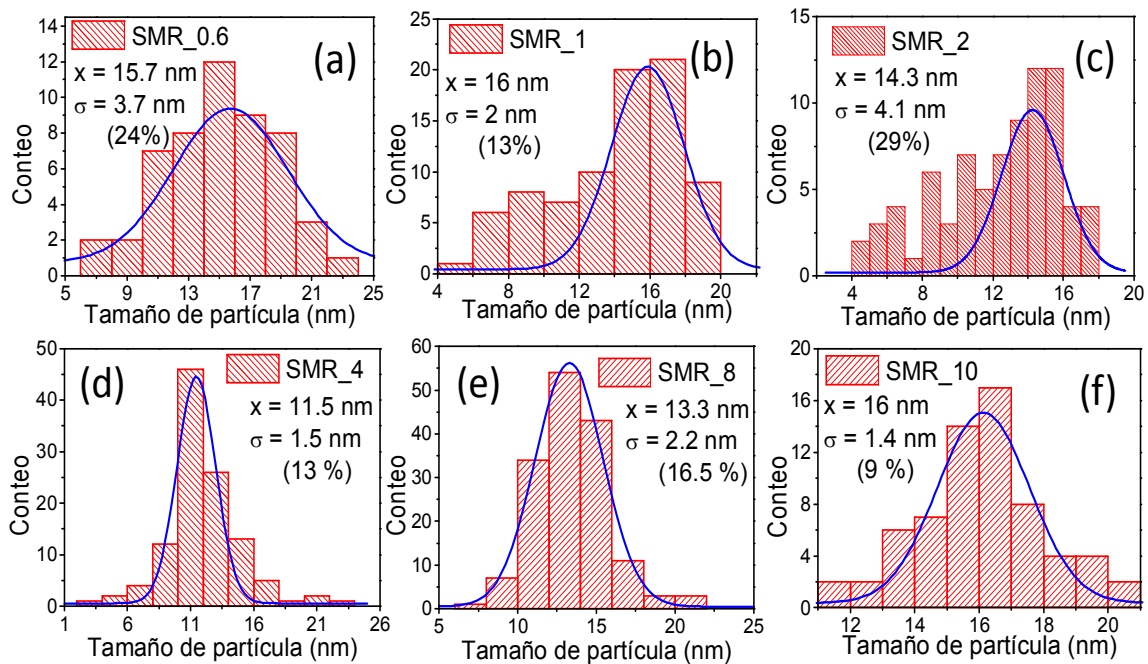
Se monitorearon el tamaño, morfología y dispersión en tamaño de las nanopartículas fabricadas con la técnica TEM. En las imágenes típicas de TEM presentadas en la figura 4.22 se observa que todas las NPs tienen forma casi esférica. La esfericidad de las NPs se mejora con el incremento inicial de la concentración del citrato en la solución (desde el mínimo valor considerado), pero empeora cuando la concentración del citrato en la solución (de reacción) es muy alta. La razón molar  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$ , en la cual se observó mejor esfericidad de las NPs de Au fue de 2:1. Para las demás muestras, se llegó a observar un mayor número de NPs de formas irregulares y ovaladas. De los

histogramas de distribución de tamaño de las NPs obtenidos a partir de las imágenes TEM (Figura 4.23) constatamos que los tamaños promedio de las NPs están en el rango de 11 a 16 nm (radios de 5 a 8 nm) y la dispersión de su tamaño disminuye al aumentar el valor de  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$  hasta 4.0. Sin embargo, para  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4] > 4.0$ , la dispersión del tamaño de las nanopartículas vuelve a aumentar. Las NPs de Au con menor dispersión de tamaño fueron las muestras SMR\_4 y SMR\_10 ( $11.5 \pm 1.5$  y  $16 \pm 1.4$  nm, respectivamente). Por lo tanto, las muestras SMR\_4 y SMR\_8 (Figura 4.23d y 4.23e) son las que simultáneamente cumplen con la mejor esfericidad y con menor dispersión de tamaño (la muestra SMR\_2 tiene NPs con mejor esfericidad pero mayor dispersión de tamaño). Los valores de tamaño promedio y dispersión de tamaño de las partículas fabricadas en cada una de las muestras se presentan en la Tabla 4.2, los cuales son consistentes con los obtenidos en la literatura [34].

En el método invertido de Turkevich, se calienta la solución de citrato de sodio a punto de ebullición, ya que a esta temperatura se asegura la oxidación de las moléculas de citrato, que produce ácido acetonadicarboxílico (ACD) [35]. Este sub-producto es necesario, ya que sirve como agente reductor de los iones de Au, acelerando el proceso de nucleación (aumentando la concentración de clústeres de Au). Por lo que se aumenta la cantidad de clústeres de Au al incrementar la concentración de citrato de sodio en la solución y esto, a su vez, induce la formación de NPs de tamaño uniforme y forma esférica (Figura 4.24).



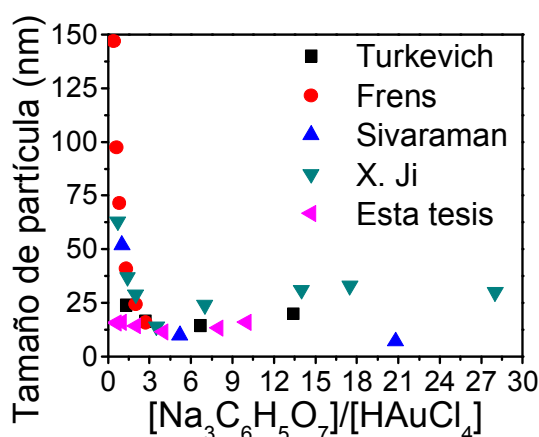
**Figura 4.22** Imágenes típicas de TEM de las NPs de Au sintetizadas por medio del método Turkevich invertido variando la razón molar  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$ : (a) 0.6, (b) 1, (c) 2, (d) 4, (e) 8, y (f) 10



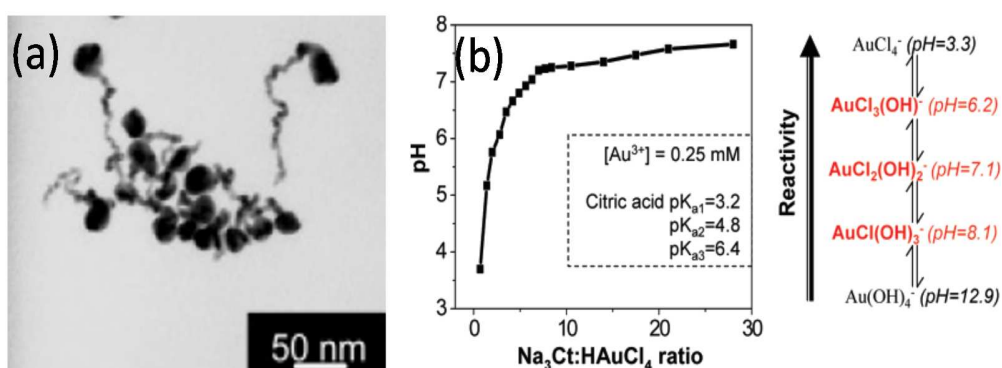
**Figura 4.23.** Histogramas de distribución de tamaño de NPs de las muestras (a) SMR\_0.6, (b) SMR\_1, (c) SMR\_2, (d) SMR\_4, (e) SMR\_8 y (f) SMR\_10

X. Ji *et al.* [34] demostraron por medio de imágenes TEM que, disminuyendo la cantidad de citrato a  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4] < 3.5$ , se forman nanoalambres de oro con un extremo redondo en la etapa inicial de la reacción (Figura 4.25a). Estos nanoalambres se forman a partir de la agregación de los clústeres de oro debido a su bajo grado de estabilización. La pobre estabilización se debe a que el agente estabilizador, en este caso el citrato de sodio, está en baja concentración. Después, durante la reacción, estos nanoalambres padecen una “maduración intraparticular”, que consiste en la difusión de los átomos de oro desde el nanoalambre (las colas) hacia la cabeza redonda, formando las NPs de Au finales, pero de forma irregular y con gran dispersión en tamaño (Figura 4.24).

Por el contrario, al incrementar la concentración de citrato en la solución, en  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4] > 3.5$ , también se observaron un incremento en el tamaño y en la dispersión de tamaño de las NPs de Au (Figura 4.24). Esto se debe a que el pH de la solución aumenta con el incremento de citrato de sodio [34] (Figura 4.25b), provocando que el ion complejo de oro sea difícil de reaccionar para que ocurra la reducción de los iones de Au. Por lo tanto, la velocidad de formación de los clústeres de Au disminuye al aumentar la cantidad de citrato de sodio, provocando la formación desigual de las NPs y, por ende, aumentando la dispersión de tamaño. El pH de la solución de las muestras que mejor resultaron (SMR\_4 y SMR\_8) estuvo entre 6.5 y 7, es decir, con un pH aproximadamente neutro, se obtienen NPs con baja dispersión de tamaño y alta esfericidad.



**Figura 4.24** Gráfica comparativa de los tamaños promedio de las NPs sintetizadas por el método de Turkevich variando la razón molar  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$  obtenidos en este trabajo y de las publicaciones de: Turkevich *et al.* [36], Frens [37], Sivaraman *et al.* [35] y X. Ji *et al.* [34]



**Figura 4.25** (a) Nanoalambres de Au con cabeza redonda formados en la etapa inicial de la reacción en el método de Turkevich. (b) Izquierda: Variación del pH de la solución de iones de Au tras la adición de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ; derecha: estructura y variación de la reactividad de los iones complejos de oro al cambiar el pH de la solución. Fuente: Ref. [34]

Comparando nuestros resultados con los reportados en la literatura (Figura 4.24), en el que hemos invertido el orden de adición de los reactivos, se observa una disminución considerable del tamaño de las NPs. Esto se debe a que, al calentar primero la solución de citrato de sodio, se forma una gran cantidad de ACD en la solución de reacción, que aumenta la velocidad de reducción de los iones de oro y, por consiguiente, la nucleación del Au. Lo anterior resulta en la formación de pequeñas NPs con menor dispersión de tamaño [35]. Además, se demostró que el principal efecto del citrato de sodio en la reacción, aparte de ser el agente reductor y estabilizador, es cambiar el pH de la solución [38].

En la siguiente sección se presentan los resultados de la síntesis de NPs de Au por medio del método Turkevich estándar, pero variando el pH de la solución de iones de Au para observar el efecto del pH en la reactividad del ion complejo de oro (Figura 4.25b).

#### 4.2.2 Nanopartículas de Au fabricadas por el método Turkevich estándar, variando el pH de la solución de reacción

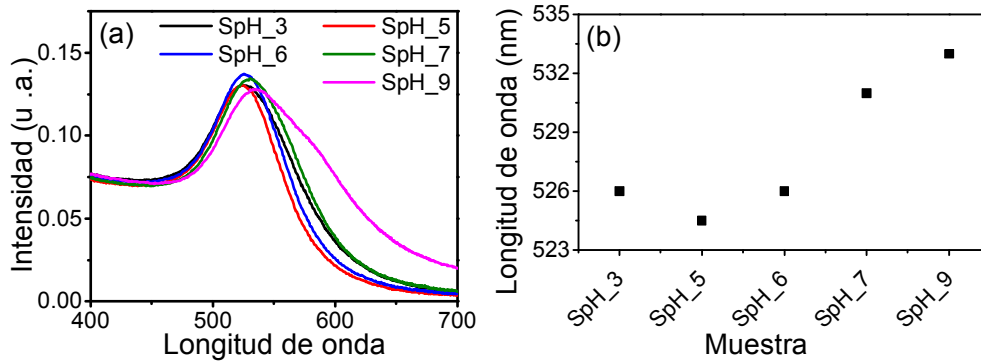
En la sección 3.1.1 se explicó el procedimiento del método Turkevich estándar variando el pH de la solución de iones de Au (Figura 3.2) para la síntesis de NPs de Au; en la Tabla 4.3 se presentan los parámetros utilizados junto con la nomenclatura de cada muestra sintetizada, además del tamaño promedio y dispersión de tamaño obtenidos. La razón molar  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$  se fijó a 2. El pH final de la solución de reacción se ajustó por adición de NaOH.

**Tabla 4.3** El pH de la solución de iones de Au antes de ajustar (en solución original); pH ajustado de la solución de reacción para cada muestra, correspondiente tamaño promedio de las NPs obtenidas y dispersión de tamaños

Muestra	pH de la solución de $\text{HAuCl}_4$	pH después del ajuste	Tamaño (nm)	Dispersión de tamaño (%)
SpH_3.1	3.11	3.11 (no ajustado)	34.6	10.7
SpH_4.9	3.04	4.93	4.6	17.4
SpH_6.5	2.9	6.54	23.8	11.3
SpH_7.3	3.04	7.30	19.9	13.5
SpH_9.2	3.05	9.22	25.5	17.6

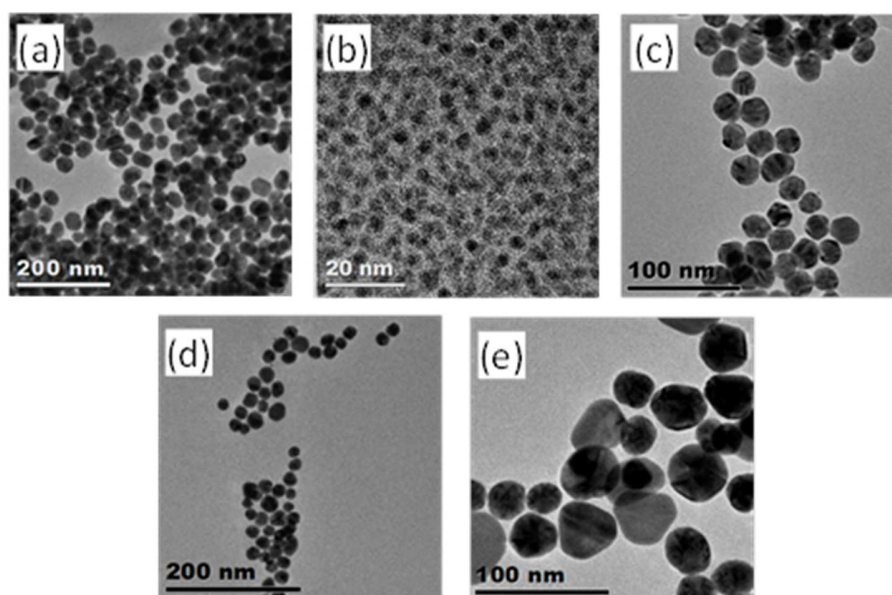
En la Figura 4.26a se muestran los espectros de absorción de los coloides de NPs de Au sintetizadas por este método. Los cambios en la intensidad y corrimiento de posición (longitud de onda) de la banda LSPR indican que las NPs adquieren diferentes tamaños, dispersión de tamaño o morfología en función de la variación del pH de la solución. Para observar mejor los cambios en la posición de la banda LSPR en función del pH de cada muestra, presentamos esta variación de manera gráfica en la Figura 4.26b. Podemos notar en la figura que el máximo de la banda LSPR primero recorre hacia menores longitudes de onda ligeramente y luego aumenta conforme se incrementa el pH (a partir de la muestra sin ajustar) de la solución de iones de oro, como lo provocó la concentración de citrato (sección 4.2.1). Esto nos indica que posiblemente el tamaño de las NPs disminuye y luego aumenta en función del pH. El tamaño de las NPs posiblemente sea menor a 40 nm en todas las muestras debido a que el rango de longitud de onda en el que la LSPR se encuentra es de 525 a 535 nm, como los resultados teóricos mostraron (Figura 4.2). Sin embargo, las diferencias entre las bandas de la LSPR son más pronunciadas que en el caso del método variando la razón molar de citrato. Por lo tanto, se espera que las NPs tengan mayores diferencias en sus parámetros geométricos.

En particular, se observa que en el espectro de absorción de la muestra SpH\_9 aparecen dos bandas superpuestas. Esto puede deberse a que la mayoría (o todas) las NPs de la muestra son de forma irregular (no esféricas, como se observó en la sección 4.1.4) o que las NPs se agregaron durante la reacción formando NPs con estructura ovalada, por lo que aparecen dos modos polares.

