

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ

FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA



PUCP

**Síntesis de nanoestructuras de oro y el modelado
computacional de sus propiedades ópticas**

**Tesis para obtener el título profesional de Licenciado en
Química**

AUTOR:

Jorge Ricardo Sifuentes Becerra

ASESORA:

Dra. Yulán Hernández García

Lima, Julio, 2021

Resumen

Las nanopartículas de oro (AuNP) poseen propiedades ópticas que las convierten en buenas candidatas para una gran variedad de aplicaciones en campos tales como la fotónica y la biomedicina. Estas propiedades dependen de las dimensiones y la geometría de la nanopartícula, por lo que es imprescindible controlar y optimizar las condiciones de síntesis para su posterior uso. Además, se puede obtener información de dichas propiedades mediante métodos numéricos para modelar la distribución del campo eléctrico y el espectro de extinción (absorción y dispersión) de la nanopartícula. Esto es muy importante para la espectroscopía Raman amplificada en superficie (SERS), ya que en esta técnica las AuNP actúan como antenas, que amplifican la intensidad del campo eléctrico a las frecuencias de resonancia plasmónica, el cual además se concentra en zonas específicas de la superficie.

En el presente trabajo se optimizarán las condiciones de síntesis de tres AuNP con morfologías diferentes: cajas (NB), cubos (NC) y prismas triangulares (NT), para lo cual, se utilizarán tres métodos de síntesis basados en la reducción de ácido cloroáurico. El primero de ellos se emplea para sintetizar AuNB a partir del reemplazo galvánico de nanocubos de plata (AgNC) preparados mediante el método del poliol. En el segundo se utilizará CTAB como estabilizante y se variará la concentración de los reactivos para la obtención de diversas morfologías como cubos o triángulos. El último método se utilizará para conseguir AuNT, únicamente con tiosulfato como reductor y estabilizante. Seguidamente, se caracterizarán las NP obtenidas mediante espectroscopía UV-Vis-NIR y microscopía electrónica. Posteriormente, se empleará el modelado computacional por el método de diferencia finita en el dominio del tiempo (FDTD) para explicar las propiedades ópticas de las nanopartículas sintetizadas. Para esto se tomarán en cuenta variables como la geometría, las dimensiones, la identidad del metal y el medio que las rodea. Finalmente, se compararán las potenciales ventajas y desventajas de cada nanopartícula en función al método de síntesis y a sus propiedades ópticas analizadas por el método de FDTD.

Agradecimientos

A mi familia, sobre todo a mi mamá, por su apoyo constante a lo largo de la carrera, por hacer lo hasta imposible sacar a su familia adelante. A mis abuelos Rosa y Jesús y a mi tío Javier, que siempre quisieron llegar a verme con un título profesional.

A la Dra. Yulán Hernández por su paciencia y dedicación para resolver todas mis dudas, independientemente del tema. También por siempre estar dispuesta a ayudar, en particular cuando atravesaba momentos difíciles.

A la Dra. Betty Galarreta por el apoyo y la confianza. También por su exigencia y por compartir parte de su conocimiento en técnicas analíticas y cálculos computacionales.

A mis compañeros del grupo de investigación de Química y Nanoplasmónica: Mary, Johan, Andrés, Fátima, Lorena, Sara y Luis, por su amistad y los momentos compartidos.

A Angeline, por su apoyo cada vez que necesitaba una segunda opinión, su creatividad en la edición de imágenes. También por impulsarme a seguir avanzando en mis metas profesionales y siempre mostrar interés cuando le cuento lo que he aprendido en el día.

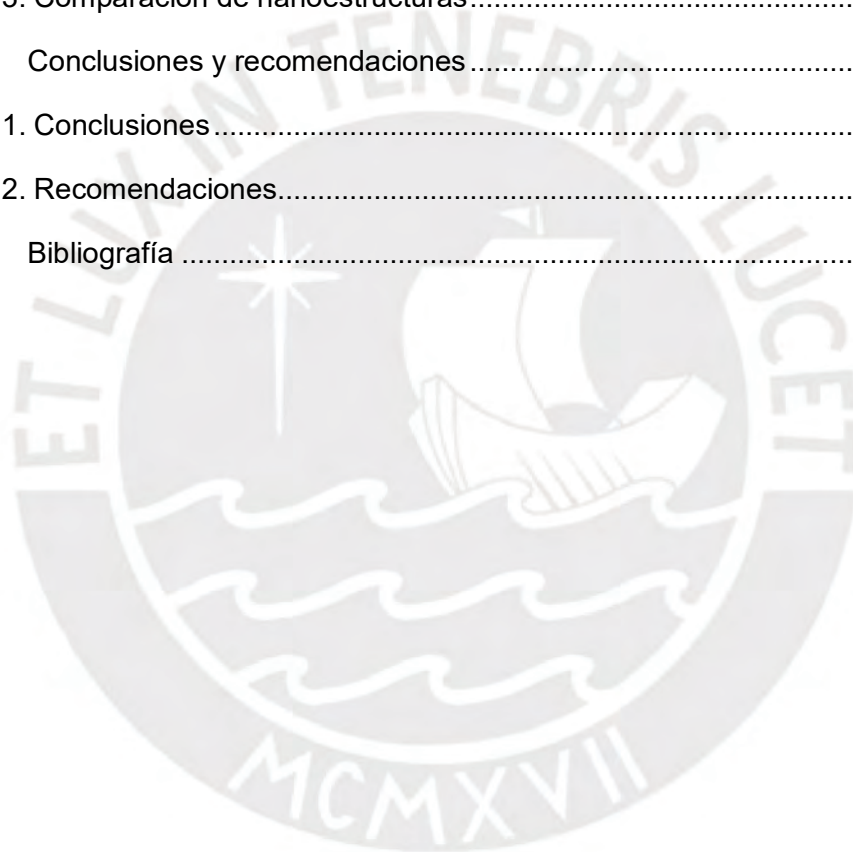
A todos mis amigos del pregrado por los momentos compartidos en los cursos y en las extensas sesiones de laboratorio.

A la Dirección de Gestión de la Investigación de la PUCP por el apoyo económico brindado mediante el PADET 2019 y el CAP 2019 #757.

Índice General

Índice General.....	i
Índice de Figuras.....	iii
Índice de Tablas.....	vi
Lista de Abreviaturas.....	vii
1. Introducción.....	1
1.1. Propiedades ópticas de las nanopartículas de metales nobles.....	1
1.2. Síntesis de nanopartículas anisotrópicas de oro.....	2
1.3. Caracterización de las nanopartículas de oro.....	5
1.4. Análisis computacional de las nanopartículas de oro.....	7
1.5. Aplicaciones de las nanopartículas de oro.....	10
1.6. Justificación.....	12
1.7. Objetivos.....	13
1.7.1. Objetivo General.....	13
1.7.2. Objetivos Específicos.....	13
2. Materiales y métodos.....	14
2.1. Reactivos y equipos.....	14
2.2. Metodología.....	14
2.2.1. Método 1: Síntesis de nanopartículas de oro variando las concentraciones de los reactivos.....	15
2.2.2. Método 2: Síntesis de nanocajas de oro.....	16
2.2.3. Método 3: Síntesis de nanoprismas triangulares de oro.....	17
2.2.4. Caracterización.....	18
2.2.5. Análisis computacional.....	18
3. Resultados y Discusión.....	22
3.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro.....	22
3.1.1. Método 1: Síntesis de nanopartículas de oro variando concentraciones de los reactivos.....	22
3.1.2. Método 2: Síntesis de nanocajas de oro.....	35

3.1.3.	Método 3: Síntesis de nanoprismas triangulares de oro	40
3.2.	Análisis computacional.....	42
3.2.1.	Elección de los parámetros de simulación	42
3.2.2.	Esferas de oro.....	46
3.2.3.	Cubos de oro	51
3.2.4.	Cajas de oro.....	58
3.2.5.	Prismas triangulares de oro.....	66
3.2.6.	Observaciones generales y limitaciones del método.....	70
3.3.	Comparación de nanoestructuras.....	72
4.	Conclusiones y recomendaciones.....	75
4.1.	Conclusiones.....	75
4.2.	Recomendaciones.....	76
5.	Bibliografía	77



Índice de Figuras

Figura 1. Esquema de los LSPs en las nanopartículas	1
Figura 2. Esquema de la sustitución galvánica para sintetizar nanocajas, nanojaulas o nanomarcos	4
Figura 3. Evolución en el tiempo del espectro de extinción medido por espectroscopía UV–Vis–NIR de nanoprismas triangulares de oro	6
Figura 4. Micrografías de nanoprismas triangulares obtenidas por TEM y SEM	6
Figura 5. Celda de Yee	8
Figura 6. Distribución del campo eléctrico en un arreglo hexagonal de AuNT	9
Figura 7. Esquema de nanopartícula unida a diversos compuestos tiolados	10
Figura 8. Espectros de extinción del lote 1 de nanopartículas sintetizadas por el método 1	24
Figura 9. Espectro de extinción reportado en la literatura para el método 1	24
Figura 10. Micrografías TEM de las muestras sin centrifugar.	25
Figura 11. Espectro de extinción de las muestras del lote 1 después de dos centrifugaciones	25
Figura 12. Estructuras del MPA y del MET	26
Figura 13. Espectros de extinción de los NC2 del lote 4, funcionalizados con MPA y MET	27
Figura 14. Espectros de extinción de las nanopartículas del lote 5, funcionalizadas con MPA	27
Figura 15. Espectros de extinción de las nanopartículas de diferentes lotes	28
Figura 16. Cambios de color observados durante la síntesis de las nanopartículas del lote 3	29
Figura 17. Micrografías TEM de los NC1_5@MPA.	30
Figura 18. Micrografías TEM de los NT_5@MPA.	30
Figura 19. Caracterización por espectroscopía UV–Vis–NIR y microscopía TEM de los NC1, sintetizados por el método 1	31
Figura 20. Micrografías TEM de los NC2_5@MPA	32
Figura 21. Espectros de extinción de los NC2 del lote 5 variando las concentraciones de H _{Au} Cl ₄ y de CTAB	33
Figura 22. Espectros de extinción de los NC2	34
Figura 23. Micrografías TEM de los NC2	34
Figura 24. Cambios de color observados durante la síntesis de los AgNC mediante las condiciones 1 y 2	36
Figura 25. Espectro de extinción de los AgNC sintetizados por dos condiciones....	36

Figura 26. Micrografías TEM de AgNC1 y AgNC2.....	37
Figura 27. Caracterización del lote dos de los AgNC2	38
Figura 28. Caracterización de las AuNB2	39
Figura 29. Etapas del reemplazo galvánico al añadir H _{AuCl} ₄ a AgNC	39
Figura 30. Espectros de extinción de AuNB al variar el volumen de H _{AuCl} ₄	40
Figura 31. Caracterización de los AuNT funcionalizados con MPA	42
Figura 32. Condiciones de frontera simétrica y anti-simétrica	44
Figura 33. Fuente TFSF y detectores utilizados	45
Figura 34. Comparación de eficiencias (extinción, absorción y dispersión) de esferas de oro para tres radios, usando la configuración 1.....	47
Figura 35. Comparación de eficiencias (extinción, absorción y dispersión) de esferas de oro para tres radios, usando la configuración 2	48
Figura 36. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en esferas de oro para los radios seleccionados, usando la configuración 1	50
Figura 37. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en esferas de oro para los radios seleccionados, usando la configuración 2	51
Figura 38. Cálculo de las eficiencias de extinción, dispersión y absorción para los AuNC con 55 y 70 nm, dimensiones reportadas por el método W	52
Figura 39. Cálculo de las eficiencias de extinción, dispersión y absorción para los AuNC con 66 y 90 nm, dimensiones reportadas por el método S	53
Figura 40. Cálculo de las eficiencias de extinción, dispersión y absorción para los AuNC de 41 nm y 60 nm, dimensiones medidas para el método S	54
Figura 41. Cálculo de las eficiencias de extinción, dispersión y absorción para los AuNC con 79 nm (método S) y 86 nm (método W)	55
Figura 42. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en los AuNC.....	56
Figura 43. Cálculo de las eficiencias de extinción, absorción y dispersión para los AuNC de 60 nm, para las tres orientaciones y la contribución total	58
Figura 44. Cálculo de las distribuciones de campo eléctrico en las secciones transversales de los AuNC para cada vector de onda.....	58
Figura 45. Cálculo de eficiencias de extinción, absorción y dispersión para las AuNB con espesor de 5 nm y distintas aristas	60
Figura 46. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en las AuNB con espesores de 5 nm y distintas aristas	61
Figura 47. Cálculo de eficiencias de extinción, absorción y dispersión de las AuNB de 60 nm de arista y distintos espesores	62
Figura 48. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en las AuNB con arista de 60 nm y distintos espesores	63

Figura 49. Cálculo de eficiencias de extinción, absorción y dispersión y espectro de extinción para las AuNB de 110 nm y distintos espesores.....	64
Figura 50. Cálculo de la distribución del campo eléctrico de la AuNB de 110 nm, con 6,5 nm de espesor, excitadas por haces de luz de 718 y 898 nm	65
Figura 51. Cálculo de las eficiencias (extinción, absorción y dispersión) para los AuNB de 60 nm de arista y 5 nm de espesor, para los tres vectores de onda y la contribución total	66
Figura 52. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en las secciones transversales de los AuNB de 60 nm de arista y 5 nm de espesor, para cada vector de onda	66
Figura 53. Cálculos de las eficiencias (extinción, absorción y dispersión) y de la distribución del campo eléctrico del AuNT de 105 nm de lado y 9 nm de espesor	67
Figura 54. Cálculos de las eficiencias (extinción, absorción y dispersión) para los AuNT de 113 nm de lado y 9 nm de grosor, excitados para tres vectores de onda y la contribución total	68
Figura 55. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en el AuNT de 113 nm para tres valores de longitud de onda	69
Figura 56. Cálculo de las eficiencias de extinción, de absorción y de dispersión para AuNT de 113 nm, y espectro experimental	70
Figura 57. Distribución del campo eléctrico en un conductor cargado.....	70

Índice de Tablas

Tabla 1. Formas de las nanopartículas de oro y sus condiciones de reacción.....	4
Tabla 2. Concentraciones de los reactivos en el vial de reacción del método 1.....	15
Tabla 3. Concentraciones de los reactivos para las nuevas condiciones de síntesis de NC2	16
Tabla 4. Condiciones de reacción para la síntesis de nanocubos de plata.....	17
Tabla 5. Color y λ_{max} de la solución final en cada lote de los NC2.....	29
Tabla 6. Longitudes de onda máximas de extinción reportadas en la literatura y simuladas por FDTD para los AuNC.....	52
Tabla 7. Longitudes de onda máximas de extinción obtenidas experimentalmente y simuladas por FDTD para AuNC.....	54
Tabla 8. Efecto del tamaño y espesor de las AuNB en la λ_{max} calculada	59
Tabla 9. Longitudes de onda máximas calculadas para los AuNB de 110 nm de arista y espesores de 5, 6,5 y 10 nm	63



Lista de Abreviaturas

AA	ácido ascórbico
CTAB	bromuro de hexadeciltrimetilamonio
CTAC	cloruro de cetiltrimetilamonio
E	vector del campo eléctrico
$E_{//}$	magnitud de la componente paralela a la polarización
ε	permitividad del material
FDTD	diferencia finita en el dominio del tiempo
H	vector del campo magnético
IR	infrarrojo
J	densidad de corriente
LSP	plasmón de superficie localizado
LSPR	resonancia del plasmón de superficie localizado
λ_{max}	longitud de onda correspondiente al mayor valor de extinción
NC	nanocubo
NC1	nanocubo de menor arista
NC2	nanocubo de mayor arista
NIR	infrarrojo cercano
NP	nanopartícula
NT	nanoprisma triangular
PML	capas perfectamente acopladas
$P_{X/Y}$	polarización paralela al eje X/Y
S	vector de Poynting
S	método de síntesis basado en el reportado por Sau y Murphy
SEIRA	espectroscopía infrarroja amplificada en superficie
SEM	microscopía electrónica de barrido
SERS	espectroscopía Raman amplificada en superficie
SERRS	espectroscopía Raman en resonancia amplificada en superficie
SP	plasmón de superficie
t	tiempo
TEM	microscopía electrónica de transmisión
TFSF	campo total–campo dispersado
UP	luz no polarizada
UV	ultravioleta
μ	permeabilidad del material
Vis	visible

W

método de síntesis basado en el reportado por Wu, Kuo y Huang



1. Introducción

Un nanomaterial es considerado como tal cuando al menos una de sus dimensiones se encuentra entre 1 y 100 nm.¹ Aunque su estudio en profundidad data de las últimas décadas del s. XX, las nanoestructuras se han utilizado desde hace cientos de años, por ejemplo, las nanopartículas esféricas de oro y las de plata presentan colores muy intensos, rojo y amarillo, respectivamente, por lo que han sido empleadas en obras de arte.¹ Actualmente, las nanopartículas son de gran interés debido a que presentan propiedades que no se encuentran en sus equivalentes a nivel macroscópico ni a nivel atómico/molecular,^{1,2} y que las convierten en buenas candidatas para una gran serie de aplicaciones.³⁻¹⁰

1.1. Propiedades ópticas de las nanopartículas de metales nobles

Las nanopartículas metálicas poseen propiedades ópticas excepcionales que dependen de diversos factores como la naturaleza del metal, el medio en el que se encuentre la partícula, el tamaño y la forma de esta y, en algunos casos, la polarización del haz incidente.^{2,11}

Los plasmones son oscilaciones colectivas de los electrones de conducción de un metal (o un semiconductor dopado) excitados por radiación electromagnética.^{2,12} En caso estas oscilaciones ocurran en la interfase entre un metal y un material dieléctrico, se suele utilizar el término plasmón de superficie (SP), mientras que si se encuentran localizados en volúmenes finitos, como en el caso de las nanopartículas, se hace referencia al plasmón de superficie localizado (LSP) (Figura 1).²

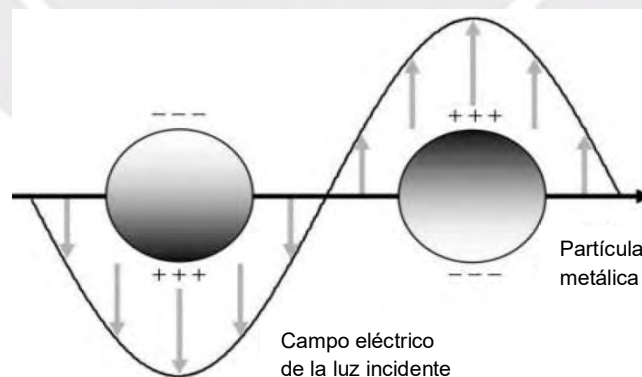


Figura 1. Esquema de los LSPs en las nanopartículas.¹³

Los SPs del material particulado de metales, es decir, aquel cuyas dimensiones sean mayores a las de una nanopartícula, están caracterizados por su momento lineal, por lo que, para excitarlos es necesario que los momentos del plasmón y del fotón coincidan, lo cual no es sencillo de conseguir para algunas geometrías.¹ Por otro

lado, en las nanopartículas, los LSPs no poseen un momento característico, lo que genera excitaciones más intensas de los plasmones ya que no existe la necesidad de que los momentos lineales coincidan.¹ Cuando la frecuencia de oscilación coincide con la frecuencia del haz de luz incidente, se da el fenómeno de resonancia, lo que genera un aumento en la intensidad del campo eléctrico. En estos casos se habla de resonancia del plasmón de superficie localizado (LSPR).¹³ Las nanopartículas de metales nobles como oro y plata son de particular interés ya que sus bandas plasmónicas se encuentran en el rango entre 400–1000 nm del espectro electromagnético, es decir, desde la zona visible hasta el infrarrojo cercano (NIR).^{2,6} Por lo tanto, se pueden apreciar los efectos del fenómeno de LSPR mediante espectroscopía UV–Vis–NIR ya que en este rango la nanopartícula absorbe y dispersa la luz, cuya combinación se denomina extinción.³

Como se indicó anteriormente, la ubicación de la banda plasmónica en el espectro de extinción depende, entre otros factores, de la morfología de la nanopartícula. En general, para análisis espectroscópicos como SERS se prefieren nanopartículas que contengan vértices ya que en estos casos es más probable la formación de zonas de mayor concentración en la intensidad del campo eléctrico, también llamadas *hot-spots*,^{14,15} y cuya importancia se explicará más adelante. Este tipo de nanopartículas contienen ejes asimétricos y se les denominan anisotrópicas ya que sus propiedades ópticas dependen de la dirección del haz de luz incidente debido a que el confinamiento de los electrones no es igual en cada dirección.¹⁶ Otra razón por la que se prefieren las nanopartículas anisotrópicas sobre las isotrópicas, es que sus propiedades ópticas son más sencillas de manipular ya que se puede variar una mayor cantidad de parámetros, a diferencia de una partícula isotrópica en la cual el único parámetro es su diámetro.¹⁷

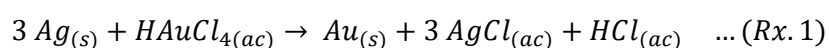
1.2. Síntesis de nanopartículas anisotrópicas de oro

Las estrategias para sintetizar nanopartículas se dividen en dos grupos, *top-down* y *bottom-up*. Los primeros se basan en reducir el tamaño de un material sólido hasta llegar a escala nanométrica, ya sea por la aplicación de una fuerza externa o por una reacción química, mientras que en el caso de los *bottom-up* se favorece el agrupamiento de átomos o moléculas para generar partículas de mayor tamaño.¹⁸ Mientras que los métodos *top-down* utilizan rutas sintéticas usualmente costosas que no son fáciles de implementar, los *bottom-up* pueden llegar a altos rendimientos de partículas monodispersas de manera más sencilla y asequible.¹⁷

A pesar de que la forma más favorable termodinámicamente para una nanopartícula sea la esférica, mediante un crecimiento controlado cinéticamente, se puede favorecer que este ocurra preferentemente en ciertas direcciones para obtener nanopartículas anisotrópicas. Por ejemplo, uno puede controlar ciertos parámetros como la concentración del metal precursor, los agentes reductores y estabilizantes y las condiciones de reacción (por ejemplo: temperatura, tiempo, etc.), para conseguir nanopartículas de diferentes geometrías.^{6,17,19,20} Así, utilizando moléculas que se adsorban preferentemente sobre ciertos planos cristalográficos de la nanopartícula, se puede favorecer o impedir el crecimiento en determinadas direcciones, además de aumentar el rendimiento de la reacción y la estabilidad de las nanoestructuras.¹⁷ En este trabajo se utilizarán tres métodos de síntesis basados en estudios previos reportados en la bibliografía y que se detallan a continuación.

En el 2002, Xia y Sun propusieron un método de síntesis de nanocajas de oro (AuNB), para lo cual primero se sintetizaban nanocubos de plata a partir de nitrato de plata reducido por etilenglicol en presencia de polivinilpirrolidona (PVP), mediante el método del poliol.²¹ Un poliol, como el etilenglicol, es un alcohol que contiene varios grupos hidroxilo y en este método de síntesis actúa como agente reductor y como solvente, permitiendo alcanzar altas temperaturas. Este es un parámetro importante para la reacción ya que una temperatura menor que 120°C o mayor que 190°C, hace que la capacidad reductora del etilenglicol varíe, lo que se traduce en que se obtengan nanopartículas de formas irregulares.^{17,20} Además, la PVP utilizada como estabilizante para prevenir la agregación de las partículas, interacciona con ciertos planos cristalográficos de la plata, por lo que favorece la síntesis de partículas anisotrópicas.¹⁷

Mediante este método primero se reduce la plata y se forman semillas esféricas, luego, dependiendo de la relación molar entre la unidad repetitiva de PVP y el nitrato de plata, se pueden obtener diferentes geometrías.¹⁷ Finalmente, se adiciona una solución acuosa de ácido cloroáurico (HAuCl₄), lo que da lugar a nanocajas de oro (Rx. 1), de un tamaño aproximadamente 20 % mayor al de los nanocubos de plata, debido a un reemplazo galvánico.²⁰ En dicha reacción, los átomos de Au³⁺ se reducen y se depositan sobre los nanocubos de plata, mientras que los átomos de Ag que los conforman se oxidan y se disuelven, como se observa en la reacción 1.²²



Debido a que la relación estequiométrica en este proceso de reducción–oxidación entre la plata y el oro es de tres a uno, es posible convertir los nanocubos de plata

en nanocajas de oro, es decir cubos de oro que se encuentren vacíos en el interior. Cabe resaltar que, dependiendo de las condiciones a las que ocurra la reacción, se pueden obtener también nanojaulas o nanomarcos (Figura 2).²³ Las nanopartículas sintetizadas mediante este método tienen aplicaciones en el área de la fotónica⁸, la catálisis⁹ y los sensores SERS.¹⁰

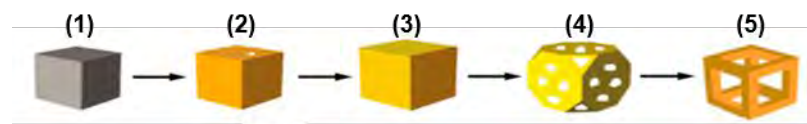


Figura 2. Esquema de la sustitución galvánica. Al iniciar con nanocubos de plata (1), primero los átomos de oro se depositan sobre él (2) y luego se pueden generar nanocajas (3), nanojaulas (4) o nanomarcos (5), de acuerdo a las condiciones de síntesis.²⁰

Posteriormente, en el 2004, Sau y Murphy desarrollaron un método de síntesis de nanocubos de oro (AuNC) a temperatura ambiente, partiendo de una solución de semillas de oro de 4 nm de diámetro, obtenida por la reducción del HAuCl_4 con una solución de borohidruro de sodio.¹⁹ El segundo paso de esta síntesis fue el crecimiento de las semillas a nanopartículas con la geometría deseada, para lo que generalmente se utiliza, además de ácido cloroáurico y la solución de semillas, un reductor débil y un surfactante (estabilizante), que en este caso fueron ácido ascórbico (AA) y bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), respectivamente.^{17,19} Al variar las concentraciones de estos cuatro reactivos se puede cambiar la morfología y el tamaño de las nanopartículas obtenidas. La Tabla 1 muestra los resultados según las diferentes condiciones de reacción. Cabe resaltar que en la síntesis de estos cubos también se añade una pequeña cantidad de nitrato de plata.¹⁹

Tabla 1. Formas de las nanopartículas de oro y sus condiciones de reacción.¹⁹

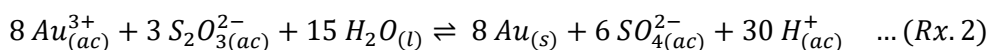
[CTAB] (mol/L)	[Semillas] (mol/L)	[Au ³⁺] (mol/L)	[AA] (mol/L)	Forma	Dimensión (nm)	% Rendimiento
$1,6 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-3}$	Cúbica	66	~ 85
$1,6 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-7}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$6,0 \times 10^{-3}$	Triangular	35	~ 80
$1,6 \times 10^{-2}$	$1,25 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$6,4 \times 10^{-4}$	Cúbica*	90	~ 70

*Se usó nitrato de plata $6,0 \times 10^{-5}$ M

En el 2010, Wu, Kuo y Huang reportaron un método alternativo para sintetizar nanocubos de oro en el que se cambia el CTAB por bromuro de sodio y cloruro de cetiltrimetilamonio (CTAC) ya que la cantidad necesaria del anión bromuro es pequeña, de esta forma se puede añadir bromuro de manera controlada sin variar la concentración del surfactante.²⁴ Ambos métodos siguen un procedimiento similar ya

que primero se sintetiza una solución de semillas y luego se procede al crecimiento de ellas con ácido ascórbico como reductor.

En el 2012, Pelaz y colaboradores desarrollaron un método de síntesis de nanoprismas triangulares (AuNT) a temperatura ambiente en el cual se utiliza tiosulfato de sodio como agente reductor y estabilizante para formar oro sólido a partir de HAuCl_4 , como se indica en la reacción 2 (Rx. 2).⁶



De esta forma, al tener tiosulfato de sodio como estabilizante, se evita el uso de surfactantes como CTAB, ampliamente utilizado para sintetizar nanopartículas anisotrópicas como varillas o prismas, pero del cual se sabe que es altamente tóxico, lo que limita el uso de estas nanopartículas en biomedicina.^{6,25} Además, el CTAB representa un gran problema para las aplicaciones en SERS ya que no es sencillo de retirar de la superficie de las nanopartículas, lo que dificulta la funcionalización de las mismas, y que los analitos buscados se acerquen a la superficie del metal. Mediante este método se obtienen prismas triangulares de lados entre 100 y 170 nm, esta longitud depende de la relación entre el ácido cloroáurico y el tiosulfato de sodio; sin embargo, en todos estos casos se mantiene un grosor constante de 9 nm. El espectro de extinción mostrado en la Figura 3 y las micrografías obtenidas por microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de barrido (SEM) mostradas en la Figura 4 pertenecen a la síntesis realizada en el estudio mencionado.⁶

1.3. Caracterización de las nanopartículas de oro

Algunos métodos usuales de caracterización de nanopartículas son la espectroscopía UV-Vis-NIR y las microscopías TEM y SEM.^{13,19,20,26} La obtención del espectro de extinción mediante espectroscopía UV-Vis-NIR es un método rápido y sencillo que puede dar información tanto de la cinética de la síntesis como de la morfología de las nanopartículas obtenidas. Sin embargo, en este método de análisis diversos factores, tales como la agregación o la presencia de partículas de morfología ligeramente diferente, tienen notables efectos en el espectro resultante, como el corrimiento de la banda a otra longitud de onda o la disminución de la intensidad de señal. El problema radica en que no siempre se puede tener la certeza de qué factor es el que ha ocasionado el cambio en el espectro.

Un ejemplo de este tipo de espectros se muestra en la Figura 3, este fue medido para evaluar la cinética de la formación de AuNT. En este caso la desaparición de la banda que se encuentra a 221 nm sirve para indicar el fin de la reacción ya que esta se

debe a la presencia del reactivo de partida, es decir, el ácido cloroáurico. Además, se observan dos bandas más, la primera centrada en 530 nm se debe a las esferas presentes en la mezcla, y la segunda banda, que no está fija a una sola longitud de onda sino que se mueve en el rango NIR, está asociada a la banda plasmónica de los prismas triangulares sintetizados.⁶ Sin embargo, para hacer esta asignación, es necesaria la información obtenida por técnicas complementarias, debido a que, si bien la espectroscopía UV–Vis–NIR es una herramienta muy útil, no confirma la forma de las nanopartículas, y diferentes morfologías como nanotriángulos y nanovarillas pueden presentar espectros de extinción similares en el mismo rango espectral.

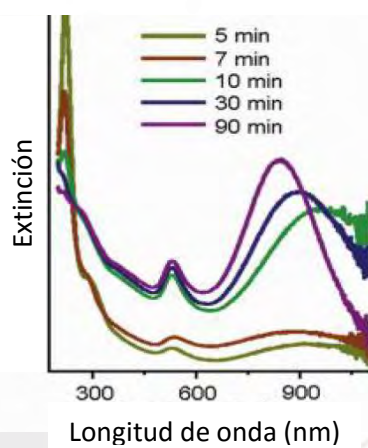


Figura 3. Evolución en el tiempo del espectro de extinción medido por espectroscopía UV–Vis–NIR de nanoprismas triangulares de oro.⁶

Por otro lado, las micrografías obtenidas por TEM y SEM proporcionan más información ya que con estas se pueden visualizar la forma y tamaño de las nanopartículas, como se muestra en la Figura 4 para los nanotriángulos preparados por Pelaz y colaboradores.⁶ Si bien SEM permite analizar la morfología externa de la nanopartícula, la resolución de esta técnica es menor que la de TEM.

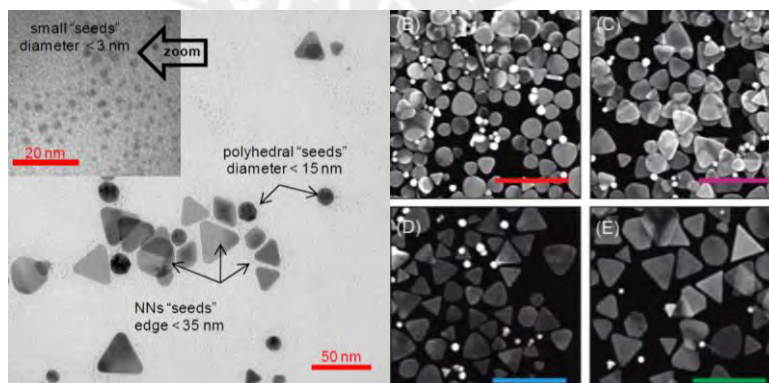


Figura 4. Micrografías de nanoprismas triangulares obtenidas por TEM (izquierda) y SEM (derecha). Las barras de colores en las micrografías SEM representan 500 nm.⁶

1.4. Análisis computacional de las nanopartículas de oro

En 1908 Gustav Mie resolvió de manera exacta las ecuaciones de Maxwell asociadas a la interacción de la luz con una partícula isotrópica, lo cual permite modelar los espectros de extinción de nanopartículas esféricas.²⁷ Sin embargo, en el caso de nanopartículas anisotrópicas no es posible hallar una solución exacta de las ecuaciones de Maxwell, por lo que se utilizan métodos aproximados.