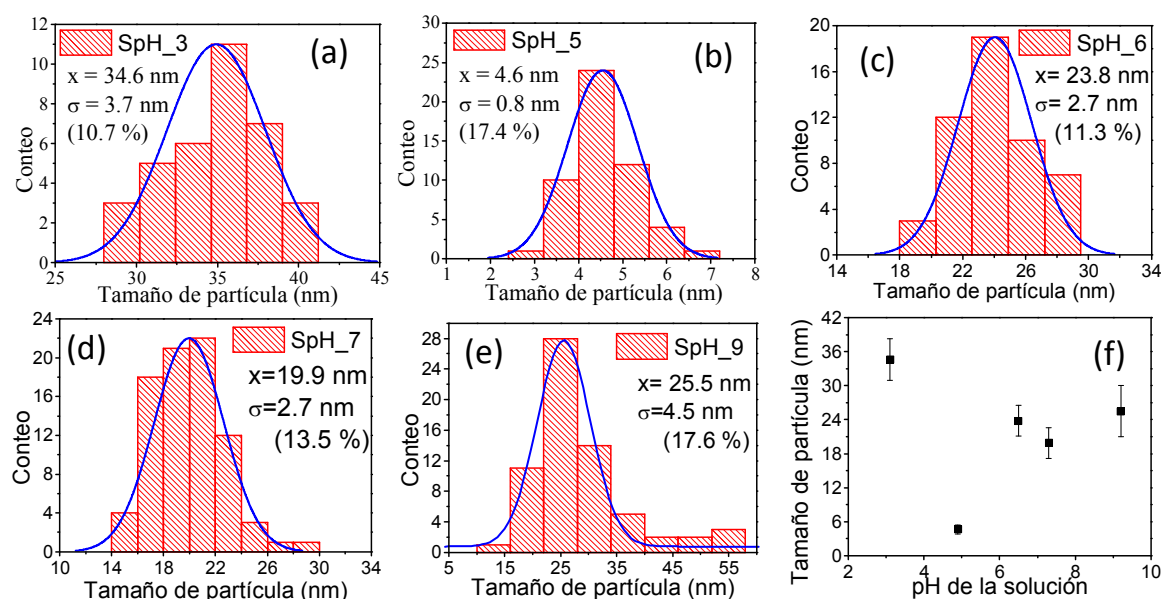


**Figura 4.26** (a) Espectros de absorción de las NPs de Au sintetizadas por medio del método Turkevich estándar ajustando el pH de la solución de reacción (Tabla 4.3). (b) Variación de posición de la banda LSPR de las muestras con variación del pH de la solución de reacción

Se obtuvieron imágenes típicas de TEM de las NPs (Figura 4.27) para confirmar los puntos anteriores. En general, las NPs de todas las muestras son casi esféricas. Formación de mayores números de NPs de formas irregulares, mayor tamaño y mayor dispersión de tamaño se observa en las muestras preparadas en bajos pHs (menores a 6.5) y en pHs mayores a 7. La tendencia observada es muy similar al caso de la variación del citrato. De los histogramas de distribución de tamaño de las NPs obtenidos a partir de las imágenes TEM (Figura 4.28), verificamos que los tamaños promedio de las NPs son menores a 40 nm (en el rango de 5 a 35 nm, Tabla 4.3). Las NPs de Au con menor dispersión de tamaño fueron las de las muestras preparadas en pHs cerca de neutro, SpH\_6 y SpH\_7 ( $23.8 \pm 2.7$  y  $19.9 \pm 4.5$  nm, respectivamente) y son de alta esféricidad (Figura 4.27c y 4.27d). Las imágenes TEM de las muestras SpH\_x revelan que las NPs de Au tienen forma irregular (ovaladas o poliédricas) y son de mayor tamaño y dispersión de tamaño que las muestras sintetizadas por el método Turkevich invertido variando la razón molar de los precursores (SMR\_x, sección 4.2.1), por lo que resulta en bandas de absorción más anchas (y la aparición de una banda de modo polar de mayor orden) en su espectro, como se discutió en la sección 4.1.4. Comparando los tamaños promedio de las NPs sintetizadas en el presente trabajo (Figura 4.28f) con los obtenidos en la literatura (Figura 4.24 y 4.25), podemos ver que se sigue la misma tendencia, es decir, a pH ácidos y básicos, las NPs son de tamaño grande, y se obtienen las NPs de menor tamaño a pH casi neutro.



**Figura 4.27** Imágenes típicas de TEM de las NPs de Au de las muestras (a) SpH\_3 (sin ajustar el pH), (b) SpH\_5, (c) SpH\_6, (d) SpH\_7 y (f) SpH\_9

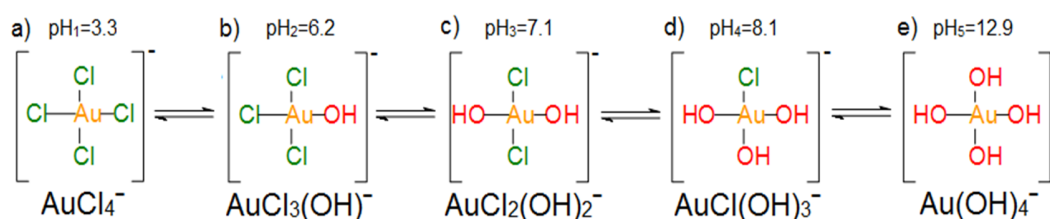


**Figura 4.28.** Histogramas de distribución de tamaño de las NPs en las muestras (a) SpH\_3 (sin ajustar el pH), (b) SpH\_5, (c) SpH\_6, (d) SpH\_7 y (e) SpH\_9. (f) Gráfica que presenta los tamaños promedio de las NPs sintetizadas en función del pH de la solución de iones de oro

De los resultados presentados anteriormente, podemos constatar que el pH de la solución de reacción es un parámetro crucial, junto con otros, como la temperatura, la concentración de reactivos, etc., y afectan la velocidad de reducción de los iones, la nucleación y el proceso de estabilización de las NPs. En los dos métodos modificados de Turkevich vistos en el presente trabajo, observamos la misma tendencia de disminución y aumento del tamaño, dispersión de tamaño y esfericidad de las NPs de Au al aumentar la razón molar  $[\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]/[\text{HAuCl}_4]$  (ya que el citrato aumenta el pH de la mezcla de

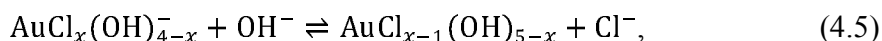
reacción [38], Figura 4.25b) o el pH de la solución. Lo anterior se debe a que las estructuras químicas de los agentes reductores y estabilizadores, precursores y sub-productos intermedios cambian de acuerdo al pH de la solución en que se encuentran, lo que afecta su reactividad.

En el método Turkevich, ya que el precursor de los iones de Au es el ácido cloroáurico, éste forma iones complejos de Au en la solución acuosa, cuya estructura depende del pH (Figura 4.29). Cuando el pH de la solución es aproximadamente 3.3 (este valor de pH lo tiene una solución de ácido cloroáurico a 0.25 mM), la estructura del ion complejo es  $\text{AuCl}_4^-$  (Figura 4.29a).



**Figura 4.29** Estructuras del ion complejo de Au, que resultan del intercambio de ligando entre los iones cloros y los hidroxilos, dependiendo del pH de la solución

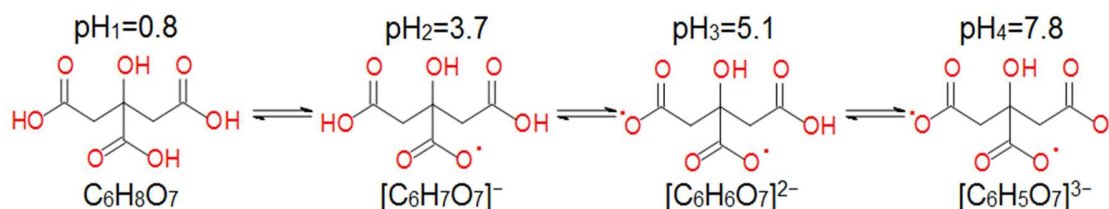
Cuando el pH de la solución aumenta por medio de la adición de  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  o una base (NaOH, en el presente caso), ocurre un intercambio de ligandos entre los iones cloros y los iones hidroxilos ( $\text{OH}^-$ ) que se encuentran libres en la solución, siguiendo la ecuación:



donde  $x$  toma valores entre 1 y 4. Los máximos relativos de concentraciones de cada tipo de iones complejos ocurren en pH de [39]: pH<sub>1</sub>=3.3, pH<sub>2</sub>=6.2, pH<sub>3</sub>=7.1, pH<sub>4</sub>=8.1 y pH<sub>5</sub>=12.9 en  $\text{AuCl}_4^-$ ,  $\text{AuCl}_3(\text{OH})^-$ ,  $\text{AuCl}_2(\text{OH})_2^-$ ,  $\text{AuCl}(\text{OH})_3^-$  y  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ , respectivamente. Goia y Matijević [39] estimaron los valores de potencial de reducción de los iones complejos, mostrando que éstos decrecen cuando aumenta el pH de la solución, de ~1 V (para  $\text{AuCl}_4^-$ ) a ~0.6 V (en  $\text{Au}(\text{OH})_4^-$ ), *i. e.*, la reactividad de los iones complejos disminuye con el aumento del pH, reduciendo la velocidad de nucleación y, por lo tanto, aumentando la dispersión de tamaño de las NPs de Au.

El ion citrato también cambia su estructura con el pH debido a que sus grupos carboxílicos se desprotonan (Figura 4.30). Los pHs donde ocurren los máximos relativos de la concentración de cada especie son [38]: pH<sub>1</sub>=0.8, pH<sub>2</sub>=3.7, pH<sub>3</sub>=5.1 y pH<sub>4</sub>=7.8 en las especies  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (ácido cítrico),  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_7]^-$ ,  $[\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7]^{2-}$  y  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^{3-}$ , respectivamente. Cada especie es responsable de la reducción y estabilización de las NPs formadas. Aunque no existe reportes de potenciales de oxidación de todas las especies en la literatura, se puede inferir que los potenciales disminuyen de 1.1 V ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ ) [40] a 0.180 V ( $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^{3-}$ ) [41], *i. e.*, la oxidación del citrato ocurre difícilmente en los grupos con altas

números de oxidación. Adicionalmente, las especies del ion citrato que están más desprotonadas, como  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7]^{3-}$ , son las que mejor estabilizarán a las NPs debido a su mayor densidad de carga negativa, que serán fácilmente atraídas y enlazados a la superficie positiva del metal, que otras especies.



**Figura 4.30** Estructuras de los iones citratos que resultan de la desprotonación de sus grupos carboxílicos, de acuerdo al pH de la solución

Por lo tanto, para obtener NPs con menor dispersión de tamaño, mejor esfericidad y más estables, es recomendable que el pH de la solución de reacción esté alrededor del neutro, no ácido ni básico, ya sea controlado por medio de la concentración de citrato de sodio o por adición de una base.

### 4.2.3 Síntesis de nanopartículas de Au por el método de crecimiento por etapas sucesivas mediado con semillas de Au

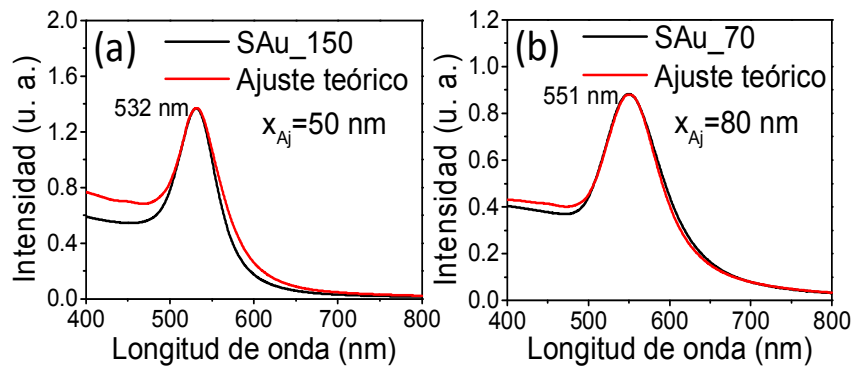
El procedimiento utilizado para crecimiento de las NPs de Au por etapas sucesivas mediado con semillas de Au (Figura 3.3) se explicó en la sección 3.1.2 (Capítulo 3). En la Tabla 4.4 se presentan los volúmenes de semillas de Au añadidos a la mezcla de reacción (único parámetro variado) junto con los nombres de cada muestra preparada.

**Tabla 4.4** Muestras preparadas por el método de crecimiento por etapas sucesivas variando el volumen de las semillas de Au, agregadas a la solución de reacción, con tamaño promedio y dispersión de tamaño de las partículas en cada muestra obtenidas de imágenes TEM

Muestra	Volumen del Coloide de Au (~10 nm) ( $\mu\text{L}$ )	Tamaño (nm)	Dispersión de tamaño (%)
SAu_150	150	52.8	3.2
SAu_70	70	76.2	5.3

Los espectros de absorción de las NPs de Au sintetizadas por este método (Figura 4.31) presentan la banda característica asociada LSPR de partículas esféricas, con máximos ubicados en 532 nm (muestra SAu\_150) y 551 nm (muestra SAu\_70). A estos espectros se les ajustaron espectros calculados usando el código MieLab [42], un programa de simulación basado en la teoría de Mie. El tamaño promedio de

las partículas, estimado del ajuste teórico de la muestra SAu\_150, fue de 50 nm y para la muestra y SAu\_70 fue de 70 nm. Como se observa en la Figura 4.31, los espectros teóricos se ajustan muy bien a los experimentales, lo que indica que las NPs sintetizadas probablemente tienen alta esfericidad, mayor a las sintetizadas por el método Turkevich, quienes no se les pudo hacer un ajuste teórico posiblemente por su forma no era perfectamente esférica.



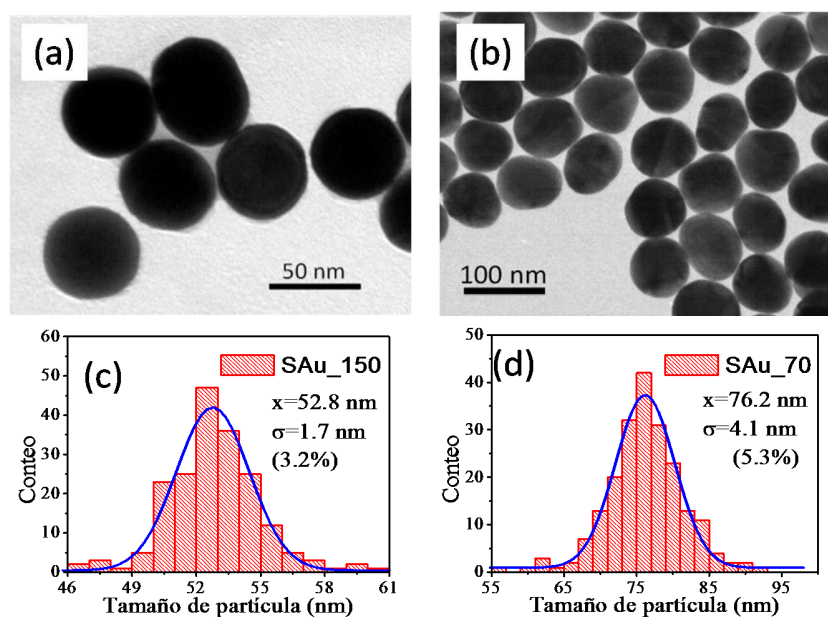
**Figura 4.31** Espectros de absorción experimental (línea negra) y ajuste teórico (línea roja) de las muestras (a) SAu\_150 y (b) SAu\_70

La formación de NPs de Au de forma esférica en estas muestras se comprueba claramente en las imágenes TEM de ambas muestras (Figuras 4.32a y 4.32b). Los histogramas de distribución de tamaño de las NPs (Figuras 4.32c y 4.32d) revelan que el tamaño promedio de las NPs es de  $52.8 \pm 1.7$  nm (3% dispersión) en la muestra SAu\_150 y  $76.2 \pm 4.1$  nm (5.3 % dispersión) en la muestra SAu\_70, los cuales están muy cerca de los valores estimados con los ajustes teóricos.

Es vital que la síntesis de las semillas en la primera etapa se realice adecuadamente, para obtener clústeres o NPs menores a 3 nm con alta esfericidad y poca dispersión en tamaño, ya que sobre éstas se depositarán los átomos de Au (de la siguiente etapa) para mantener la esfericidad y buena dispersión. Sin embargo, si se modifican las concentraciones de los reactivos en la solución de las etapas subsecuentes, se pueden alterar la morfología de las NPs y su dispersión en tamaño. Por ejemplo, Zheng *et al.* [43] comprobaron que una alta concentración de ácido ascórbico en la solución de reacción provoca una pérdida notable de la esfericidad de las NPs debido a una mayor velocidad de reducción de los iones, que incrementan la tasa de deposición de los núcleos sobre la superficie de las semillas de oro. Por lo tanto, se debe optimizar las concentraciones de los reactivos para que haya una apropiada razón entre las velocidades de reducción y depósito (o difusión superficial) de los átomos de Au, para promover el crecimiento de las semillas sin modificar su forma (esfericidad) y dispersión en tamaño. Los mismos autores también demostraron que por modificación en la velocidad de inyección

de la solución de iones de Au se pueden obtener NPs de otras morfologías. Por ejemplo, se obtienen NPs Cb si se vierte la solución inmediatamente después del crecimiento de las semillas.

A pesar de que el presente método es más complejo que los otros, como por ejemplo el método de Turkevich, las ventajas comprobadas que aporta, como un gran control en el tamaño de las NPs de Au sintetizadas con muy baja dispersión de tamaño y alta esfericidad, tornan este método muy atractivo. Debido su alta esfericidad y monodispersividad, se usaron las NPs de las muestras SAu\_150 y SAu\_70 para recubrirlas con SiO<sub>2</sub> y emplearlas en la fabricación de los sustratos SERS.



**Figura 4.32** Imágenes típicas de TEM de las NPs de Au sintetizadas por el método de etapas múltiples de las muestras (a) SAu\_150 y (b) SAu\_70. Los histogramas de distribución de tamaño de las muestras se presentaron en (c) y (d), respectivamente

#### 4.1.4 Nanopartículas de Au fabricadas por el método de reducción de iones de Au(III) usando DMF y PVP

El método utilizado para la síntesis de NPs de Au a partir de la reducción química del ácido cloroáurico usando DMF como disolvente y agente reductor, y PVP como agente estabilizador se explicó en la sección 3.1.3 (Capítulo 3). En la Tabla 4.5 se presentan los parámetros utilizados junto con los nombres de las muestras sintetizadas. En las muestras SdmfMR\_5, SdmfMR\_10 y SdmfMR\_20, se utilizó una cantidad fija de PVP (2.5 g) añadido a la mezcla de reacción, y se varió el volumen de la solución de iones de oro (0.5, 0.25 y 0.125 mL) para variar la razón molar de [PVP]/[HAuCl<sub>4</sub>] a 5, 10 y 20,

respectivamente. En las muestras SdmfPVP\_1.25 y SdmfPVP\_0.62, se mantuvo la razón [PVP]/[HAuCl<sub>4</sub>] fijo a 5, y se disminuyeron a la mitad (en la muestra SdmfPVP\_1.25) y a un cuarto (en la muestra SdmfPVP\_0.62) tanto la cantidad de PVP como el volumen de la solución de iones de Au (2.5 g de PVP y 0.5 mL de iones de Au). Se prepararon estos dos grupos de muestras para estudiar el efecto de la concentración de reactivos en el tamaño, dispersión de tamaño y morfología de las NPs sintetizadas.

En los espectros de absorción de las muestras del primer grupo (SdmfMR\_x, Figuras 4.33a – 4.33c) se observa que la banda LSPR de las NPs de Au se estrecha y se recorre hacia el azul por el aumento de la razón [PVP]/[HAuCl<sub>4</sub>], lo que indicaría una posible reducción del tamaño o dispersión de tamaño conforme disminuye la concentración de iones de Au en la mezcla de reacción. Este comportamiento también puede indicar que las NPs han sufrido un cambio en su morfología, como se estudió teóricamente en la sección 4.1.4, tendiendo de NPs poliédricas de bordes aislados a NPs esféricas.

**Tabla 4.5.** Condiciones de fabricación de NPs de Au por medio de la reducción de iones de Au(III) usando DMF y estabilizadas con PVP. Tamaño promedio, dispersión de tamaño y morfología de las NPs resultantes

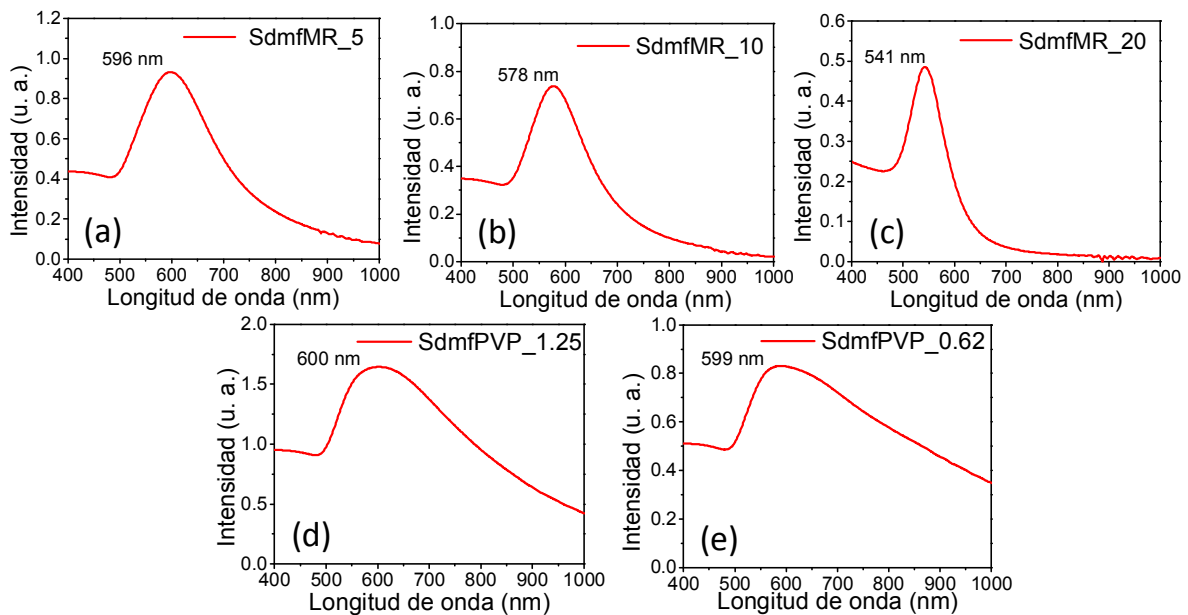
Muestra	PVP (g)	HAuCl <sub>4</sub> (mL)	Tamaño (nm)	Dispersión de tamaño (%)	Morfología
SdmfMR_5	2.5	0.5	116	14.6	DoRo, BiPi, Irregulares
SdmfMR_10	2.5	0.25	103.4	12.5	DoRo, BiPi, Irregulares
SdmfMR_20	2.5	0.125	54.7	13.2	Irregulares
SdmfPVP_1.25	1.25	0.25	132	15.9	DoRo, BiPi, Irregulares
SdmfPVP_0.62	0.62	0.125	135	14.8	DoRo, BiPi, Irregulares

En las muestras del segundo bloque (SdmfPVP\_x), los espectros de absorción (Figuras 4.33d y 4.33e) revelan un ligero ensanchamiento de la banda LSPR sin corrimiento considerable en su posición por reducción de la cantidad de PVP en solución de reacción. Esto puede indicarnos que el tamaño, dispersión de tamaño o morfología de las NPs no varían mucho al disminuir la concentración de PVP y de iones de oro (nótese que la muestra SdmfMR\_5 entra dentro de este conjunto de muestras ya que tiene la misma razón molar [PVP]/[HAuCl<sub>4</sub>]).

Se observa en las imágenes de TEM más representativas (Figura 4.34) que cada muestra está constituida por NPs de Au poliédricas, DoRo y BiPe, junto con NPs de forma irregular (casi esféricas) a excepción de la muestra SdmfRM\_20, donde se observa únicamente la formación de NPs casi

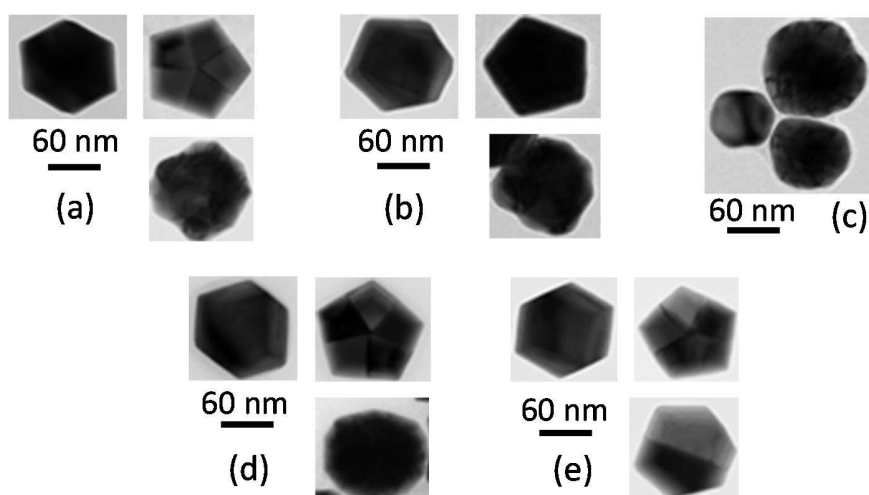
esféricas. Las NPs BiPe presentan defectos lineales conocidos como *pentatwins* o *twins* cíclicos, características propias de este tipo de NPs [44,].

El tamaño promedio de las NPs de las muestras del bloque SdmfMR\_x disminuyó de 116 a 54.7 nm, y redujo ligeramente la dispersión de tamaño, como lo muestran los histogramas de distribución de tamaño (Figura 4.35a - 4.35c) por disminución de la concentración de iones de oro (con respecto de la concentración de PVP) en la solución de reacción. En el conjunto de las muestras crecidas con menores concentraciones de iones de oro manteniendo  $[PVP]/[HAuCl_4]=5$  fijo, el tamaño y la dispersión de tamaño de las NPs aumentan ligeramente sin que se observe cambio en su morfología (Figuras 4.35d y 4.35e).

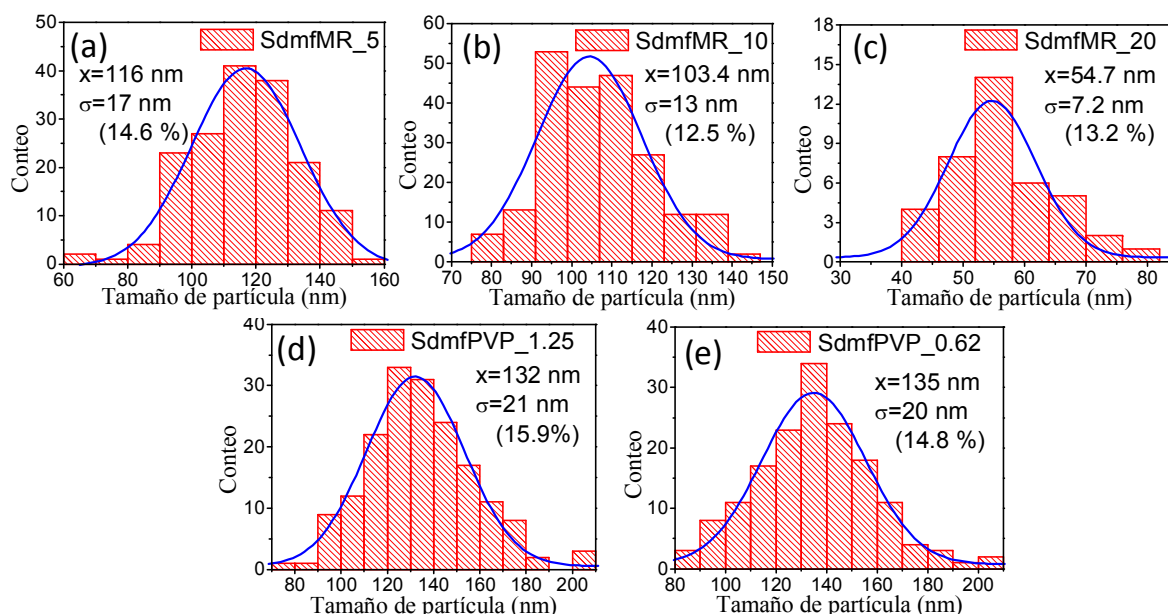


**Figura 4.33** Espectros de absorción de las muestras (a) SdmfMR\_5, (b) SdmfMR\_10, (c) SdmfMR\_20, (d) SdmfPVP\_1.25 y (e) SdmfPVP\_0.62

De los resultados obtenidos podemos concluir que el corrimiento hacia el azul y el estrechamiento de las bandas LSPR de las muestras SdmfMR\_x se debe, principalmente, a la disminución de tamaño de las NPs y su cambio de forma de poliédrica a casi esférica. Por el contrario, las NPs de las muestras del grupo SdmfPVP\_x no modifican considerablemente sus características físicas, excepto un ligero aumento en el tamaño.



**Figura 4.34** Imágenes típicas de TEM de las NPs de Au sintetizadas por el método reducción química de iones de oro usando DMF como disolvente y agente reductor y PVP como agente estabilizador



**Figura 4.35** Histogramas de distribución de tamaño de las muestras (a) SdmfMR\_5, (b) SdmfMR\_10, (c) SdmfMR\_20, (d) SdmfPVP\_1.25 y (e) SdmfPVP\_0.62

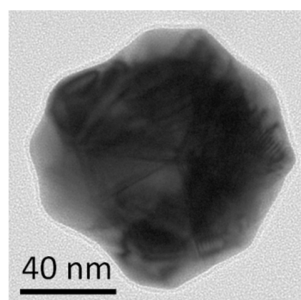
La cinética del crecimiento en el presente método es similar a la del método Turkevich, donde la velocidad de reducción de los iones, nucleación de los átomos y concentración de los clústeres de Au en la etapa inicial de la reacción definen el tamaño y dispersión de tamaño de las NPs resultantes [36]. Como se observa en los resultados de las propiedades ópticas y morfológicas de las muestras SdmfMR\_x, el control del tamaño y dispersión de tamaño se realiza controlando la concentración relativa de los iones de Au en la solución. Al disminuir la cantidad de iones de Au respecto al PVP, la concentración de clústeres en la solución disminuye, y provoca una disminución en la velocidad de nucleación y formación de NPs. Las NPs formadas se estabilizarán rápidamente por la gran

concentración relativa de PVP, que producirá NPs de menores tamaños. Por el contrario, aunque haya una disminución de la concentración de iones de oro en las muestras SdmfPVP\_x, esta concentración es invariante respecto a la del PVP. Entonces, cuando se forman clústeres de Au a baja concentración, disminuye la velocidad de formación de las NPs y estas no serán estabilizadas rápidamente por el PVP, lo que permite el crecimiento de las NPs. Adicionalmente, ya que habrá una mayor concentración de DMF relativa a la concentración de iones de Au en la solución, la velocidad de reducción de los iones será mayor aumentando la velocidad de depósito de átomos en las NPs poco estabilizadas.

La mayoría de las NPs metálicas están formadas por caras con bajo índice de Miller ( $\{111\}$  y  $\{100\}$ ). Por ejemplo, las NPs con forma de tetraedro, octaedro, bipirámides pentagonales e icosaedro están encerradas por superficies  $\{111\}$ ; los nanocubos están encerrados por superficies  $\{100\}$ . Esto se debe a que, como la energía superficial de los planos cristalográficos están en el orden de  $\gamma\{111\} < \gamma\{100\} < \gamma\{110\}$ , la formación de estas estructuras es el resultado de la minimización de la energía superficial [46]. Sin embargo, las NPs con forma de dodecaedro rómbico están encerradas en superficies  $\{110\}$ , que es la faceta con la más alta energía superficial de las facetas de bajo-índice, por lo que estas superficies exhiben un crecimiento rápido sobre otras superficies, dichas superficies desaparecen durante el crecimiento del cristal. La formación de NPs que tienen este tipo de facetas, como el caso de las NPs DoRo, puede ser resultado de la estabilización de dicha superficie, que disminuye su energía superficial. Se ha reportado que el DMF o sus subproductos de oxidación son los responsables de la estabilización de estas facetas y, por lo tanto, de la formación de las NPs DoRo [46]. Se sabe que el PVP tiende a adsorberse preferentemente en las superficies  $\{111\}$ , que reduce el crecimiento en la dirección  $[111]$  y que resulta en la formación de NPs con superficies encerradas por  $\{111\}$ , como en el caso de NPs BiPi. Ya que en el método utilizado en la presente tesis se usó PVP, éste entra en competencia con el DMF para surfactar a las NPs, lo que resulta en la aparición de ambas morfologías (DoRo y BiPi) en cada una de las muestras.

La formación de las NPs de forma irregular en cada una de las muestras, y en mayor medida en la muestra SdmfMR20, se debe a que se siguen depositando átomos de Au sobre las NPs ya estabilizadas con PVP. Esto se demuestra en las imágenes de TEM de este tipo de NPs, donde se observa que en su centro existe una NP de Au poliédrica (únicamente se observaron con forma BiPi, Figura 4.36). Las moléculas de PVP tienen la capacidad de formar un complejo con los iones de Au [47], lo que motiva la subsecuente reducción y formación de la capa amorfa de oro sobre estas NPs BiPi.

Estas NPs poliédricas tienen uso potencial en aplicaciones como SERS y FAP debido a su forma ya que pueden aumentar en gran medida el campo eléctrico cercano, como se observó en los resultados teóricos de las propiedades ópticas de NPs poliédricas (sección 4.1.4). Además estas NPs también pueden usarse en celdas solares, ya que sus espectros de absorción mostraron una ancha banda de extinción que cubre gran parte del espectro de radiación solar.



**Figura 4.36** Imagen típica de TEM representativa de las NPs de forma irregular de la muestra SdmfMR\_5

#### 4.1.5 Fabricación de corazas de SiO<sub>2</sub> sobre nanopartículas de Au por el método de Stöber asistido con ultrasonido

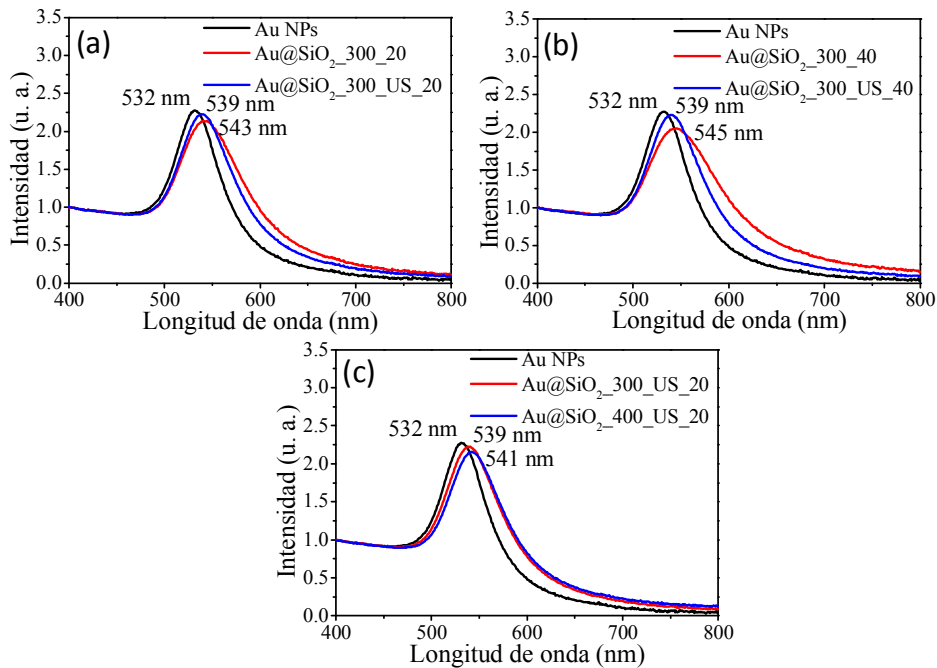
El procedimiento para la fabricación de la capa de óxido de silicio sobre NPs de Au se describió en la sección 3.2.1 (Capítulo 3). Las NPs de oro utilizadas como núcleo fueron de la muestra SAu\_70 como se discutió en la sección 4.2.3. En la Tabla 4.6 se vuelven a mostrar los parámetros variados en el procedimiento de la fabricación de la capa de sílice.