Existen distintos métodos numéricos para modelar las propiedades ópticas de nanopartículas anisotrópicas y se clasifican en dos grandes grupos: los métodos semi-analíticos y aquellos que sirven para resolver ecuaciones diferenciales parciales. El primer grupo ha sido desarrollado para resolver las ecuaciones de Maxwell. Dentro de este grupo se encuentra la aproximación de dipolos discretos (DDA), que requiere un conocimiento especializado para su uso ya que su implementación puede resultar muy compleja.¹⁵ Sin embargo, el segundo grupo se puede aplicar a una gran variedad de problemas físicos, no únicamente a aquellos que involucran las ecuaciones de Maxwell. Dentro de este grupo se encuentra el método de FDTD, que no es el más exacto pues, no ha sido optimizado para resolver problemas de electromagnetismo de manera exclusiva.¹⁵

El método de FDTD utiliza la aproximación de diferencia finita para discretizar el espacio y el tiempo ya que las derivadas parciales se tratan como series de Taylor, de manera que se pueden resolver los cambios en los vectores del campo eléctrico (\mathbf{E}) y magnético (\mathbf{H}) en las ecuaciones de Maxwell dependientes del tiempo (Faraday y Ampère–Maxwell), tal y como se muestran en las ecuaciones 1 y 2.^{27,28}

$$\varepsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} = \nabla \times \mathbf{H} - \mathbf{J} \quad \dots (Ec. 1)$$

$$\mu \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} = -\nabla \times \mathbf{E} \quad \dots (Ec. 2)$$

Donde \mathbf{J} representa al vector de densidad de corriente, ε y μ representan a la permitividad y a la permeabilidad del medio de propagación, respectivamente.

Mientras que el dominio del tiempo es discretizado con valores específicos en el rango de análisis, el dominio del espacio se logra convertir a un sistema discreto mediante el uso de una cuadrícula cartesiana uniforme, siendo el método más conocido el algoritmo de Yee. En este método \mathbf{E} y \mathbf{H} están colocados en una cuadrícula tridimensional, también llamada celda de Yee, y se encuentran desplazados media celda uno respecto al otro, de tal manera que cada componente

del campo eléctrico está rodeada por cuatro componentes del campo magnético y cada componente del campo magnético está rodeada por cuatro componentes del campo eléctrico (Figura 5).²⁹

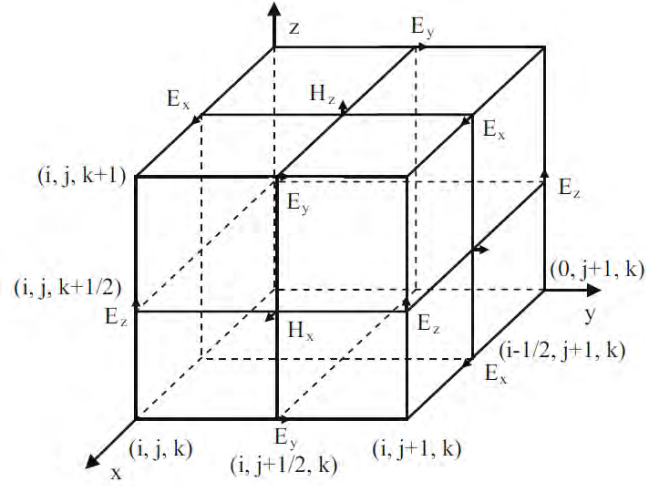


Figura 5. Celda de Yee.²⁹

Si se toma en cuenta un sistema bidimensional, en el cual el campo eléctrico tiene únicamente componentes en el eje X y en el eje Y, y el campo magnético tiene una componente en Z, se tienen las ecuaciones 3–5 para el paso temporal n-ésimo, donde τ representa a un intervalo de tiempo constante.^{27,30}

$$E_x^{n+1/2} = E_x^{n-1/2} + \frac{\tau}{\epsilon} \left[\frac{\partial H_z^n}{\partial y} - J_x^n \right] \dots (Ec. 3)$$

$$E_y^{n+1/2} = E_y^{n-1/2} - \frac{\tau}{\epsilon} \left[\frac{\partial H_z^n}{\partial x} + J_y^n \right] \dots (Ec. 4)$$

$$H_z^{n+1} = H_z^n - \frac{\tau}{\mu} \left[\frac{\partial E_y^{n+1/2}}{\partial x} - \frac{\partial E_x^{n+1/2}}{\partial y} \right] \dots (Ec. 5)$$

De esta manera, en FDTD se simula la incidencia de una onda plana como un pulso, y se evalúan las diferencias de los componentes de los campos eléctricos y magnéticos en un espacio finito antes y después de aplicar el pulso. Este proceso se repite consecutivamente para cada pulso hasta lograr una solución en el estado estacionario.³¹

Cabe resaltar que, a pesar de que este es un método basado en el dominio del tiempo, se pueden calcular espectros que se encuentran en un dominio de frecuencias utilizando la transformada de Fourier.^{11,27,32} Además, este método permite evaluar parámetros como la polarización del haz de luz incidente, la longitud

de onda a analizar, las dimensiones de la nanopartícula, su geometría, la distancia entre partículas (en caso se tenga un arreglo) y el medio que las rodea, para observar el efecto de cada uno de ellos en la distribución del campo eléctrico en la nanoestructura.³² En el caso de nanopartículas en solución, la polarización de la luz no debería de afectar el resultado global ya que estas se encuentran en continuo movimiento, por lo que su orientación es aleatoria, mientras que, si se tuvieran las nanopartículas depositadas en un sustrato fijo, sí se podrían observar diferencias entre las distintas polarizaciones. Mediante FDTD se ha estudiado la interacción de la luz con superficies metálicas,^{11,30,32} no solo de nanopartículas independientes sino también arreglos de ellas, como el patrón de Fischer, el cual es un arreglo hexagonal de nanotriángulos.^{11,32}

La Figura 6 muestra la distribución del campo eléctrico obtenida por este método para polarizaciones paralelas al eje X (P_x) y al eje Y (P_y) del arreglo. Los gráficos en la Figura 6a corresponden a los calculados utilizando un haz incidente de 704 nm y los gráficos en la Figura 6b con un haz incidente de 603 nm, ya que estas son las longitudes de onda que dan lugar a mayor intensidad cuando el campo eléctrico se encuentra linealmente polarizado a lo largo del eje Y y X, respectivamente. Se realizaron 3 gráficos para cada longitud de onda y cada eje de polarización, en los que se calculó el cuadrado de la magnitud del campo eléctrico (E_{total}^2), la magnitud al cuadrado de la componente del campo eléctrico paralela a la dirección de la luz polarizada ($E_{//}^2$) y la magnitud al cuadrado de la componente en Z del campo eléctrico (E_z^2). De esta manera fue posible determinar la ubicación de los *hot-spots* en el arreglo hexagonal (ver escala de intensidad en la Figura 6), los cuales se encuentran en los vértices de los triángulos que apuntan en la misma dirección que el eje de polarización de la luz, pero sobre todo en el campo eléctrico orientado al eje Z.³²

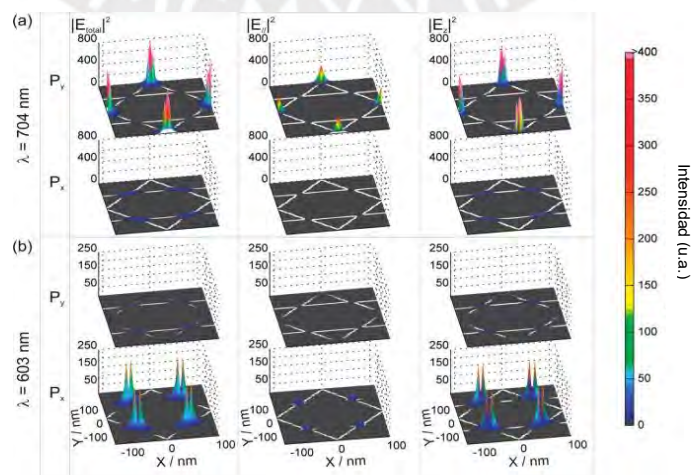


Figura 6. Distribución del campo eléctrico en un arreglo hexagonal de nanotriángulos.³²

1.5. Aplicaciones de las nanopartículas de oro

Las nanopartículas de oro poseen una gran variedad de aplicaciones en campos tales como la fotónica,⁸ la biomedicina⁵⁻⁷ y el control ambiental,^{3,4} las cuales se basan en sus propiedades ópticas mencionadas anteriormente. Su superficie es fácilmente modificable y le da flexibilidad a las nanopartículas para ser empleadas en diferentes rubros. Así por ejemplo, la interacción entre el oro y el azufre a nivel molecular suele ser considerada fuerte ya que es una interacción del tipo blando-blando,¹ característica que se sigue cumpliendo para los nanomateriales. Esta interacción Au-S es de gran importancia al permitir que las nanopartículas de oro sean funcionalizadas de manera sencilla con una gran variedad de compuestos tiolados, los cuales varían dependiendo del uso que se le quiera dar al material (Figura 7).²²

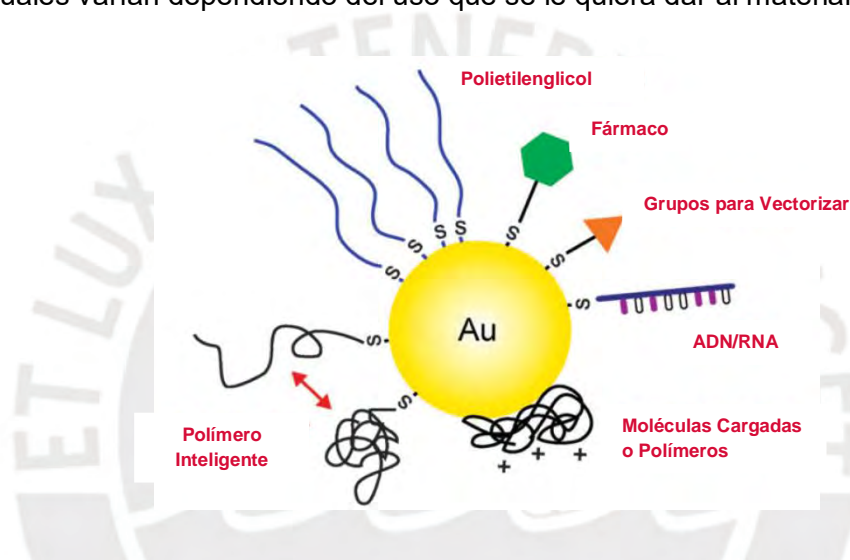


Figura 7. Esquema de nanopartícula unida a diversos compuestos tiolados.²²

Uno de estos usos es la terapia contra el cáncer mediante hipertermia,^{5,7} debido al aumento de temperatura que ocurre cuando las nanopartículas de oro son irradiadas y convierten parte de la energía absorbida en forma de luz, en calor mediante procesos no radiativos. Como la banda plasmónica de las nanopartículas se puede ubicar en el rango NIR del espectro electromagnético controlando su morfología y dimensiones, es posible conseguir que la absorción de luz por parte de los cromóforos presentes en los tejidos, sea mínima, por lo que se tendría una buena profundidad de penetración de la luz.^{6,7} De esta manera se logra calentar selectivamente ciertas zonas de interés y se promueve la destrucción de células tumorales mediante la ablación.^{5,7}

Otra aplicación de las nanoestructuras de oro es la detección y cuantificación de analitos gracias a sus excelentes propiedades ópticas. Entre las técnicas disponibles, la espectroscopía vibracional amplificada en superficie ha ido cobrando importancia

en las últimas décadas ya que se puede implementar en diversas áreas como análisis ambientales,³³ aplicaciones bioquímicas³⁴ y en electroquímica.^{35,36} Esta espectroscopía puede ser de dos tipos, de absorción infrarroja amplificada en superficie (SEIRA) y su homóloga en espectroscopía Raman (SERS). Ambas son de gran utilidad ya que, al no necesitar una preparación exhaustiva de muestra, se pueden aplicar fácilmente, además de no requerir de equipos demasiado costosos.^{26,37}

La técnica de SEIRA se basa en la amplificación del campo en las superficies de las partículas a la frecuencia de resonancia del fonón, un fenómeno que es análogo al LSPR.¹⁴ En este caso, los modos vibracionales cuyo cambio en el momento dipolar es perpendicular a la superficie del sustrato se verán amplificados.²⁶ El factor de aumento es proporcional al cuadrado de la magnitud del campo electromagnético,³⁸ lo que genera que las intensidades de los espectros SEIRA se verán amplificadas en uno o dos órdenes de magnitud respecto a la intensidad del espectro infrarrojo convencional.¹⁴

En el caso de la espectroscopía Raman, las señales de los espectros son débiles, sólo uno en un millón de fotones dispersados atraviesa este proceso, ya que el fenómeno de dispersión inelástica no es muy frecuente, problema que se puede solucionar mediante el uso de las propiedades plasmónicas de las nanopartículas metálicas. El fenómeno de SERS consiste en el aumento de la intensidad de las señales de un analito debido, en su mayoría, a la interacción entre la luz y un metal, o LSPR.¹⁵ Este fenómeno fue descubierto por Fleischmann en 1974 mientras tomaba el espectro Raman de piridina adsorbida en un electrodo de plata.³⁹ A partir de entonces se han realizado investigaciones para que el aumento de las señales sea controlado, aspecto en el cual los *hot-spots*, o zonas en donde hay un aumento en la magnitud del campo eléctrico, son cruciales. Estos *hot-spots* se ubican en zonas determinadas de la nanopartícula, en el caso de nanoestructuras anisotrópicas, pero también aparecen en las zonas entre dos partículas muy cercanas, algo que es necesario controlar porque puede conllevar la agregación y precipitación de las nanopartículas, con la consiguiente falta de sensibilidad y reproducibilidad. Los factores de aumento de esta técnica pueden llegar a ser de 10^{10} para condiciones típicas de mediciones SERS o incluso de 10^{12} para las condiciones óptimas.^{14,37,38,40}

Como se mencionó anteriormente, es posible usar nanopartículas de metales nobles como antenas amplificadoras de las señales ópticas para espectroscopía SERS. Una aplicación importante donde esta técnica puede representar un gran paso adelante,

es en el desarrollo de sensores sensibles y selectivos que permiten la identificación y la cuantificación de metabolitos en productos alimenticios, los cuales pueden ser usados como marcadores de calidad para garantizar la inocuidad de los alimentos y asegurar la salud de las personas. Algunos ejemplos de estos metabolitos son los ácidos clorogénicos, la trigonelina, el N–metilpiridinio, la cafeína, la nicotinamida, el ácido nicotínico, o toxinas como la ocratoxina A, todos ellos de interés en el control de los productos agrícolas importantes para el país como café.^{41–44} Estos metabolitos se han estudiado por otro tipo de métodos analíticos como cromatografía de gases, cromatografía líquida de alta resolución, espectrometría de masas y resonancia magnética nuclear,^{44–49} pero estas técnicas no son fácilmente aplicables a nivel industrial ya que son complejas y suelen requerir una elevada inversión de infraestructura y de personal técnico. Por otro lado, el análisis por SERS no solo es sensible y selectivo, sino que además es menos costoso, requiere de menos preparación de muestra, los equipos pueden ser portátiles y no necesita de un personal especializado para aplicarlo, por lo que sería más sencillo de implementar en la industria. Además, algunos de estos metabolitos ya han sido analizados por espectroscopía Raman,⁴¹ o incluso por SERS pero no de manera cuantitativa a concentraciones bajas, lo que refleja el potencial de esta técnica y la necesidad de desarrollar sensores con mayor capacidad de amplificación de señales del espectro Raman.^{50–52}

1.6. Justificación

Como se mencionó en el marco teórico, las nanopartículas de oro cuentan con una gran variedad de aplicaciones en diversos campos tales como la fotónica, la optoelectrónica y la biomedicina, debido a sus propiedades ópticas excepcionales, las cuales, a su vez, dependen de parámetros físicos como las dimensiones y la geometría. Estos parámetros son el resultado de las condiciones de síntesis, por lo que es importante poder optimizar el método para obtener nanopartículas anisotrópicas de diversas morfologías que sean monodispersas y con rendimientos altos y así poder manipular las propiedades ópticas según el uso que se le quiera dar.

Dado que las aplicaciones dependen de estas propiedades ópticas, es conveniente poder predecirlas de tal manera que no sea necesario realizar ensayos experimentales con el fin de determinar el tipo de nanopartícula más adecuado para cada aplicación. Esto se debe a que conociendo a qué longitud de onda se encuentran las bandas plasmónicas y cuál es la distribución del campo eléctrico de

cada nanoestructura, se podría determinar cuál es la más adecuada según el requerimiento.

En este estudio se plantea la síntesis de tres tipos de nanoestructuras de oro tales como prismas triangulares, cajas y cubos y el análisis computacional de sus propiedades ópticas mediante el método de FDTD. Se espera que los resultados de este trabajo puedan contribuir en el desarrollo de aplicaciones en las que se requieran nanopartículas con propiedades ópticas específicas sin la necesidad de realizar un estudio experimental exploratorio previo, lo que es beneficioso ya que podría minimizar los gastos relacionados a las pruebas necesarias para determinar el tipo de nanopartícula adecuada para cada aplicación.

1.7. Objetivos

1.7.1. Objetivo General

Sintetizar tres tipos de nanoestructuras anisotrópicas de oro diferentes, caracterizarlas y explicar sus propiedades ópticas mediante un análisis computacional.

1.7.2. Objetivos Específicos

- Optimizar las condiciones de síntesis de AuNC, AuNB y AuNT.
- Caracterizar las nanoestructuras mediante espectroscopía UV-Vis-NIR y microscopía TEM.
- Analizar las propiedades ópticas de las nanopartículas (espectros de extinción, absorción y dispersión, y distribución del campo eléctrico), mediante el método de FDTD.

2. Materiales y métodos

2.1. Reactivos y equipos

El ácido cloroáurico trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), el tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), el ácido mercaptopropiónico (MPA) y el mercaptoetanol (MET), fueron obtenidos de Sigma Aldrich®. El bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) fue obtenido de SERVA®, el nitrato de plata (AgNO_3), el etilenglicol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$) y la polivinilpirrolidona (PVP, 40 kDa) fueron obtenidos de Merck® y el ácido ascórbico (AA) fue obtenido de Fermont®. El cloruro de sodio (NaCl) fue obtenido de J. T. Baker®. El agua utilizada en todas las síntesis fue ultrapura (resistividad de $18,2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}$).

Los equipos utilizados se encuentran en la sección de Química de la Pontificia Universidad Católica del Perú. La síntesis de nanopartículas se realizó con ayuda de una bomba de jeringa Legato100–kdScientific–EEUU, un agitador magnético con calefactor modelo MR Hei–Tec–Heidolph–Alemania y una incubadora digital H2200–H MyTemp–Benchmark Scientific–EEUU. Se utilizó un espectrofotómetro Genesys 10S, Thermo–Scientific–EEUU con lámpara de xenón y rango de medición de 200 a 1100 nm de longitud de onda, una celda de vidrio Varsal™ semi–micro, con paso óptico de 1 cm y el software VISIONlite™ versión 5.2 para obtener los espectros de extinción.

Las micrografías de las nanopartículas se obtuvieron con un microscopio electrónico LVEM5, DeLong Instruments–República Checa, utilizando rejillas de cobre recubiertas de carbono con agujeros, Ted Pella código 01843–F.

Para la purificación y resuspensión de las nanopartículas se utilizaron dos centrifugas, con modelos 1–16–Sigma–Alemania y 5430R–Eppendorf–Alemania y un sonicador modelo 97043–930–VWR–EEUU.

Los software empleados fueron OriginPro 2019 de Origin® para el procesamiento de espectros, ImageJ 1.52a del NIH para determinar las dimensiones de las nanopartículas en las micrografías y FDTD Solutions 2020 de Ansys Inc. para el análisis computacional de las propiedades ópticas de las nanopartículas.

2.2. Metodología

Para la síntesis de todas las nanoestructuras se utilizaron viales de vidrio nuevos para evitar impurezas que pudieran interferir en la formación de las morfologías deseadas. Las nanopartículas fueron sintetizadas tomando como referencia los métodos explicados en la introducción.^{6,19,20,24}

2.2.1. Método 1: Síntesis de nanopartículas de oro variando las concentraciones de los reactivos^{19,24}

Este método engloba otros dos, denominados S¹⁹ y W²⁴. En el primero se utiliza CTAB como estabilizante para sintetizar nanoprismas triangulares (NT) y nanocubos de dos tamaños distintos (NC1 y NC2) y en el segundo se cambia el CTAB por CTAC para sintetizar NC1. Ambos métodos se agruparon ya que el procedimiento es similar, se basan en el crecimiento de una solución de semillas para formar las nanopartículas de las morfologías deseadas.

Para preparar 5 mL de solución de semillas, usando el método S, se mezclaron 877 μL de agua, 3750 μL de CTAB 0,1 mol/L, 313 μL de HAuCl_4 4 mmol/L y 60 μL de NaBH_4 50 mmol/L (esta solución fue enfriada en un baño de hielo). Se mantuvo esta mezcla en agitación por dos horas en un baño de arena a 28–30°C. Todas las soluciones fueron preparadas el día que se llevó a cabo la síntesis.

Una vez obtenida la solución de semillas, se procedió a la síntesis de nanopartículas de diversas morfologías probando tres condiciones de síntesis. En la primera, para sintetizar AuNT, se añadieron 3645 μL de agua, 250 μL de HAuCl_4 4 mmol/L, 800 μL de CTAB 0,1 mol/L, 300 μL de AA 0,1 mol/L y 5 μL de la solución de semillas. La segunda condición, utilizada para sintetizar AuNC1, es similar a la primera, pero con una dilución 1:10 $\%_v$ de la solución de semillas. En la tercera condición se añadieron 3653 μL de agua ultrapura, 500 μL de HAuCl_4 4 mmol/L, 800 μL de CTAB 0,1 mol/L, 10 μL de AgNO_3 30 mmol/L, 32 μL de AA 0,1 mol/L y 5 μL de la solución de la dilución 1:10 $\%_v$ de semillas, para sintetizar AuNC2. Este proceso se realizó a temperatura ambiente y manteniendo los viales cubiertos con papel aluminio por 12 horas. La Tabla 2 resume las tres condiciones de síntesis del método 1 (S) para obtener NC de dos tamaños distintos y AuNT.

Tabla 2. Concentraciones de los reactivos en el vial de reacción del método 1 (S).¹⁹

Condición	[$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$] (mol/L)	[CTAB] (mol/L)	[AgNO_3] (mol/L)	[AA] (mol/L)	[Semillas] (mol/L)
1	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-2}$	-	$6,0 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-8}$
2	$2,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-2}$	-	$6,0 \times 10^{-3}$	$1,25 \times 10^{-7}$
3	$4,0 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$6,0 \times 10^{-5}$	$6,4 \times 10^{-4}$	$1,25 \times 10^{-8}$

Como se explicará en la sección de resultados, se repitió la síntesis de AuNC2 (condición 3 de la Tabla 2) variando algunos parámetros. La primera variante (+Au) fue aumentar en 2 % la concentración final del ácido cloroáurico, en otra prueba (-Au) se disminuyó en 10 % la concentración de este ácido y en la tercera condición

(+CTAB) se aumentó la concentración de CTAB en un 12,5 %. Estas condiciones se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Concentraciones de los reactivos para las nuevas condiciones de síntesis de NC2.

Condición	[HAuCl ₄ .3H ₂ O] (mol/L)	[CTAB] (mol/L)	[AgNO ₃] (mol/L)	[AA] (mol/L)	[Semillas] (mol/L)
+Au	4,1 x 10 ⁻⁴	1,6 x 10 ⁻²	6,0 x 10 ⁻⁵	6,0 x 10 ⁻⁴	1,25 x 10 ⁻⁸
-Au	3,6 x 10 ⁻⁴	1,6 x 10 ⁻²	6,0 x 10 ⁻⁵	6,0 x 10 ⁻⁴	1,25 x 10 ⁻⁸
+CTAB	4,0 x 10 ⁻⁴	1,8 x 10 ⁻²	6,0 x 10 ⁻⁵	6,4 x 10 ⁻⁴	1,25 x 10 ⁻⁸

Finalmente, con el objetivo de facilitar la posterior caracterización, se centrifugaron las muestras en microtubos de 2 mL a 3300 G por 10 minutos, ya que el CTAB que las recubre y estabiliza no permitía determinar adecuadamente su morfología por microscopía TEM. Estas mismas nanopartículas fueron posteriormente funcionalizadas con dos tioles distintos, MPA y MET, para evitar la agregación de las nanoestructuras. Las muestras se centrifugaron, se resuspendieron en agua ultrapura, se les añadió 4 µL del tiol con concentración variable (MPA: 11,5 mmol/L–11,5 mol/L o MET: 14,3 mmol/L–14,3 mol/L), 4 µL de NaOH 1 mol/L, se dejaron las soluciones en agitación por 12 horas, luego se centrifugaron y resuspendieron nuevamente en las mismas condiciones.

En el método W, para obtener NC1, primero se preparó una solución de semillas mezclando 4 mL de CTAC 0,125 mol/L, 525 µL de agua ultrapura, 250 µL de HAuCl₄ 5 mmol/L y 225 µL de NaBH₄ 0,02 mol/L. Las semillas se mantuvieron en agitación por una hora en un baño de arena a 28–30°C. Posteriormente, se prepararon dos viales con 4 mL de CTAC 0,125 mol/L, 700 µL de agua ultrapura, 250 µL de HAuCl₄ 5 mmol/L, 5 µL de NaBr 0,01 mol/L y 45 µL de ácido ascórbico 0,04 mol/L y se dejaron en un baño a 28–30°C. Luego, se transfirieron 25 µL de la solución de las semillas a uno de los viales y se agitó por aproximadamente 5 segundos hasta que la solución se tornó rosada. Seguidamente, se transfirieron 25 µL de la solución rosada al segundo vial, el cual se agitó por 10 segundos y se dejó inmóvil por 15 minutos. Finalmente, se centrifugó la solución a 825 G por 15 minutos.

2.2.2. Método 2: Síntesis de nanocajas de oro^{20,53,54}

En una primera etapa se sintetizan los nanocubos de plata, para luego proceder al reemplazo galvánico. Para esto se calentaron 5 mL de etilenglicol a aproximadamente 150°C durante una hora, en un baño de silicona. Posteriormente,

se añadieron, en simultáneo, 3 mL de PVP 0,375 mol/L (en términos de la unidad repetitiva de 111,14 g/mol) y 3 mL de AgNO₃ 94 mmol/L. La adición del PVP y el AgNO₃ se realizó con ayuda de una bomba de jeringa y una micropipeta, respectivamente y por aproximadamente 8 minutos. El procedimiento descrito se siguió para dos viales en simultáneo, los cuales permanecieron el baño de silicona y con agitación por 20 horas. Se repitió la síntesis, pero cambiando las concentraciones de los reactivos, la temperatura de la reacción y el tiempo de incubación, siguiendo el procedimiento descrito por Chen.⁵³ El resumen de ambas condiciones se muestra en la Tabla 4.

Tabla 4. Condiciones de reacción para la síntesis de nanocubos de plata.

Condición	[AgNO ₃] (mM)	[PVP] (mM)	[NaCl] (mM)	T (°C)	Tiempo de adición (minutos)	Tiempo de incubación
1	68,19	102,73	–	~160	8	45 minutos
2*	25,64	39,27	0,06	~150	4	~20 horas

*En la segunda condición se mantuvo la solución en agitación constante.

Una vez culminado este periodo de tiempo, la muestra de cada vial siguió el siguiente procedimiento para el lavado con acetona. Se transfirieron 10 mL de la solución en el vial a un tubo de centrifuga, se lavó el vial de vidrio con 20 mL de acetona, se transfirió la mezcla al mismo tubo y se centrifugaron a 2000 G por 30 minutos a 20°C. Se retiró el sobrenadante de cada tubo, se añadieron 2 mL de agua, se agitó la solución vía sonicación, se transfirió a viales de 2 mL y se centrifugaron a 9000 G por 10 minutos. Se eliminaron los sobrenadantes, se resuspendieron las nanopartículas y se centrifugaron nuevamente a las últimas condiciones. Finalmente, se centrifugaron y resuspendieron las muestras tres veces más.

2.2.3. Método 3: Síntesis de nanoprismas triangulares de oro⁶

Se colocaron 5 mL de HAuCl₄ 2 mmol/L en unos viales de vidrio y se inyectaron 8,25 mL de Na₂S₂O₃ 0,5 mmol/L a un flujo de 9 mL/min, con ayuda de una jeringa. Este sistema se mantuvo a 21°C y en agitación por 9 minutos y, posteriormente, se añadió, gota a gota, 1 mL de la solución de tiosulfato y se mantuvieron en agitación por dos horas.

Estas nanopartículas no son estables durante mucho tiempo, por lo que para evitar la agregación, 1 mL de AuNT se funcionalizaron con 4 µL de MPA 11,5 mmol/L y 4 µL de NaOH 1 mol/L y se dejaron en agitación por 12 horas, luego se centrifugaron y se resuspendieron. Las centrifugaciones se realizaron por 10 minutos a 3300 G y,

de ser necesario, se utilizó el sonicador para asegurar que las nanopartículas se resuspendieran adecuadamente.

2.2.4. Caracterización

Los espectros de extinción de las nanopartículas se caracterizaron por espectroscopía UV–Vis–NIR, y así se determinaron las posiciones de las bandas plasmónicas. Para ello se realizó una dilución 1:10 v/v en agua de las soluciones de nanopartículas sintetizadas (en el caso del AgNC del método 2, la dilución fue 1:100 v/v) y se midieron los espectros en la celda de vidrio.

La forma y las dimensiones de las nanopartículas, se caracterizaron por microscopía TEM. Las muestras se depositaron en las rejillas a una concentración variable, que dependía de la concentración de la solución de al menos cien nanopartículas luego del lavado. Una vez obtenidas las micrografías, se determinaron las dimensiones de las nanopartículas, usando el software ImageJ.

2.2.5. Análisis computacional

Los parámetros inicialmente empleados para la configuración se eligieron siguiendo el ejemplo sugerido por la documentación para analizar la dispersión de Mie (configuración 1).⁵⁵ A continuación se muestran dichos parámetros, que permiten un análisis rápido, no muy exacto, sin un elevado costo computacional. Esta configuración contempla la determinación del objeto, la región de simulación, la fuente y los monitores y grupos de análisis, descritos a continuación.

Objeto:

- Geometría: Centrado en el origen, la forma y dimensiones varían dependiendo de la nanopartícula que se esté utilizando.
- Material: “Au (Gold) – Johnson and Christy”⁵⁶ con un máximo de coeficientes de diez.

Región de simulación:

- General:
 - Índice de refracción del medio (agua)⁵⁷: 1,33
 - Tiempo de simulación: 50 fs
- Geometría:
 - Dimensión: 1 μm en los tres ejes
 - Centrada en el origen
- Configuración de la malla:
 - Exactitud de la malla: 3

- Refinamiento de la malla: Conformal variant 1
- Tamaño de la malla: 5 nm
- Geometría: 0,16 μm (abarca toda la zona de análisis)
- Condiciones de frontera:
 - X_{\min} : Anti-simétrica
 - X_{\max} : Capas perfectamente acopladas (PML)
 - Y_{\min} : Simétrica
 - Y_{\max} : PML
 - Z_{\min} : PML
 - Z_{\max} : PML

Fuente:

- General:
 - Tipo: Campo total-campo dispersado (TFSF)
 - Eje de inyección: eje Z positivo
 - Polarización: eje X
- Geometría:
 - Dimensión: 0,14 μm
 - Centrada en el origen
- Frecuencia/Longitud de onda:
 - Longitud de onda mínima: 400 nm
 - Longitud de onda máxima: 800 nm

Monitores y grupos de análisis

Se colocaron tres detectores de potencia en el dominio de la frecuencia, cada uno es del tipo 2D (X, Y o Z)-Normal, esto quiere decir que el vector normal al plano de detección se encuentra en el eje X, Y o Z, respectivamente. Por lo tanto, lo importante son las dimensiones de las coordenadas en los dos ejes restantes.

- General:
 - Puntos de frecuencia: 100
- Geometría
 - Dimensión: 0,16 μm (fuera de la fuente TFSF)
- Datos para registrar:
 - Método: Transformada de Fourier Estándar
 - Campos: Todas las componentes de E y H
 - Vector de Poynting y potencia: Todas las componentes del vector S

Además, se colocaron dos grupos de análisis, los cuales consisten en seis planos de detección de frecuencias colocados de manera que se forme un cubo de detección. Esto se hizo con el objetivo de registrar la absorción y la dispersión.

- Dimensiones:
 - Grupo de absorción: $0,12\ \mu\text{m}$ (dentro de la fuente TFSF)
 - Grupo de dispersión: $0,16\ \mu\text{m}$ (igual que los monitores)

Comparación de configuraciones

Inicialmente se utilizó la configuración 1 ya que, a pesar de ser menos exacta, converge rápidamente debido a que los requerimientos computacionales son bajos. Posteriormente, se utilizó la configuración 2 para las nanoesferas de oro y los AuNC, y la configuración 3 para los AuNT.

Las diferencias entre estas configuraciones recaen en la región de simulación y el tamaño de la malla. En el caso de los AuNT se disminuyó considerablemente la región en el eje Z ya que la altura del prisma es de 9 nm, por lo que no sería necesario utilizar una región cúbica, que implica un mayor costo computacional. Además, se aumentó la longitud de onda máxima ya que el espectro se encuentra centrado en longitudes de onda mayores a la de las esferas y los cubos, por lo que se necesita considerar un mayor rango, si se quiere analizar la región espectral donde se encuentran las bandas plasmónicas de interés.

- Configuración 1:
 - Alcance de la región: $1\ \mu\text{m}$ en los tres ejes
 - Tamaño del paso de la malla: 5 nm
 - Longitud de onda máxima: 800 nm
- Configuración 2:
 - Alcance de la región: $2\ \mu\text{m}$ en los tres ejes
 - Tamaño del paso de la malla: 0,8 nm
 - Longitud de onda máxima: 800nm
- Configuración 3
 - Alcance de la región: $1,75\ \mu\text{m}$ en los ejes X e Y y $0,5\ \mu\text{m}$ en el eje Z.
 - Tamaño del paso de la malla: 1 nm
 - Longitud de onda máxima: 1000 nm

Algunos parámetros, como la simetría de la región, el eje de inyección y la polarización de la fuente se variaron dependiendo del sistema analizado. En la

siguiente sección se explicarán los motivos de los cambios para los casos correspondientes.



3. Resultados y Discusión

3.1. Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro

3.1.1. Método 1: Síntesis de nanopartículas de oro variando concentraciones de los reactivos

Como se mencionó en la metodología, este método engloba dos rutas sintéticas con características similares (S y W). Ambas constan de dos etapas, la síntesis de semillas de oro, es decir, partículas esféricas de aproximadamente 4 nm de diámetro, y el crecimiento de estas a nanopartículas de distintas morfologías. Primero se describirán los resultados obtenidos siguiendo el método S, en el que, en la etapa inicial, se añade CTAB al ácido cloroáurico y se forma un complejo debido a la unión CTA-AuCl_4 , lo que le da un color amarillo intenso a la solución.⁵⁸ Luego, al añadir NaBH_4 se observa un rápido cambio de color de amarillo a marrón claro, lo que indica el inicio de la formación de semillas. La incubación de la solución de semillas se realizó manteniendo la temperatura aproximadamente a 25°C ya que, a menor temperatura, se comenzaban a formar cristales de CTAB.

En cuanto a la segunda etapa, las concentraciones de los reactivos en el vial de reacción se encuentran descritos en la metodología (Tabla 2). Se observa que en las dos primeras condiciones únicamente varía la concentración de la solución de semillas; mientras que en la tercera condición hay tres diferencias respecto a las anteriores: la concentración de ácido cloroáurico es el doble, el ácido ascórbico se encuentra aproximadamente diez veces más diluido y se utilizan trazas de nitrato de plata. Por otro lado, la concentración de la solución de semillas utilizada en esta tercera condición, es igual a la que se usó en la primera. Se sabe que en el proceso, en general, el ácido cloroáurico es reducido por el ácido ascórbico y, al ser este un reductor débil, el proceso es lo suficientemente lento como para que el CTAB interaccione con algunos planos cristalográficos y se fomente el crecimiento direccionado de las nanopartículas, sin formar nuevos núcleos, lo que puede dar lugar a distintas morfologías anisotrópicas. Experimentalmente se observa que la concentración de los reactivos es un factor determinante en la síntesis; sin embargo, suele ser difícil formular una hipótesis del efecto concreto que existe sobre la geometría de la nanopartícula resultante al cambiar de condición, ya que los reactivos suelen trabajar en conjunto o suelen competir uno con el otro. Por esta razón, no se conoce exactamente el efecto que tiene el uso de trazas de nitrato de plata (condición 3), aunque sí se ha reportado en la literatura que variar la concentración de cationes

de plata tiene un gran efecto en la morfología de la nanopartícula, por ejemplo, se sabe que es determinante en la síntesis de nanovarillas.⁵⁹

En los resultados que se muestran a continuación se utilizaron diferentes lotes de nanopartículas (cinco lotes en total), es decir, nanopartículas que fueron sintetizadas en diferentes días. Estas se encuentran, idealmente, en las mismas condiciones; sin embargo, no se ha logrado controlar la síntesis adecuadamente, por lo que los resultados no son del todo reproducibles. Por esta razón, se reportarán los espectros de extinción de cada lote y se discutirán las diferencias.

Las nanopartículas sintetizadas por este método se caracterizaron por espectroscopía UV–Vis–NIR, además de la solución de semillas que se genera en el primer paso de la síntesis (Figura 8). El espectro se encuentra normalizado con el valor de extinción para 400 nm, ya que a esta longitud de onda no se encuentra ninguna banda plasmónica. Esto también se realizó en todos los demás espectros de extinción para poder apreciar mejor las diferencias entre las bandas.

Lo primero que se observa en los espectros de la Figura 8 es que la solución de semillas no presenta ninguna banda, como era de esperar para partículas esféricas de diámetro tan reducido. El artículo en el cual se publicó este método de síntesis reporta las morfologías correspondientes a cada condición (Tabla 1), en base a eso se nombró cada muestra en el espectro. Se puede apreciar que el valor máximo de extinción en las bandas que corresponderían a los NT y a los NC1 (los cubos de menor arista) se encuentran aproximadamente a la misma longitud de onda, 529 y 531 nm, respectivamente. Por otro lado, el valor máximo de la banda de los NC2 (los cubos de mayor arista) se encuentra en 624 nm. Además, esta banda es más ancha, por lo que posiblemente las nanopartículas sean más polidispersas en este caso. Si se comparan los espectros obtenidos con los reportados en el artículo para los NC1 y los NC2 (Figura 9), estos no se encuentran demasiado lejos de lo esperado, tanto en la forma de la banda (angosta para los NC1 y más ancha para los NC2), como en la ubicación de esta, ya que difieren aproximadamente en 20 nm de lo reportado, asumiendo que los valores de λ_{max} para los NC1 y los NC2 son de 550 y 600 nm, respectivamente. Cabe mencionar que en la publicación no se reportan los valores exactos de longitud de onda.¹⁹

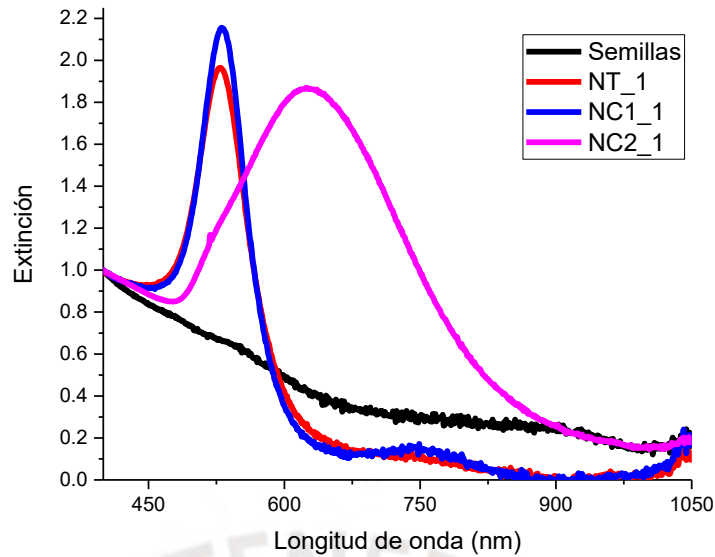


Figura 8. Espectros de extinción del lote 1 de nanopartículas sintetizadas por el método 1(S).

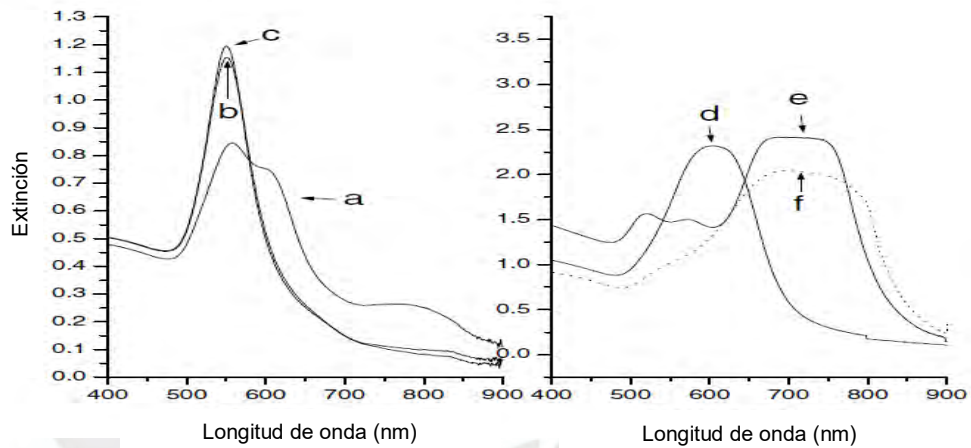


Figura 9. Espectro de extinción reportado en la literatura para el método 1, donde (c) corresponde a NC_1 y (d) a NC_2. Los espectros de (a), (b) y (e) corresponden a otras morfologías reportadas en el artículo.¹⁷

En cuanto al aspecto físico de las nanopartículas suspendidas en agua, los NT y los NC1 eran color rosado, la diferencia de color entre estas soluciones no era demasiado evidente; sin embargo, sí se podía observar que los NC1 dispersaban más la luz ya que la solución se veía ligeramente turbia. Por otro lado, la solución de los NC2 era color azul, como se mostrará más adelante.

Se intentó caracterizar estas muestras por microscopía TEM; sin embargo, el CTAB no permitió identificar adecuadamente las morfologías (Figura 10). Por lo tanto, se centrifugaron las muestras dos veces y se tomaron los espectros nuevamente (Figura 11), pero se observa que los NC2 agregaron luego de la purificación. Cabe resaltar

que, a pesar del parecido en el espectro entre los NT y los NC1, al centrifugar, los NT tienen un sobrenadante rosado, mientras que los NC1 tienen un sobrenadante incoloro, lo que es un indicio de que las soluciones presentan nanopartículas con diferente forma o tamaño.

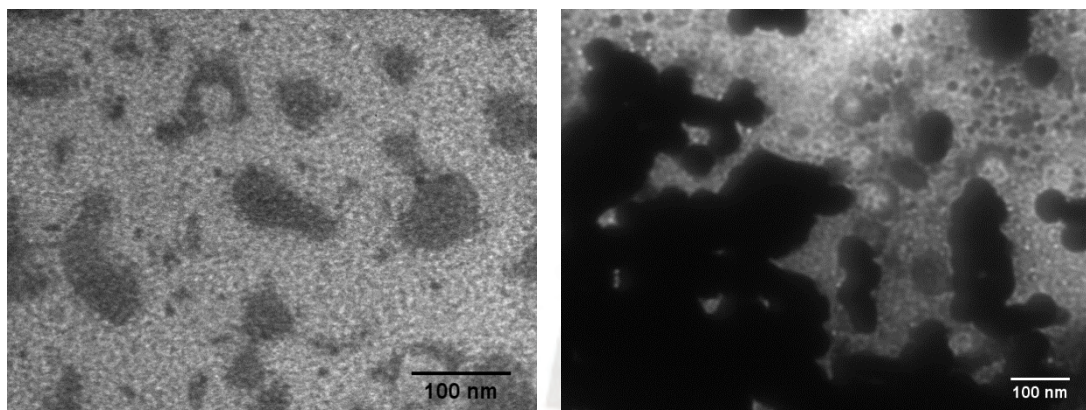


Figura 10. Micrografías TEM de las muestras sin centrifugar.

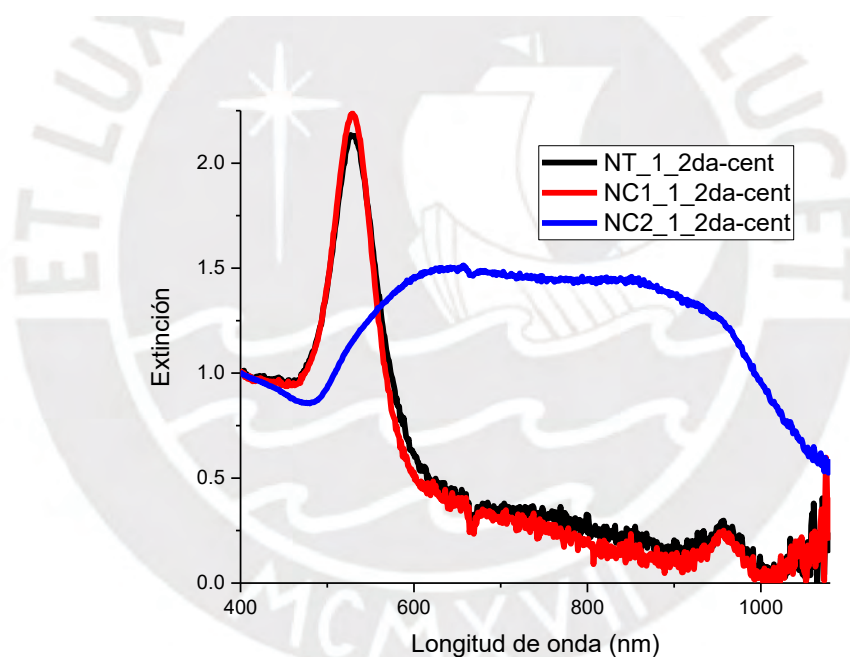


Figura 11. Espectro de extinción de las muestras del lote 1 después de dos centrifugaciones.

En vista de que los NC2 no son estables luego de dos centrifugaciones, se optó por funcionalizar las muestras con dos tipos de moléculas tioladas (MPA y MET) (Figura 12) en medio básico, con el objetivo de estabilizar a las nanopartículas y evitar la agregación. En el caso de MPA, esta es una molécula con un grupo carboxilo, por lo que, al estar en medio básico se encontrará como carboxilato ($pK_{a_{MPA}} = 4,34$) y generará una repulsión electrostática entre las nanopartículas. Por otro lado, el MET es una molécula con un grupo hidroxilo, el cual, al estar en medio básico, podría

encontrarse desprotonado ($pK_{a_{MET}} = 9,643$) y así estabilizar a las nanopartículas; sin embargo, al tener un pK_a más alto, habrá una mayor proporción de moléculas de MET que podrían no estar desprotonadas, lo que fomentaría la formación de enlaces de hidrógeno que sirvan de unión entre nanopartículas y generen la agregación no controlada de estas.

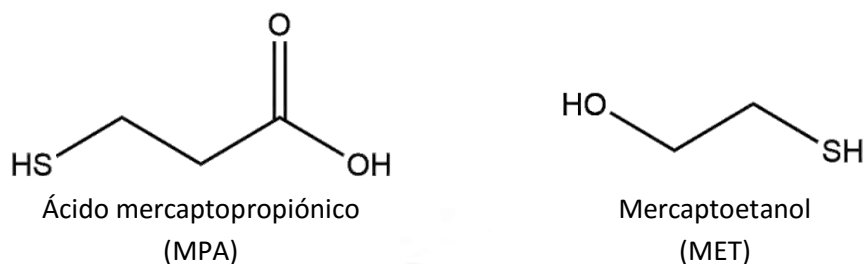


Figura 12. Estructuras del MPA (izquierda) y del MET (derecha).

Se probaron cinco concentraciones de MPA o MET: 4 μL de diluciones 1:1000 $\%v$, 1:500 $\%v$, 1:100 $\%v$, 1:50 $\%v$ y sin diluir, en un volumen total de 1 mL. Las diluciones anteriores se prepararon a partir de MPA 11,5 M y MET 14,3 M. En general, se obtiene un mejor resultado con MPA que con MET, ya que al añadir la solución de MET se vio un rápido cambio de color en las soluciones, de rosado a morado, lo cual es un indicio de agregación y va acorde con que al funcionalizar con MET se observe la formación de un hombro en la banda plasmónica. En la Figura 13 se muestran los espectros de extinción para los NC2 funcionalizados con MET y con MPA a distintas concentraciones. En los espectros de los NC2 funcionalizados con MPA, se observa que la banda se ha desplazado 20 nm probablemente debido a que se han unido moléculas de MPA a la nanopartícula y esto cambia la constante dieléctrica del entorno. Por lo tanto, se funcionalizaron los tres tipos de nanopartículas del lote 5 (NT_5, NC1_5 y NC2_5), con MPA puro y dilución 1:50, para determinar la mejor condición (Figura 14).

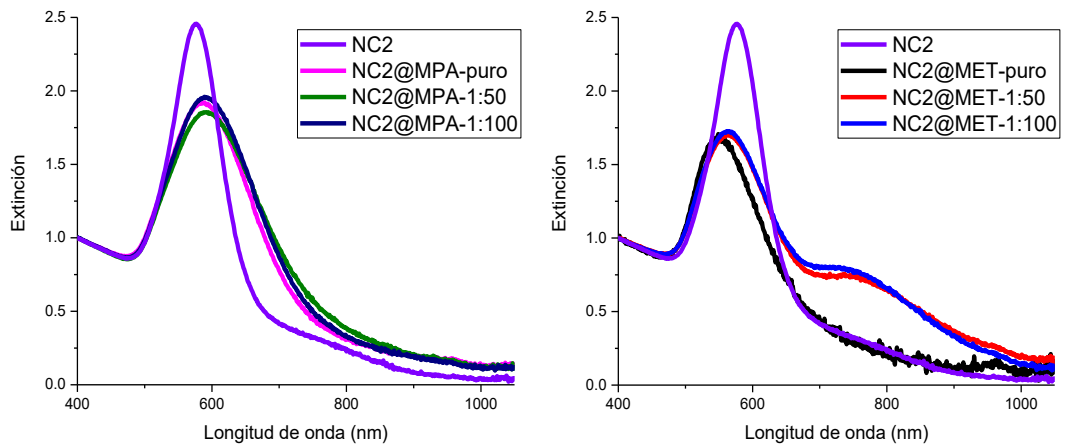


Figura 13. Espectros de extinción de los NC2 del lote 4, funcionalizados con MPA (izquierda) y MET (derecha).

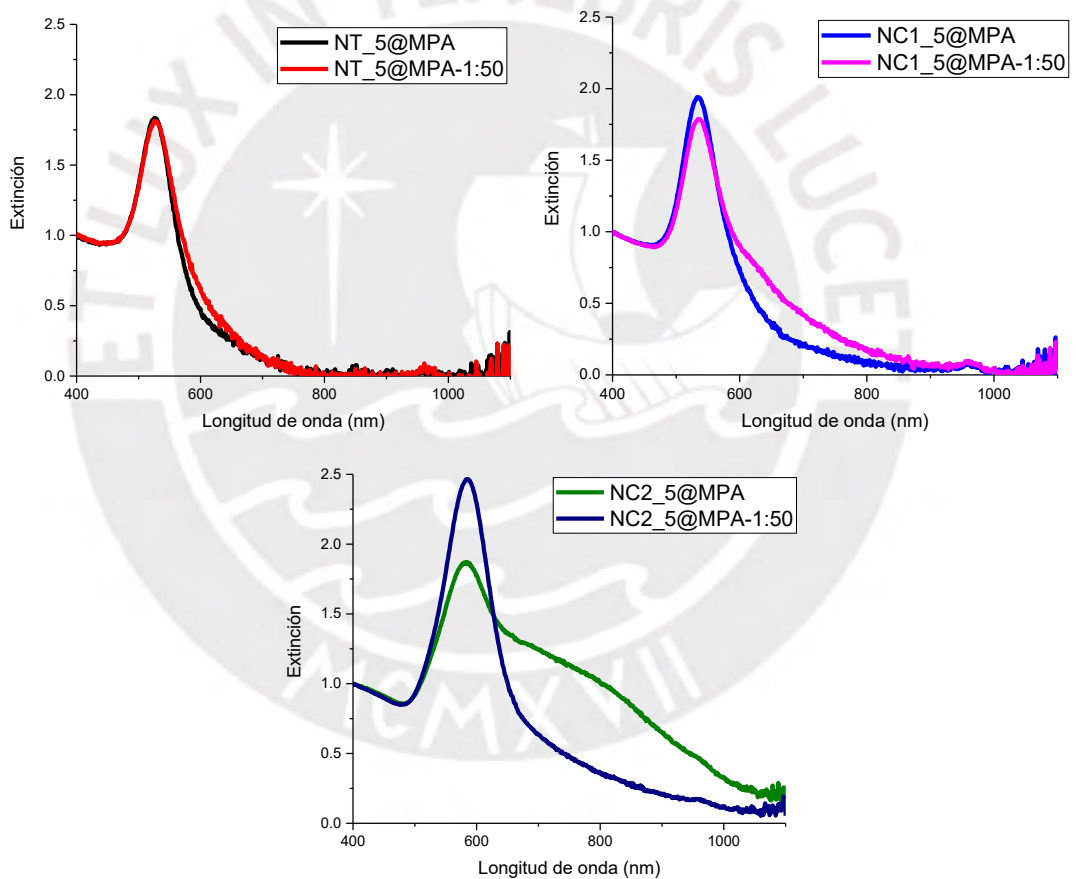


Figura 14. Espectros de extinción de las nanopartículas del lote 5, funcionalizadas con MPA.

La Figura 14 muestra que, tanto para los NT como para los NC1, la concentración de MPA óptima es sin diluir, ya que el espectro con MPA diluido presenta un hombro a mayores longitudes de onda, lo que podría deberse a la formación de agregados. Por otro lado, en el caso de los NC2, a estas mismas condiciones la banda es ancha y asimétrica, por lo que la mejor condición sería MPA 1:50 \forall .

Los resultados de las cinco síntesis para cada condición se muestran en la Figura 15. Se observa que los NT y los NC1 son reproducibles, sus λ_{max} promedio se ubican en 529,4 y 532,4 nm, con una desviación estándar de 1,5 y 1,9 nm, respectivamente. Por otro lado, los λ_{max} de los NC2 se encuentran más dispersos y su valor medio de λ_{max} es de 586,2 nm con una desviación estándar de 27,9 nm.

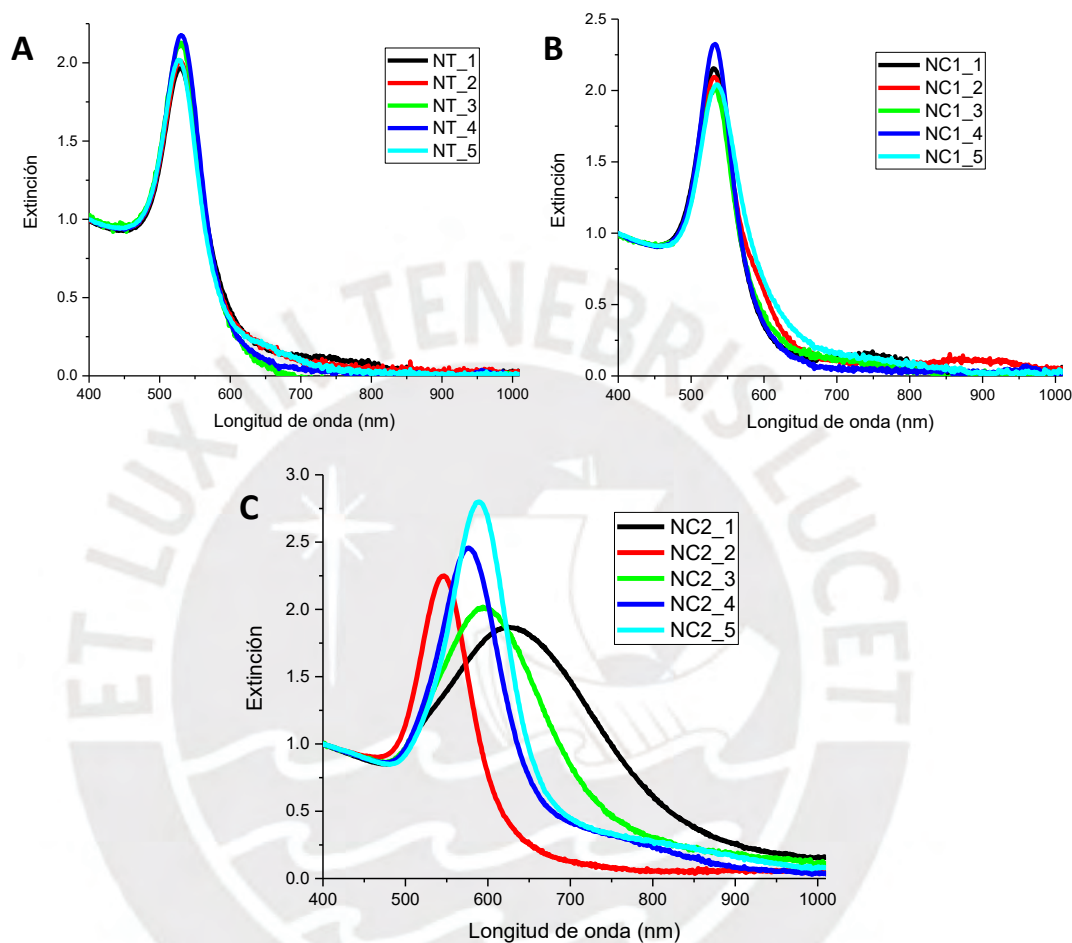


Figura 15. Espectros de extinción de las nanopartículas de diferentes lotes A) NT, B) NC1 y C) NC2.

En cada uno de los tres casos evaluados, los cambios de color sucedieron rápidamente y culminaron luego de un par de horas. La Figura 16 muestra dichos cambios para el lote 3 y para el caso de los NC2, los colores finales se muestran en la Tabla 5. Es importante recalcar que, para este tipo de nanopartículas, el cambio de colores fue siempre el mismo, la diferencia está en el color final de la solución, es decir, para que la solución se torne roja, primero debió pasar por el color azul, luego el azul/marrón y eventualmente tornarse de dicho color.

Tabla 5. Color y λ_{max} de la solución final en cada lote de los NC2.

Número de lote	Color final	λ_{max} (nm)
1	Azules	624
2	Rojas	547
3	Azul/marrón	594
4	Rojo	577
5	Azul/marrón	589

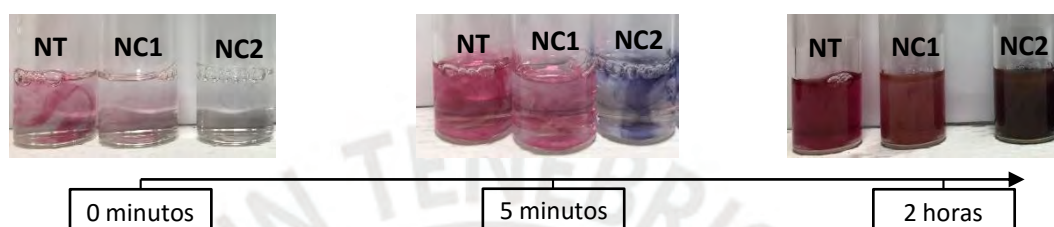


Figura 16. Cambios de color observados durante la síntesis de las nanopartículas del lote 3. Se caracterizaron las nanopartículas por microscopía TEM, la Figura 17 muestra las micrografías de los NC1_5@MPA, en las cuales se ve también cierta presencia de nanopartículas cúbicas; sin embargo, el rendimiento fue bajo, por lo que solo se lograron medir seis cubos con arista promedio de 41 nm y desviación estándar de 20 nm. El alto valor de la desviación se debe a que el número de nanocubos obtenidos fue bajo, por lo que no hay nanopartículas con una morfología predominante. Además, en las micrografías también se vieron agregados que parecen ser cubos aglomerados (Figura 17B), lo que se puede deber a que para obtener estas micrografías, las muestras se midieron secas, por lo que se fomenta la aglomeración. Las imágenes de los cubos aglomerados no se midieron ya que no se puede determinar bien el inicio y el fin de la partícula. La Figura 18 muestra la micrografía obtenida por microscopía TEM de los NT_5@MPA, en la cual no se logran observar nanoprismas triangulares.

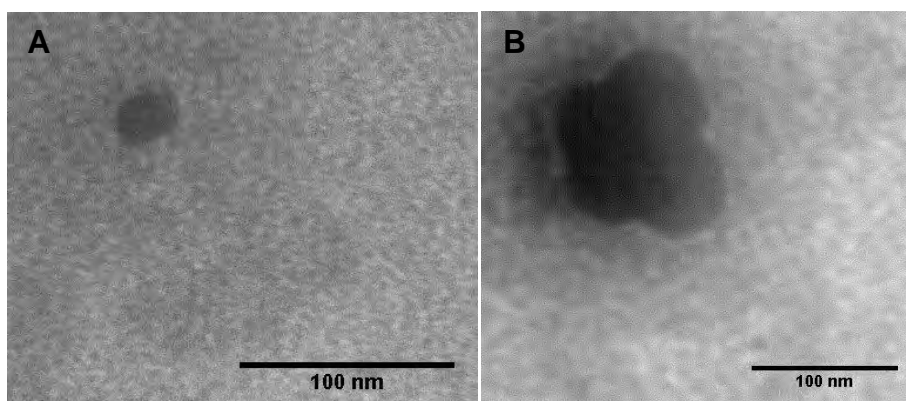


Figura 17. Micrografías TEM de los NC1_5@MPA.

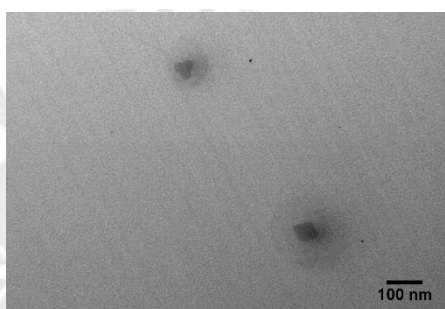


Figura 18. Micrografías TEM de los NT_5@MPA.

En los cinco lotes de nanopartículas para los NT y los NC1 los espectros fueron similares; sin embargo, no se obtuvieron las morfologías deseadas. Para obtener nanocubos de oro comparables a los NC1, se probó el método W,²⁴ en el cual se utiliza CTAC como estabilizante en lugar de CTAB, es decir que se tiene un anión cloruro en lugar de bromuro. El proceso de síntesis es similar, primero se sintetiza una solución de semillas y luego se procede al crecimiento de ellas con ácido ascórbico como reductor; sin embargo, hay diferencias en parámetros como las concentraciones de los reactivos y la forma cómo se lleva a cabo la síntesis.

Las nanopartículas obtenidas por este nuevo método se caracterizaron mediante espectroscopía UV-Vis-NIR y microscopía TEM (Figura 19). Se observa que la banda plasmónica del método W es ligeramente más ancha y también el λ_{max} se encuentra a mayores longitudes de onda (551 nm). En la micrografía se ve que se obtuvieron algunas nanopartículas cúbicas aunque el rendimiento sigue siendo bajo ya que, al igual que en el caso anterior, solo se lograron medir seis cubos. Sin embargo, la arista promedio de los NC obtenidos por el método W fue de 86 nm con desviación estándar de 28 nm, este resultado es aproximadamente el doble que el del método S.