**Tabla 4.6** Parámetros variados en la fabricación de la capa de sílice de las muestras de NPs compuestas de Au@SiO<sub>2</sub>. Tamaño, dispersión de tamaño de la capa fabricada, obtenidos de las imágenes de TEM

Muestra	Solución de TEOS (μL)	Temperatura de reacción (°C)	Tratamiento ultrasónico	Grosor de capa (nm)	Dispersión de tamaño (%)
Au@SiO <sub>2</sub> _300_20°C_US	300	20	Sí	10	16
Au@SiO <sub>2</sub> _300_20°C	300	20	No	6.1	38
Au@SiO <sub>2</sub> _300_40°C_US	300	40	Sí	9.7	19
Au@SiO <sub>2</sub> _300_40°C	300	40	No	10	17
Au@SiO <sub>2</sub> _400_20°C_US	400	20	Sí	15.4	9.7

Los espectros de absorción de las cinco muestras de Au@SiO<sub>2</sub> se obtuvieron después de la fabricación de la capa de sílice (Figura 4.37). En general, la posición de la banda asociada a la LSPR de

las NPs en todas las muestras se desplazó a longitudes de onda mayor debido a la formación de la capa de sílice con respecto al espectro de las NPs sin recubrir. Sin embargo, el corrimiento de la posición de la banda en las muestras preparadas sin tratamiento ultrasónico ( $\text{Au@SiO}_2_{300\_20^\circ\text{C}}$  y  $\text{Au@SiO}_2_{300\_40^\circ\text{C}}$ ) en comparación con las preparadas con ultrasonido, es mayor, además de ser más anchas y menos intensas. Estas características puede ser consecuencia de la formación de una capa más gruesa o de que varias NPs de Au fueran aglomeradas o encerradas en una sola capa de sílice.



**Figura 4.37** Espectros de absorción de las muestras (a)  $\text{Au@SiO}_2_{300\_20}$  y  $\text{Au@SiO}_2_{300\_US\_20}$ , (b)  $\text{Au@SiO}_2_{300\_40}$  y  $\text{Au@SiO}_2_{300\_US\_40}$  y (c)  $\text{Au@SiO}_2_{300\_US\_20}$  y  $\text{Au@SiO}_2_{400\_US\_20}$ , comparadas con el espectro de NPs de Au sin recubrir. Se normalizaron los espectros en 400 nm

Comparando los espectros de absorción de las muestras sin tratar con ultrasonido pero sintetizadas a diferente temperatura ( $\text{Au@SiO}_2_{300\_20^\circ\text{C}}$  y  $\text{Au@SiO}_2_{300\_40^\circ\text{C}}$ ) se observa que la posición de la banda de la muestra calentada a  $40^\circ\text{C}$  es mayor que la preparada a  $20^\circ\text{C}$ , probablemente debido al crecimiento de una capa de sílice más gruesa, como se discutió en los resultados teóricos de las propiedades ópticas de NPs compuestas de  $\text{Au@SiO}_2$  al variar el grosor de la coraza (sección 4.1.1). Por el contrario, las muestras fabricadas con ultrasonido y a diferentes temperaturas ( $\text{Au@SiO}_2_{300\_US\_20^\circ\text{C}}$  y  $\text{Au@SiO}_2_{300\_US\_40^\circ\text{C}}$ ) tienen bandas casi idénticas, lo que demuestra que el grosor de la coraza de ambas muestras es muy similar y, por ende, la temperatura no fue un parámetro crítico cuando se usó ultrasonido.

Por otro lado, comparando el espectro de absorción de la muestra en la que se usó mayor cantidad del precursor de  $\text{SiO}_2$  ( $\text{Au@SiO}_2_{400\_US\_20^\circ\text{C}}$ , Tabla 4.6) con el espectro de la muestra

Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_20°C (Figura 4.37c), se observa también un ligero corrimiento de la posición de la banda de LSPR en el caso de la primera muestra, lo cual indica que esta muestra tiene una capa mayor de sílice que la segunda muestra.

Para verificar lo observado en los espectros de absorción, se presentan imágenes típicas de TEM de las cinco muestras en la Figura 4.38 (y sus respectivos histogramas de distribución de grosor de coraza en la Figura 4.39), donde se comprueba la formación de capas de sílice sobre las NPs de Au en todas las muestras. Como se observa en las Figuras 4.38b y 4.38d (e histogramas de las Figuras 4.39b y 4.39d), las muestras Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_20 y Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_40 sin tratar con ultrasonido tienen corazas con grosores de  $6.1 \pm 2.3$  nm y  $10 \pm 1.7$  nm, respectivamente. Por lo tanto, se fabrica una capa más gruesa al aumentar la temperatura de reacción, gracias al aumento de la velocidad de hidrólisis y condensación del TEOS (Figura 1.3, Introducción) [48]. Sin embargo, también se observa la aglomeración de las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> NPs en ambas muestras debido a la interconexión de las capas de sílice asociadas a su inestabilidad química superficial. La aglomeración de las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> NPs aumenta la interacción entre sus plasmones y, por lo tanto, ocurre el corrimiento de sus bandas de LSPR, como se mencionó anteriormente (Figuras 4.37a y 4.37b). Por otro lado, las muestras sintetizadas usando ultrasonido y con la misma cantidad de precursores, Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_20 (Figuras 4.38a y 4.39a) y Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_40 (Figuras 4.38c y 4.39c), presentan grosores de capa similar ( $10 \pm 1.6$  nm y  $9.7 \pm 1.9$  nm, respectivamente), lo que indica que la temperatura no es un parámetro clave en el control del grosor de la capa de sílice cuando la reacción se lleva a cabo bajo ultrasonido, como se mencionó anteriormente. En la muestra en la que se agregó mayor cantidad de TEOS, Au@SiO<sub>2</sub>\_400\_US\_20 (Figuras 4.38e y 4.39e), se observa una capa más gruesa que las dos anteriores ( $15.4 \pm 1.5$  nm), y una buena dispersión de las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> en estas muestras, debido al constante movimiento durante la ultrasonicación.

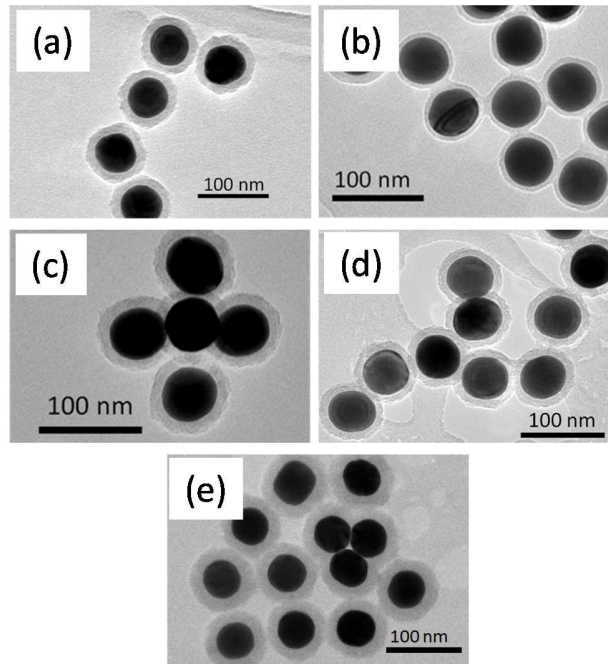


Figura 4.38 Imágenes típicas de TEM de las muestras (a) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_20, (b) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_20, (c) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_40, (d) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_40 y (e) Au@SiO<sub>2</sub>\_400\_US\_20

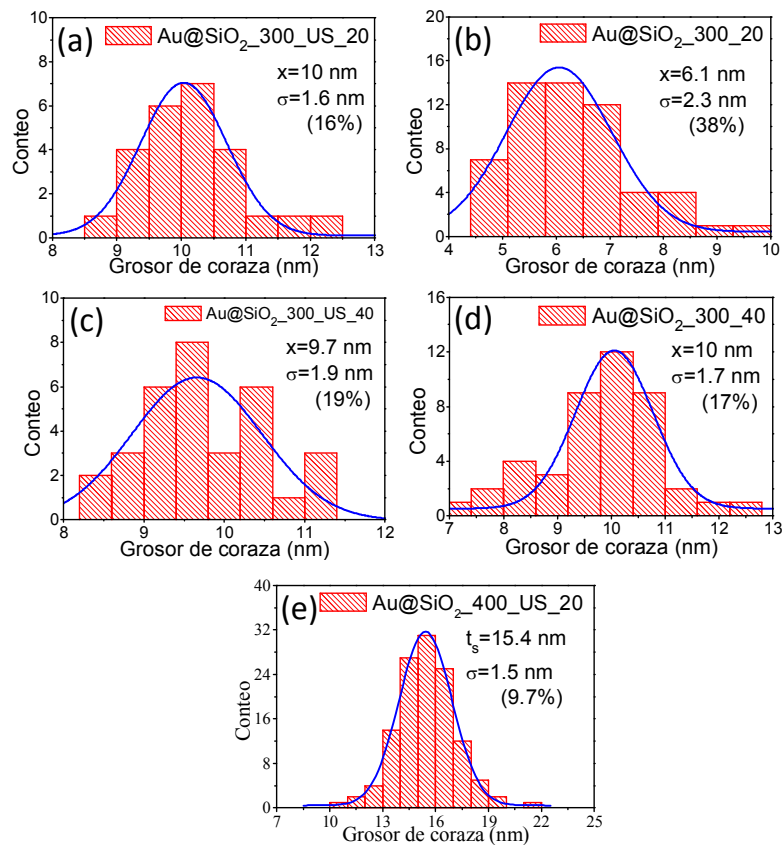
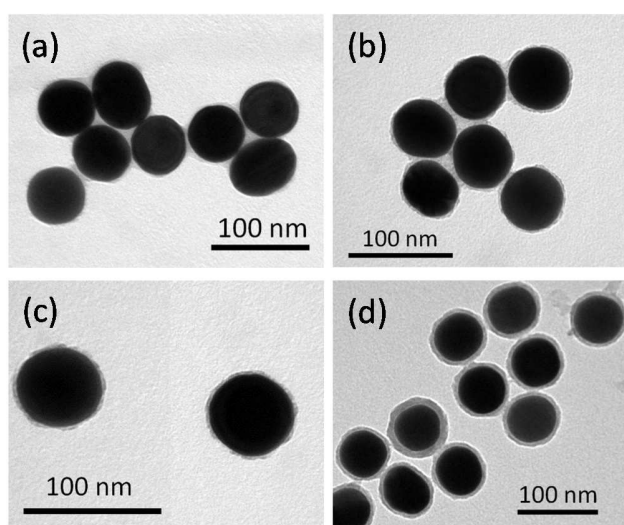


Figure 4.39 Histogramas de distribución de grosor de capa de las muestras (a) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_20, (b) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_20, (c) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_40, (d) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_40 y (e) Au@SiO<sub>2</sub>\_400\_US\_20

La estabilidad química de las capas de sílice de las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> (excepto el de la muestra Au@SiO<sub>2</sub>\_400\_US\_20), se probó calentando las muestras a 90°C en agua desionizada durante 24 horas. Las imágenes TEM de las muestras después del tratamiento hidrotérmal se presentan en la Figura 4.40. Comparando estas imágenes con las de las muestras antes del tratamiento (Figura 4.38), observamos que las muestras tratadas con ultrasonido mejoraron la estabilidad química de la capa de sílice ya que esta no fue completamente disuelta durante el tratamiento hidrotérmal (Figuras 4.40c y 4.40d), al contrario de las muestras que no se sometieron a ultrasonido, las cuales han perdido sus capas de sílice (Figuras 4.40a y 4.40b). Más aún, el efecto del tratamiento hidrotérmal es mínimo en la muestra AuSiO<sub>2</sub>\_300\_US\_40 (Figure 4.40d).



**Figura 4.40** Imágenes típicas de TEM de las muestras (a) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_20, (b) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_40, (c) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_20, y (d) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_40 después del tratamiento hidrotérmal

Para determinar la calidad de la capa de sílice de las NPs de Au@SiO<sub>2</sub> se obtuvieron espectros FTIR a temperatura ambiente de las muestras Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_20, Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_40, Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_20, y Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_40 (Figure 4.41). Los espectros de todas las muestras revelan bandas de absorción centradas en 792, 1061 y 1200 cm<sup>-1</sup> (“hombro”) asociados a los modos de vibración de estiramiento de los grupos siloxano (Si-O-Si) de la sílice [49, 50], mientras que la banda alrededor de 950 cm<sup>-1</sup> corresponde al modo de vibración de estiramiento de los grupos silanoles (Si-O-H) presentes en la red del sílice [23, 50, 51]. Las bandas que aparecen en 1300 cm<sup>-1</sup> y en frecuencias mayores son atribuidas a modos de vibración de las moléculas de etanol [52] adsorbidas en la superficie de las NPs. La presencia de la banda en 950 cm<sup>-1</sup> en todos los espectros indica que las capas contienen una considerable cantidad de grupos silanoles, en la superficie o en los poros de la capa como enlaces terminales (Figure 4.42).

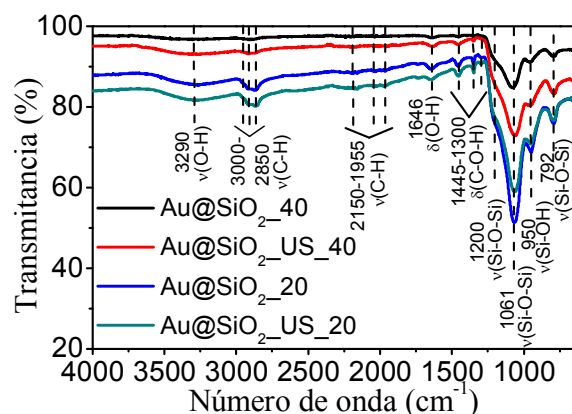


Figure 4.41 Espectros FTIR de las muestras de NPs de Au@SiO<sub>2</sub>

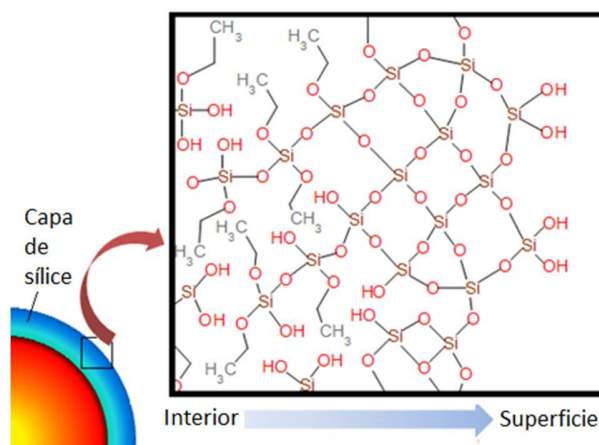
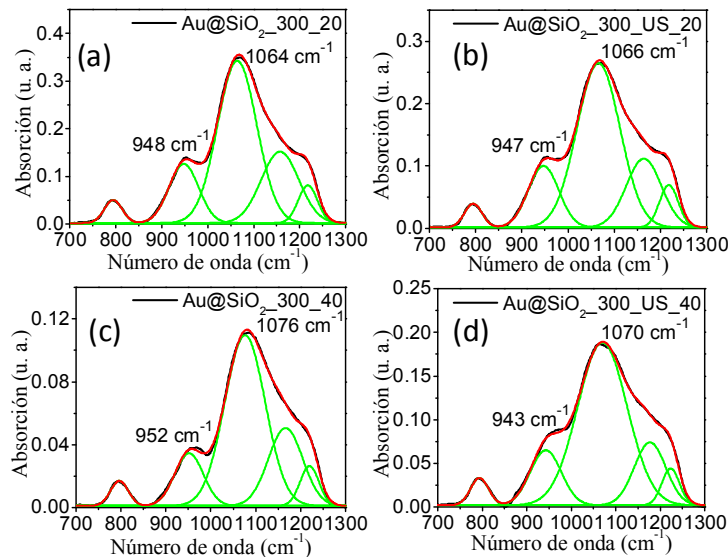


Figure 4.42 Representación esquemática de la heterogeneidad química de la red de sílice que forma la capa fabricada por el método de Stöber

Ya que la estabilidad de la capa de sílice depende fuertemente de la concentración de los grupos siloxano respecto a los grupos silanoles [53], se estimó la razón entre las intensidades de las bandas asociadas a los grupos siloxano (se escogió la más intensa) y silanoles. Para esto, primero se desconvolucionaron los espectros de absorción en el rango de 700–1300 cm<sup>-1</sup>, usando cinco sub-bandas Gaussianas, en el que el hombro en 1200 cm<sup>-1</sup> (Figura 4.41) consiste en dos sub-bandas centradas alrededor de 1215 y 1157 cm<sup>-1</sup> [50], para calcular la intensidad de la banda más intensa asociada al grupo siloxano. Las bandas obtenidas a partir de la desconvolución (líneas verdes), su suma (líneas rojas), y el espectro experimental (líneas negras) de las muestras se presentan en la Figura 4.43. Ya que la banda alrededor de 1068 cm<sup>-1</sup>, asociada al modo de vibración de estiramiento del Si-O-Si, es la más intensa, se comparó su intensidad con la intensidad de la banda asociada al grupo silanol centrada en 950 cm<sup>-1</sup>. Las razones de intensidades estimadas ( $I_{\text{Si-O}}/I_{\text{Si-OH}}$ ) de las cuatro muestras se presentan en la Tabla 4.7. Ya que la presencia de una gran cantidad de grupos siloxano hace a la red de sílice más

estable [54], una razón de intensidad mayor indicará una mayor calidad (estabilidad mayor) de la capa de sílice. Podemos observar en la Tabla 4.7 que un incremento en la temperatura de reacción durante la formación de la capa de sílice incrementa la razón  $I_{\text{Si-O}}/I_{\text{Si-OH}}$ , *i. e.*, aumenta la calidad de la capa, independientemente del tratamiento ultrasónico. Por otro lado, la calidad de la sílice preparada con ultrasonido es mucho mejor que la preparada sin ultrasonido.