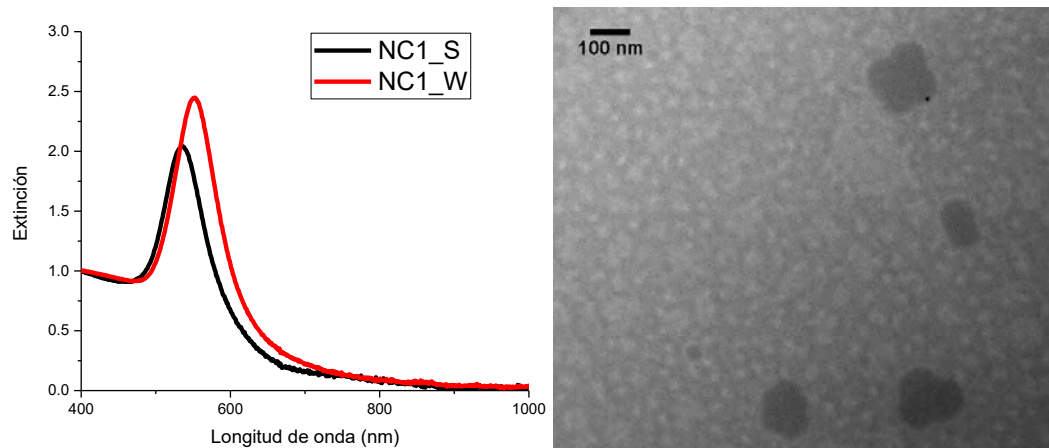


Figura 19. Caracterización por espectroscopía UV–Vis–NIR (izquierda) y microscopía TEM (derecha) de los NC1, sintetizados por el método 1 (S y W).

Como se mostró anteriormente, los resultados de los espectros de las nanopartículas NC2 no fueron reproducibles. Se midieron nanopartículas del lote 5 funcionalizadas con MPA por microscopía TEM (NC2_5@MPA en la Figura 20). Se observó que hay algunas nanopartículas cúbicas; sin embargo, aún se ven que hay muchas semillas en la muestra que no lograron formar las nanopartículas deseadas; por lo que, solo se lograron medir diez nanocubos. El rango de valores de la arista es amplio (36–323 nm), aunque los valores no están distribuidos de manera homogénea en todo el intervalo. Los datos se pueden agrupar en dos poblaciones, la primera consiste en cuatro cubos de arista menor que 50 nm, cuyo valor promedio es de 42 nm, con desviación estándar de 6 nm y la segunda está conformada por cinco cubos de arista entre 149 y 223 nm, con una arista promedio de 188 nm y desviación estándar de 29 nm. Finalmente se midió un único cubo de 323 nm, el cual podría ser considerado atípico, al tener una arista 100 nm mayor al valor máximo del intervalo anterior.

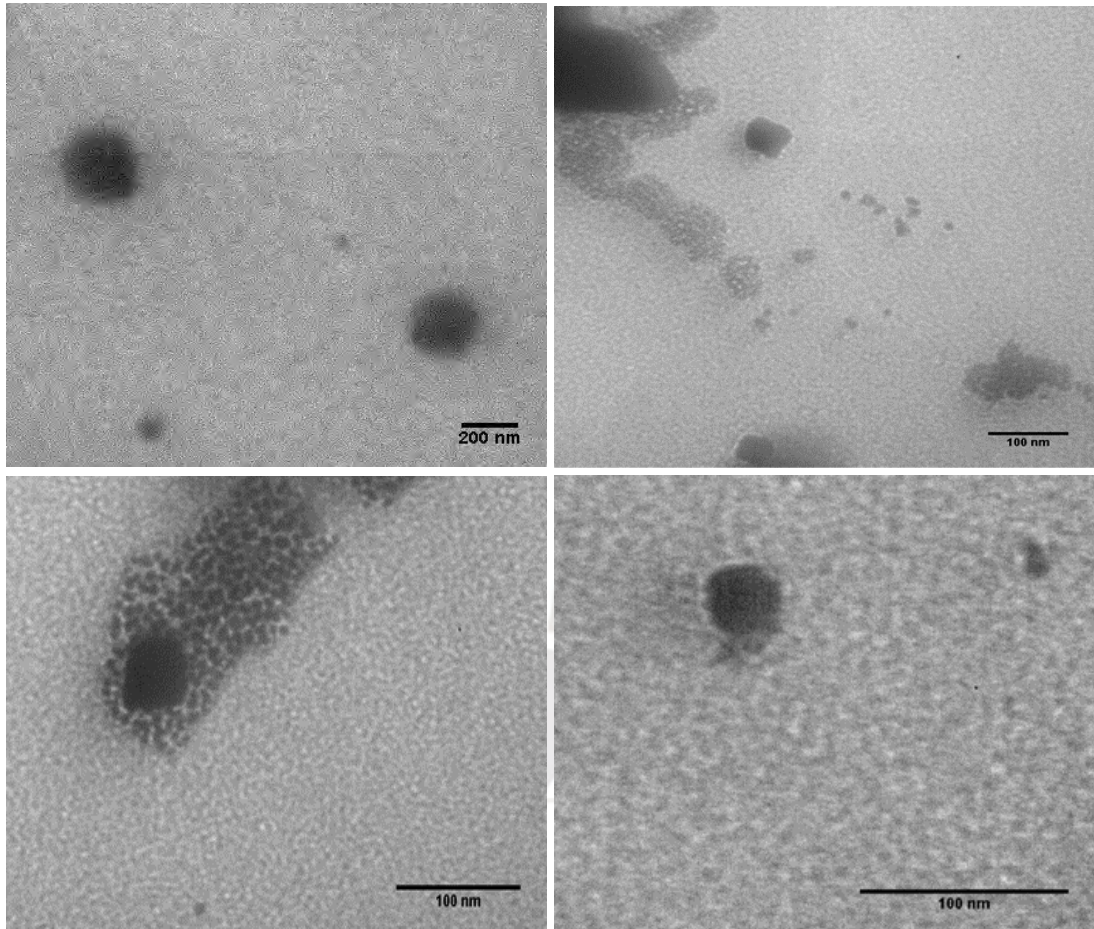


Figura 20. Micrografías TEM de los NC2_5@MPA.

Debido a la falta de reproducibilidad de los resultados para los NC2 se intentó repetir la síntesis variando algunos parámetros que se detallan en la metodología (Tabla 3). El primero de ellos fue la concentración de ácido cloroáurico, en una prueba se añadió 2 % más a la solución final (+Au), y en otra prueba se añadió 10 % menos (-Au), para analizar qué efecto podía tener este en las nanopartículas resultantes (Figura 21). Como se mencionó anteriormente, todas las soluciones se tornaban azul inicialmente; sin embargo, el color final de la solución variaba. Esto quiere decir que en una etapa inicial siempre se forma alguna morfología en específico que le da el color azul a la solución, pero no se estabiliza adecuadamente y evoluciona a una forma más estable. Por lo tanto, también se probó a añadir 12,5 % más del estabilizante (CTAB) al momento en el que la solución se encontrase azul. En el espectro de extinción se observa que la cantidad adicional de CTAB no surtió ningún efecto ya que el resultado fue igual a las condiciones establecidas inicialmente. Por otro lado, al añadir una mayor cantidad de oro, la solución se tornó roja ($\lambda_{max} = 547 \text{ nm}$), al igual que en el caso de los NC2_2 y los NC2_4. Por lo tanto, es probable que al sintetizar las nanopartículas de los lotes 2 y 4, se utilizara una solución ligeramente más concentrada, o que hubiera algún error experimental. Por

otro lado, al utilizar una menor cantidad de oro, se obtuvo una solución violeta ($\lambda_{max} = 560$ nm), lo cual no había sucedido anteriormente.

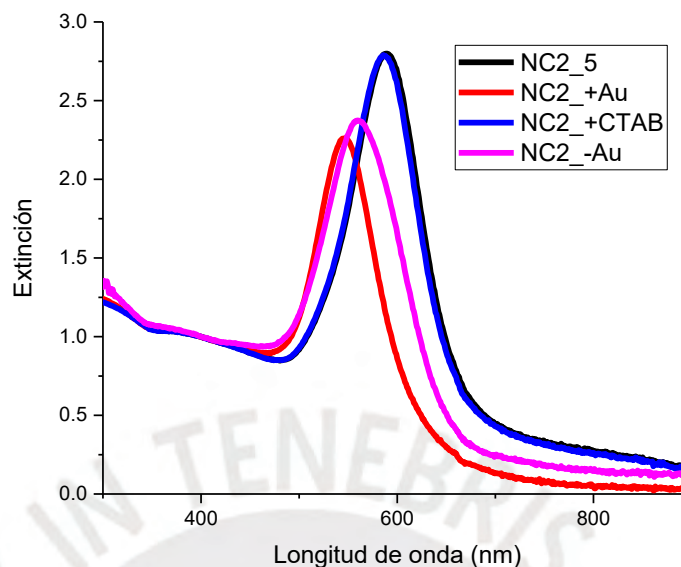


Figura 21. Espectros de extinción de los NC2 del lote 5 variando las concentraciones de HAuCl_4 y de CTAB.

Se repitió la síntesis de los NC2 dos veces más, tomando en cuenta las condiciones iniciales y se caracterizaron las nanopartículas resultantes (Figura 22). Los espectros de los lotes cinco y siete ($\lambda_{max} = 589$ nm) fueron similares, mientras que el espectro del lote seis se encuentra centrado a mayores longitudes de onda ($\lambda_{max} = 621$ nm).

Las Figuras 23 y 24 muestran las micrográficas obtenidas por TEM para los NC2_6@MPA y los NC2_7@MPA, respectivamente. Esta vez los rendimientos fueron mayores al del lote cinco ya que se lograron medir 20 cubos para el lote seis y 32 para el lote siete. Los valores promedio de aristas fueron 60 y 79 nm, con desviaciones estándar de 18 y 11 nm, para los lotes seis y siete, respectivamente, lo que indica que se avanza en el camino correcto.

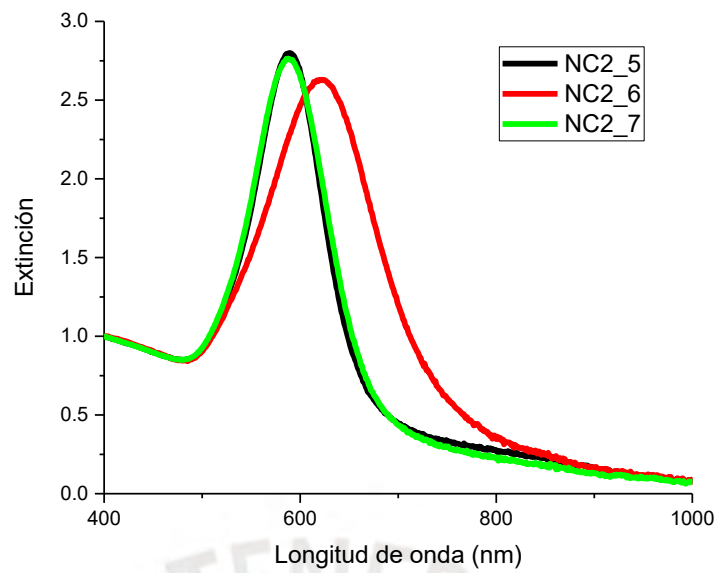


Figura 22. Espectros de extinción de los NC2.

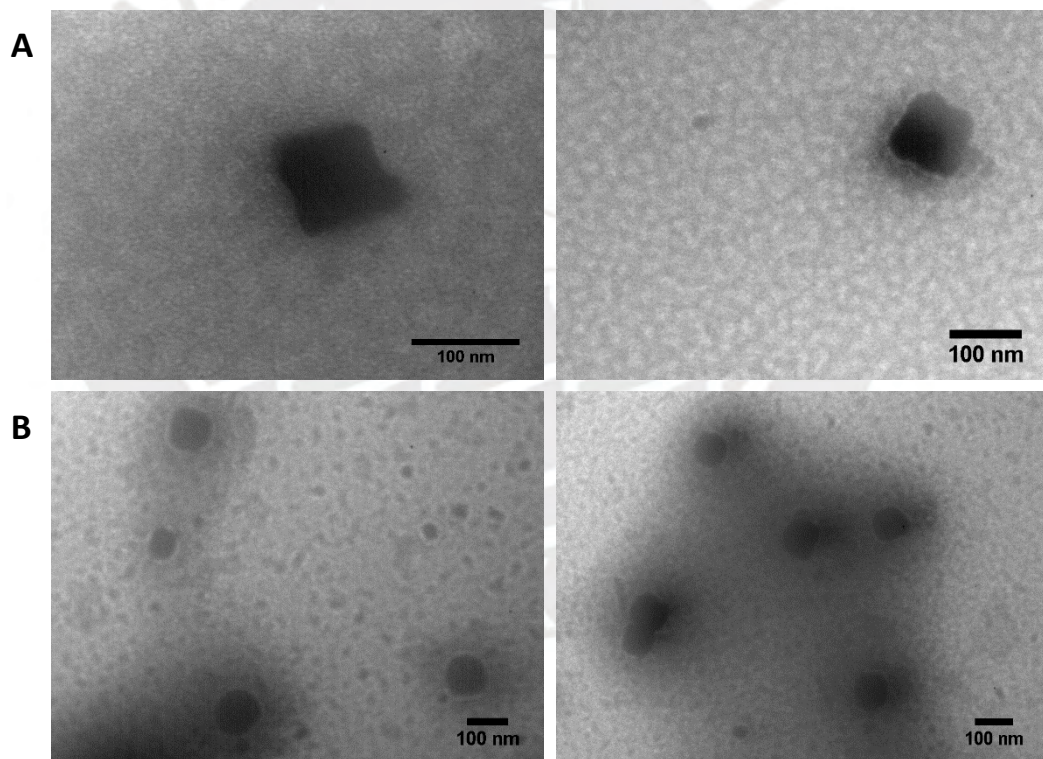


Figura 23. Micrografías TEM de A) NC2_6@MPA y B) NC2_7@MPA.

3.1.2. Método 2: Síntesis de nanocajas de oro

Este método tiene dos etapas, la primera es la síntesis de nanocubos de plata, sintetizados mediante el método del poliol, y la segunda es el reemplazo galvánico de los nanocubos para sintetizar nanocajas de oro. Se probaron dos condiciones de síntesis, ambas basadas en dos artículos reportados en la literatura, como se detalla en la metodología (Tabla 4).^{20,53} Las pruebas difieren en las concentraciones del nitrato de plata y de la PVP, la temperatura de la reacción, el tiempo de adición y el tiempo de incubación; además, en uno de los métodos se utilizan trazas de NaCl. La Tabla 4 muestra, para cada condición, las concentraciones de los reactivos en la mezcla de reacción, la temperatura aproximada a la cual se mantuvo el baño de silicona, el tiempo de adición de nitrato de plata y PVP y el tiempo de incubación. La Figura 24 muestra los cambios observados durante ambas condiciones de síntesis. Registrar los cambios de color es importante ya que, como se mencionó en la introducción, las propiedades ópticas de las nanopartículas dependen de sus características físicas (tamaño y forma). En este caso la síntesis ocurre a 150–160°C, por lo que no se puede medir un espectro de extinción al instante. Además, retirar una muestra para ser medida durante la adición varía la concentración de la solución en el vial, lo que también puede afectar al producto final. Por lo tanto, a pesar de que la percepción del color se podría considerar subjetiva, esto puede dar un indicio de la forma o el tamaño de la nanopartícula. Esto será de gran ayuda una vez que ya se conozcan los colores que toma la solución durante la síntesis.

Se purificaron los nanocubos con acetona y agua, siguiendo un protocolo reportado en la literatura y luego se midieron los espectros de extinción (Figura 25), los cuales se normalizaron en función al valor de extinción a 318 nm, ya que no hay ninguna señal a esta longitud de onda. Se observa que ambas bandas son anchas, lo que podría deberse a que los nanoalambres son un posible producto de esta síntesis.²⁰ El valor de λ_{max} para ambas curvas es cercano, 431 y 444 nm para los AgNC1 y los AgNC2, respectivamente. Este espectro no brinda demasiada información ya que las bandas son demasiado anchas y dificultan la caracterización. Sin embargo, también se cuenta con las micrografías tomadas por microscopía TEM en la Figura 26. En la micrografía correspondiente a los AgNC1 se observan partículas grandes amorfas/esféricas o con forma de varillas. Por otro lado, en las micrografías correspondientes a los AgNC2 se observan nanocubos con arista promedio de 193 nm y desviación estándar de 51 nm, de 31 cubos medidos.

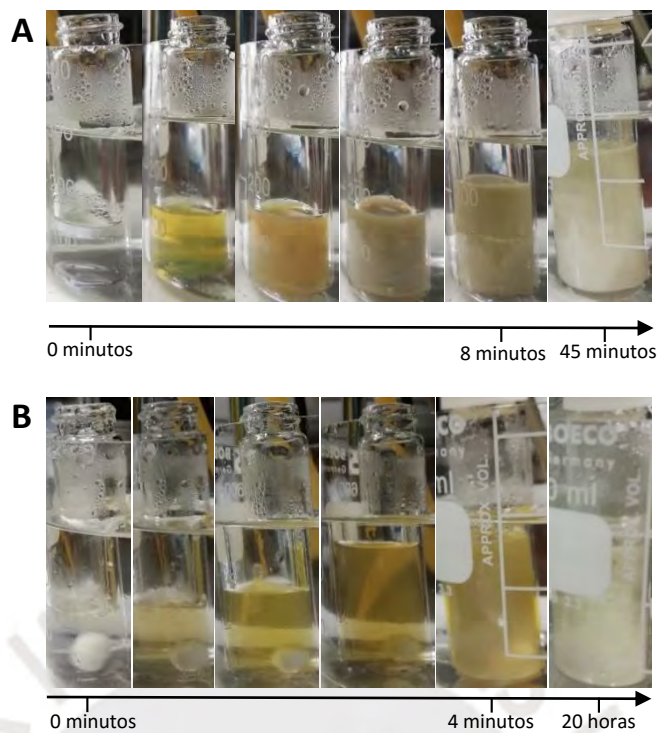


Figura 24. Cambios de color observados durante la síntesis de los AgNC: A) Condición 1 y B) Condición 2.

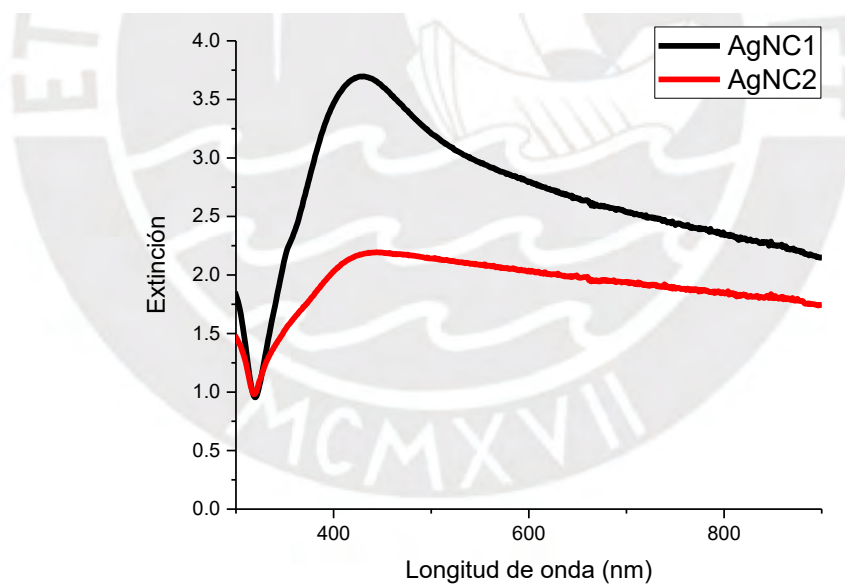


Figura 25. Espectro de extinción de los AgNC sintetizados por dos condiciones.

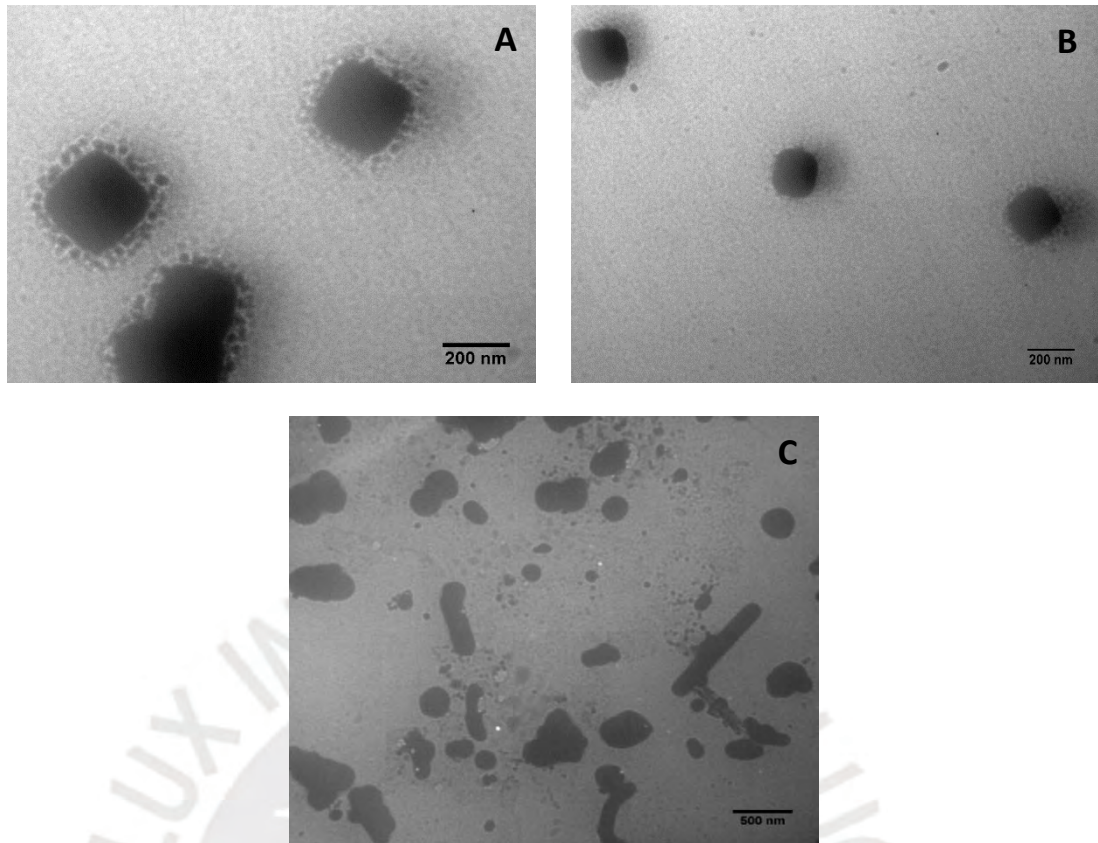


Figura 26. Micrografías TEM de AgNC1 (A y B) y AgNC2 (C).

Como se mencionó anteriormente, existen varias diferencias experimentales entre los AgNC1 y los AgNC2, una de ellas es el uso de NaCl en la síntesis. La presencia de iones cloruro genera que la plata se oxide a cloruro de plata, este proceso se conoce como erosión oxidativa.⁶⁰ Esto ocurre preferentemente en las zonas de las semillas con mayor cantidad de defectos ya que estas poseen mayor energía que las regiones monocristalinas. Por lo tanto, al añadir cloruro de sodio, se fomenta la obtención de monocristales que favorecen la generación de cubos o varillas preferentemente sobre otras nanopartículas anisotrópicas. Cabe resaltar que, al cambiar más de un parámetro en la síntesis, no se puede determinar con certeza cuál es el que genera un mejor resultado en la síntesis de nanocubos. Sin embargo, se optó por seguir las rutas de síntesis descritas ya que se tuvo como referencia dos métodos reportados en la literatura.

Se repitió la síntesis de los AgNC2 y se caracterizaron las nanopartículas resultantes (Figura 27). El espectro de extinción presenta una banda predominante a 470 nm y también se pueden identificar otras bandas a 350 nm y 390 nm, estas señales adicionales podrían deberse a la contribución de alguna otra morfología como alambres⁶¹ o esferas, aunque también podrían corresponder a modos de orden superior de los mismos cubos. Como resultado de la medición de 105 nanocubos por

microscopía TEM se obtuvo una arista promedio de 80 nm con una desviación estándar de 11 nm. En este caso el rendimiento fue considerablemente mayor a las síntesis anteriores y se obtuvo una distribución de tamaños más simétrica que en los casos anteriores.

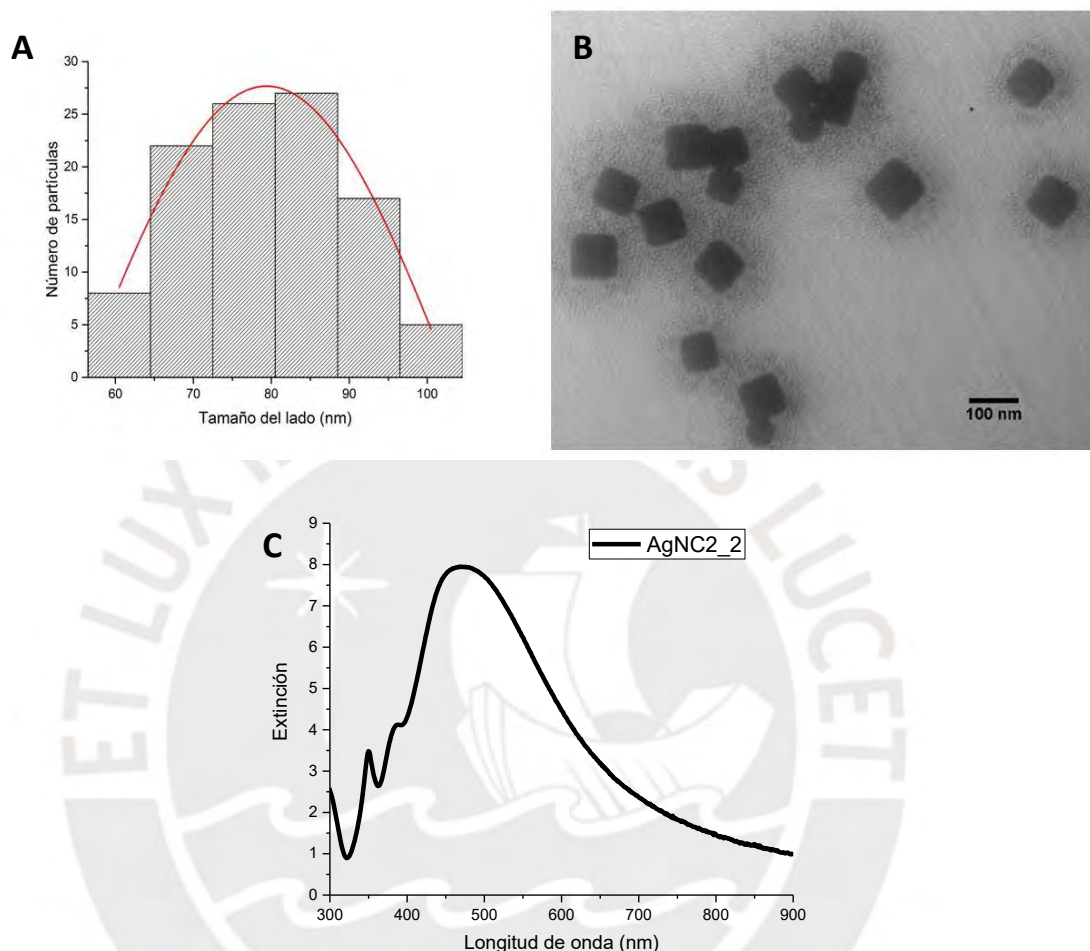


Figura 27. Caracterización del lote dos de los AgNC2: A) histograma de distribución de tamaño B) micrografía TEM de la muestra y C) espectro de extinción.

Finalmente, se realizó el reemplazo galvánico con esta muestra y se caracterizaron las nanopartículas (Figura 28). Se observan dos bandas en el espectro de extinción, la primera centrada en 680 nm y la segunda en 960 nm. También se observa que la intensidad de las señales disminuye, probablemente debido a la formación de agregados, ya que al hacer el reemplazo galvánico se pierde parte de la PVP que estabiliza a los cubos para que el oro pueda reaccionar con la plata. Esto va acorde con lo observado en las micrografías ya que hay varios agregados sin forma definida, aunque también puede deberse a la cantidad de ácido cloroáurico añadido, ya que en la literatura se reporta que al continuar la adición de este se pueden formar desde estructuras porosas de nanocajas/nanojaulas hasta que se pierda una forma definida

(etapas 6, 7 y 8 en la Figura 29).⁵⁴ Luego de añadir ácido cloroáurico a la solución de cubos de plata se generan agujeros en las estructuras, lo que indica que ha ocurrido el reemplazo galvánico. Se midieron 28 AuNB y se obtuvo un lado promedio de 110 nm, con desviación de 25 nm. La distribución de tamaños es asimétrica aunque el 60 % de las cajas se encuentra entre 109 y 134 nm.

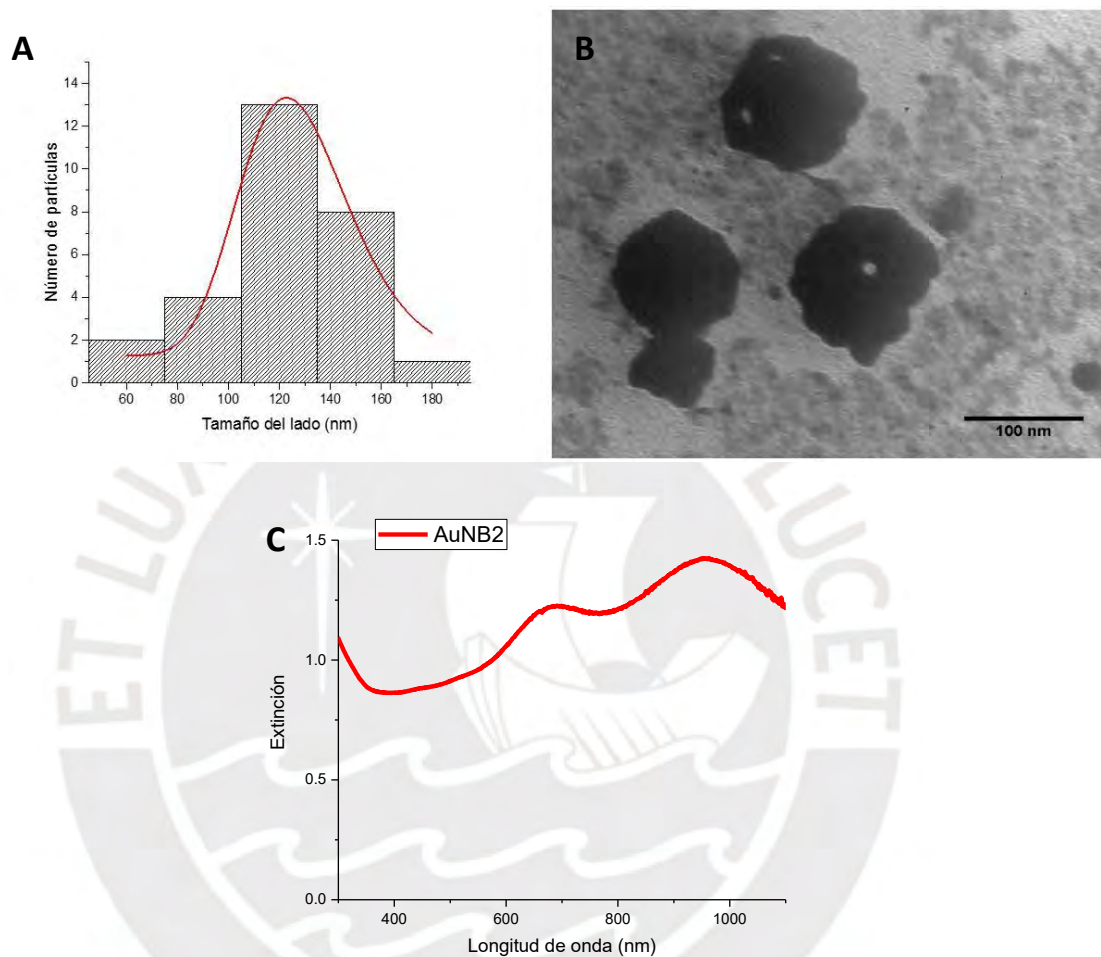


Figura 28. Caracterización de las AuNB2: A) histograma de distribución de tamaño, B) micrografía TEM y C) espectro de extinción.