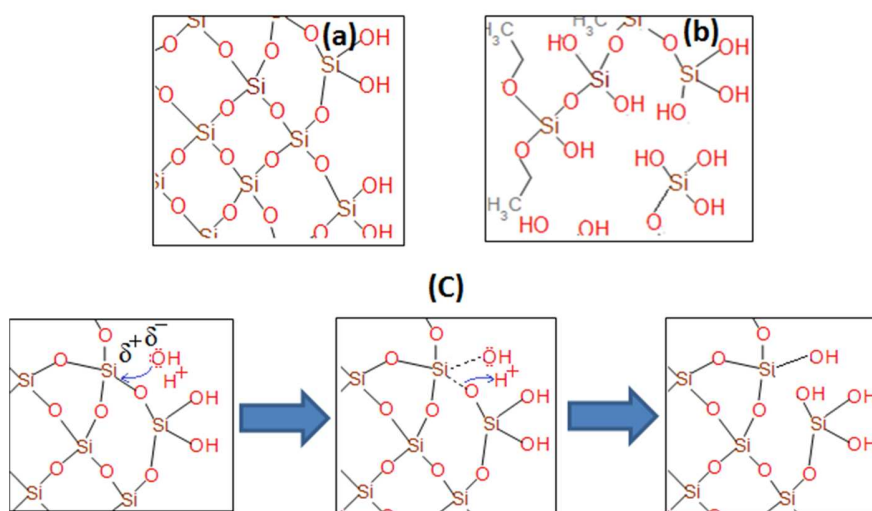
**Figura 4.42.** Espectros de absorción IR desconvolucionados de las muestras secas (a) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_20, (b) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_20, (c) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_40 y (d) Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_40 en el rango espectral 700–1300 cm<sup>-1</sup>

**Tabla 4.7.** Razón de las intensidades de las bandas asociadas a los modos de vibración de Si-O-Si y Si-OH ( $I_{\text{Si-O}}/I_{\text{Si-OH}}$ ) de las muestras de NPs de Au@SiO<sub>2</sub> estimadas de sus espectros de IR

Muestra	Posición del modo Si-OH (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad del modo Si-OH ( $I_{\text{Si-OH}}$ )	Posición del modo Si-O-Si (cm <sup>-1</sup> )	Intensidad del modo Si-O-Si ( $I_{\text{Si-O}}$ )	$I_{\text{Si-O}}/I_{\text{Si-OH}}$
Au@SiO <sub>2</sub> _300_20	948	10	1064	36.4	3.64
Au@SiO <sub>2</sub> _300_US_20	947	8.2	1066	30.8	3.76
Au@SiO <sub>2</sub> _300_40	952	2.7	1076	12.3	4.56
Au@SiO <sub>2</sub> _300_US_40	943	5.5	1070	26	4.73

Para entender el mecanismo de degradación de la capa de sílice formada sobre las NPs metálicas por medio del método de Stöber convencional, debemos saber que los productos de la hidrólisis del TEOS (Si(OH)<sub>n</sub>) son solubles en agua [54]. Pueden formar una estructura de red donde los átomos de Si están

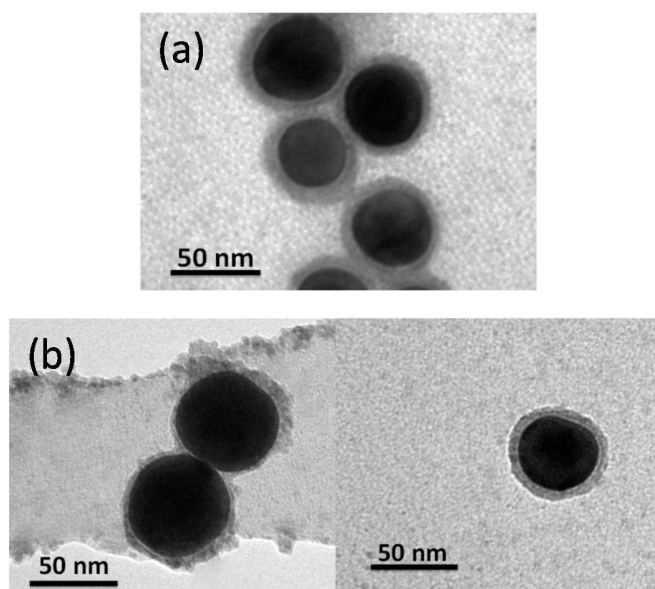
coordinados con 4 átomos de oxígeno (*i. e.* que solo contienen enlaces siloxano) o redes donde algunos átomos de silicio también están coordinados con grupos hidroxilo (*i. e.* que contienen enlaces silanol). Si todos los átomos de silicio están coordinados solamente con átomos de oxígeno, la estructura es químicamente estable y resistente al tratamiento hidrotérmal (Figura 4.43a). Sin embargo, si alguno de los átomos de Si están enlazados a grupos hidroxilo (Figura 4.43b), éstos son susceptibles a la hidrólisis y por lo tanto la capa es considerada inestable. Al tratar redes de sílice que contienen tanto enlaces siloxano como silanoles, los enlaces siloxano (Si-O-Si) se romperán para formar enlaces silanol (Si-OH) con los iones  $\text{OH}^-$  presentes en el agua. Los iones hidroxilo del agua reaccionan con los átomos de Si con densidad de carga positiva ( $\delta^+$ ) a través de su interacción electrostática (Figura 4.43c). Aunque también el mismo fenómeno puede ocurrir en la sílice que solo contiene enlaces siloxano, se requiere una mayor cantidad de energía para que esto ocurra. Como la velocidad de ionización del agua y la difusión de los iones ( $\text{OH}^-$  y  $\text{H}^+$ ) aumentan con la temperatura, la velocidad de hidrólisis de la sílice también aumenta a temperatura alta. Esta es la razón por la cual usamos agua caliente para probar la estabilidad de la capa de sílice.



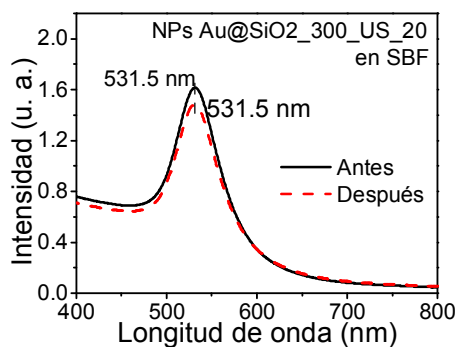
**Figura 4.43** Representación esquemática de las estructuras de sílice formadas por el método de Stöber (a) con y (b) sin tratamiento ultrasónico. (c) Representación esquemática de la hidrólisis térmica de la sílice que contiene enlaces silanol

Si la capa de sílice no está bien formada (estequiométrica), *i. e.*, hay muchos grupos silanoles como se esquematiza en la Figura 4.43b, se disolverá a una velocidad más rápida cuando se sometió al tratamiento hidrotérmal, como se observó en las muestras que no se trataron con ultrasonido. Por el contrario, las muestras preparadas con ultrasonido son más resistentes a la hidrólisis.

Se introdujeron las NPs de Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_20 en una solución de fluido corporal simulado (SBF, por sus siglas en inglés, *simulated body fluid*) a 37°C durante 36 horas para verificar su estabilidad química bajo condiciones biológicas. Se consideró el tiempo de 36 horas de tratamiento por ser el tiempo de vida media en la sangre reportado de las NPs compuestas de Au@dieléctrico [55]. En la Figura 4.44 aparecen imágenes representativas de TEM de las muestras antes y después del tratamiento en SBF. Como se observa, las NPs conservan su capa de sílice después de 36 horas del tratamiento. Sin embargo, el grosor de la coraza se redujo de  $6.4 \pm 1.7$  nm a  $5.2 \pm 1.5$  nm y algunas de las NPs se aglomeraron. Por medio de los espectros de absorción de las NPs antes y después del tratamiento (Figura 4.45), observamos que no hay un corrimiento o ensanchamiento considerable de la banda asociado a la LSPR de las NPs compuestas, lo que nos indica que no es mucha la aglomeración de las NPs.



**Figura 4.44.** Imágenes típicas de TEM de la muestra Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_20 (a) antes y (b) después del tratamiento en SBF a 37°C durante 36 horas



**Figura 4.45** Espectros de absorción de la muestra Au@SiO<sub>2</sub>\_300\_US\_20 antes (línea negra) y después (línea discontinua roja) del tratamiento con SBF

Los resultados presentados arriba indican que las NPs Au@SiO<sub>2</sub> fabricadas bajo sonicación son razonablemente estables (no se degradan significativamente) en la sangre humana. Por lo tanto, hemos mostrado que las NPs fabricadas tienen potencial uso en aplicaciones biomédicas. Estas NPs también se pueden usar en aplicaciones donde existen medios corrosivos, por ejemplo, en DSSC.

#### 4.1.6 SERS usando sustratos de Au y Au@SiO<sub>2</sub>

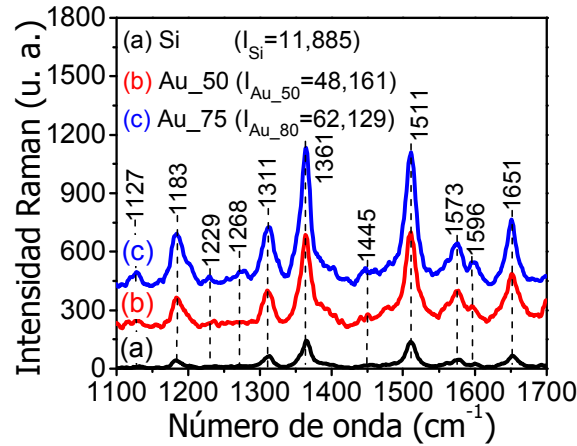
Las NPs simples de Au y compuestas de Au@SiO<sub>2</sub> se utilizaron para fabricar sustratos SERS, como se explicó en el Marco Experimental (sección 3.4, Capítulo 3), para verificar las predicciones teóricas de la variación del campo eléctrico cercano en función de los parámetros geométricos de las NPs sintetizadas y del medio circundante. En la tabla 4.8 se muestran las características de los sustratos que se fabricaron. El analito utilizado fue rodamina 6G (R6G) disuelto en agua y en DMSO en concertación de 1 mM. Las condiciones para las mediciones se explicaron en la sección 3.4 (Capítulo 3)

**Tabla 4.8.** Tamaño de núcleo y coraza de las NPs utilizadas en la fabricación de los sustratos SERS

Sustrato SERS	Muestra utilizada	Tamaño de núcleo (nm)	Tamaño de Coraza (nm)
Au_50	SAu_150	50	0
Au_75	SAu_70	75	0
Au@SiO <sub>2</sub> _10	Au@SiO <sub>2</sub> _300_20°C_US	50	10
Au@SiO <sub>2</sub> _15	Au@SiO <sub>2</sub> _400_20°C_US	50	15

Para verificar el efecto del tamaño de las NPs metálicas en el NEF (sección 4.1.1), se obtuvieron los espectros Raman de la solución acuosa de R6G sobre tres sustratos: silicio como referencia (Figura 4.46a), Au\_50 (Figura 4.46b) y Au\_75 (figura 4.46c). Las bandas en los tres espectros se asocian a los modos de vibración del R6G en solución acuosa (Tabla 4.9). Las intensidades integrales estimadas de cada espectro en el rango de 1100 - 1700 cm<sup>-1</sup> (mostrados en paréntesis junto a las etiquetas en la Figura 4.46) se usaron para comparar el aumento de las señales de Raman usando los sustratos SERS. Podemos ver que existe un aumento en la señal Raman cuando se usa el sustrato Au\_50, en comparación con el sustrato de silicio ( $I_{Au_50}/I_{Si} \cong 4.1$ ). Sin embargo, el aumento de la señal Raman es más pronunciado cuando se utilizó el sustrato Au\_75 respecto al sustrato Au\_50 ( $I_{Au_75}/I_{Au_50} \cong 1.3$  ó

30 % más que el sustrato Au\_50). Esta tendencia concuerda con las predicciones teóricas vistas en la sección 4.1.1, donde el campo eléctrico aumentado ( $|E|/|E_0|$ ) en una NP de Au de 75 nm de tamaño (37 nm de radio) es mayor que en una NP de 50 nm (25 nm de radio) (Figura 4.2).



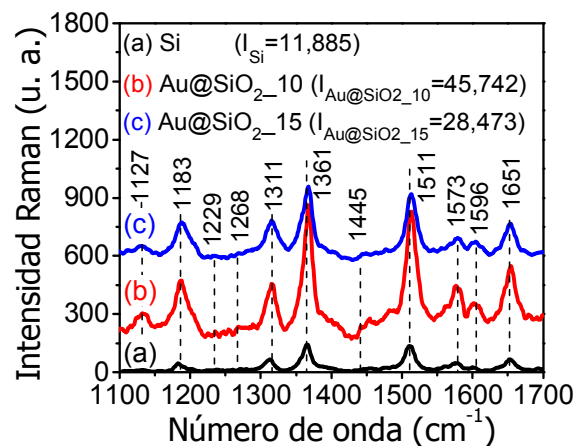
**Figura 4.46** Espectro Raman de R6G (1 mM) en solución acuosa sobre sustratos de (a) silicio, (b) Au\_50 y (c) Au\_75. Las bandas etiquetadas corresponden a los modos de vibración de la R6G (Tabla 4.9)

**Tabla 4.9** Posición y asignación de las bandas de Raman observadas de la R6G disuelta en agua y en DMSO

Posiciones de las bandas Raman del R6G en agua [cm <sup>-1</sup> ]	Posiciones de las bandas Raman del R6G en DMSO [cm <sup>-1</sup> ]	Asignamiento de las bandas
1127	1127	C-H doblamiento en el plano [56]
1183	1183	C-C estiramiento [56]
1229	1233	Anillo de fenilo [58]
1268	1270	C-O-C estiramiento [56]
1311	1315	C-C estiramiento [57]
1361	1367	C-C aromático estiramiento [56,57]
1445	1445	Anillo de fenilo [58]
1511	1514	C-C aromático estiramiento [56,57]
1573	1573	C-C aromático estiramiento [56]
1596	1596	Xanteno [58]
1651	1653	C-C aromático estiramiento [56, 57]

Por otro lado, se verificaron cualitativamente los efectos predichos teóricamente del grosor de la capa de sílice sobre la distribución del NEF en la estructura núcleo-coraza (secciones 4.1.1 y 4.1.2), al medir el espectro Raman de la solución acuosa de R6G sobre los sustratos Au@SiO<sub>2</sub>\_10 y Au@SiO<sub>2</sub>\_15, Tabla 4.7. Las bandas en los espectros Raman (Figura 4.47) también se asocian a los

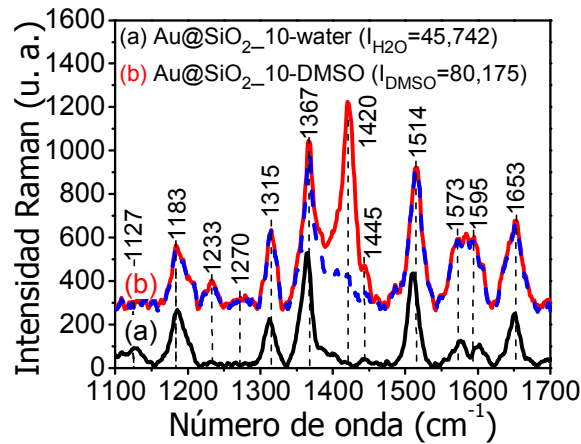
modos de vibración del R6G en solución acuosa (Tabla 4.9). Puede notarse que existe un aumento en la señal Raman usando el sustrato SERS Au@SiO<sub>2</sub>\_10 con respecto al sustrato de silicio, cuyo aumento estimado es  $I_{\text{Au@SiO}_2_{10}}/I_{\text{Si}} \cong 3.8$ , al igual que usando el sustrato Au@SiO<sub>2</sub>\_15,  $I_{\text{Au@SiO}_2_{15}}/I_{\text{Si}} \cong 2.4$ . Sin embargo, comparando el aumento de cada sustrato SERS, podemos observar que hay una disminución en la amplificación, de 36 %, en el sustrato con NPs compuestas de capa gruesa, debido a la reducción del campo eléctrico cerca de la interfaz coraza- medio circundante ( $|E_{IC-M}|$ ), como se explicó en las secciones 4.1.3. La reducción estimada en  $|E_{IC-M}|$  de dos NPs compuestas de Au@SiO<sub>2</sub> con  $R_N = 30$  nm y  $t_C = 15$  y 10 nm (Figura 4.9d) es de 20 %, el cual es muy aproximado al valor obtenido experimentalmente.