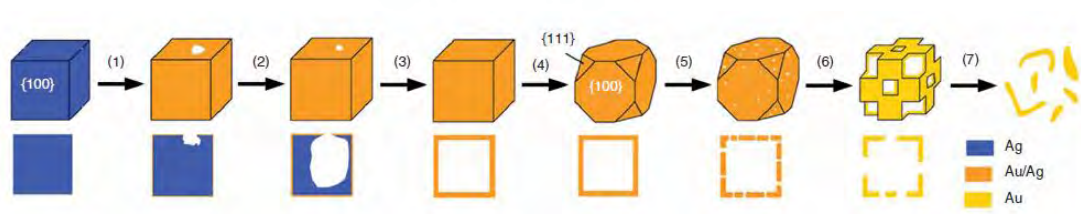


Figura 29. Etapas del reemplazo galvánico al añadir HAuCl_4 a nanocubos de plata. Las figuras inferiores representan el corte transversal de la partícula durante la reacción.⁵⁴

Se compararon los espectros obtenidos con lo reportado en la literatura para una síntesis de cubos de plata en la que también se realiza un reemplazo galvánico.⁵⁴ En

la Figura 30 se indica el volumen de ácido cloroáurico añadido para cada espectro tomado. El caso de 0 mL de HAuCl_4 sería comparable a los cubos de plata mostrados en la Figura 27. Si bien la banda plasmónica del espectro obtenido es más ancha, esto podría deberse a que los cubos sintetizados en dicho estudio tenían una arista aproximada de 45 nm; mientras que en este trabajo fueron 80 nm. También podría haber una diferencia entre las distribuciones de tamaño de los cubos, aunque el artículo referenciado no reporta esta información. A pesar de esto, la forma del espectro es bastante similar ya que ambos incluyen una banda predominante y dos bandas de menor intensidad a menores longitudes de onda. En cuanto a la síntesis de las cajas, no hay una condición que sea equivalente al caso reportado en la literatura ya que el método realizado en este ensayo sería comparable con añadir 5 mL de HAuCl_4 , por lo que se esperaría un λ_{max} que se encuentre entre los valores de los espectros para 4,0 y 5,5 mL, ya que la tendencia es que el valor del λ_{max} se desplace hacia la derecha al aumentar el volumen de HAuCl_4 añadido.

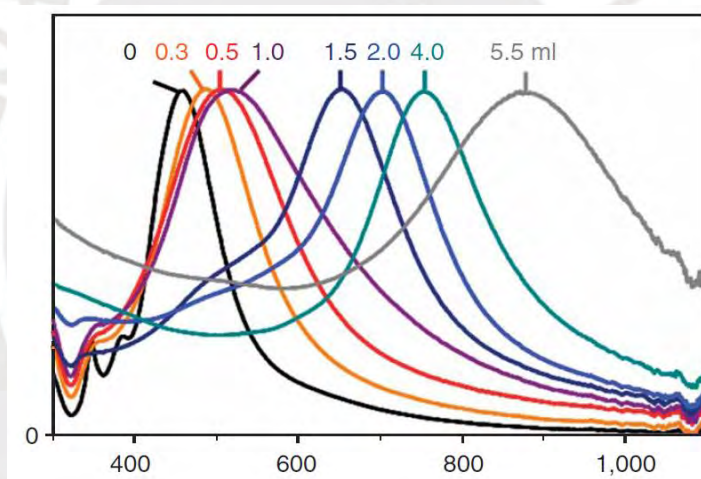


Figura 30. Espectros de extinción de AuNB al variar el volumen de HAuCl_4 .⁵⁴

3.1.3. Método 3: Síntesis de nanoprismas triangulares de oro

En los métodos anteriores se utilizó un agente reductor (ácido ascórbico o etilenglicol) y un estabilizante (CTAB/CTAC o PVP). En este caso el tiosulfato actúa como reductor y como estabilizante, pero su interacción con las nanopartículas es relativamente débil, por lo que no son tan estables como las anteriores. Debido a esto, se funcionalizaron con MPA en medio básico antes de centrifugarlas. Las muestras se caracterizaron por espectroscopía UV-Vis-NIR y por microscopía TEM. Con el objetivo de evaluar la reproducibilidad del método, se trabajó por triplicado, es decir, se realizó la síntesis en tres viales en simultáneo.

El espectro de extinción muestra que los AuNT fueron reproducibles, con un λ_{max} promedio de 750 nm y desviación estándar de 6 nm (Figura 31). Se observa que la extinción de la banda de triángulos ($\lambda_{max} = 750$ nm) es 1,6 veces mayor que la de las esferas ($\lambda_{max} = 535$ nm), lo que no quiere decir que haya 1,6 veces más prismas que esferas ya que el coeficiente de extinción es distinto dependiendo de la morfología de la partícula y de la longitud de onda analizada. Sin embargo, esta proporción sirve como un indicativo de una alta presencia de los AuNT en la solución. Se funcionalizó la muestra con MPA y se caracterizó por espectroscopía UV-Vis-NIR ($\lambda_{max} = 775$ nm), se observó una disminución de la extinción máxima y que la banda de los AuNT se desplazó 25 nm hacia mayores longitudes de onda. Lo primero se podría deber a que algunas de las nanopartículas precipitaron, por lo que la intensidad de señal será menor y lo segundo se debe a que al funcionalizar cambia el entorno de los AuNT, por lo que sus propiedades ópticas se ven afectadas y esto implica un cambio en el espectro. Se caracterizaron las muestras por microscopía TEM y se obtuvo un valor medio del lado de 113 nm, con desviación estándar de 28 nm para 185 AuNT (Figura 31). La distribución de tamaños es asimétrica negativa, es decir, hay más AuNT con un tamaño por encima de la media, aunque también se aprecia que la mayoría de ellos se encuentran entre 100 y 140 nm.

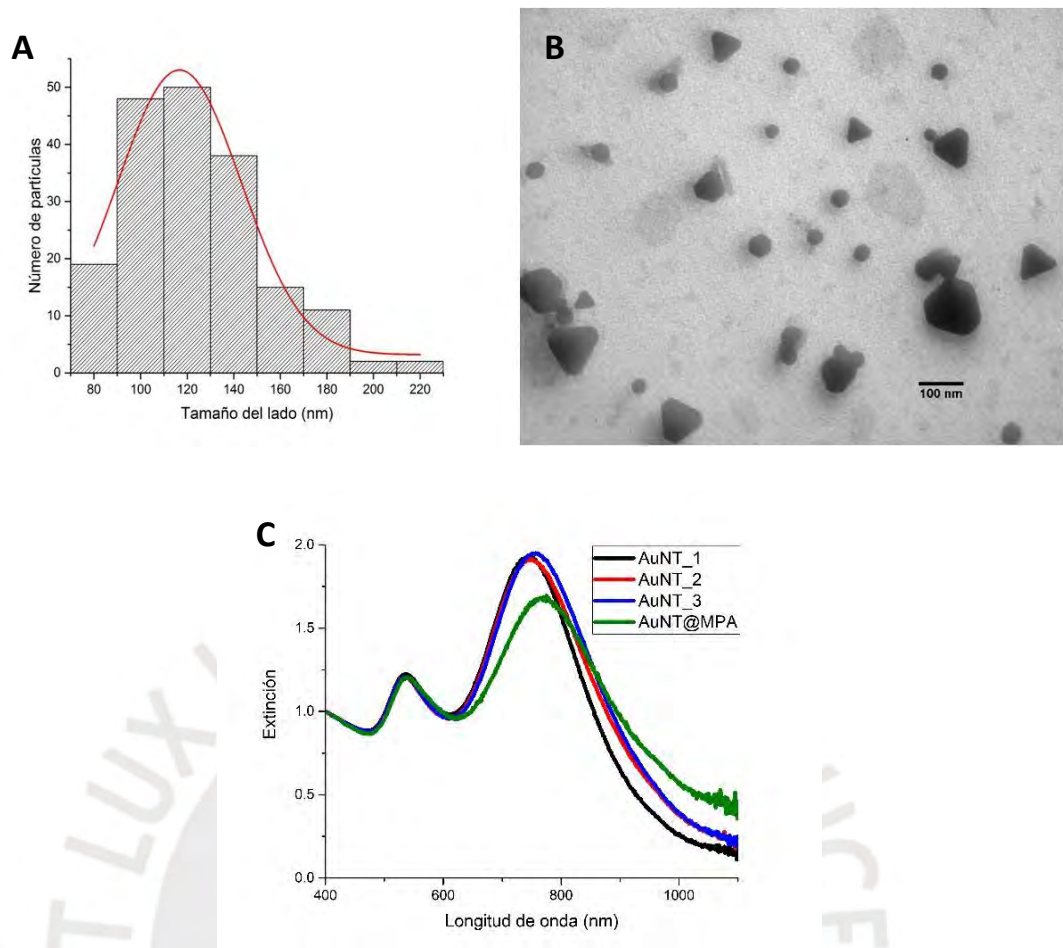


Figura 31. Caracterización de los AuNT funcionalizados con MPA: A) histograma de distribución de tamaño, B) micrografía TEM y C) espectro de extinción.

3.2. Análisis computacional

Una vez que se sintetizaron y caracterizaron las nanopartículas de diversas morfologías, se procedió a realizar el análisis computacional de sus propiedades ópticas mediante el método de FDTD, con el objetivo de reproducir los espectros de extinción a partir de las dimensiones medidas en las micrografías TEM, y también obtener información respecto a las zonas de mayor amplificación local del campo eléctrico. La implementación de estos cálculos computacionales nos ayudará a poder predecir las propiedades ópticas de los nanomateriales e interpretar mejor los espectros UV–Vis–NIR.

3.2.1. Elección de los parámetros de simulación

Para modelar adecuadamente las propiedades ópticas, primero se definió el modelo utilizado para describir al material. Para esto se comenzó utilizando nanoesferas de oro, ya que, como se describirá más adelante, estas han sido mucho más estudiadas y es posible establecer una referencia. FDTD Solutions cuenta con diversos modelos

en su base de datos, en este caso se usó “Au (Gold)–Johnson and Christy”,⁵⁶ aunque se modificó para que el número máximo de coeficientes sea 10 ya que esto reprodujo mejor el valor esperado para las esferas de oro, sin generar un sobreajuste. El siguiente paso fue insertar el objeto que iba a interactuar con la luz, es decir, la nanopartícula con la morfología adecuada (forma y dimensiones).

Luego, se configuró la región de simulación, en la cual se definieron el índice de refracción del medio, el tiempo de simulación, la geometría, algunos detalles de la malla y las condiciones de frontera. Como se quiere reproducir la situación de nanopartículas en solución acuosa, se utilizó el índice de refracción del agua a 20°C (1,33).⁵⁷ El tiempo de simulación debe ser al menos el tiempo que demoraría la luz en recorrer la región, aunque puede ser mayor, dependiendo de la interacción que se genere con la nanopartícula, por lo que se utilizó 50 fs.⁵⁵ Las dimensiones de la región de la configuración 1 fueron de 1 μm en los tres ejes y estuvo centrada en el origen. En las opciones del refinamiento de la malla se escogió “*conformal covariant 1*” ya que esto mejora la resolución en el borde de la partícula.⁵⁵ Finalmente, se escogieron las condiciones de frontera, para las que en general se utilizaron capas perfectamente acopladas (PML) que están diseñadas para absorber la luz incidente y minimizar la reflexión.⁶² Sin embargo, siempre existe algo de reflexión debido a la discretización asociada al método FDTD. Esto puede dar lugar a bandas ficticias en el espectro de extinción, por lo que es conveniente contar con una región de simulación de mayor tamaño para minimizar la probabilidad de que la luz proveniente de la partícula o de la fuente interactúe con los bordes PML. La desventaja de aumentar el tamaño de la región es que se incrementa también el tiempo de simulación ya que se necesita resolver las ecuaciones en más puntos. Los parámetros de la región que cambiarán en las diferentes configuraciones serán sus dimensiones, el tamaño de la malla, sus condiciones de frontera, el eje de inyección de la luz, su polarización y el rango de longitudes de onda analizadas.

En el caso de que la fuente y la partícula sean simétricas respecto a algún plano, se puede disminuir el costo computacional del programa utilizando condiciones de frontera simétricas (que pueden ser simétrica o anti-simétrica) en la región de simulación discretizada mediante la celda de Yee (Figura 32).⁶² Para determinar si se utiliza la condición simétrica o la anti-simétrica, se analiza la dirección del vector de campo eléctrico (azul), si es tangente al plano de simetría, la condición correcta será simétrica y si el vector es perpendicular al plano, la anti-simétrica será la adecuada. El software proporciona colores para que sea más sencillo determinar la condición de frontera correcta. De esta manera, la regla anterior sería equivalente a

considerar que si la polarización es tangencial al plano de simetría, se debe seleccionar la opción de simetría del mismo color.

Las esferas y los cubos (en conjunto con la fuente) tienen dos ejes de simetría, por lo que para su análisis se utilizan las condiciones de frontera simétricas que se mencionaron en la metodología; sin embargo, si se cambia la orientación del cubo, las condiciones de frontera también deberán variar. En el caso de los prismas triangulares, las condiciones de frontera dependerán del eje de inyección y de la polarización de la luz, como se explicará más adelante.

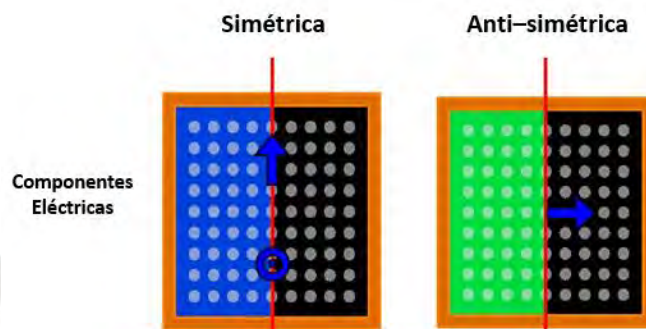


Figura 32. Condiciones de frontera simétrica (azul) y anti-simétrica (verde) en la región de simulación.⁶²

Para los siguientes análisis se utilizó una fuente de TFSF, que genera ondas planas en un espacio finito no periódico.⁶² Este tipo de fuente tiene forma de prisma rectangular con un plano de inyección en la base, de tal manera que la luz incidente se propaga en dirección perpendicular a este plano y al llegar al borde se filtran longitudes de onda de la luz inyectada para que solo la luz dispersada salga de la fuente. Por lo tanto, permite analizar cada componente de la extinción, dentro de la fuente se tiene el campo total (se analiza la absorción) y fuera de ella se tiene únicamente el campo dispersado por la partícula (se analiza la dispersión) (Figura 33).⁶²

La fuente TFSF se utiliza en conjunto con dos grupos de análisis (absorción y dispersión), cada grupo contiene seis detectores de potencia en el dominio de frecuencias, dos en cada plano para formar un cubo que registrará la potencia que atraviesa la superficie. Estos detectores registran los datos en el dominio de frecuencias aplicando una transformada de Fourier discreta y permiten obtener los espectros de absorción o dispersión, dependiendo de la zona de la región de simulación en la que se encuentren (dentro o fuera de la fuente).

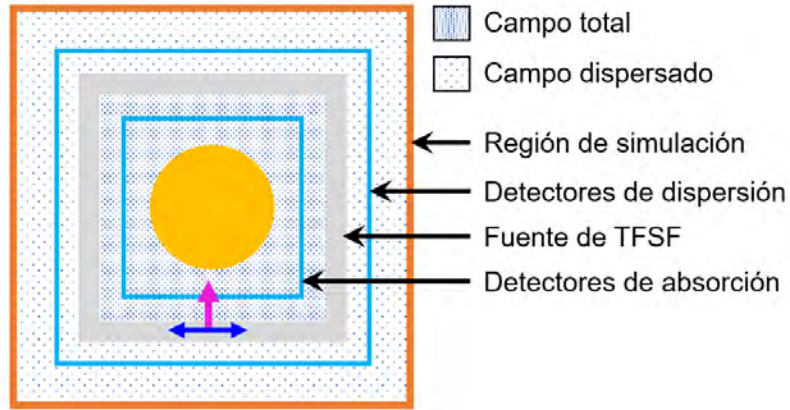


Figura 33. Fuente TFSF y detectores utilizados para analizar la dispersión de Mie. La onda está polarizada linealmente en el eje horizontal (vector azul) y el vector de onda (rosado) se encuentra en dirección del eje vertical.⁵⁵

Se definió una región cuyas dimensiones coinciden con las del grupo de análisis de dispersión, en la que el tamaño de la malla fuera menor ya que esto contribuye a mejorar la exactitud; sin embargo, puede aumentar considerablemente el costo computacional de la simulación ya que se disminuye el tamaño del paso, lo que aumenta el número de puntos para recorrer toda la región.

Para obtener los espectros teóricos de extinción, absorción o dispersión se debe calcular la transmisión (T), que es la potencia transmitida a través de los grupos de análisis, normalizada por la potencia de la fuente (P_{fuente}), como se resume en la Ecuación 6. Donde ν es la frecuencia y S es el vector de Poynting, es decir, la densidad de flujo de energía, que se integra para todo el detector, para obtener la energía que atraviesa la superficie por unidad de tiempo.⁶³

$$T(\nu) = \frac{\frac{1}{2} \int_{detector} Re[S(\nu)] \cdot dA}{P_{fuente}(\nu)} \quad \dots (Ec. 6)$$

Las ondas planas son, en principio, infinitas, lo que implica una potencia infinita de la fuente. Sin embargo, el programa permite contemplar una fuente TFSF que genera ondas planas finitas, por lo tanto se utiliza la sección eficaz (σ) que equivale a la transmisión pero normalizada por la intensidad de la fuente en lugar de la potencia (Ecuación 7).⁶⁴

$$\sigma = T(\nu) \times \frac{P_{fuente}(\nu)}{I_{fuente}(\nu)} \quad \dots (Ec. 7)$$

Finalmente, los espectros se obtienen mediante la eficiencia (Q), que viene dada por la sección eficaz normalizada por el área de la nanopartícula, un valor adimensional

(Ecuación 8).⁵⁵ En caso se quiera calcular el espectro de extinción, se utiliza la sección eficaz asociada al detector que se encuentra fuera de la fuente TFSF y si se desea obtener el espectro de absorción, se utiliza la sección eficaz asociada al detector dentro de la fuente.

$$Q = \frac{\sigma}{A_{NP}} \dots (Ec. 8)$$

3.2.2. Esferas de oro

La teoría de Mie permite obtener la solución analítica (exacta) de las eficiencias de extinción y sus componentes (absorción y dispersión) para esferas de determinado tamaño, conociendo los índices de refracción del material de la partícula y del medio.⁵⁵ Se compararon los resultados obtenidos por la teoría de Mie con los parámetros obtenidos por FDTD, para la extinción de esferas de oro en agua de tres radios, a fin de comparar las diferencias y similitudes espectrales. Se eligieron esferas de 16, 32 y 50 nm, tamaños de interés ya que sus bandas plasmónicas se encuentran dentro del rango visible. De esta manera, se puede explorar la respuesta del sistema al variar el radio y se graficó cada componente de la extinción para cada radio (Figura 34). Se observa que, para la configuración utilizada, se cumplen las tendencias esperadas al aumentar el radio: la banda plasmónica se desplaza a mayores longitudes de onda y la intensidad de la componente de absorción disminuye mientras que la de dispersión aumenta.

Al comparar FDTD y el resultado analítico, se observa que los valores obtenidos de λ_{max} se encuentran cercanos; sin embargo, se aprecian algunas diferencias en otros aspectos. En general, los espectros obtenidos por FDTD usando esta configuración son más anchos, tienen menor intensidad y presentan bandas adicionales a mayores longitudes de onda. En el caso de la esfera de 16 nm de radio, el cálculo exacto predice que solo debería haber una banda en el rango visible ($\lambda_{max} = 526$ nm); sin embargo, el método de FDTD genera tres bandas en este mismo rango. El espectro calculado por FDTD para la esfera de 32 nm se encuentra en el rango esperado según la teoría de Mie, aunque es asimétrico, lo que genera que la λ_{max} sea 10 nm menor a lo esperado. El espectro obtenido para la esfera de 50 nm tiene la λ_{max} esperada pero la intensidad no se extingue a la razón esperada, por lo que a partir de 630 nm el espectro obtenido por FDTD se vuelve mayor al predicho por la teoría de Mie. Estas discrepancias de los resultados analíticos y los obtenidos por FDTD se pueden deber a que la resolución obtenida con la malla de 5 nm no es suficiente y a

que se debe aumentar el tamaño de la región para evitar posibles reflexiones de las ondas con los bordes PML.^{55,65}

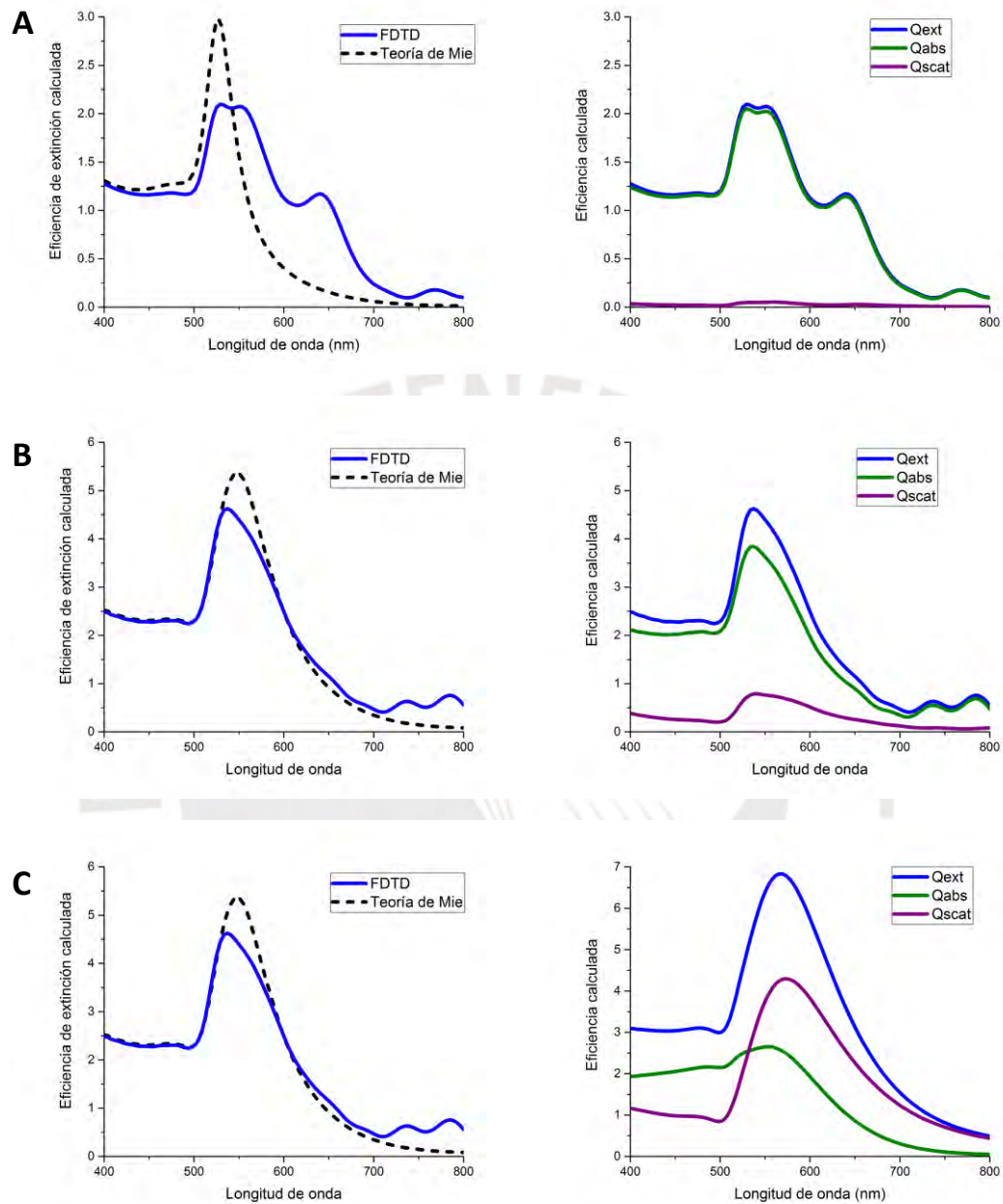


Figura 34. Comparación de eficiencias de extinción (izquierda) y sus componentes de dispersión y de absorción (derecha) calculadas para esferas de oro con tres radios seleccionados: A) 16 nm, B) 30 nm y C) 50 nm, usando la configuración 1.

Para la segunda configuración se duplicó el volumen de la región de simulación y se disminuyó el tamaño de la división de la malla de 5 nm a 0,8 nm. Este cambio genera que el tiempo que demora la simulación aumente de un minuto a aproximadamente una hora y media. Se realizó la misma comparación entre FDTD y la solución analítica

y se observó que la segunda configuración genera un resultado más cercano a la solución analítica en todos los casos ya que no hay bandas adicionales entre 600 y 700 nm al haber aumentado la región debido a que hay menor interacción con los bordes (Figura 35).

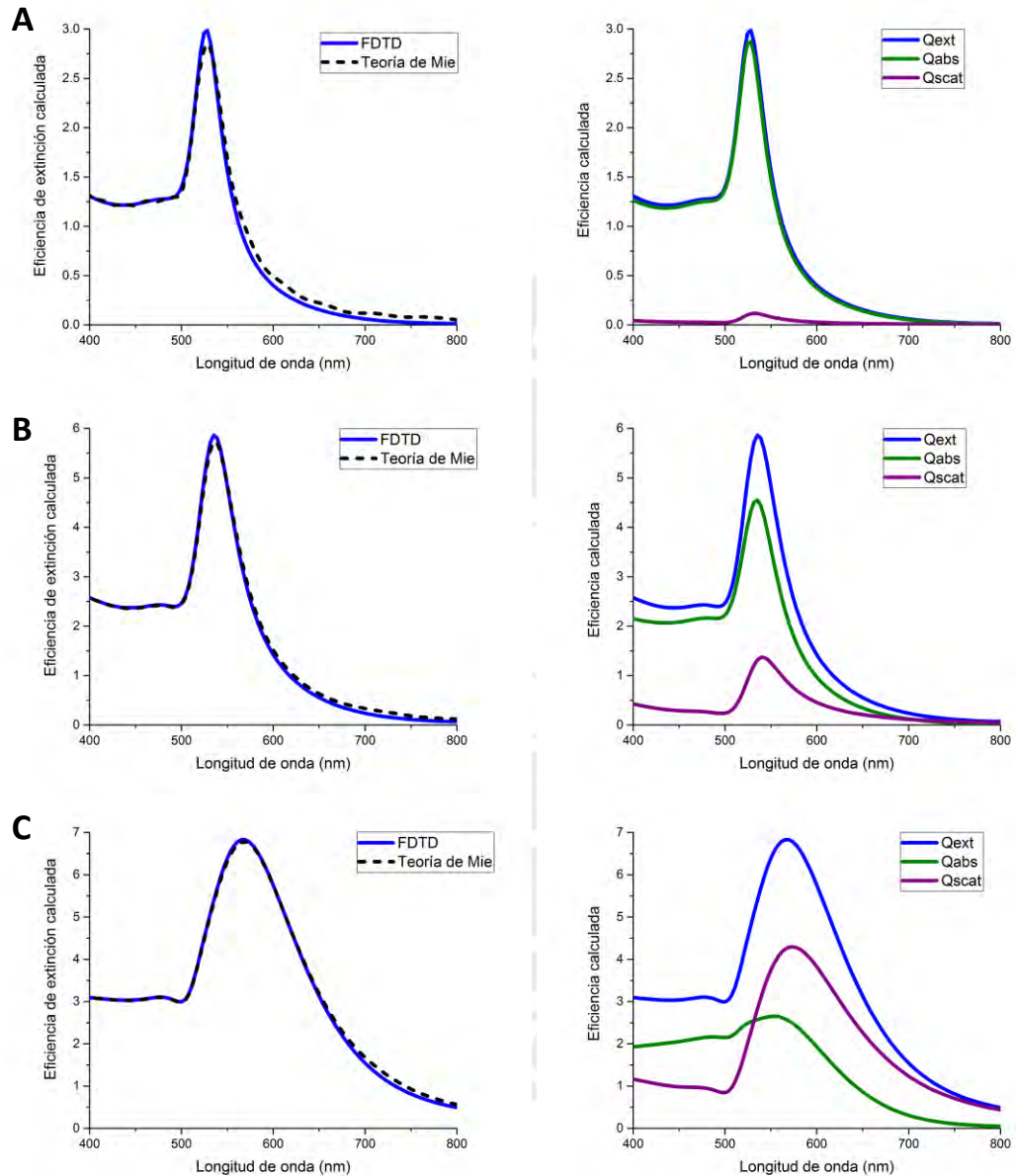


Figura 35. Comparación de eficiencias de extinción (izquierda) y sus componentes de dispersión y de absorción (derecha) calculadas para esferas de oro con tres radios seleccionados: A) 16 nm, B) 30 nm y C) 50 nm, usando la configuración 2.

El método de FDTD no solo permite conocer el espectro de extinción de las nanopartículas y las componentes que lo conforman, también puede usarse para interpretar la distribución del campo eléctrico y analizar su amplificación local, dada una longitud de onda. Ambos resultados se complementan ya que si el espectro de

extinción tuviera varias bandas plasmónicas, estas pueden corresponder a distintos modos de resonancia del plasmón (dipolar, cuadrupolar hexapolar, etc.), los cuales aparecen dependiendo del tamaño y geometría de la nanopartícula. La banda plasmónica principal correspondería al modo dipolar y, en caso haya bandas secundarias, corresponderían a los modos superiores, que aparecerían a menores longitudes de onda ya que se necesita mayor energía para excitarlos.⁶⁶ Esto se identifica graficando las distribuciones del campo eléctrico para las λ_{max} correspondientes, una distribución distinta correspondería a otro modo de resonancia.

La luz que se utilizó para excitar el sistema estaba polarizada en el eje X, lo que quiere decir que el campo eléctrico estará oscilando en dicho eje, y con vector de onda en el eje Z. Se graficaron los resultados obtenidos por las dos configuraciones utilizadas para los espectros y se observó el comportamiento en los distintos planos a la longitud de onda de máxima intensidad (Figuras 36 y 37).

La mayor amplificación para las tres esferas ocurre en los planos XY y XZ cuando el campo eléctrico se encuentra polarizado en el eje X, mientras que en el plano YZ no se observa mayor cambio. Este fenómeno corresponde a la resonancia del modo dipolar del LSP, ya que al estar el campo eléctrico en el eje X, se desplaza la nube electrónica en dicha dirección, dejando un exceso de carga negativa en un extremo de la partícula y, por lo tanto, un exceso de carga positiva en el extremo opuesto. Esto es análogo a un sistema de un oscilador (masa–resorte forzado) que se encuentra en resonancia con la frecuencia de plasma característica de la nanopartícula.¹³ En el caso del corte transversal en el plano XZ, se observa que hay asimetría ya que la onda se propaga hacia el eje Z positivo y está polarizada en el eje X, este comportamiento se repite en las demás morfologías. También se observa que a mayor radio de la partícula, la intensidad máxima del campo eléctrico aumenta (ver escala de color en las Figuras 36 y 37). Este comportamiento se repite para los tres radios, tanto para la configuración 1 como para la configuración 2. Sin embargo, al igual que en el caso de los espectros, esta última configuración es la más apropiada ya que la resolución de la imagen es superior. Por lo tanto, para los AuNC y AuNB se reportarán únicamente los resultados obtenidos empleando la configuración 2.

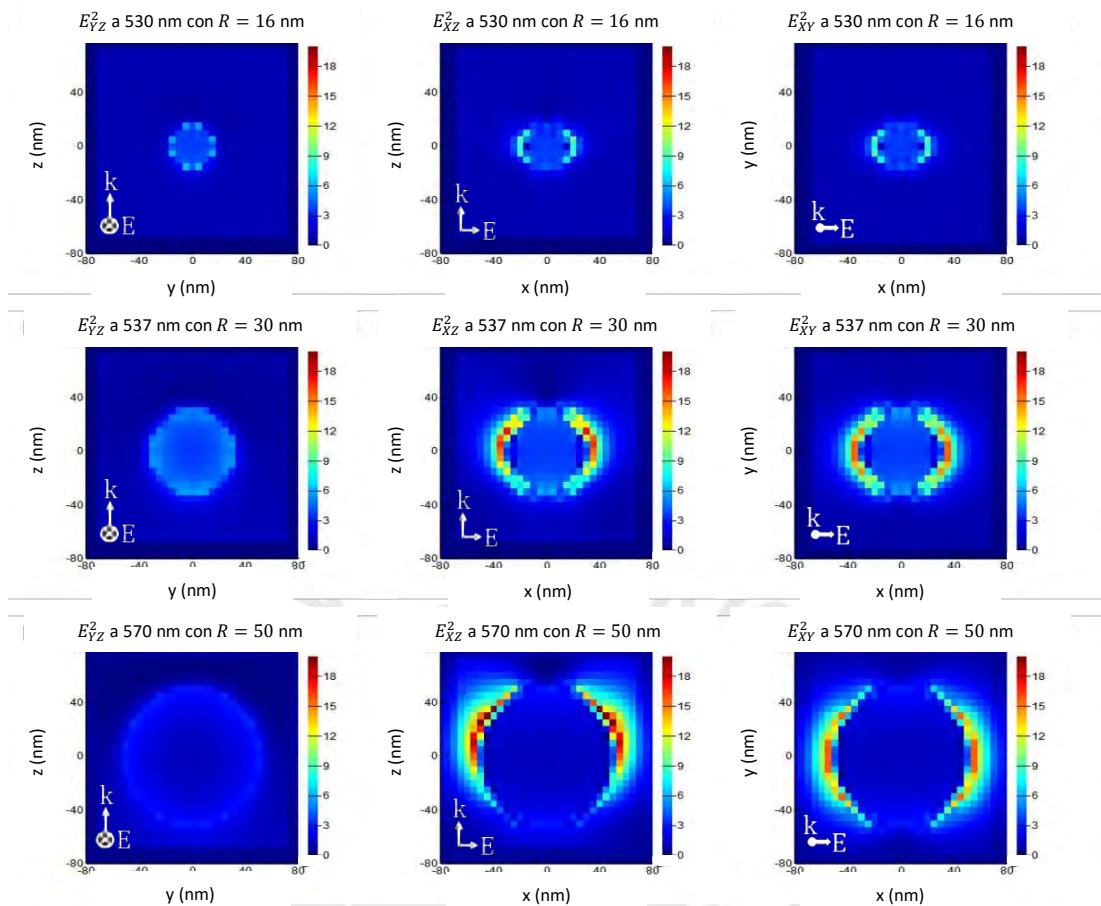


Figura 36. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en las nanoesferas de oro excitadas por un haz polarizado en X y que viaja en dirección Z, para los radios seleccionados. Este resultado se obtuvo usando la configuración 1.

Si bien esta tesis no tuvo como objetivo la síntesis de esferas, se realizó el cálculo computacional para poder evaluar los parámetros de la simulación ya que se contaba con una referencia (la solución analítica). Por lo tanto, el poder reproducir estos resultados por el método de FDTD brinda una mejor comprensión de los parámetros que se pueden modular en la configuración del programa y corroborar cuán bien se acerca a los valores obtenidos por el método analítico más exacto.

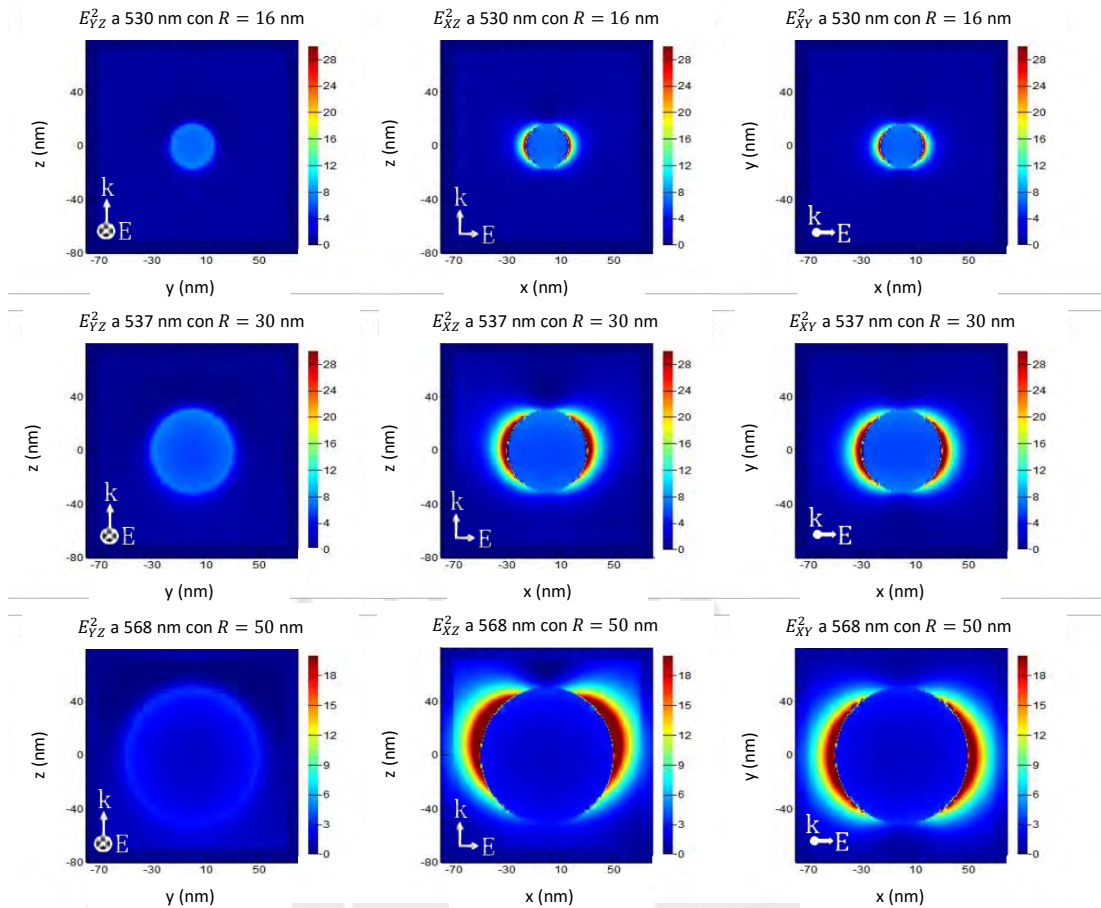


Figura 37. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en las nanoesferas de oro excitadas por un haz polarizado en X y que viaja en dirección Z, para los radios seleccionados. Este resultado se obtuvo usando la configuración 2.

3.2.3. Cubos de oro

Para modelar los espectros y la distribución del campo eléctrico en los cubos se utilizaron los mismos parámetros de simulación que en el caso de las esferas (configuración 2), incluyendo las condiciones de frontera, ya que ambas morfologías presentan los mismos planos de simetría respecto a los ejes X e Y. La diferencia recae en el cálculo realizado para hallar la eficiencia ya que esta depende del área de la nanopartícula que atraviesa el haz (Ecuación 8).

Se utilizaron las dimensiones de los cubos reportados en la literatura como punto de partida en las simulaciones (Tabla 6, Figuras 38 y 39).^{19,24} A pesar de que los espectros obtenidos experimentalmente por ambos estudios siguen la tendencia de que la banda se desplaza hacia mayores longitudes de onda al aumentar el tamaño de la arista del NC, los resultados no son comparables entre métodos de síntesis. Si se comparan los espectros medidos de los cubos de 55 y 70 nm (método W), con el cubo de 66 nm (método S), este último se encuentra más cercano en dimensiones al de 70 nm; sin embargo, su λ_{\max} es similar al del cubo de 55 nm. Una hipótesis para

explicar las diferencias es que las nanopartículas se encuentran en medios distintos, si bien ambos métodos usan agua como solvente e incluyen ácido ascórbico, ácido cloroáurico y solución de semillas de oro, el método W emplea CTAC como estabilizante mientras que el método S utiliza CTAB. Otra fuente de error es que los datos reportados son las aristas promedio de la muestra, no se cuenta con una distribución de tamaños ni con la incertidumbre asociada a la medición. Aun así, se observa que la tendencia es que el análisis computacional por FDTD, mediante la configuración 2, genere bandas a mayor longitud de onda que las reportadas experimentalmente y que el porcentaje de error se encuentre entorno al 10 % (Tabla 6).

Tabla 6. Longitudes de onda máximas de extinción reportadas en la literatura y simuladas por FDTD para los AuNC.

Método*	Lado (nm)	$\lambda_{\text{Experimental}}$ (nm)	λ_{FDTD} (nm)	% Error
W	55	547	594	8,59
	70	575	622	8,17
S**	66	~550	622	13,1
	90	~600	664	10,7

* El método W corresponde al publicado por Wu, Kuo y Huang y el S al de Sau y Murphy.

**No presenta la medida exacta de las longitudes de onda, únicamente se muestran los espectros completos.

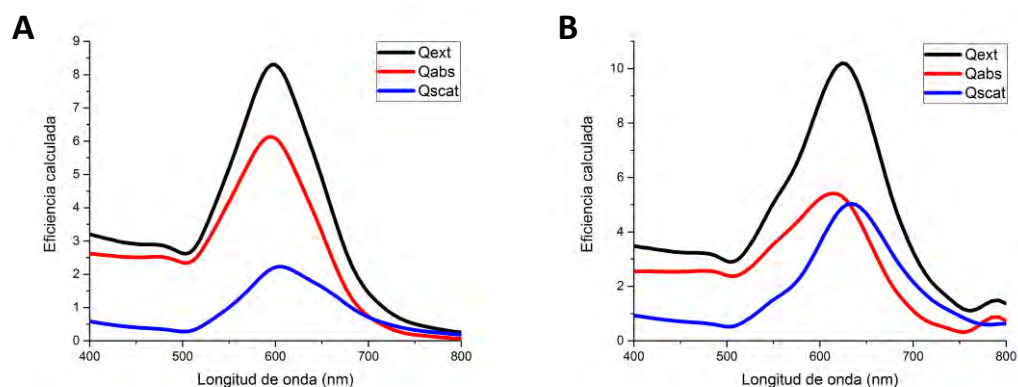


Figura 38. Cálculo de las eficiencias de extinción, dispersión y absorción para los AuNC con A) 55 nm y B) 70 nm de arista, dimensiones reportadas por el método W.

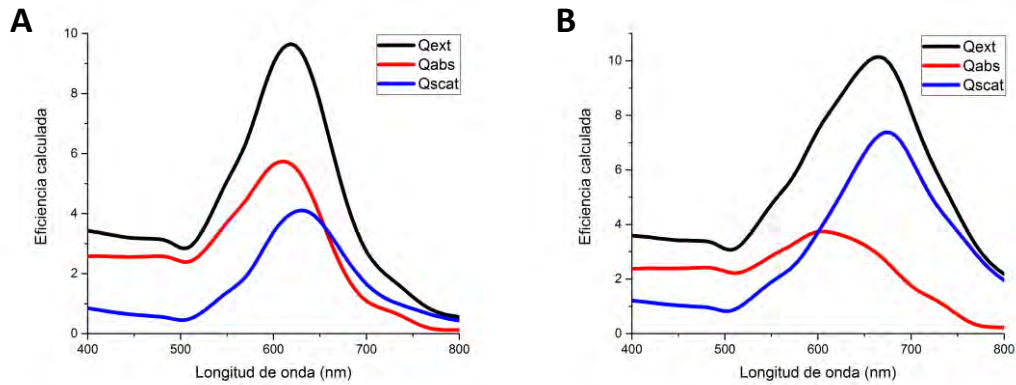


Figura 39. Cálculo de las eficiencias de extinción, dispersión y absorción para los AuNC con A) 66 nm y B) 90 nm de arista, dimensiones reportadas por el método S.

Si se analizan únicamente los valores de λ_{\max} se podría pensar que, para los parámetros dados, el método de FDTD no discrimina dos aristas que difieren en menos de 4 nm (como en el caso de los cubos de 66 y 70 nm); sin embargo, los espectros muestran que sí hay un cambio en la contribución de la absorción y la dispersión ya que la razón de intensidades máximas de absorción y dispersión disminuye de 1,40 a 1,08 al aumentar el tamaño de la arista de 66 a 70 nm. En general, se aprecia el mismo comportamiento que se observó en las esferas: al aumentar el tamaño de la arista, disminuye la contribución de la absorción y aumenta la contribución de la dispersión. Otro aspecto en el que el resultado de los cubos se parece al de las esferas es que, al emplear la configuración 2, los espectros no presentan bandas ficticias adicionales, a diferencia de las pruebas preliminares realizadas con la configuración 1 (resultados no mostrados), lo que indica que esta configuración es la correcta para esta morfología; además, el tiempo que demora en completarse la simulación es similar al de las esferas.

Se procedió a repetir el proceso con los datos obtenidos experimentalmente en la síntesis de los nanocubos de oro. La Tabla 7 muestra estos resultados junto con el número de cubos medidos y la desviación estándar ($\sigma_{\text{estándar}}$) asociada a la medición de la arista. Se observa un resultado similar al anterior, aproximadamente en 10% de error en la longitud de onda máxima de extinción, excepto en el caso del método W en el que el error es mayor, posiblemente debido a que el número de cubos analizados es reducido. Las eficiencias de extinción, dispersión y absorción se muestran en las Figuras 40 y 41.

Tabla 7. Longitudes de onda máxima de extinción obtenidas experimentalmente y simuladas por FDTD para AuNC.

Método	Lado (nm)	# Cubos	$\sigma_{\text{estándar}}$ (nm)	$\lambda_{\text{experimental}}$ (nm)	λ_{FDTD} (nm)	% Error
W	86	6	28	551	655	18,9
S	41	6	20	533	585	9,76
	60	20	18	621	614	1,13
	79	32	11	589	649	10,2

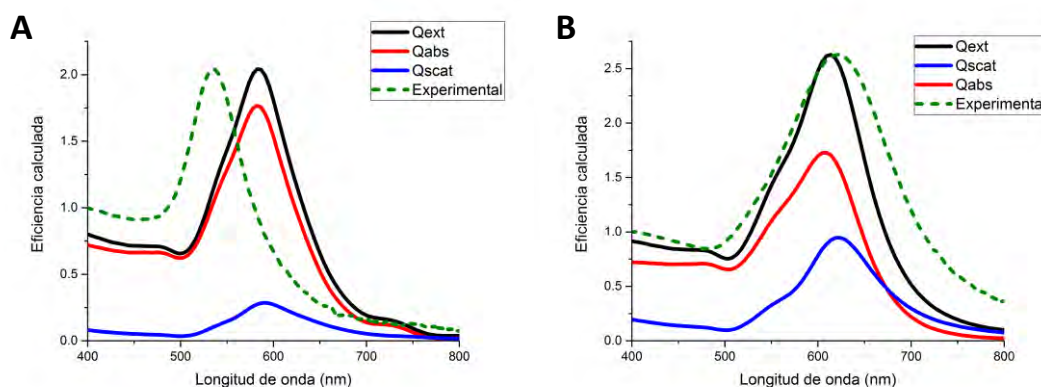


Figura 40. Cálculo de las eficiencias de extinción, dispersión y absorción para los AuNC de A) 41 nm y B) 60 nm de arista, y espectro de extinción experimental normalizado para el método S.

Se observa un comportamiento similar al de los casos anteriores ya que se están utilizando dimensiones que se encuentran en el mismo intervalo. Cabe destacar que en este caso los datos obtenidos experimentalmente no siguen la tendencia que se ha observado anteriormente ya que la banda plasmónica no se desplaza hacia mayores longitudes de onda a pesar de que el tamaño de la arista aumente. Esto se puede deber a que el tamaño de muestra analizado por TEM fue reducido y a que la desviación estándar del tamaño de la arista es elevada, con lo cual el cálculo computacional podría no ser representativo para los cubos presentes en la muestra, aunque sí es útil para tener una idea de cómo debería ser o cómo es posible que sea la muestra en solución.

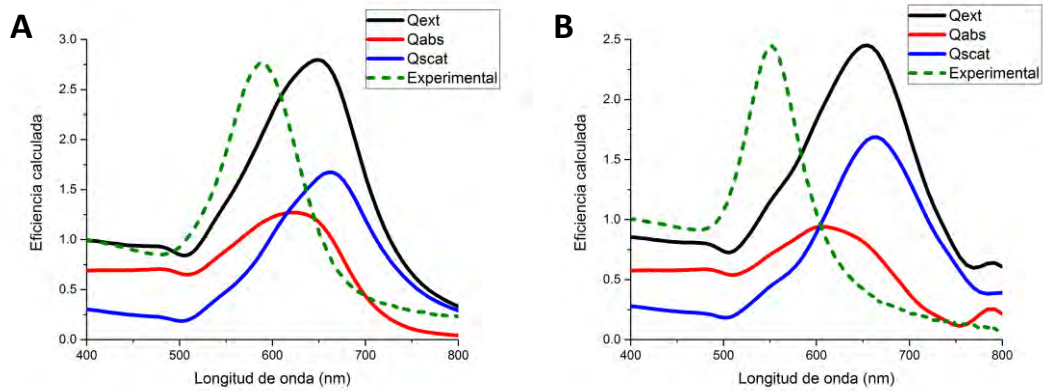


Figura 41. Cálculo de las eficiencias de extinción, dispersión y absorción para los AuNC con A) 79 nm (método S) y B) 86 nm (método W) de arista y espectro de extinción experimental normalizado.

Debido a que se observa una misma tendencia en todos los casos, se reportan únicamente las imágenes de la distribución del campo eléctrico para los cubos de menor tamaño (41 nm), uno de los cubos intermedios (66 nm) y los cubos más grandes (90 nm), cada uno respecto a su longitud de onda máxima de extinción (Figura 42). Al igual que en el caso de las esferas, hay asimetría para el corte transversal en el plano XZ y menor amplificación del campo eléctrico en el plano YZ, ortogonal a la polarización del campo eléctrico incidente, esto último se acentúa al aumentar el tamaño del cubo. En ambos casos se observa el modo dipolar en el que la acumulación de cargas ocurre en extremos opuestos de la estructura.⁶⁷

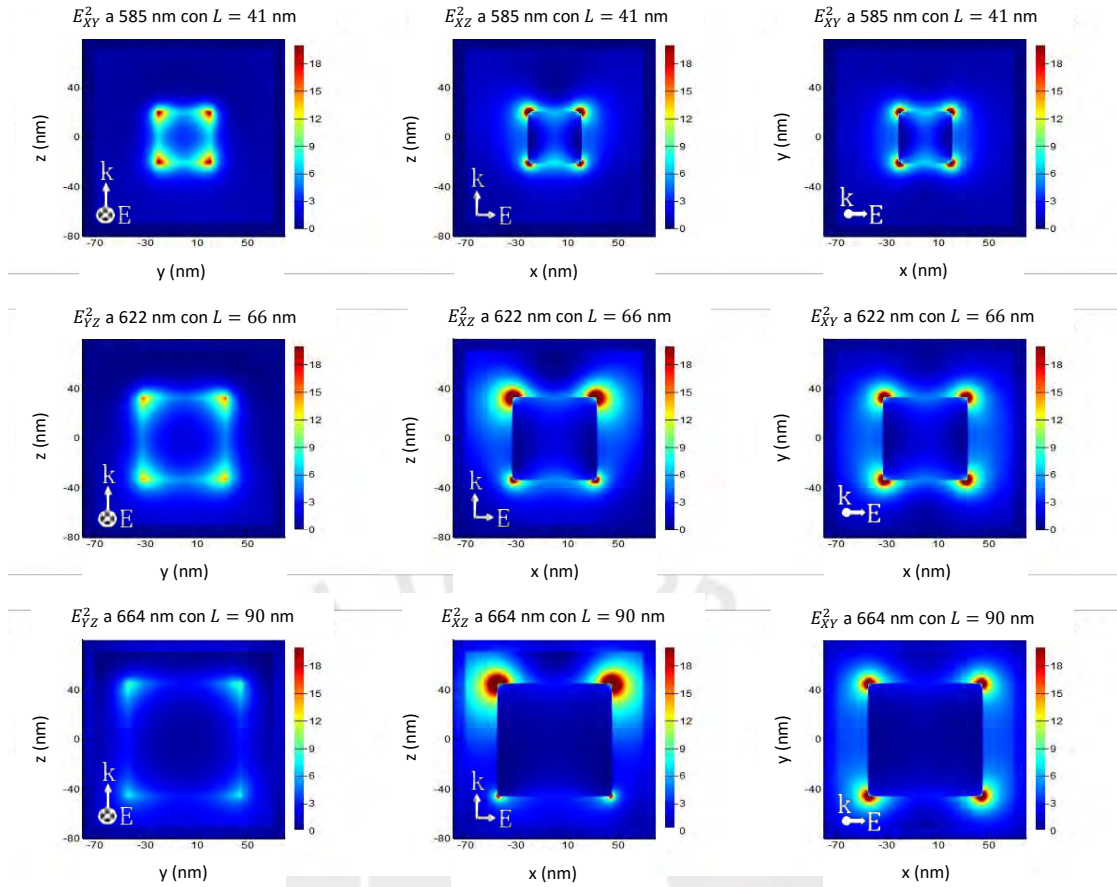


Figura 42. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en los AuNC excitados por un haz polarizado en X y que se propaga en dirección Z.

Hasta el momento se han realizado los análisis utilizando luz polarizada en el eje X; sin embargo, el objetivo es simular nanopartículas en solución excitadas por luz no polarizada (UP), por lo que las partículas se encontrarían en movimiento y la luz podría incidirlas por diversas direcciones. El valor medio del cuadrado de la intensidad del campo eléctrico para luz no polarizada, por definición, se obtiene al sumar el cuadrado de las intensidades de los campos eléctricos resultantes de dos simulaciones con polarizaciones ortogonales entre sí.⁶⁸ La Ecuación 9 muestra estas expresiones para ondas que se propagan según un vector de onda k .

$$\langle |E_{UP}^k|^2 \rangle = \frac{1}{2} |E_{0^\circ}^k|^2 + \frac{1}{2} |E_{90^\circ}^k|^2 \quad \dots (Ec. 9)$$

Si la nanopartícula contiene n ejes asimétricos, entonces se debe considerar las contribuciones al valor medio del campo eléctrico (Ecuación 10).

$$\langle |E|^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_i^n \langle |E_{UP}^{k_i}|^2 \rangle \quad \dots (Ec. 10)$$

Similarmente, la Ecuación 11 muestra la eficiencia resultante.

$$Q = \frac{1}{n} \sum_i^n Q_{UP}^{k_i} \dots (Ec. 11)$$

Se escogió evaluar los efectos de hacer incidir sobre la muestra un haz de luz no polarizada y variar la orientación de las partículas con cubos de 60 nm ya que es un tamaño intermedio entre los analizados anteriormente (42–90 nm), de esta forma se evitan posibles problemas en el cálculo. Si el NC fuera muy pequeño, la relación entre las dimensiones de la partícula y de la malla disminuiría, lo que generaría pérdidas en la resolución. Por otro lado, si el NC fuera lo suficientemente grande, podría existir interacción entre la onda evanescente del modo de resonancia del LSP y la frontera PML, lo que puede desplazar la banda plasmónica de la longitud de onda de resonancia.⁶⁵

Se tomaron tres direcciones de propagación de la onda (Figura 43), la primera es perpendicular a una de las caras del cubo (Figura 43A), la segunda se encuentra en la dirección de una recta que corta dos aristas opuestas por su punto medio (Figura 43B) y la tercera se encuentra en la dirección de la diagonal del cubo (Figura 43C). Además se realizó la suma de las eficiencias descritas para obtener la contribución total (Figura 43D). Para analizar un eje de inyección arbitrario es posible rotar el AuNC o la fuente; sin embargo, esto último suele resultar complicado ya que puede inducir a errores por reflexiones de los bordes PML,⁶⁹ además se perdería la simetría de la fuente por lo que el costo computacional aumentaría. Por lo tanto, se optó por rotar el cubo de tal manera que la onda siempre se propague en la dirección del eje Z. En todos los casos las longitudes de onda máxima de las eficiencias ópticas son similares, solo se observan ligeros cambios en la simetría de la banda; sin embargo, al calcular la contribución total, se obtiene una banda resultante más simétrica. Al rotar el cubo, las direcciones de propagación del LSP varían, lo que podría generar estos hombros en las bandas plasmónicas.

La desventaja de rotar el cubo es que dificulta la interpretación de la distribución del campo eléctrico en el entorno de la partícula debido a que se analizan cortes transversales vistos desde perspectivas distintas. En las distribuciones del campo mostradas se graficó el corte perpendicular a la dirección de propagación de la onda usando luz no polarizada, tomando en cuenta la longitud de onda máxima calculada de la eficiencia de extinción (Figura 44). Se observa que la mayor amplificación sucede cuando la onda se propaga por el segundo eje (Figura 44B) y que tanto este como el tercero (Figura 44C), permiten apreciar que, si bien el campo se concentra

en los vértices del cubo, también hay cierta contribución presente a lo largo de sus aristas.

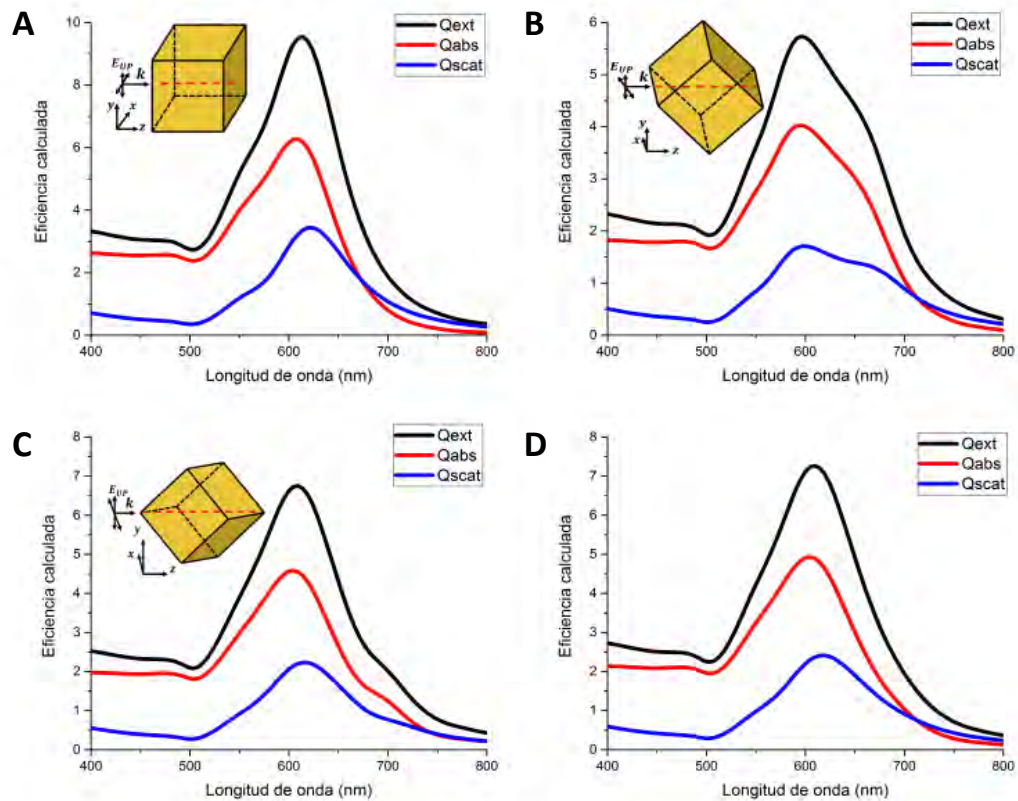


Figura 43. Cálculo de las eficiencias de extinción, absorción y dispersión para los AuNC de 60 nm, excitados por un haz de luz UP que se propaga en el eje Z, para las tres orientaciones (A, B y C) y la contribución total (D).

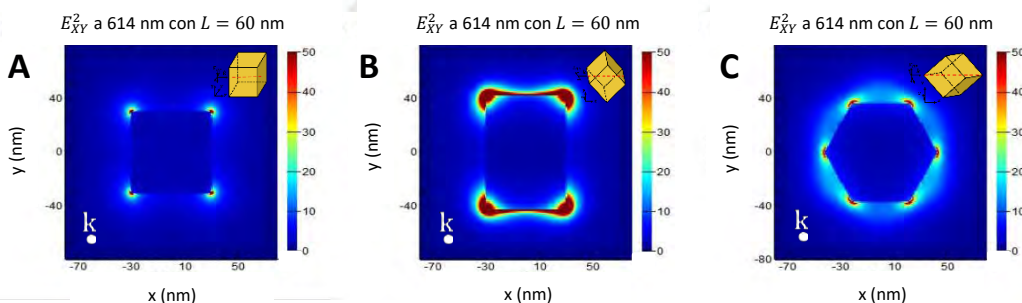


Figura 44. Cálculo de las distribuciones de campo eléctrico en las secciones transversales de los AuNC excitados por un haz de luz UP que se propaga en el eje Z, para las tres orientaciones (A, B y C).

3.2.4. Cajas de oro

Para modelar las propiedades ópticas de las cajas de oro, adicionalmente al tamaño de la partícula, se analizó el efecto de variar el espesor de la pared. En este caso

también se utilizó la configuración 2, aunque se incrementó el rango espectral debido a que las bandas plasmónicas pueden ubicarse hasta en el rango NIR para determinadas condiciones. Al igual que en las nanoestructuras anteriores, el valor de λ_{max} calculado aumentó al incrementar el tamaño de la partícula, manteniendo el espesor constante. Sin embargo, a diferencia de los AuNC, se logra observar una banda menos intensa a menores longitudes de onda, este comportamiento ya se había reportado en la literatura.⁷⁰ Por otro lado, si se aumenta el espesor de la pared, la longitud de onda máxima de la banda plasmónica principal calculada disminuye hasta obtener un valor similar al del AuNC correspondiente (Tabla 8). Por lo tanto, poder variar un parámetro adicional representa una ventaja sobre los AuNC ya que es posible tener diversas AuNB con el mismo tamaño de arista, pero con propiedades ópticas distintas. Los resultados obtenidos concuerdan con las tendencias reportadas en la literatura para AuNB modeladas usando el método de DDA.⁵³

Tabla 8. Efecto del tamaño y espesor de las AuNB en la λ_{max} calculada.

Tamaño (nm)	Espesor (nm)	$\lambda_{max FDTD}$ (nm)
40	5	670
50	5	718
60	5	780
70	5	845
80	5	879
60	2,5	985
60	10	652
60	20	613
60	30 (AuNC)	614

En los espectros de extinción, absorción y dispersión calculados se observa que al aumentar el tamaño de la partícula (L), manteniendo el espesor constante (5 nm), la banda plasmónica principal no solo se desplaza hacia mayores longitudes de onda, sino que también se vuelve más ancha, y a partir de 60 nm de arista se comienza a formar una banda plasmónica adicional de menor intensidad, la naturaleza de esta banda secundaria se analizará con mayor detalle para la AuNB con tamaño de arista de 110 nm y espesor de 6,5 nm. Se observa que esta morfología también sigue la tendencia general, respecto a las componentes de la extinción, es decir, que para nanopartículas más pequeñas, la absorción prima sobre la dispersión (Figura 45). En cuanto a la amplificación local del campo eléctrico, la intensidad máxima disminuye al aumentar el tamaño de la partícula. Se observa el mismo comportamiento que en el caso de los AuNC, es decir, el campo se concentra principalmente en las esquinas y se ve cierto aumento en las paredes; sin embargo, la magnitud que alcanza el

campo eléctrico será mayor en el caso de las AuNB, aunque la intensidad del campo en las paredes disminuye al aumentar el tamaño de arista. Las distribuciones de campo eléctrico local se calcularon usando la longitud de onda en la que la eficiencia de extinción sea máxima, es decir, el modo dipolar de los AuNB (Figura 46).