**Figura 4.47** Espectro Raman de R6G (1 mM) en solución acuosa sobre sustratos de (a) silicio, (b) Au@SiO<sub>2</sub>\_10 y (c) Au@SiO<sub>2</sub>\_15. Las bandas corresponden a los modos de vibración de la R6G (Tabla 4.9)

Por último, para verificar el efecto del medio dispersor sobre la distribución del NEF, alrededor de las interfaces núcleo-coraza y coraza-medio circundante ( $I_{N-C}$  y  $I_{C-M}$ ) de NPs compuestas Au@SiO<sub>2</sub> (sección 4.1.3), se obtuvieron los espectros Raman de R6G disuelto en agua (Figura 4.48a) y en DMSO (Figura 4.48b) (1 mM) usando el sustrato SERS Au@SiO<sub>2</sub>\_10. Como se observa en la Figura 4.48, los espectros revelan las mismas bandas asociadas a los modos de vibración del R6G en ambas soluciones, agua y DMSO (Tabla 4.9). Sin embargo, las bandas de la R6G en DMSO están ligeramente desplazadas a energías mayores respecto a aquellas de la R6G en agua, debido al efecto del medio circundante sobre las frecuencias de vibración de la R6G [59]. Ya que la banda que aparece alrededor de 1420 cm<sup>-1</sup> se asocia a la deformación degenerada de CH<sub>3</sub> del DMSO [60], éste ha sido suprimido del espectro Raman para calcular la intensidad del espectro (línea punteada azul en la Figura 4.48b). Como podemos ver en la Figura 4.48, el aumento en la señal Raman es mayor cuando el índice de refracción del medio se aproxima al de la sílice (como se discutió en la sección 4.1.3); en este caso, el aumento en

la señal SERS es aproximadamente 1.8 ( $I_{DMSO}/I_{H_2O} \cong 1.75$ ) veces mayor en DMSO que en agua, lo que confirma las predicciones teóricas.



**Figura 4.48** Espectros Raman de R6G (1 mM) en soluciones (a) acuosa y (b) DMSO soportados en el sustrato SERS Au@SiO<sub>2</sub>\_10. La banda localizada en 1420 cm<sup>-1</sup> corresponde al DMSO. El espectro discontinuo presentado en color azul es el espectro (b) sustrayendo la banda asociada a DMSO

Por medio de los espectros SERS obtenidos con los sustratos fabricados a partir de las NPs sintetizadas de Au y Au@SiO<sub>2</sub> de diferentes tamaños, hemos verificado las predicciones que nuestros cálculos teóricos arrojaron. Además, hemos mostrado el uso potencial de las NPs sintetizadas en la aplicación de SERS.

**Referencias**

- [1] Barnes, W. L., Dereux, A., y Ebbesen, T. W. (2003). Surface Plasmon Subwavelength Optics. *Nat.*, 424, 824-830.
- [2] Zou, S., y Schatz, G. C. (2006). Coupled Plasmonic Plasmon/Photonic Resonance Effects in SERS. En Kneipp, K., Moskovits, M., Kneipp, H. *Surface Enhanced Raman Scattering*, pp. 67-85. Berlin Heidelberg: Springer.
- [3] Peña-Rodríguez, O., Caro, M., Rivera, A., Olivares, J., Perlado, J. M., y Caro, A. (2014). Optical Properties of Au-Ag Alloys: An Ellipsometric Study. *Opt. Mater. Express*, 4, 403–410.
- [4] Malitson, I. H. (1965). Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica. *J. Opt. Soc. Am.*, 55, 1205-1209.
- [5] Garcia, M. A. (2011). Surface Plasmons in Metallic Nanoparticles: Fundamentals and Applications. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 44, 283001.
- [6] Ross, B. M., y Lee, L. P. (2009). Comparison of Near- and Far-Field Measures for Plasmon Resonance of Metallic Nanoparticles. *Opt. Lett.*, 34, 896-898.
- [7] Zuloaga, J. y Nordlander, P. (2011). On the Energy Shift between Near-Field and Far-Field Peak Intensities in Localized Plasmon Systems. *Nano Lett.*, 11, 1280–1283.
- [8] Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., y Schatz, G. C. (2003). The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B*, 107, 668–677.
- [9] Willets, K. A., y Van Duyne, R. P. (2007). Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 58, 267–297.
- [10] Jain, P. K., Huang, X., El-Sayed, I. H., y El-Sayed, M. A. (2007). Review of Some Interesting Surface Plasmon Resonance-enhanced Properties of Noble Metal Nanoparticles and Their Applications to Biosystems. *Plasmonics*, 2, 107–118.
- [11] Zhang, D., Cherkaev, E., y Lamoureux, M. P. (2011). Stieltjes Representation of the 3D Bruggeman Effective Medium and Padé Approximation. *App. Math. Comput.*, 217, 7092–7107.
- [12] Montañó-Priede, L., Peña-Rodríguez, O., Rivera, A., Guerrero-Martínez, A., y Pal, U. (2016) Optimizing the Electric Field around Solid and Core–Shell Alloy Nanostructures for Near-field Applications. *Nanoscale*, 8, 14836-14845.

- [13] Cottancin, E., Celep, G., Lermé, J., Pellarin, M., Huntzinger, J. R., Vialle, J. L., y Broyer, M. (2006). Optical Properties of Noble Metal Clusters as a Function of the Size: Comparison between Experiments and a Semi-Quantal Theory. *Theor. Chem. Acc.*, *116*, 514–523.
- [14] Pirzadeh, Z., Pakizeh, T., Miljkovic, V., Langhammer, C., y Dmitriev, A. (2014). Plasmon–Interband Coupling in Nickel Nanoantennas. *ACS Photonics*, *1*, 158–162.
- [15] Link, S., Wang, Z. L. y El-Sayed, M. A. (1999). Alloy Formation of Gold–Silver Nanoparticles and the Dependence of the Plasmon Absorption on Their Composition. *J. Phys. Chem. B*, *103*, 3529–3533.
- [16] Verbruggen, S. W., Keulemans, M., Filippousi, M., Flahaut, D., Van Tendeloo, G., Lacombe, S., Martens, J. A., y Lenaerts, S. (2014). Plasmonic Gold–Silver Alloy on TiO<sub>2</sub> Photocatalysts with Tunable Visible Light Activity. *Appl. Catal. B Environ.*, *156-157*, 116–121.
- [17] Penndorf, R. (1957). Tables of the Refractive Index for Standard Air and the Rayleigh Scattering Coefficient for the Spectral Region between 0.2 and 20.0  $\mu$  and Their Application to Atmospheric Optics. *J. Opt. Soc. Am.*, *47*, 176-182.
- [18] Thormählen, I., Straub, J., y Grigull, U. (1985). Refractive Index of Water and Its Dependence on Wavelength, Temperature, and Density. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, *14*, 933-945.
- [19] Aminabhavi, T. M., y Gopalakrishna, B. (1995). Density, Viscosity, Refractive Index, and Speed of Sound in Aqueous Mixtures of N,N-Dimethylformamide, Dimethyl Sulfoxide, N,N-Dimethylacetamide, Acetonitrile, Ethylene Glycol, Diethylene Glycol, 1,4-Dioxane, Tetrahydrofuran, 2-Methoxyethanol, and 2-Ethoxyethanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, *40*, 856-861.
- [20] Moores, A., y Goettmann, F. (2006). The plasmon band in noble metal nanoparticles: an introduction to theory and applications. *New J. Chem.*, *30*, 1121–1132.
- [21] Zhang, D., Cherkaev, E., y Lamoureux, M. P. (2011). Stieltjes representation of the 3D Bruggeman effective medium and Padé approximation. *App. Math. Comput.*, *217*, 7092–7107.
- [22] Bohren, C. F., y Huffman, D. R. (1998). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-Interscience.
- [23] Kochuveedu, S. T., Son, T., Lee, Y., Lee, M., Kim, D., y Kim, D. H. (2014). Revolutionizing the FRET-Based Light Emission in Core-Shell Nanostructures via Comprehensive Activity of Surface Plasmons. *Sci. Rep.*, *4*, 1-8.

- [24] Li, J. F., Huang, Y. F., Ding, Y., Yang, Z. L., Li, S. B., Zhou, X. S., Fan, F. R., Zhang, W., Zhou, Z. Y., Wu, D. Y., Ren, B., Wang, Z. L., y Tian, Z. Q. (2010). Shell-isolated Nanoparticle-enhanced Raman Spectroscopy. *Nat.*, *464*, 392-395.
- [25] Noguez, C., Villagómez, C. J., y Gonzalez, A. L. (2015). Plasmonics of multifaceted metallic nanoparticles, field enhancement, and TERS. *Phys. Status Solidi B*, *252*, 56-71.
- [26] Kwon, K., Lee, K. Y., Lee, Y. W., Kim, M., Heo, J., Ahn, S. J., y Han, S. W. (2007). Controlled Synthesis of Icosahedral Gold Nanoparticles and Their Surface-Enhanced Raman Scattering Property. *J. Phys. Chem. C*, *111*, 1161-1165.
- [27] González, A. L., y Noguez, C. (2007). Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles. *J. Comput. Theor. Nanosci.*, *4*, 231–238.
- [28] Niu, W., Zheng, S., Wang, D., Liu, X., Li, H., Han, S., Chen, J., Tang, Z., y Xu, G. (2009). Selective Synthesis of Single-Crystalline Rhombic Dodecahedral, Octahedral, and Cubic Gold Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.*, *131*, 697–703.
- [29] Personick, M. L., Langille, M. R., Zhang, J., Harris, N., Schatz, G. C., y Mirkin, C. A. (2011). Synthesis and Isolation of {110}-Faceted Gold Bipyramids and Rhombic Dodecahedra. *J. Am. Chem. Soc.*, *133*, 6170–6173.
- [30] Li, C., Shuford, K. L., Chen, M., Lee, E. J., y Cho, S. O. (2008). A Facile Polyol Route to Uniform Gold Octahedra with Tailorable Size and Their Optical Properties. *ACS Nano*, *2*, 1760–1769.
- [31] Zhang, X., Tsuji, M., Lim, S., Miyamae, N., Nishio, M., Hikino, S., y Umezue, M. (2007). Synthesis and Growth Mechanism of Pentagonal Bipyramid-Shaped Gold-Rich Au/Ag Alloy Nanoparticles. *Langmuir*, *23*, 6372-6376.
- [32] (a) González, A. L., y Noguez, C. (2007). Optical Properties of Silver Nanoparticles. *Phys. Stat. Sol. (C)*, *4*, 4118–4126. (b) Noguez, C. (2007). Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. *J. Phys. Chem. C*, *111*, 3806–3819.
- [33] Montaña-Priede, J. L., Coelho, J. P., Guerrero-Martínez, A., Peña-Rodríguez, O., y Pal, U. (2017). Fabrication of Monodispersed Au@SiO<sub>2</sub> Nanoparticles with Highly Stable Silica Layers by Ultrasound-Assisted Stöber Method. *J. Phys. Chem. C*, *121*, 9543–9551.
- [34] Ji, X., Song, X., Li, J., Bai, Y., Yang, W., y Peng, X. (2007). Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate. *J. Am. Chem. Soc.*, *129*, 13939-13948.

- [35] Sivaraman, S. K., Kumar, S., y Santhanam, V. (2011). Monodisperse Sub-10nm Gold Nanoparticles by Reversing the Order of Addition in Turkevich Method—The Role of Chloroauric Acid. *J. Colloid Interface Sci.*, *361*, 543–547.
- [36] Turkevich, J., Stevenson, P. C., y Hillier, J. (1951). A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Disc. Farad. Soc.*, *11*, 55-75.
- [37] Frens, G. (1973). Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature, Phys. Sci.*, *241*, 20-22.
- [38] Schulz, F., Homolka, T., Bastús, N. G., Puentes, V., Weller, H., y Vossmeier, T. (2014). Little Adjustments Significantly Improve the Turkevich Synthesis of Gold Nanoparticles. *Langmuir*, *30*, 10779–10784.
- [39] Goia, D. V., y Matijevic. E. (1999). Tailoring the Particle Size of Monodispersed Colloidal Gold. *Colloids Surf. A*, *146*, 139–152.
- [40] Colucci, J., Montalvo, V., Hernandez, R., y Pouillet, C. (2006). Electrochemical Oxidation Potential of Photocatalyst Reducing Agents. *Electrochimica Acta*, *44*, 2507-2514.
- [41] Van Hoonacker A., y Englebienne, P. (2006). Revisiting Silver Nanoparticle Chemical Synthesis and Stability by Optical Spectroscopy. *Curr. Nanosci.*, *2*, 359-371.
- [42] Peña-Rodríguez, O., González, P. P., y Pal, U. (2011). MieLab: A software tool to perform calculations on the scattering of electromagnetic waves by multilayered spheres. *Int. J. Spectrosc.*, *2011*, 583743, 1-10.
- [43] Zheng, Y., Zhong, X., Li, Z., y Xia, Y. (2014). Successive, Seed-Mediated Growth for the Synthesis of Single-Crystal Gold Nanospheres with Uniform Diameters Controlled in the Range of 5–150 nm. *Part. Part. Syst. Charact.*, *31*, 266–273.
- [44] Singh, M. C. Mukherjee, B., y Manda, R. K. (2017). Growth morphology and special diffraction characteristics of multifaceted gold nanoparticles. *Micron*, *94*, 46–52.
- [45] Elechiguerra, J. L., Reyes-Gasga, J., y Yacaman, M- J. (2006). The role of twinning in shape evolution of anisotropic noble metal nanostructures. *J. Mater. Chem.*, *16*, 3906-3919.
- [46] Jeong, G. H., Kim, M., Lee, Y. W., Choi, W. Oh, W. T., Park, Q.-H., y Han, S. W. (2008). Polyhedral Au Nanocrystals Exclusively Bound by {110} Facets: The Rhombic Dodecahedron. *J. Am. Chem. Soc.*, *131*, 1672–1673.

- [47] Pastoriza-Santos, I., y Liz-Marzán, L. M. (2009). N,N-Dimethylformamide as a Reaction Medium for Metal Nanoparticle Synthesis. *Adv. Funct. Mater.*, *19*, 679–688.
- [48] Kamiya, K., Yoko, T., y Suzuki, H. (1987). Hydrolysis-Condensation Reaction of Tetraethylorthosilicate (TEOS) for Glass Fiber-Drawing: Effect of Reaction Temperature on the Type of Produced Siloxane Polymers. *J. Non-Cryst. Solids*, *93*, 407–414.
- [49] Gunde, M. K. (2000). Vibrational Modes in Amorphous Silicon Dioxide. *Phys. B (Amsterdam, Neth.)*, *292*, 286–295.
- [50] Bertoluzza, A., Fagnano, C., Morelli, M. A., Gottardi, V., y Guglielmi, M. (1982). Raman and Infrared Spectra on Silica Gel Evolving Toward Glass. *J. Non-Cryst. Solids*, *48*, 117–128.
- [51] Patra, A., Sominska, E., Ramesh, S., Kolytyn, Yu., Zhong, Z., Minti, H., Reisfeld, R., y Gedanken, A. (1999). Sonochemical Preparation and Characterization of  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  and  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  Doped in and Coated on Silica and Alumina Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, *103*, 3361–3365.
- [52] Plyler, E. K. (1952). Infrared Spectra of Methanol, Ethanol, and n-Propanol. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, *48*, 281–286.
- [53] Wong, Y. J., Zhu, L., Teo, W. S., Tan, Y. W., Yang, Y., Wang, C., y Chen, H. (2011). Revisiting the Stöber Method: Inhomogeneity in Silica Shells. *J. Am. Chem. Soc.*, *133*, 11422–11425.
- [54] Unger, K. K. (1979). Porous Silica. *J. Chromatogr. Library*, Elsevier: New York.
- [55] Dreaden, E. C., Austin, L. A., Mackey, M. A., y El-Sayed, M. A. (2012) Size Matters: Gold Nanoparticles in Targeted Cancer Drug Delivery. *Ther. Deliv.*, *3*, 457–478.
- [56] Li, G., Li, H., Mo, Y., Huang, X., y Chen, L. (2000). Surface enhanced resonance Raman Spectroscopy of Rhodamine 6G Adsorbed on Silver Electrode in Lithium Batteries. *Chem. Phys. Lett.*, *330*, 249.
- [57] Cyriac, J., Wleklinski, M., Li, G., Gao, L., y Cooks, R. G. (2012). In situ Raman Spectroscopy of Surfaces Modified by Ion Soft Landing. *Analyst*, *137*, 1363- 1369.
- [58] Vančo, Ľ., Kadlečíková, M., Breza, J., Vojs, M., Michniak, P., y Marton, M. (2017). Interference enhancement in SERS spectra of rhodamine 6G: Relation to reflectance. *Vib. Spectrosc.*, *90*, 31-37.
- [59] Montagna, M., y Dusi, R. (1995). Raman scattering from small spherical particles. *Phys. Rev. B*, *52*, 10080-10089.