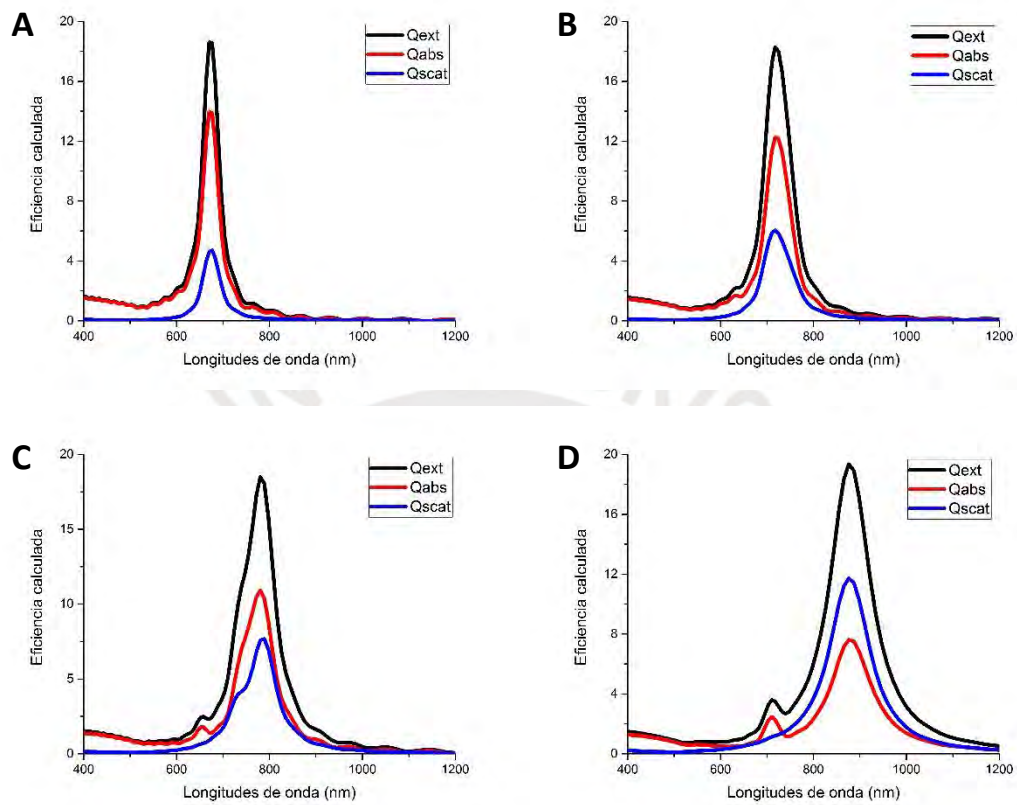


Figura 45. Cálculo de eficiencias de extinción, absorción y dispersión para las AuNB con espesor de 5 nm y tamaños de A) 40 nm, B) 50 nm, C) 60 nm y D) 80 nm.

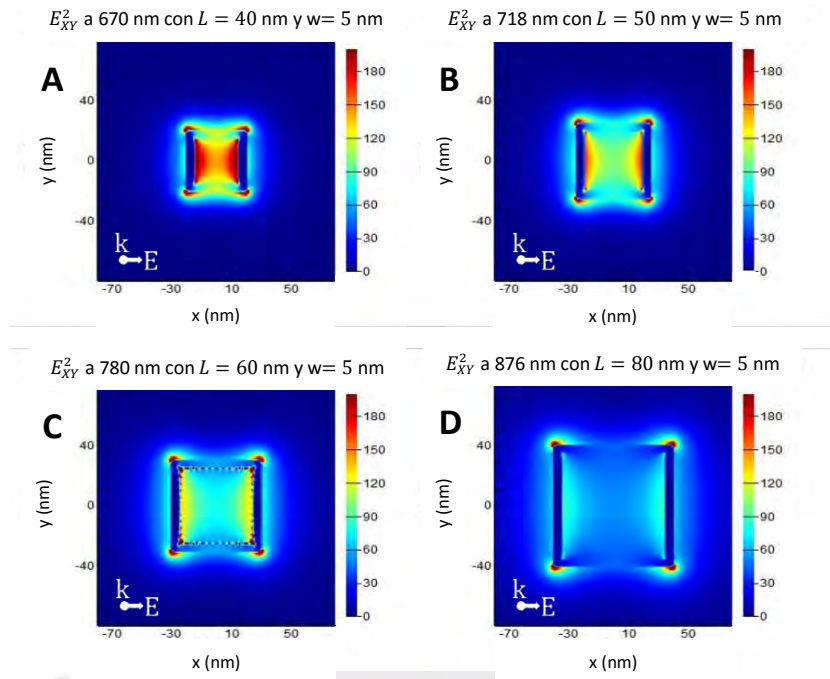


Figura 46. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en las AuNB con espesores de 5 nm y A) 40 nm, B) 50 nm, C) 60 nm y D) 80 nm de arista, excitadas por un haz polarizado en el eje X que se propaga en dirección Z.

Si se repite el mismo proceso, pero manteniendo la arista constante (60 nm) y variando el espesor de la pared (w), se observa que si la pared es más gruesa, la dispersión se vuelve más significativa, la intensidad de la extinción comienza a disminuir y la banda plasmónica principal se desplaza hacia longitudes de onda menores, aproximándose al valor obtenido para los AuNC de la dimensión correspondiente, este corrimiento genera que las bandas plasmónicas principal y secundaria se combinen (Figura 47). La disminución de la intensidad de la banda principal va acorde con lo observado en las imágenes de la distribución del campo eléctrico local calculado ya que se obtuvo que existe una relación inversa entre el espesor y la magnitud del campo eléctrico, por lo que incluso fue necesario usar distintas escalas de color para poder analizar cada partícula (Figura 48). Este efecto es importante ya que determinar experimentalmente el grosor de la pared de las AuNB puede resultar complicado. Sin embargo, si se tuviera controlada la síntesis y la modelación, se podría estimar el grosor de la pared a partir de las propiedades ópticas.

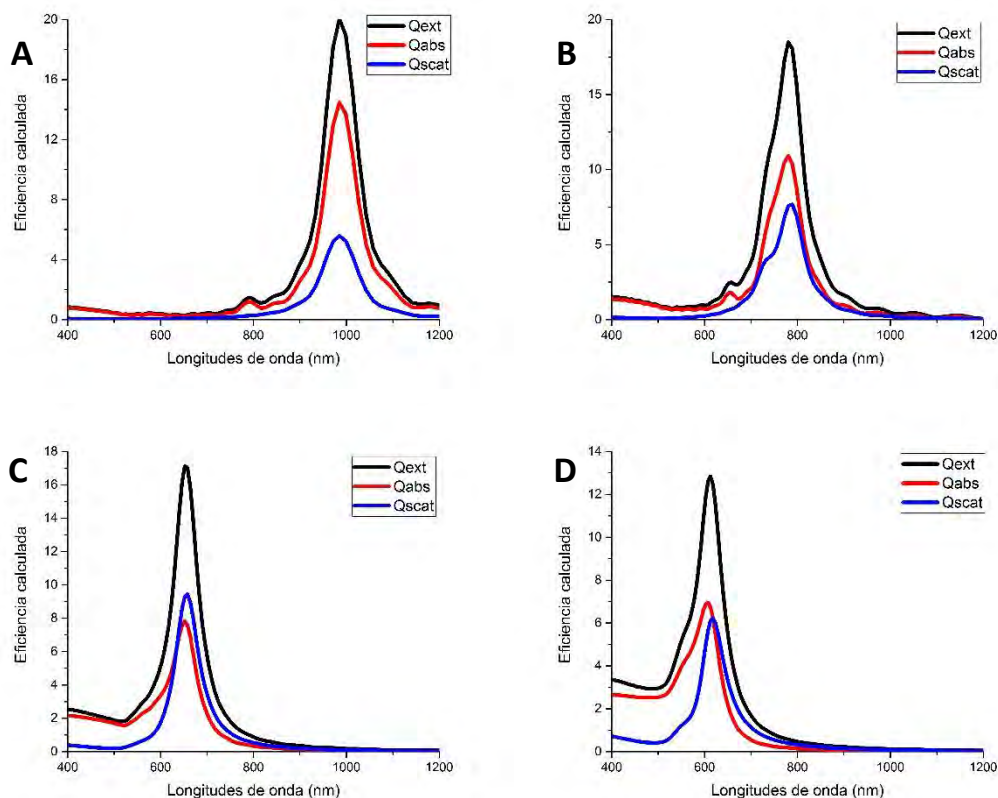


Figura 47. Cálculo de eficiencias de extinción, absorción y dispersión de las AuNB de 60 nm de arista y espesores de A) 2,5 nm, B) 5 nm, C) 10 nm y D) 20 nm.

Experimentalmente, mediante la microscopía TEM y de la espectroscopía UV–Vis–NIR, se determinó que el tamaño promedio de las AuNB fue de 110 nm y que su espectro de extinción presenta dos bandas plasmónicas, la de mayor intensidad centrada en 960 nm y la segunda en torno a 680 nm. En este caso no se cuenta con el espesor experimental de las paredes, por lo que se realizaron las simulaciones tomando como datos de entrada 5, 6,5 y 10 nm. Se compararon los resultados experimentales con los estimados por FDTD para las AuNB con los tres espesores distintos (Tabla 9 y Figura 49). En las tres configuraciones se observan dos bandas, la más intensa de ellas se encuentra a mayores longitudes de onda. La eficiencia de absorción es la que contribuye en mayor medida a la formación de la banda secundaria, aunque en la eficiencia de dispersión se observa un hombro en la longitud de onda de la banda menos intensa. Al momento de analizar los distintos espesores, en el caso de la pared de 6,5 nm, se obtuvo un porcentaje de error menor al 2 % para la banda menos intensa y del 8 % para la más intensa. Es importante mencionar que se está trabajando con los valores promedios de las aristas, por lo que la incertidumbre en la medición es una fuente de error, al igual que considerar

que toda la AuNB está compuesta por oro, ya que lo más probable es que se tenga una aleación (Figura 29) y que la geometría de la caja no sea perfectamente cúbica.

Tabla 9. Longitudes de onda máximas calculadas para los AuNB de 110 nm de arista y espesores de 5, 6,5 y 10 nm.

Tamaño (nm)	Espesor (nm)	λ_{1max} (nm)	Error λ_{1max} (%)	λ_{2max} (nm)	Error λ_{2max} (%)
110	5	1027	6,98	798	17,4
110	6,5	945	1,56	734	7,94
110	10	835	13,0	678	0,29

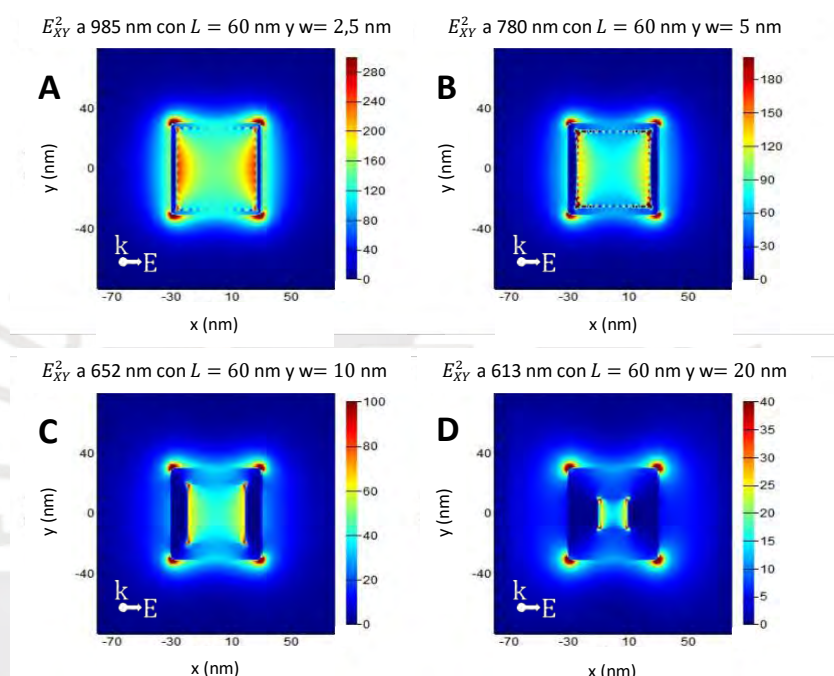


Figura 48. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en las AuNB con arista de 60 nm y espesores de A) 2,5 nm, B) 5 nm, C) 10 nm y D) 20 nm, excitadas por un haz polarizado en X que viaja en dirección Z.

La Figura 49 muestra los valores obtenidos para las eficiencias ópticas y también el cálculo de la distribución del campo eléctrico local para el caso de la AuNB con pared de 6,5 nm de espesor, ya que es la que presentó menor porcentaje de error.

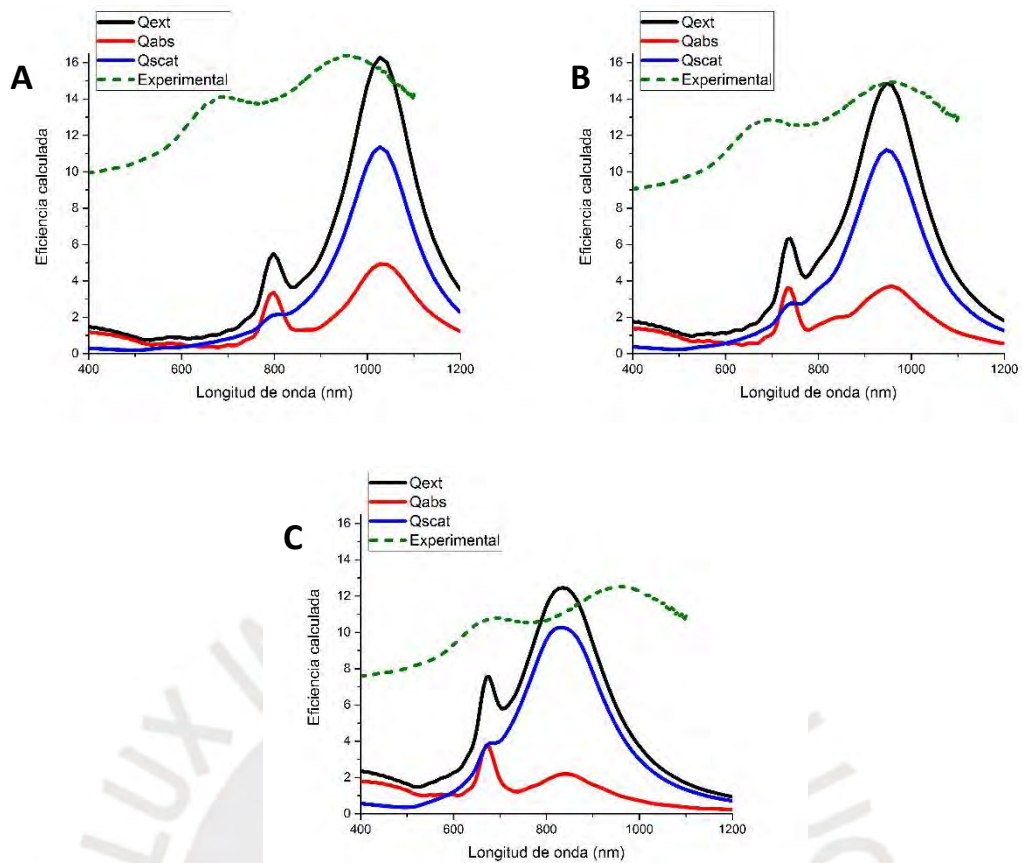


Figura 49. Cálculo de eficiencias de extinción, absorción y dispersión y espectro de extinción experimental normalizado para las AuNB de 110 nm de arista y paredes de A) 5 nm, B) 6,5 nm, C) 10 nm.

Para determinar si las dos bandas plasmónicas corresponden a modos de resonancia distintos, se analizaron los cortes transversales de las distribuciones del campo eléctrico en los planos YZ, XZ y XY, para las longitudes de onda máximas de cada banda plasmónica para la AuNB con arista de 110 nm y espesor de 6,5 nm (Figura 50). Al irradiar la caja con un haz de luz de 898 nm (modo dipolar), se observa una distribución similar a la obtenida en la Figura 42 para los AuNC. Sin embargo, cuando la longitud de onda de la fuente de excitación es de 718 nm, se obtiene una distribución distinta al caso dipolar. En este nuevo modo de resonancia, para los planos YZ y XZ, el campo eléctrico tiene un comportamiento similar al caso anterior, pero con cierto aumento en la pared paralela al eje Y, que se encuentra en el eje Z positivo, por otro lado, en el plano XY, los *hot-spots* ya no se encuentran en las esquinas, sino que hay una ligera amplificación en las paredes paralelas al eje Y. En todos los casos se sigue conservando la simetría respecto al eje X, ya que corresponde al eje de polarización del haz incidente.

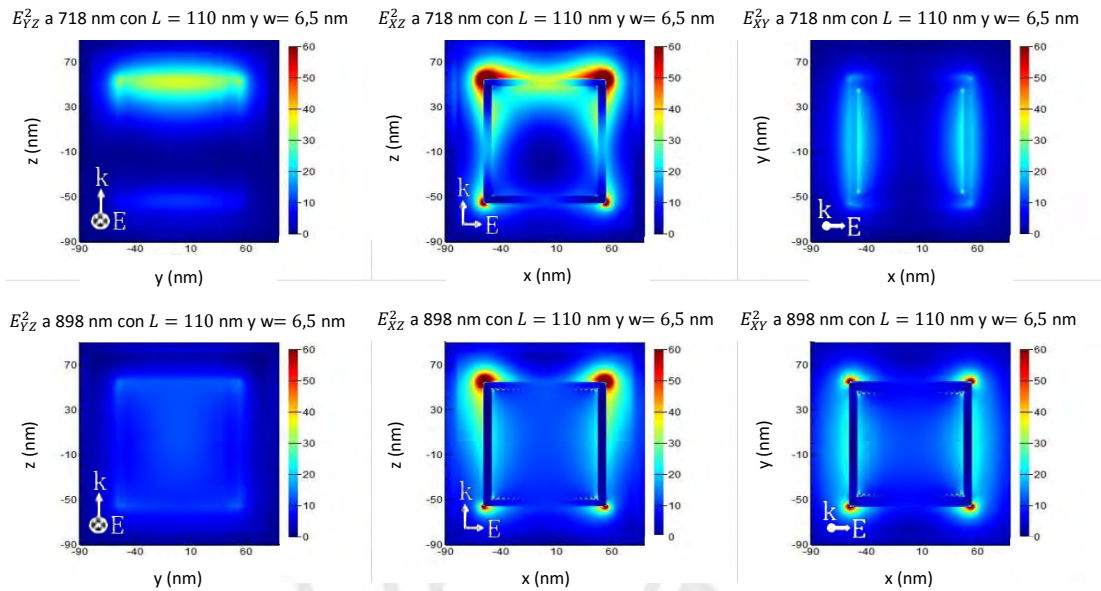


Figura 50. Cálculo de la distribución del campo eléctrico de la AuNB de 110 nm de arista y 6,5 nm de espesor, excitadas por un haz de luz polarizado en el eje X que se propaga en el eje Z, utilizando 718 y 898 nm como longitudes de onda de análisis

Finalmente, se realizó un análisis similar al de los AuNC, es decir, se rotaron las cajas para estudiar las eficiencias ópticas para los tres vectores de onda descritos anteriormente (Figuras 51 y 52). El resultado para las eficiencias ópticas es semejante al de los AuNC, es decir, los espectros tienen una longitud de onda máxima similar, aunque simetría de las bandas no sea la misma. Sin embargo, la banda resultante sí es simétrica.

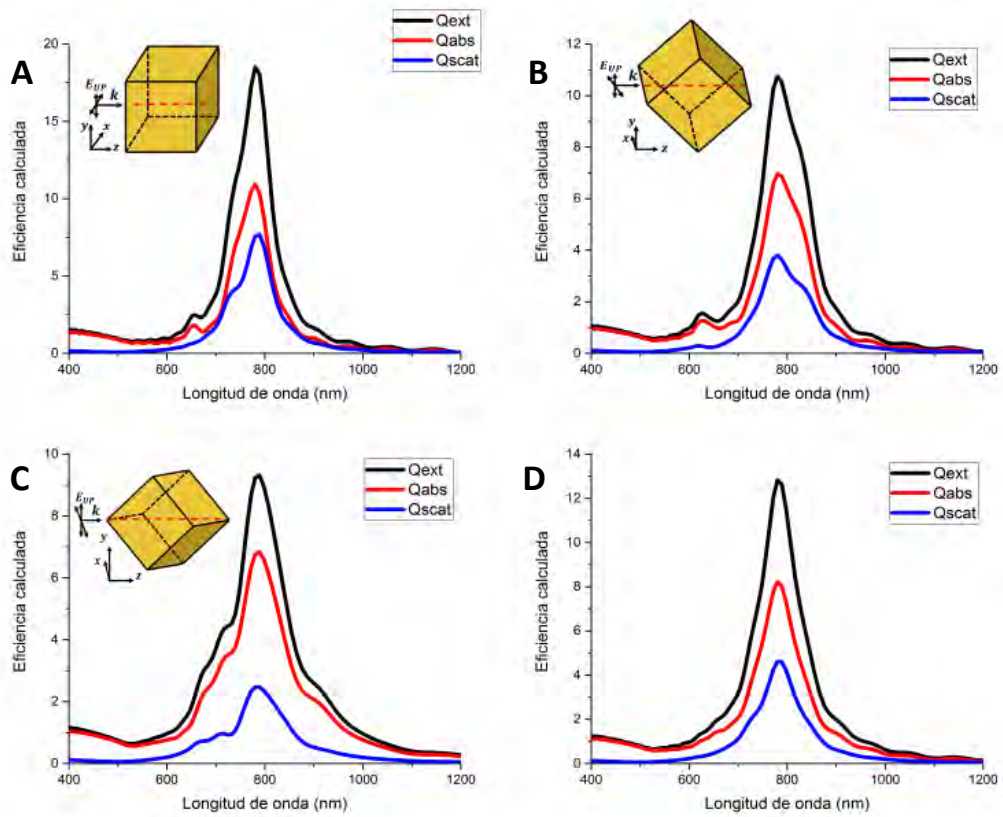


Figura 51. Cálculo de eficiencias de extinción, de absorción y de dispersión para los AuNB de 60 nm de arista y 5 nm de espesor, excitados por un haz de luz no polarizada, para los tres vectores de onda (A, B y C) y la contribución total (D).

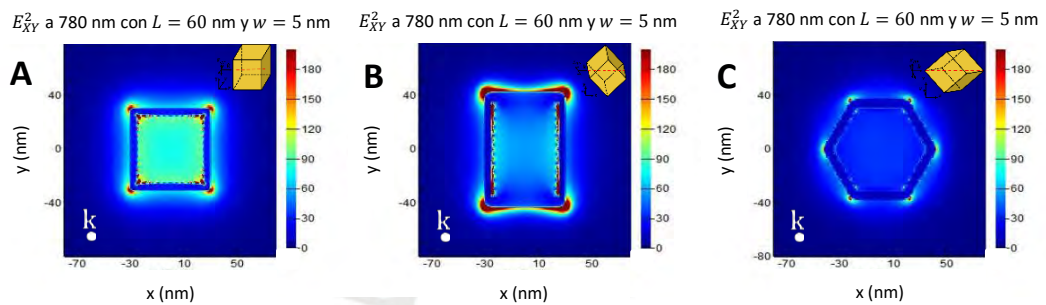


Figura 52. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico en las secciones transversales de los AuNB de 60 nm de arista y 5 nm de espesor, excitados por un haz de luz no polarizada para cada vector de onda (A, B y C).

3.2.5. Prismas triangulares de oro

Para analizar los AuNT se utilizó una configuración diferente a las nanopartículas anteriores ya que el costo computacional con la configuración 2 era demasiado alto. Por lo tanto, se empleó la configuración 3, en la que se redujo a 50 nm el tamaño de una de las dimensiones de la región, que corresponde a la altura del prisma (9 nm).

Para evaluar que la configuración sea correcta, se realizó la simulación usando como datos de entrada el valor medio de las medidas experimentales reportadas en la literatura (Figura 53), es decir, un AuNT con lado de $104,5 \pm 32$ nm y 9 nm de grosor, con lo que se debería obtener λ_{exp} de 750 nm.⁶

La eficiencia calculada muestra ondulaciones al alejarse del valor de λ_{max} , esto puede deberse a reflexiones en la frontera PML.⁶⁵ A pesar de esto, la tendencia obtenida mediante el cálculo se ajusta bastante bien a lo esperado según lo reportado experimentalmente. También se obtuvo información del cálculo de la distribución del campo eléctrico local para el AuNT usando la longitud de onda máxima de extinción, donde se observa la formación de un dipolo paralelo al eje X ya que el haz de luz incidente se encuentra polarizado en este eje y el campo eléctrico oscilante genera una separación de cargas. Cabe resaltar que la intensidad del campo eléctrico es significativamente mayor a la de las estructuras anteriores y que la componente principal de la extinción para esta morfología es la absorción, esto va acorde a lo esperado pues una de las aplicaciones de estas nanopartículas es ser *nanoheaters*, ya que pueden absorber la luz y transformar la energía en calor mediante procesos no radiativos.⁶

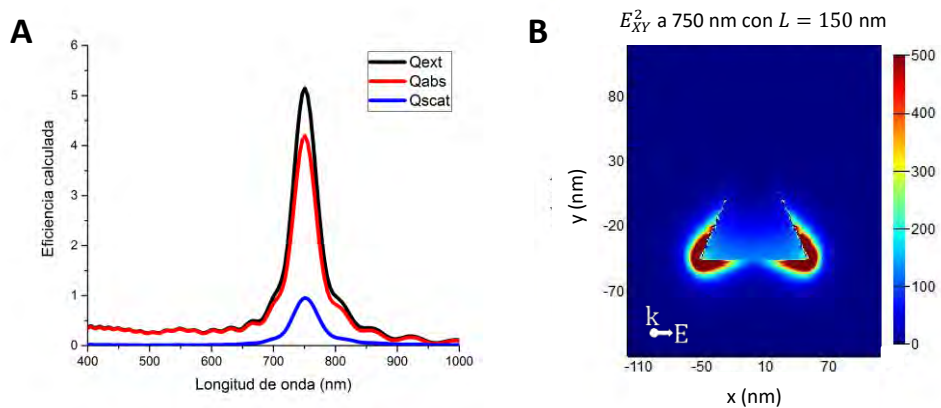


Figura 53. Cálculos de las eficiencias de extinción, de absorción y de dispersión (A) y de la distribución del campo eléctrico (B) del AuNT de 105 nm de lado y 9 nm de grosor, excitado por un haz polarizado en X que se propaga en dirección Z.

Se procedió a repetir el proceso para los AuNT sintetizados. Además, se realizó un análisis similar al de los cubos, utilizando las Ecuaciones 10 y 11 y tomando dos vectores de onda distintos, los ejes Y y Z (Figura 54), con lo que la simetría de las condiciones también varía para cada caso. Se observa que el comportamiento del espectro es el mismo para los dos ejes (A y C), únicamente cambia la intensidad del espectro. Sin embargo, cuando la polarización del haz de luz se encuentra perpendicular al área del triángulo (B) se logra apreciar la banda correspondiente al

modo cuadrupolar ($\lambda_{max} = 500$ nm), tal y como se reportó en la literatura.⁶⁸ Es importante mencionar que la intensidad de esta banda no es significativa, por lo que su contribución a la eficiencia total es mínima.

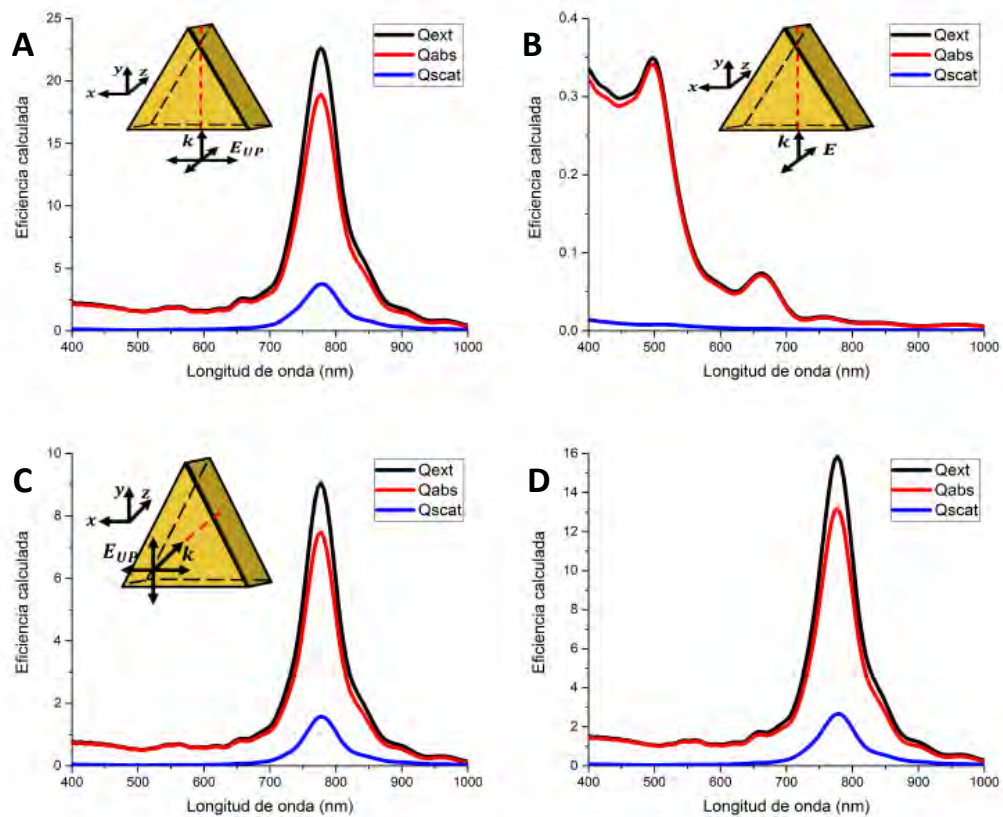


Figura 54. Cálculo de las eficiencias de extinción, de absorción y de dispersión para los AuNT de 113 nm de lado y 9 nm de grosor, excitados por diferentes haces de luz. A) Luz no polarizada que se propaga por el eje Y, B) luz polarizada en Z que se propaga por el eje Y, C) luz no polarizada que se propaga por el eje Z y D) contribución total.

Para analizar los modos de resonancia cuadrupolar y dipolar en mayor detalle, se graficó el cálculo de la magnitud del campo eléctrico local del AuNT, considerando un haz de luz no polarizada ya que se quiere simular la situación de las partículas en solución (Figura 55). El modo cuadrupolar se logra apreciar si se irradia la partícula con un haz de luz con longitud de onda de 550 nm, el campo eléctrico se concentra en el centro de los lados. Si se aumenta el valor de λ a 623 nm, la contribución del modo dipolar se incrementa y se observa una superposición de ambos. Luego, si se analiza el cálculo de la distribución del campo eléctrico para $\lambda = 776$ nm, el modo cuadrupolar se vuelve imperceptible ya que el campo eléctrico se encuentra principalmente en las esquinas (modo dipolar), este último decae más lentamente al alejarse de la superficie del prisma.

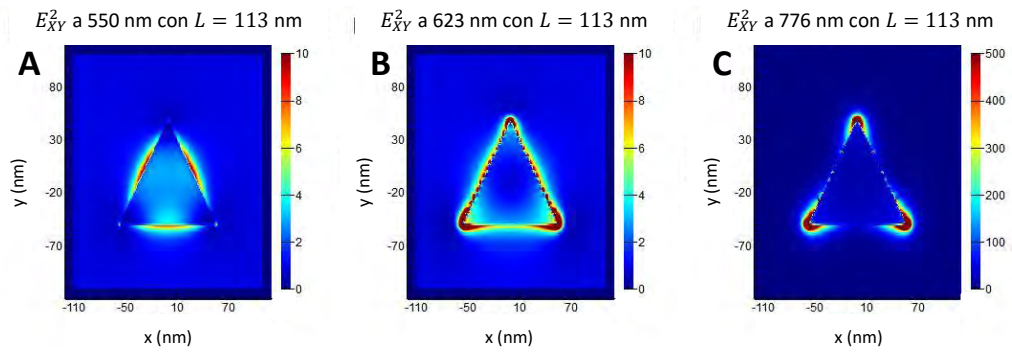


Figura 55. Cálculo de las distribuciones del campo eléctrico total en el AuNT para tres valores de longitud de onda. A) Modo cuadrupolar, B) Superposición, C) Modo dipolar.