[60] Selvarajan, A. (1966). Raman spectrum of dimethyl sulfoxide (DMSO) and the influence of solvents. *Proc. Indian Acad. Sci. - Sect. A*, 64, 44-50.



## Conclusiones

Esta investigación presenta un estudio riguroso de las propiedades ópticas de nanopartículas plasmónicas simples y compuestas tipo núcleo-metálico@coraza-dieléctrica en la región de campo lejano (absorción y dispersión de la luz) y en la región de campo cercano (amplificación del campo eléctrico incidente) de manera teórica y experimental.

Los resultados obtenidos demuestran que la intensidad, el ancho espectral y la longitud de onda de los máximos de extinción de la luz y de la amplificación del campo eléctrico cercano de las nanopartículas se modifican al variar el tamaño, composición o morfología de la nanopartícula metálica, o el grosor de la coraza, o el índice de refracción del medio dispersor. La longitud de onda del máximo de la LSPR en la región de campo lejano no corresponde a la del máximo de la amplificación del campo eléctrico cercano. Este último sufre un corrimiento al rojo respecto al primero, además, las intensidades relativas entre los modos dipolares son diferentes en cada región. Por lo tanto, se debe evitar diseñar nanopartículas basándose únicamente en sus respuestas en la región de campo lejano si se desean utilizar en aplicaciones de campo cercano (como SERS, DSSC, FAP, etc.). Es indispensable realizar experimentos y cálculos teóricos de campo cercano para diseñar estructuras plasmónicas óptimas para las aplicaciones deseadas.

Los resultados teóricos mostraron que la aleación de la Ag con Au para mejorar su estabilidad química no es la solución óptima, ya que la amplificación del campo eléctrico cercano (y las propiedades ópticas en el campo lejano) de las nanopartículas de aleación  $Au_xAg_{1-x}$  depende de la fracción molar de Au, y es siempre menor que de las NPs de Ag. Empero, la amplificación del NEF de estas NPs de aleaciones sigue siendo suficientemente alta (entre 10 y 100 veces) para su utilización como sustratos SERS. La ventaja de la utilización de las NPs de aleación  $Au_xAg_{1-x}$  es la posibilidad de sintonizar su LSPR, y por lo tanto, se puede aplicar en amplio rango espectral.

Se demostró que, pese a que las nanopartículas compuestas tipo núcleo-metálico@coraza-dieléctrica, durante la resonancia del plasmón superficial del núcleo, presentan dos máximos locales de amplificación del campo eléctrico: uno localizado en la interfaz del núcleo y la coraza y el otro ubicado en la interfaz de la coraza y el medio circundante, es viable diseñar este tipo de nanopartículas de tal forma que el máximo del campo eléctrico esté ubicado en una u otra interfaz, o en ambas, dependiendo del radio del núcleo metálico, del grosor de la coraza dieléctrica y de la diferencia entre los índices de

refracción de la coraza y del medio circundante. Por lo tanto, es posible diseñar nanopartículas con una respuesta óptima para la aplicación de campo cercano deseada antes de sintetizarlas. Los resultados teóricos y experimentales obtenidos demuestran que la mejor respuesta en las aplicaciones como SERS o FAP se obtiene cuando las nanopartículas compuestas se dispersan en un medio cuyo índice de refracción es cercano al de la coraza.

Se constató que las propiedades ópticas en el campo lejano y cercano de las nanopartículas plasmónicas poliédricas dependen de su forma. La banda de LSPR de las NPs de forma no esférica, con facetas múltiples, pero con morfología parecida a la esfera, es muy aproximada a la de las nanopartículas esféricas. Al aumentar la complejidad de la forma, como en el caso de nanopartículas poliédricas, la posición de la banda LSPR sufre un corrimiento al rojo, además de aparecer modos polares de órdenes superiores. Adicionalmente, se incrementa la amplificación del campo eléctrico cercano por el aumento de la localización del plasmón superficial en los bordes y aristas de la nanopartícula (*hot spots*), que puede ser más de 40 veces superior al de una nanoesfera de oro. Estas nanopartículas poliédricas podrían aumentar la eficiencia de una celda solar, ya que presentan una banda espectral amplia, que cubre gran parte del espectro de radiación solar, o la respuesta de sistemas como SERS o FAP debido sus *hot spots* de alta intensidad.

Se demostró que es posible fabricar nanopartículas esféricas y homogéneas (dispersión < 5 %) de Au por medio del método de crecimiento por etapas sucesivas de manera reproducible con propiedades ópticas casi ideales (coincidiendo con los resultados teóricos). También demostramos que es posible fabricar NPs compuestas tipo Au@SiO<sub>2</sub> homogéneas en forma y tamaño con corazas delgadas por medio del método Stöber modificado, induciendo un tratamiento ultrasónico durante el proceso de hidrólisis del precursor de sílice (TEOS). La implementación de ultrasonido durante la hidrólisis (la técnica que se desarrolló en este trabajo) mostró ser efectiva para obtener nanopartículas compuestas no agregadas y químicamente estables, requeridas para aplicaciones biológicas. Demostramos la factibilidad de uso de estas nanopartículas en el área de biomedicina, ya que son estables durante más de 30 horas en condiciones simuladas de la sangre en el cuerpo humano.

# Apéndice A

## Ecuaciones de Maxwell

Las ecuaciones de Maxwell, en su forma diferencial, para el campo electromagnético en el interior de un material son [1]:

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho_F, \quad (\text{A.1})$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (\text{A.2})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (\text{A.3})$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}_F + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (\text{A.4})$$

donde  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico y  $\mathbf{B}$  es la inducción magnética. El desplazamiento eléctrico ( $\mathbf{D}$ ) y el campo magnético ( $\mathbf{H}$ ) son definidos como:

$$\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (\text{A.5})$$

y

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}. \quad (\text{A.6})$$

Las ecuaciones (A.1) y (A.3) son las leyes de Gauss para los campos eléctrico y magnético, respectivamente, la ecuación (A.2) es la ley de Faraday y la ecuación (A.4) es la ley de Ampere. En la ecuación (A.5),  $\mathbf{P}$  es la polarización eléctrica, el promedio del momento dipolar eléctrico por unidad de volumen y  $\varepsilon_0$  es la permitividad del vacío. En la ecuación (A.6)  $\mathbf{M}$  es la magnetización, promedio del momento dipolar magnético por unidad de volumen y  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío. La densidad de carga  $\rho_F$  y la densidad de corriente  $\mathbf{J}_F$  son asociados a las cargas libres del material. Las ecuaciones (A1)-(A.6) deben ser complementadas con las relaciones constitutivas, las cuales tiene la forma [1]:

$$\mathbf{J}_F = \sigma \mathbf{E}, \quad (\text{A.7}),$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (\text{A.8})$$

y

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}, \quad (\text{A.9})$$

donde  $\sigma$  es la conductividad,  $\mu$  la permeabilidad magnética y  $\chi$  es la susceptibilidad eléctrica (qué tan fácil el material puede ser polarizado al aplicar un campo eléctrico). Estos coeficientes fenomenológicos dependen del material bajo consideración, pero son asumidos independientes de los campos (el medio es lineal), independiente de la posición (el medio es homogéneo) e independiente de la dirección (el medio es isotrópico). Sin embargo, estos no son independientes de la frecuencia.

El potencial eléctrico ( $\varphi$ ) es la cantidad de trabajo necesaria para mover una unidad de carga positiva desde un punto de referencia a un punto específico dentro del campo eléctrico. El potencial eléctrico en un punto  $r$  debido a un campo eléctrico estático está dado por [2]:

$$\varphi = - \int_C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{l}, \quad (\text{A.10})$$

donde  $C$  es el contorno de un camino arbitrario que conecta un punto con potencial cero (referencia) con  $r$ . Si el campo eléctrico es conservativo, la ecuación (A.2) es igual a cero y no depende de la trayectoria  $C$ . Por lo que el campo eléctrico puede ser escrito como [2]:

$$\mathbf{E} = -\nabla\varphi. \quad (\text{A.11})$$

Combinando las ecuaciones (A.1) y (A.11), en el que  $\mathbf{D} = \varepsilon_0 \mathbf{E}$ , obtenemos:

$$\nabla^2 \varphi = -\frac{\rho_F}{\varepsilon_0}. \quad (\text{A.12})$$

A la ecuación (A.12) se le llama ecuación de Poisson. En ciertos problemas electrostáticos en que intervienen conductores, toda la carga se encuentra en la superficie de los conductores o en forma de cargas puntuales fijas [2]. En estos casos la densidad de carga libre es cero dentro del metal, por lo que la ecuación de Poisson se reduce a:

$$\nabla^2 \varphi = 0, \quad (\text{A.13})$$

que se le conoce como la ecuación de Laplace.

La condición de frontera para el campo eléctrico entre dos medios en contacto, 1 y 2 (Figura A1), se calcula aplicando la ley de Gauss a la superficie  $S$  del cilindro que se muestra en la Figura A1 para los vectores  $\mathbf{D}_1$  y  $\mathbf{D}_2$ , obteniendo [2]:

$$(\mathbf{D}_2 - \mathbf{D}_1) \cdot \mathbf{n}_2 = \sigma \quad (\text{A.14})$$

o

$$D_{2n} - D_{1n} = \sigma, \quad (\text{A.15})$$

donde  $D_{1n}$  y  $D_{2n}$  son las componentes normales a la superficie de  $\mathbf{D}_1$  y  $\mathbf{D}_2$  y  $\sigma$  es la densidad de carga superficial. Por lo que, la discontinuidad de la componente normal de  $\mathbf{D}$  en la interface está determinada por la densidad de carga superficial. Si la densidad de carga superficial es cero, como ocurre en la interface de dos materiales dieléctricos, la componente normal de  $\mathbf{D}$  es continua:

$$D_{2n} = D_{1n}. \quad (\text{A.16})$$

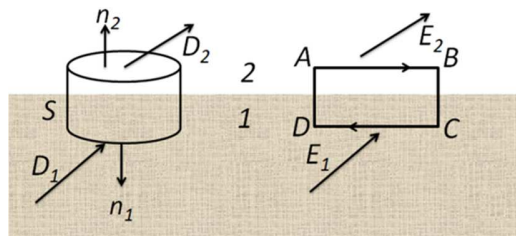
Debido a que el campo electrostático  $\mathbf{E}$  se puede obtener a partir del potencial (ecuación (A.11)) la integral de línea  $\mathbf{E} \cdot d\mathbf{l}$  alrededor de cualquier trayectoria cerrada se anula. Aplicando este resultado a la trayectoria cerrada ABCDA de la Figura A.1, se obtiene que:

$$(\mathbf{E}_2 - \mathbf{E}_1) \cdot \Delta \mathbf{l} = 0 \quad (\text{A.17})$$

o

$$E_{2t} = E_{1t}. \quad (\text{A.18})$$

Esto es, la componente tangencial de  $\mathbf{E}$  es continua a través de la interface entre dos medios.



**Figura A.1** Interface entre dos medios (1 y 2) para obtener la condición de frontera de los vectores de campo aplicando la ley de Gauss a  $S$  e integrando  $\mathbf{E} \cdot d\mathbf{l}$  a lo largo de la trayectoria  $ABCD$ .

La deducción de las condiciones de frontera para el caso del campo magnético se obtienen de manera análoga que para el caso anterior (Se cambian  $\mathbf{D}$  por  $\mathbf{B}$  y  $\mathbf{E}$  por  $\mathbf{H}$  en la Figura A.1) resultando en:

$$B_{2n} - B_{1n} = 0 \quad (\text{A.19})$$

y

$$(\mathbf{H}_2 - \mathbf{H}_1)_t = \mathbf{j} \times \mathbf{n}_2, \quad (\text{A.20})$$

donde  $\mathbf{j}$  es la densidad de corriente superficial. Por lo que la componente normal de  $\mathbf{B}$  es continua a través de la interface (ecuación (A.19)) y la componente tangencia de la intensidad magnética es continua al atravesar la interface, a menos de que haya una corriente superficial.

## **Referencias**

- [1] Bohren, C. F., y Huffman, D. R. (1998). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-Interscience, New York, E. U. A.
- [2] Reitz, J. R., Milford, F. J., y Christy, R. W. (1986). *Fundamentos de la Teoría Electromagnética*. (Pp. 54-219). Addison-Wesley Iberoamericana: E. U. A.

## Teoría de Mie

La teoría de Mie provee una descripción de los efectos ópticos en partículas esféricas. EL desarrollo de la teoría de Mie es mostrada en el presente apéndice obtenida de la Ref. [1].

El campo electromagnético armónico en el tiempo en un medio lineal, homogéneo e isotrópico, debe satisfacer las ecuaciones de onda:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0, \quad (\text{B.1})$$

donde  $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ , además de satisfacer que los campos no diverjan ( $\nabla \cdot \mathbf{E} = \nabla \cdot \mathbf{H} = 0$ ) y  $\mathbf{E}$  y  $\mathbf{H}$  no sean independientes:

$$\nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H}, \quad \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\epsilon\mathbf{E}. \quad (\text{B.2})$$

Dada una función escalar ( $\psi$ ) y un vector constante arbitraria ( $\mathbf{c}$ ), se puede construir una función vectorial  $\mathbf{M}$ :

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\psi), \quad (\text{B.3})$$

el cual cumple con la ecuación de onda (B..1), no es divergente. (B..3) también muestra que  $\mathbf{M}$  también es perpendicular a  $\mathbf{c}$ . Podemos construir otra función vectorial a partir de  $\mathbf{M}$ , que también satisfaga las condiciones anteriores:

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k} \quad \text{y} \quad \mathbf{M} = \frac{\nabla \times \mathbf{N}}{k}. \quad (\text{B.4})$$

Así,  $\nabla \times \mathbf{N}$  es proporcional a  $\mathbf{M}$  y  $\nabla \times \mathbf{M}$  es proporcional a  $\mathbf{N}$ . Por lo que  $\mathbf{M}$  y  $\mathbf{N}$  tienen todas las propiedades requeridas de un campo electromagnético. Se debe llamar a  $\psi$  como la función generadora para los armónicos vectoriales  $\mathbf{N}$  y  $\mathbf{M}$ .

Debido a que buscamos las propiedades ópticas de una esfera, la simetría del sistema es esférica por lo que trabajaremos en coordenadas esféricas. Por lo que el vector  $\mathbf{c}$  será el vector radio  $\mathbf{r}$ . Podemos observar de (B..3) que  $\mathbf{M}$  es tangencial a cualquier esfera de  $|\mathbf{r}|$  constante.

La ecuación de onda escalar en coordenadas polares es:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \psi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta r^2 \frac{\partial \psi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \psi}{\partial \phi^2} + k^2 \psi = 0. \quad (\text{B.5})$$

Se buscan soluciones particulares para (B..5) de la forma  $\psi(r,\theta,\phi)=R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$ , en el que se obtienen 3 ecuaciones separadas al sustituir ésta solución en (B..5):

$$\frac{d^2 \Phi}{d\phi^2} + m\Phi = 0, \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left( \sin \theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[ n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta = 0, \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)]R = 0, \quad (\text{B.8})$$

donde las constantes de separación  $m$  y  $n$  son determinadas por medio de condiciones que  $\psi$  debe cumplir. Las soluciones independientes de (B.6) son:

$$\Phi_e = \cos m\phi \text{ y } \Phi_o = \sin m\phi, \quad (\text{B.9})$$

donde e y o denotan par (*even*) o impar (*odd*). Se requiere que  $\psi$  sea univaluada en función del ángulo azimutal  $\phi$ , por lo que  $m$  requiere ser entero (positivo es suficiente para generar todas las soluciones independientes de (B.6)) o cero.

Las soluciones para (B.7) son las funciones asociados de Legendre del primer tipo  $P_n^m(\cos\theta)$  de grado  $n$  y orden  $m$  [2], donde  $n=m, m+1, \dots$  las cuales son ortogonales.

Si introducimos la variable adimensional  $\rho = kr$  y definimos la función  $Z = R(\rho)^{1/2}$ , (B.8) se reescribe como:

$$\rho \frac{\partial}{\partial \rho} \left( \rho \frac{dZ}{d\rho} \right) + \left[ \rho^2 - n \left( n + \frac{1}{2} \right)^2 \right] Z = 0. \quad (\text{B.10})$$

Las soluciones linealmente independientes de (B.10) son las funciones de Bessel de primer y segundo orden  $J_\nu$  y  $Y_\nu$ , donde el orden  $\nu = n+1/2$ . Las soluciones para (B.8) son las funciones de Bessel esféricas:

$$j_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} J_{n+\frac{1}{2}}(\rho) \text{ y } y_n(\rho) = \sqrt{\frac{\pi}{2\rho}} Y_{n+\frac{1}{2}}(\rho), \quad (\text{B.11})$$

las cuales satisfacen las relaciones de recurrencias descritas en Ref. [1]. Cualquier combinación lineal de  $j_n$  y  $y_n$  también son soluciones de (B.8) en el que dos combinaciones son usadas, llamadas funciones de Bessel de tercer tipo o funciones de Hankel esféricas:

$$h_n^{(1)}(\rho) = j_n(\rho) + iy_n(\rho) \text{ y } h_n^{(2)}(\rho) = j_n(\rho) - iy_n(\rho). \quad (\text{B.12})$$

Por lo que las funciones generales que satisfacen la ecuación de onda escalar (B.5) es:

$$\psi_{emn} = \cos m\phi P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) \quad (\text{B.13})$$

y

$$\psi_{omn} = \sin m\phi P_n^m(\cos \theta) z_n(kr), \quad (\text{B.14})$$

donde  $z_n$  es cualquiera de las cuatro funciones de Bessel  $j_n$ ,  $y_n$ ,  $h_n^{(1)}$  o  $h_n^{(2)}$ . Por lo que los armónicos esféricos vectoriales generados por las soluciones (B.13) y (B.14) son:

$$\mathbf{M}_{emn} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{emn}), \quad (\text{B.15})$$

$$\mathbf{M}_{omn} = \nabla \times (\mathbf{r}\psi_{omn}), \quad (\text{B.15})$$

$$\mathbf{N}_{emn} = \frac{\nabla \times (\mathbf{M}_{emn})}{k}, \quad (\text{B.15})$$

$$\mathbf{N}_{omn} = \frac{\nabla \times (\mathbf{M}_{omn})}{k}. \quad (\text{B.15})$$

Una onda eléctrica plana polarizada en dirección  $x$  escrita en coordenadas polares:

$$\mathbf{E}_i = E_0 e^{ikr \cos \theta} \hat{e}_x, \quad (\text{B.16})$$

donde  $\hat{e}_x = \sin \theta \cos \phi \hat{e}_r + \cos \theta \cos \phi \hat{e}_\theta - \sin \phi \hat{e}_\phi$  puede ser expandida en armónicos esféricos vectoriales:

$$\mathbf{E}_i = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( M_{o1n}^{(1)} - iN_{e1n}^{(1)} \right), \quad (\text{B.17})$$

en el que el superíndice (1) indica que la dependencia radial de los armónicos esféricos vectoriales es especificado por  $j_n$ , ya que este es el único que en el origen es finito. El campo magnético es obtenido a partir de  $\nabla \times \mathbf{E}_i$ :

$$\mathbf{H}_i = \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( M_{e1n}^{(1)} + iN_{o1n}^{(1)} \right). \quad (\text{B.18})$$

La condición de frontera en la interface de la esfera y el medio circundante es:

$$(\mathbf{E}_i + \mathbf{E}_s - \mathbf{E}_1) \times \hat{e}_r = (\mathbf{H}_i + \mathbf{H}_s - \mathbf{H}_1) \times \hat{e}_r = 0, \quad (\text{B.19})$$

donde  $\mathbf{E}_s$  y  $\mathbf{E}_1$  son los campos eléctricos dispersado y en el interior de la esfera, respectivamente (al igual que  $\mathbf{H}_s$  y  $\mathbf{H}_1$ ). Con (B.19), (B.17) y (B.18) podemos expandir los campos electromagnéticos en el interior como:

$$\mathbf{E}_1 = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( c_n M_{o1n}^{(1)} - i d_n N_{e1n}^{(1)} \right), \quad (\text{B.20})$$

$$\mathbf{H}_1 = \frac{-k_1}{\omega \mu_1} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( d_n M_{eln}^{(1)} + i c_n N_{oln}^{(1)} \right), \quad (\text{B.21})$$

en la región fuera de la esfera, las funciones de Bessel  $j_n$  y  $y_n$  son bien comportadas, por lo que la expansión del campo dispersado involucra ambas funciones, usando las función de Hankel  $h_n^{(1)}$  que describe una onda esférica saliente. La expansión de los campos dispersados es:

$$\mathbf{E}_s = E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( i a_n N_{eln}^{(3)} - b_n M_{oln}^{(3)} \right), \quad (\text{B.22})$$

$$\mathbf{H}_s = \frac{-k}{\omega \mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left( i b_n N_{oln}^{(3)} - a_n M_{eln}^{(3)} \right), \quad (\text{B.23})$$

en el que el superíndice (3) indica que la dependencia radial de los armónicos esféricos vectoriales es especificado por  $h_n^{(1)}$ .

Los coeficientes del campo electromagnético interno de la esfera y los de dispersión son definidos como:

$$a_n = \frac{\mu m^2 j_n(mx) [x j_n(x)] - \mu_1 j_n(x) [m x j_n(mx)]}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)] - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]}, \quad (\text{B.24})$$

$$b_n^{(i)} = \frac{\mu_1 j_n(mx) [x j_n(x)] - \mu j_n(x) [m x j_n(mx)]}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)] - \mu h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]}, \quad (\text{B.25})$$

$$c_n = \frac{\mu_1 j_n(x) [x h_n^{(1)}(x)] - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [x j_n(x)]}{\mu_1 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)] - \mu h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]}, \quad (\text{B.26})$$

$$d_n = \frac{\mu_1 m j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)] - \mu_1 m h_n^{(1)}(x) [x j_n(x)]}{\mu m^2 j_n(mx) [x h_n^{(1)}(x)] - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [m x j_n(mx)]}, \quad (\text{B.27})$$

donde  $x = ka = 2\pi Na/\lambda$  es el parámetro de tamaño y  $m = k_1/k = N_l/N$  es el índice de refracción relativo ( $N_l$  y  $N$  son los índices de refracción complejos de la esfera y del medio, respectivamente).

Las expresiones para los coeficientes (B.24)-(B.27) pueden simplificarse introduciendo las funciones de Riccati-Bessel:

$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho) \quad \text{y} \quad \xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho)$$

## Referencia

- [1] Bohren, C. F., y Huffman, D. R. (1998). *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley-Interscience, New York, E. U. A.
- [2] Courant, R., y Hilbert, D. (1953). *Methods of Mathematical Physics*. (Pp. 325-327). Interscience Publishers, E. U. A.



## MEEP [1]

### C.1 Características generales

- Software libre bajo la licencia pública general GNU.
- Simulación en 1d, 2d, 3d y coordenadas cilíndricas.
- Paralelismo de memoria distribuida en cualquier sistema que soporte el estándar MPI. Portátil en cualquier sistema como Unix.
- Permitividad eléctrica  $\epsilon$  y permeabilidad magnética  $\mu$  arbitrarias, junto con  $\epsilon(\omega)$  and  $\mu(\omega)$  dispersivas (incluyendo pérdida y ganancia) y materiales dieléctricos y magnéticos no lineales y conductividades eléctricas y magnéticas  $\sigma$ .
- Fronteras de absorción PML y conductores perfectos y/o condiciones de frontera periódicos de Bloch.
- Utilización de simetrías para reducir el tamaño de cómputo.
- Resultados de campo en formato HDF5.
- Distribución arbitraria de materiales y fuentes.
- Análisis de campo incluyendo espectro de flujo, tensor de estres de Maxwell, extracción de frecuencia, densidad local de estados, transformaciones de campo lejano y cercano.

### C.2 Unidades en MEEP

MEEP usa unidades unidimensionales, definiendo por el usuario una escala de longitud denominada  $a$ , considerada la unidad de longitud. Debido a que en MEEP  $c=1$ , la unidad de tiempo es  $a/c$ , por lo que la frecuencia está especificada como  $f = a/\lambda$ .

### C.3 Condiciones de frontera y simetrías

Debido a que sólo se puede simular una región espacial finita, la simulación debe terminar con condiciones de frontera. 3 tipos de condiciones de frontera son soportados por MEEP: Fronteras periódicas de Bloch, paredes metálicas y capas absorbentes PML (por sus siglas en inglés, *perfect matched layer*)

Para reducir el tamaño de cómputo, en MEEP se pueden usar las simetrías: simetría de espejo (par o impar) y rotaciones de  $90^\circ$  y  $180^\circ$ .

#### C.4 Resolución

La resolución espacial ( $\Delta x$ ) del mallado determina la resolución temporal ( $\Delta t$ ) por medio de  $\Delta t = S \Delta x$  ( $S$  es el número de Courant).  $S$  en MEEP debe satisfacer que:

$$S < n_{min} / \sqrt{D} \quad (C1)$$

donde  $n_{min}$  es el mínimo índice de refracción (usualmente 1) simulado y  $D$  el número de dimensiones simuladas para asegurar que el sistema es estable (no diverja). En MEEP, por defecto, se usa que  $S = 0.5$  pero puede ser cambiado por el usuario.

#### C.5 Continuidad en MEEP

MEEP no solamente discretiza la función dieléctrica definida por el usuario en el espacio, si no que cada punto (o nodo) en el espacio es un tipo de promedio  $\epsilon$  de los nodos que lo rodean. Esto se hace para simular un espacio continuo y minimizar los errores causados por interfaces toscas.

#### C.6 Tipos de fuentes de ondas

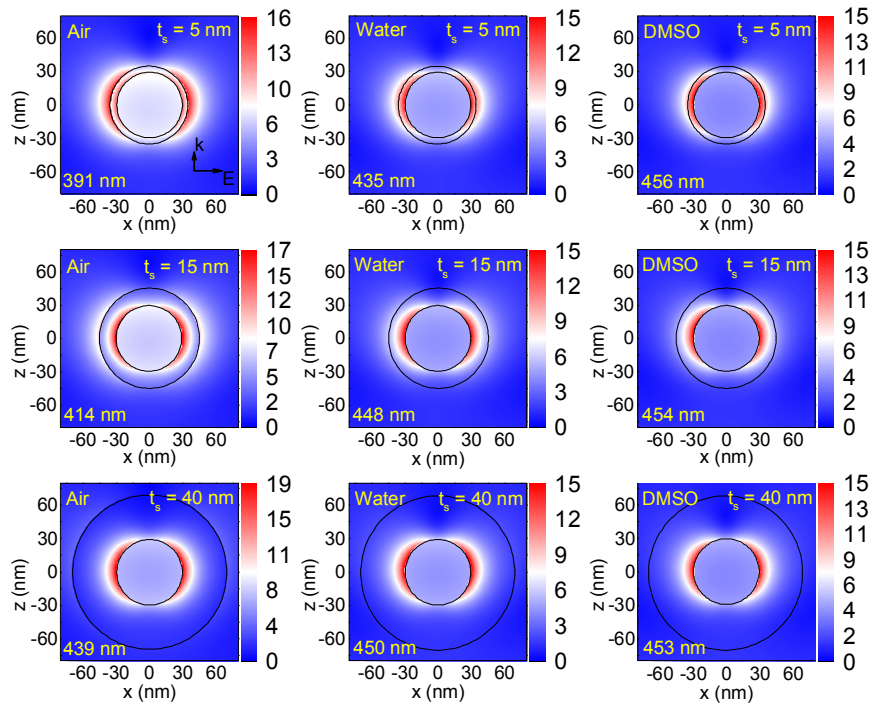
- Continua: proporcional a  $\exp(-i\omega t)$  con un suave encendido y apagado.
- Gaussiana:  $\exp(-i\omega t - (t - t_0)^2 / 2w^2)$
- Personalizado: Se define la función  $f(t)$  de la fuente, el tiempo de inicio y de término.

#### Referencias

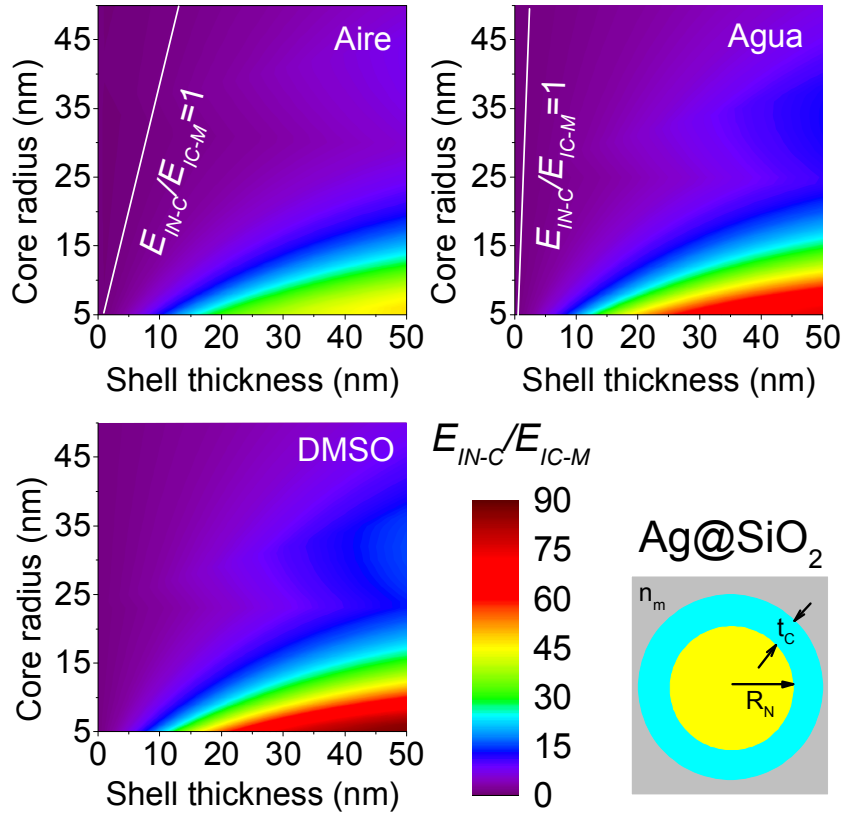
[1] Oskooi, A. F., Roundy, D., Ibanescu, M., Bermel, P., Joannopoulos, J. D., y Johnson, S. G. (2010). MEEP: A Flexible Free-Software Package for Electromagnetic Simulations by the FDTD Method. *Comput. Phys. Commun.*, 181, 687–702.

## Resultados de la simulación de un NP de Ag@SiO<sub>2</sub>

Los resultados teóricos de las propiedades ópticas de una NP Ag@SiO<sub>2</sub> que se muestran en este apéndice son equivalentes a aquellos resultados discutidos en la sección 4.1.3 para una NP de Au@SiO<sub>2</sub>. Por lo tanto, en el Apéndice sólo se mostrarán las gráficas relacionadas a esta NP y en el capítulo 4.1.3 se discutirán estos resultados.



**Figura D.1** Mapas de color de  $|\mathbf{E}|/|\mathbf{E}_0|$  en el plano xz de NPs de Ag@SiO<sub>2</sub> con  $R_N = 30$  nm y  $t_C = 5, 15$  y  $40$  nm, inmersas en aire, agua o DMSO. La longitud de onda de excitación (mostrada en la parte inferior de cada mapa) corresponde a  $|\mathbf{E}_{\max}|/|\mathbf{E}_0|$  ( $\lambda_{NEF}$ )



**Figura D.2.** Mapa de  $E_{IN-C}/E_{IC-M}$  en función de  $R_N$  (eje y) y  $t_C$  (eje x) de una NP de  $Ag@SiO_2$  dispersada en: (a) aire, (b) agua y (c) DMSO. Las líneas blancas indican las configuraciones geométricas para las cuales  $E_{IN-C}/E_{IC-M} = 1$ . La razón  $E_{IN-C}/E_{IC-M} < 1$  a la izquierda de esta línea y mayor a la derecha

La relación lineal entre  $R_N$  de Ag y  $t_C$  en el que  $E_{C-MI} = E_{S-MI}$  en aire para el modo dipolar es expresado como:

$$t_C = 0.3R_N - 0.8 \text{ [nm]}. \quad (D.1)$$

La relación lineal entre  $R_N$  de Ag y  $t_C$  en el que  $E_{C-MI} = E_{S-MI}$  en agua para el modo dipolar in air es expresado como:

$$t_C = 0.04R_N + 0.5 \text{ [nm]}. \quad (D.2)$$



**BUAP**

## MEMORANDUM

Para: Dra. Gabriela Díaz Guerrero, (Presidente).  
Dra. Ana Lilia González Ronquillo.  
Dr. Antonio Méndez Blas.  
Dr. Octavio Meza Espinoza.  
Dr. Umapada Pal, (Asesor)

De: Dr. Felipe Pérez Rodríguez, Secretario Académico.

Asunto: Se cita al examen de grado de Doctorado en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) del M.C. José Luis Montaña Priede.

Fecha: 17 de octubre de 2017

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el EXAMEN DE GRADO de DOCTORADO EN CIENCIAS (EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES) del M.C. JOSÉ LUIS MONTAÑO PRIEDE, con su tesis cuyo título es: *"Fabricación de nanopartículas compuestas tipo multicapa y estudio de sus propiedades ópticas"*, que presentará el próximo día: Viernes 27 de octubre, 2017 a las 10:00hrs. en el Auditorio del IFUAP.

Dr. Felipe Pérez Rodríguez  
Secretario Académico



Instituto de Física  
"Ing. Luis Rivera  
Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.  
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,  
Puebla, Pue. C.P. 72570  
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611