Finalmente, se compararon los valores obtenidos experimentalmente, por microscopía TEM y espectroscopía UV-Vis-NIR, con los resultados del análisis computacional (Figura 56). Al igual que en el espectro calculado para AuNT de 105 nm, la absorción es la componente más importante de la extinción para estas nanoestructuras. El porcentaje de error para la longitud de onda máxima, es del 3 % considerando el espectro de los AuNT sin funcionalizar y del 0,5 % respecto al espectro de las nanopartículas funcionalizadas. Se esperaba que el error fuera menor en el caso de los AuNT sin funcionalizar ya que el modelo considera que el medio es agua y, a pesar de que esta muestra contiene tiosulfato, su interacción no es tan intensa como con el MPA, lo que se refleja en la inestabilidad de los AuNT sin funcionalizar. Sin embargo, en ambos casos el error se considera pequeño y se encuentra dentro de lo aceptable, tomando en cuenta que la medición experimental del lado promedio tiene una desviación estándar de 28 nm. Esto también explica que la banda plasmónica experimental sea más ancha que la teórica ya que se cuenta con una distribución de tamaños. Cabe resaltar que la banda más intensa en el espectro experimental es más ancha que la calculada debido a que en la muestra se tienen AuNT con una distribución de tamaños y que la banda menos intensa se debe a la presencia de esferas en la muestra real.⁶

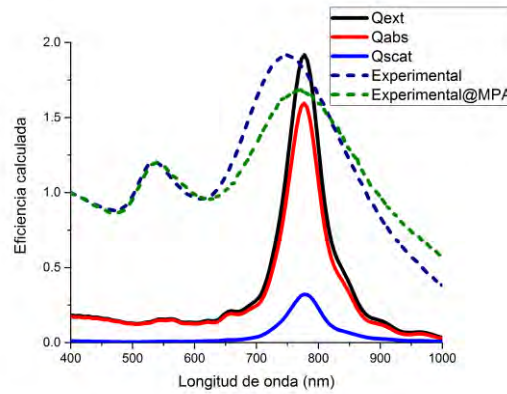


Figura 56. Cálculo de las eficiencias de extinción, de absorción y de dispersión para AuNT de 113 nm, y espectro experimental normalizado.

3.2.6. Observaciones generales y limitaciones del método

En todas las estructuras anisotrópicas se observó el llamado “efecto pararrayos”,^{17,38,71} que es similar al fenómeno que ocurre en electrostática, en el que la magnitud del campo eléctrico en la superficie de un conductor cargado perfecto es mayor en las zonas de menor radio de curvatura (Figura 57).⁷² Esto ocurre debido a que la frontera de un conductor perfecto es una superficie equipotencial, lo que implica que la densidad de carga superficial es proporcional al radio de curvatura, por lo que el campo eléctrico es más intenso en las zonas más curvadas. En el caso de las nanopartículas, este efecto genera la formación de *hot-spots* en los vértices de las estructuras.

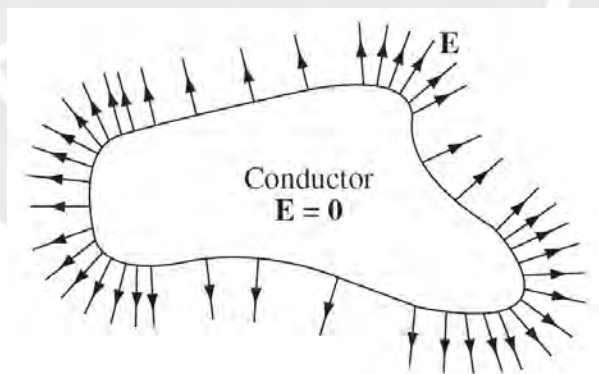


Figura 57. Distribución del campo eléctrico en el borde de un conductor cargado.⁷²

Las aproximaciones realizadas en este estudio se pueden clasificar dentro de tres categorías: aquellas que son propias del método de FDTD, las que se emplearon para minimizar el costo computacional y las que se utilizaron en función a los datos experimentales disponibles. Cada una de ellas acumula cierto porcentaje de error que contribuye a que los resultados no sean exactos, por lo tanto, el objetivo de este análisis es realizar las aproximaciones necesarias de tal manera que el error sea

aceptable para describir cualitativamente las propiedades ópticas de las nanopartículas.

Uno de los errores asociados a la primera categoría de aproximaciones resulta de calcular las derivadas espaciales y temporales como diferencias finitas, por lo que no puede ser arbitrariamente pequeño. A pesar de que intuitivamente se consideraría que disminuir el tamaño del paso minimizaría el error, ya que así las diferencias finitas se encontrarían más cercanas a la definición formal de derivadas en la que se toma el límite cuando el tamaño del paso tiende a cero, esto no siempre se cumple. Si se disminuye demasiado el tamaño del paso, pueden ocurrir dos tipos de errores numéricos, resultado de la representación de punto flotante que usa la computadora para trabajar con números reales. El primer error numérico es la llamada “cancelación catastrófica” que sucede cuando se restan dos números muy cercanos entre sí, de tal manera que la computadora lo interpreta como cero y ya no puede continuar con el cálculo. El segundo error numérico se debe a que cuando se divide por una cantidad muy pequeña, la propagación del error por redondeo es grande. Por lo tanto, lo óptimo sería establecer un balance entre el error numérico y el error debido a truncar la serie de Taylor.⁷³ Otro de los errores asociados a la elección de los parámetros de simulación ocurre debido a la ubicación de los límites de la región y las características de la frontera PML. Si la región no es lo suficientemente grande, la onda evanescente generada por la resonancia del LSP podría interactuar con la frontera, lo que desplazaría la longitud de onda de resonancia del espectro.⁶⁵ Por otro lado, si el número de capas de la frontera es pequeño, la luz se reflejará al llegar al límite de la fuente y podría interactuar con los campos dispersados por la nanopartícula. Esto generaría pequeñas oscilaciones en el espectro,⁶⁵ como las vistas en la Figura 53.

El segundo tipo de aproximación está relacionado a la exactitud con la que se logró reproducir la muestra real al emplear el programa. Existen diversos factores que no se tomaron en cuenta al momento de modelar la nanopartícula. Por ejemplo, se asumió que el medio era agua y, como se evidenció en los resultados experimentales, este sí influye en la longitud de onda de resonancia de la banda plasmónica. Si se requiriera mayor exactitud, se debería modelar la nanopartícula rodeada por CTAB para los AuNC y MPA para los AuNT. En el caso de las AuNB, el cálculo resultaría más complicado ya que son producto de un reemplazo galvánico, por lo que es probable que haya aleaciones de oro y plata. Estas consideraciones aumentarían considerablemente el costo computacional ya que al tener un material junto al otro, es necesario resolver adecuadamente la interfase. Además, experimentalmente sería

complicado determinar el espesor de la capa de moléculas que recubre la superficie de cada nanopartícula, al igual que las dimensiones de cada metal que conforma la aleación. Tampoco se tomaron en cuenta aspectos relacionados a la heterogeneidad de la muestra que contribuyen al espectro de extinción experimental. Dentro de estos aspectos se encuentra la presencia de subproductos en la síntesis (nanopartículas de morfologías diferentes a la deseada), por ejemplo, en el caso de los AuNT, se había reportado en la literatura que la banda plasmónica con $\lambda_{max} = 550$ nm corresponde a las esferas presentes en la muestra.⁶ No se consideró que los vértices pudieran ser redondeados o que los triángulos podrían no ser equiláteros ni que el cubo podría ser un prisma cuyos lados no sean iguales. Para minimizar este error se tendría que simular distribuciones de nanopartículas y luego sumar las contribuciones correspondientes a cada morfología; sin embargo, en este estudio se trabajó con valores promedio de las longitudes de onda, con lo que, en general, se obtuvieron valores cercanos al experimental, sin aumentar demasiado el costo computacional. A pesar de que las partículas se encuentren estables y moviéndose libremente en solución, existe la posibilidad de que las partículas interactúen, lo que también podría variar el resultado. Finalmente, el método de FDTD emplea la teoría clásica del electromagnetismo, por lo que tampoco se consideraron posibles efectos cuánticos en los procesos de absorción o dispersión de luz.

La tercera clase de aproximación se debe a las limitaciones experimentales. Como se mencionó anteriormente, el rendimiento de la síntesis no fue óptimo en algunos casos por lo que no se contó con demasiadas muestras para poder evaluar el modelo computacional. Si bien la microscopía TEM es una técnica muy útil para poder caracterizar las nanopartículas, al esperar que la muestra se seque para medirla, existe la posibilidad de que se generen agregados, por lo que no se estaría midiendo la muestra tal como se encuentra en solución.

3.3. Comparación de nanoestructuras

En el desarrollo de esta tesis se sintetizaron tres tipos de nanopartículas de oro (AuNC, AuNB y AuNT) y se analizaron sus propiedades ópticas respectivas, las cuales las convierten en buenas candidatas para diversas aplicaciones en las que se aproveche el fenómeno del LSPR.

En primer lugar, se sintetizaron los AuNC estabilizados con CTAB o CTAC, por lo que una vez que se obtuvo la forma deseada, no suele haber problemas de estabilidad. En cuanto a las propiedades ópticas, se observó que la banda plasmónica se encuentra principalmente en el rango visible ($\lambda_{max} = 533\text{--}621$ nm) y

que al aumentar el tamaño de la partícula, la dispersión empieza a contribuir más a la extinción, al igual que ocurre con las esferas. Sin embargo, al tener ocho vértices, se forman *hot-spots* en dichas zonas y en cierta medida en los lados. Este fenómeno puede ser de gran utilidad en el caso de aplicaciones en las que se aproveche la amplificación del campo eléctrico, como la espectroscopía SERS en la que una de las razones de la amplificación de la señal de un analito está relacionada con el aumento de la intensidad del momento dipolar inducido en la molécula como consecuencia a la amplificación de la magnitud del campo eléctrico.¹³ Una desventaja respecto a las demás morfologías es que el aumento del valor del campo eléctrico no es tan grande comparado a otras estructuras, por lo que tampoco se esperaría una gran amplificación de las señales SERS.

La segunda estructura sintetizada fueron las AuNB, obtenidas mediante un reemplazo galvánico a partir de los AgNC. Desde un punto de vista experimental, esta morfología es la más complicada ya que se necesita primero sintetizar AgNC mediante el método del poliol y, como se mostró en los resultados, existe la posibilidad de obtener nanoalambres en lugar de la morfología deseada. Además, al momento de realizar el reemplazo galvánico resulta difícil diseñar el experimento ya que, a pesar de que se conoce la reacción química involucrada (Rx. 1), no se conoce la concentración de la solución de AgNC, por lo que no se pueden hacer cálculos estequiométricos y la estrategia es guiarse por los cambios de color de la solución, lo que introduce cierto grado de subjetividad. Sin embargo, si se logra controlar adecuadamente los parámetros de síntesis, esta morfología es la que genera un mayor rango de posibilidades de aplicaciones ya que se puede variar tanto el tamaño como el espesor de la pared, lo que se ve reflejado, no solo en las longitudes de onda de resonancia de las bandas plasmónicas ($\lambda_{max} = 613\text{--}1027\text{ nm}$), sino también en la componente que contribuye más a la extinción. Por lo tanto, es posible tener AuNB que ocupen el mismo volumen, pero con distintas propiedades ópticas y, por lo tanto, emplearlas en aplicaciones distintas. En cuanto a la distribución del campo eléctrico, es similar a los AuNC ya que se concentra en las mismas zonas, aunque su intensidad es mayor y presenta un modo de resonancia adicional que gana mayor importancia cuando la relación espesor–arista disminuye.

La última morfología sintetizada fueron los AuNT. En este caso la síntesis fue menos complicada respecto al caso de las AuNB, aunque es inevitable tener esferas como subproducto mediante este método. Una característica interesante de esta morfología es que la componente que contribuye más a la extinción es la absorción, incluso para nanoprismas de dimensiones relativamente grandes. Lo que los hace

buenos candidatos para ser utilizados como *nanoheaters*, como se mencionó anteriormente.⁶ En cuanto a la amplificación del campo eléctrico local, se observa que la intensidad alcanzada por el campo es significativamente mayor a la de las demás estructuras, por lo que son buenos candidatos para espectroscopía SERS. Se logró caracterizar el modo dipolar, en el que el campo se concentra en los vértices del triángulo y el modo cuadrupolar, aunque la contribución de este último sea mínima.



4. Conclusiones y recomendaciones

4.1. Conclusiones

- Se sintetizaron los AuNC siguiendo dos rutas sintéticas reportadas en la literatura y caracterizarlos por espectroscopía UV–Vis–NIR y microscopía TEM, las dimensiones de los cubos fueron de 41 ± 20 , 60 ± 18 , 79 ± 11 y 86 ± 28 nm, de arista promedio y sus λ_{\max} experimentales se encontraron en el intervalo 533–621 nm.
- Se sintetizaron los AgNC por el método del poliol y caracterizaron por espectroscopía UV–Vis–NIR y microscopía electrónica TEM, el lado promedio fue de 80 ± 11 nm y se identificaron dos bandas a 350 y 390 nm, respectivamente. Posteriormente se usaron los cubos para hacer un reemplazo galvánico y obtener las AuNB de 110 ± 25 nm de arista promedio y se identificaron dos bandas plasmónicas a 680 y 960 nm.
- Se sintetizaron los AuNT siguiendo un método reportado en la literatura y caracterizaron por espectroscopía UV–Vis–NIR y microscopía TEM, el lado promedio fue de 113 ± 28 nm y se identificaron dos bandas plasmónicas a 550 y 775 nm que corresponden a las esferas y a los AuNT, respectivamente.
- Se modelaron las eficiencias de extinción, absorción y dispersión y la distribución del campo eléctrico en las nanopartículas mediante un análisis computacional de las propiedades ópticas de esferas, cubos y prismas triangulares de oro en solución acuosa, usando el método de FDTD.
- Se reprodujo la solución analítica (Mie) de las esferas de oro, usando el método de FDTD.
- Se reprodujeron los espectros reportados en la literatura y los obtenidos experimentalmente para AuNC para las dos rutas sintéticas y se obtuvo un porcentaje de error de 10 %, aproximadamente, respecto a la longitud de onda de máxima intensidad.
- Se empleó el método de FDTD para reproducir la tendencia observada por el método de DDA al variar el tamaño y grosor de la pared de la AuNB. Luego se usaron los resultados experimentales y computacionales para estimar el espesor de la pared de las AuNB sintetizadas en este trabajo. Además, se observaron dos modos de resonancia de los AuNB y se obtuvo que el modo de menor intensidad gana más importancia cuando la relación espesor–tamaño disminuye.

- Se reprodujeron los espectros reportados en la literatura y los obtenidos experimentalmente para AuNT y se obtuvo un porcentaje de error del 3 %, respecto a la longitud de onda de máxima intensidad.

4.2. Recomendaciones

- Si bien se lograron sintetizar las nanopartículas deseadas, el rendimiento de los nanocubos de oro no fue alto, por lo que se recomienda realizar un estudio más detallado del efecto de ciertos parámetros como la temperatura, ya que no debería disminuir para evitar la precipitación del CTAB o CTAC, pero si aumenta demasiado puede fomentar la formación de morfologías no deseadas.
- En este estudio no se han considerado los AuNT como triángulos truncados para el análisis computacional, por lo que se podría estudiar el efecto de tener este tipo de estructuras, al igual que los triángulos con puntas redondeadas. Estos detalles ayudarían a tener un modelo más cercano al real.
- Dado que las nanopartículas se encuentran funcionalizadas con CTAB, CTAC, PVP, o MPA, el índice de refracción en la frontera de la partícula no debería ser el del agua, sino que se podría considerar el índice de refracción de dichas moléculas colocando una monocapa del material respectivo.
- Para profundizar el estudio de la síntesis de AuNB, se podría tomar monitorear el progreso a lo largo del reemplazo galvánico, tomando muestras al añadir diferentes volúmenes de HAuCl_4 y caracterizarlas por espectroscopía UV-Vis-NIR y microscopía TEM.
- Esta tesis se centró en la síntesis, caracterización y estudio de propiedades ópticas de nanopartículas de oro; sin embargo, la síntesis de AuNB implica sintetizar AgNC, por lo que podría servir como base para realizar un estudio de las propiedades ópticas de los cubos de plata, de manera análoga a los cubos de oro.
- La técnica empleada de reemplazo galvánico se puede emplear también para sintetizar nanoanillos triangulares de oro, como se reporta en la literatura,⁷⁴ los cuales tienen aplicaciones como nanoantenas para espectroscopía SERS al tener una banda plasmónica en el espectro visible (400–650 nm).⁷⁵ Por lo que se podría utilizar este trabajo como base para realizar un procedimiento análogo al de las AuNB para estudiar una estructura triangular hueca.

5. Bibliografía

1. Atkins, P., Overton, T., Rourke, J., Weller, M., Armstrong, F. & Hagerman, M. Shriver & Atkins' Inorganic Chemistry. en 654-659 (W.H. Freeman and Company, 2010).
2. Xia, Y. & Halas, N. J. Shape-Controlled Synthesis and Surface Plasmonic Properties of Metallic Nanostructures. *MRS Bull.* **30**, 338-348 (2005).
3. Hernández, Y., Coello, Y., Fratila, R. M., de la Fuente, J. M. & Lionberger, T. A. Highly sensitive ratiometric quantification of cyanide in water with gold nanoparticles via Resonance Rayleigh Scattering. *Talanta* **167**, 51-58 (2017).
4. Chen, G., Chen, W., Yen, Y., Wang, C., Chang, H. & Chen, C. Detection of Mercury(II) Ions Using Colorimetric Gold Nanoparticles on Paper-Based Analytical Devices. *Anal. Chem.* **86**, 6843-6849 (2014).
5. Hainfeld, J. F., Lin, L., Slatkin, D. N., Avraham Dilmanian, F., Vadas, T. M. & Smilowitz, H. M. Gold nanoparticle hyperthermia reduces radiotherapy dose. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **10**, 1609-1617 (2014).
6. Pelaz, B., Grazu, V., Ibarra, A., Magen, C., del Pino, P. & de la Fuente, J. M. Tailoring the Synthesis and Heating Ability of Gold Nanoprisms for Bioapplications. *Langmuir* **28**, 8965-8970 (2012).
7. Chatterjee, D. K., Diagaradjane, P. & Krishnan, S. Nanoparticle-mediated hyperthermia in cancer therapy. *Ther. Deliv.* **2**, 1001-14 (2011).
8. Maier, S. A., Brongersma, M. L., Kik, P. G., Meltzer, S., Requicha, A. A. G., Koel, B. E. & Atwater, H. A. Plasmonics—A Route to Nanoscale Optical Devices (Advanced Materials, 2001, 13, 1501). *Adv. Mater.* **15**, 562-562 (2003).
9. Lewis, L. N. Chemical catalysis by colloids and clusters. *Chem. Rev.* **93**, 2693-2730 (1993).
10. Lisa A. Dick, Adam D. McFarland, Christy L. Haynes, A. & Duyne*, R. P. Van. Metal Film over Nanosphere (MFON) Electrodes for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS): Improvements in Surface Nanostructure Stability and Suppression of Irreversible Loss. *J. Phys. Chem. B* **106**, 853-860 (2002).

11. Galarreta, B. C., Harté, E., Marquestaut, N., Norton, P. R. & Lagugné-Labarthe, F. Plasmonic properties of Fischer's patterns: polarization effects. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 6810 (2010).
12. Willets, K. A. & Van Duyne, R. P. Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy and Sensing. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **58**, 267-297 (2007).
13. Xia, Y. & Campbell, D. J. Plasmons: Why Should We Care? *J. Chem. Educ.* **84**, 91 (2007).
14. Aroca, R. Surface-enhanced Vibrational Spectroscopy. en 90, 186, 191 (John Wiley & Sons Ltd, 2006).
15. Le Ru, E. & Etchegoin, P. Principles of Surface Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects. en 1-3, 291-295 (Elsevier, 2009).
16. Burrows, N. D., Vartanian, A. M., Abadeer, N. S., Grzincic, E. M., Jacob, L. M., Lin, W., Li, J., Dennison, J. M., Hinman, J. G. & Murphy, C. J. Anisotropic Nanoparticles and Anisotropic Surface Chemistry. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 632-641 (2016).
17. Sajanalal, P., Sreeprasad, T., Samal, A. & Pradeep, T. Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions. *Nano Rev.* **2**, (2011).
18. Horikoshi, S. & Serpone, N. Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications. en 8-10 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013).
19. Sau, T. K. & Murphy, C. J. Room Temperature, High-Yield Synthesis of Multiple Shapes of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 8648–8649 (2004).
20. Sun, Y. & Xia, Y. Shape-Controlled Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. *Science* **298**, 2176-2179 (2002).
21. Fievet, F., Lagier, J. P. & Figlarz, M. Preparing Monodisperse Metal Powders in Micrometer and Submicrometer Sizes by the Polyol Process. *MRS Bull.* **14**, 29-34 (1989).
22. Cobley, C. M., Chen, J., Cho, E. C., Wang, L. V & Xia, Y. Gold

- nanostructures: a class of multifunctional materials for biomedical applications. *Chem. Soc. Rev.* **40**, 44-56 (2011).
23. Yang, X., Yang, M., Pang, B., Vara, M. & Xia, Y. Gold Nanomaterials at Work in Biomedicine. *Chem. Rev.* **115**, 10410-10488 (2015).
 24. Wu, H. L., Kuo, C. H. & Huang, M. H. Seed-mediated synthesis of gold nanocrystals with systematic shape evolution from cubic to trisoctahedral and rhombic dodecahedral structures. *Langmuir* **26**, 12307-12313 (2010).
 25. Nikoobakht, B. & El-Sayed, M. A. Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater.* **15**, 1957-1962 (2003).
 26. Kundu, J., Le, F., Nordlander, P. & Halas, N. J. Surface enhanced infrared absorption (SEIRA) spectroscopy on nanoshell aggregate substrates. *Chem. Phys. Lett.* **452**, 115-119 (2008).
 27. Zhao, J., Pinchuk, A. O., McMahon, J. M., Li, S., Ausman, L. K., Atkinson, A. L. & Schatz, G. C. Methods for Describing the Electromagnetic Properties of Silver and Gold Nanoparticles. *Acc. Chem. Res.* **41**, 1710-1720 (2008).
 28. Grossman, C., Roos, H. & Stynes, M. Numerical Treatment of Partial Differential Equations. en 23-25 (Springer, 2007).
 29. Narayan, S., Divya, K. & Krushna, V. FDTD Modeling of EM Field Inside Microwave Cavities. en 2-4 (Springer, 2017).
 30. Montgomery, J. M., Lee, T. & Gray, S. K. Theory and modeling of light interactions with metallic nanostructures. *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 323201 (2008).
 31. Parsons, J., Burrows, C. P., Sambles, J. R. & Barnes, W. L. A comparison of techniques used to simulate the scattering of electromagnetic radiation by metallic nanostructures. *J. Mod. Opt.* **57**, 356-365 (2010).
 32. Galarreta, B. C., Norton, P. R. & Lagugné-Labarhet, F. Hexagonal Array of Gold Nanotriangles: Modeling the Electric Field Distribution. *J. Phys. Chem. C* **114**, 19952-19957 (2010).
 33. Halvorson, R. A. & Vikesland, P. J. Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) for Environmental Analyses. *Environ. Sci. Technol.* **44**, 7749-7755

(2010).

34. Ataka, K. & Heberle, J. Biochemical applications of surface-enhanced infrared absorption spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 47-54 (2007).
35. Sharma, B., Frontiera, R. R., Henry, A., Ringe, E. & Van Duyne, R. P. SERS: Materials, applications, and the future. *Mater. Today* **15**, 16-25 (2012).
36. Browne, W., Dillon, K., Draksharapu, A., Fontana, M., Griffiths, P., Jia, X., Kauffmann, T., Li, J., Mabrouk, K., McGarvey, J., Pandey, A., Viswanatha, R. & Wang, E. Spectroscopic Properties of Inorganic and Organometallic Compounds. en **44**, 95 (Royal Society of Chemistry, 2013).
37. Skoog, D., Holler, J. & Crouch, S. Principios de análisis instrumental. en 495, 607-608 (Cengage Learning, 2008).
38. Le, F., Brandl, D. W., Urzhumov, Y. A., Wang, H., Kundu, J., Halas, N. J., Aizpurua, J. & Nordlander, P. Metallic Nanoparticle Arrays: A Common Substrate for Both Surface-Enhanced Raman Scattering and Surface-Enhanced Infrared Absorption. *ACS Nano* **2**, 707-718 (2008).
39. Fleischmann, M., Hendra, P. J. & McQuillan, A. J. Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163-166 (1974).
40. Le Ru, E., Blackie, E., Meyer, M. & Etchegoin, P. Surface Enhanced Raman Scattering Enhancement Factors: A Comprehensive Study. *J. Phys. Chem.* **111**, 13794–13803 (2007).
41. Eravuchira, P. J., El-Abassy, R. M., Deshpande, S., Matei, M. F., Mishra, S., Tandon, P., Kuhnert, N. & Materny, A. Raman spectroscopic characterization of different regioisomers of monoacyl and diacyl chlorogenic acid. *Vib. Spectrosc.* **61**, 10-16 (2012).
42. Riedel, A., Hochkogler, C. M., Lang, R., Bytof, G., Lantz, I., Hofmann, T. & Somoza, V. N-Methylpyridinium, a degradation product of trigonelline upon coffee roasting, stimulates respiratory activity and promotes glucose utilization in HepG2 cells. *Food Funct.* **5**, 454 (2014).
43. Boettler, U., Volz, N., Pahlke, G., Teller, N., Kotyczka, C., Somoza, V., Stiebitz, H., Bytof, G., Lantz, I., Lang, R., Hofmann, T. & Marko, D. Coffees rich in chlorogenic acid or N-methylpyridinium induce chemopreventive phase

- II-enzymes via the Nrf2/ARE pathway in vitro and in vivo. *Mol. Nutr. Food Res.* **55**, 798-802 (2011).
44. Jo, E., Mun, H., Kim, S., Shim, W. & Kim, M. Detection of ochratoxin A (OTA) in coffee using chemiluminescence resonance energy transfer (CRET) aptasensor. *Food Chem.* **194**, 1102-1107 (2016).
45. Bertrand, B., Villarreal, D., Laffargue, A., Posada, H., Lashermes, P. & Dussert, S. Comparison of the Effectiveness of Fatty Acids, Chlorogenic Acids, and Elements for the Chemometric Discrimination of Coffee (*Coffea arabica* L.) Varieties and Growing Origins. *J. Agric. Food Chem.* **56**, 2273-2280 (2008).
46. Jaiswal, R., Patras, M. A., Eravuchira, P. J. & Kuhnert, N. Profile and Characterization of the Chlorogenic Acids in Green Robusta Coffee Beans by LC-MSⁿ : Identification of Seven New Classes of Compounds. *J. Agric. Food Chem.* **58**, 8722-8737 (2010).
47. Gant, A., Leyva, V. E., Gonzalez, A. E. & Maruenda, H. Validated HPLC-Diode Array Detector Method for Simultaneous Evaluation of Six Quality Markers in Coffee. *J. AOAC Int.* **98**, 98-102 (2015).
48. Mullen, W., Nemzer, B., Ou, B., Stalmach, A., Hunter, J., Clifford, M. & Combet, E. The Antioxidant and Chlorogenic Acid Profiles of Whole Coffee Fruits Are Influenced by the Extraction Procedures. *J. Agric. Food Chem.* **59**, 3754-3762 (2011).
49. Alain Pittet, Dominique Tornare, Anthony Huggett, R. V. Liquid Chromatographic Determination of Ochratoxin A in Pure and Adulterated Soluble Coffee Using an Immunoaffinity Column Cleanup Procedure. *J. Agric. Food Chem.* **44**, 3564–3569 (1996).
50. Maiti, N., Kapoor, S. & Mukherjee, T. Surface-enhanced Raman Scattering (SERS) Spectroscopy For Trace Level Detection Of Chlorogenic Acid. *Adv. Mater. Lett.* **4**, 502-506 (2013).
51. Galarreta, B. C., Tabatabaei, M., Guieu, V., Peyrin, E. & Lagugné-Labarthe, F. Microfluidic channel with embedded SERS 2D platform for the aptamer detection of ochratoxin A. *Anal. Bioanal. Chem.* **405**, 1613-1621 (2013).
52. Jaworska, A., Malek, K., Marzec, K. M. & Baranska, M. Nicotinamide and

- trigonelline studied with surface-enhanced FT-Raman spectroscopy. *Vib. Spectrosc.* **63**, 469-476 (2012).
53. Chen, J., Saeki, F., Wiley, B., Cang, H. C., Cobb, M., Li, Z., Au, L., Zhang, H., Kimmey, M., Li, X. & Xia, Y. Gold Nanocages: Bioconjugation and Their Potential Use as Optical Imaging Contrast Agents. (2005).
 54. Skrabalak, S. E., Au, L., Li, X. & Xia, Y. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages. *Nat. Protoc.* **2**, 2182-2190 (2007).
 55. Mie scattering (FDTD) – Lumerical Support. Disponible en: <https://support.lumerical.com/hc/en-us/articles/360042703433-Mie-scattering-FDTD-> (Accedido: 20.^a agosto 2020)
 56. Johnson, P. B. & Christy, R. W. Optical constants of the noble metals. *Phys. Rev. B* **6**, 4370-4379 (1972).
 57. Lide, D. CRC Handbook of Chemistry and Physics. en *CRC Handbook of Chemistry and Physics 4-135* (CRC Press, 2003).
 58. Khan, Z., Singh, T., Hussain, J. I. & Hashmi, A. A. Au(III)-CTAB reduction by ascorbic acid: Preparation and characterization of gold nanoparticles. *Colloids Surfaces B Biointerfaces* **104**, 11-17 (2013).
 59. Personick, M. L., Langille, M. R., Zhang, J. & Mirkin, C. A. Shape Control of Gold Nanoparticles by Silver Underpotential Deposition. *Nano Lett.* **11**, 3394-3398 (2011).
 60. Xia, Y., Xiong, Y., Lim, B. & Skrabalak, S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **48**, 60-103 (2009).
 61. Ramasamy, P., Seo, D.-M., Kim, S.-H. & Kim, J. Effects of TiO₂ shells on optical and thermal properties of silver nanowires. *J. Mater. Chem.* **22**, 11651-11657 (2012).
 62. FDTD product reference manual – Lumerical Support. Disponible en: [https://support.lumerical.com/hc/en-us/articles/360033154434-FDTD-product-reference-manual.](https://support.lumerical.com/hc/en-us/articles/360033154434-FDTD-product-reference-manual) (Accedido: 1.^a septiembre 2020)
 63. transmission - Script command – Lumerical Support. Disponible en: <https://support.lumerical.com/hc/en-us/articles/360034405354-transmission->

Script-command. (Accedido: 3.^a septiembre 2020)

64. Understanding source normalization in the TFSF source – Lumerical Support. Disponible en: <https://support.lumerical.com/hc/en-us/articles/360034902133-Understanding-source-normalization-in-the-TFSF-source>. (Accedido: 3.^a septiembre 2020)
65. Convergence testing process for FDTD simulations – Lumerical Support. Disponible en: <https://support.lumerical.com/hc/en-us/articles/360034915833>. (Accedido: 21.^a julio 2021)
66. Mahmoud, M. A. & El-Sayed, M. A. Comparative Study of the Assemblies and the Resulting Plasmon Fields of Langmuir–Blodgett Assembled Monolayers of Silver Nanocubes and Gold Nanocages. *J. Phys. Chem. C* **112**, 14618-14625 (2008).
67. Zhou, F., Li, Z. Y., Liu, Y. & Xia, Y. Quantitative analysis of dipole and quadrupole excitation in the surface plasmon resonance of metal nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **112**, 20233-20240 (2008).
68. Gao, M., Zheng, X., Khan, I., Cai, H., Lan, J., Liu, J., Wang, J., Wu, J., Huang, S., Li, S. & Kang, J. Resonant light absorption and plasmon tunability of lateral triangular Au nanoprisms array. *Phys. Lett. Sect. A Gen. At. Solid State Phys.* **383**, 125881 (2019).
69. Understanding injection angles in broadband simulations – Lumerical Support. Disponible en: <https://support.lumerical.com/hc/en-us/articles/360034382894-Understanding-injection-angles-in-broadband-simulations>. (Accedido: 17.^a febrero 2021)
70. Gao, Y., Zhang, R., Cheng, J. C., Liaw, J. W. & Ma, C. Optical properties of plasmonic dimer, trimer, tetramer and pentamer assemblies of gold nanoboxes. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **125**, 23-32 (2013).
71. Liao, P. F. & Wokaun, A. Lightning rod effect in surface enhanced Raman scattering. *The Journal of Chemical Physics* **76**, 751-752 (1982).
72. Griffiths, D. Introduction to Electrodynamics. en 99 (Cambridge University Press, 2017).
73. Grasselli, M. & Pelinovsky, D. Numerical Mathematics. en 290-292 (Jones

and Bartlett Publishers, 2007).

74. Sun, Y. & Xia, Y. Triangular Nanoplates of Silver: Synthesis, Characterization, and Use as Sacrificial Templates For Generating Triangular Nanorings of Gold. *Adv. Mater.* **15**, 695-699 (2003).
75. Vu, X. H., Dac, N., Thu, T., Pham, H., Nguyen, C., Truong, V., Ca, N. X., Van Thu, V. & Au, A. /. Tunable LSPR of silver/gold bimetallic nanoframes and their SERS activity for methyl red detection. (2021). doi:10.1039/d1ra01477c

