

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUÍMICA



TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUÍMICA

TITULADA:

**“SINTESIS DE NANOPARTICULAS BIMETALICAS CON
ESTRUCTURAS CORE/SHELL DE Au/Ag”**

PRESENTADO POR:

GIAN CARLO CALAGUA BEGAZO

ASESOR:

Dr. HUGO ALARCÓN CAVERO

LIMA – PERÚ

2014

Digitalizado por:

**Consortio Digital del
Conocimiento MebLatam,
Hemisferio y Dalse**

*A mis padres: Matilde y Fausto
Quienes en todo momento fueron una luz en mi camino brindándome la fuerza y las
ganas de seguir adelante, en un camino lleno de piedras... "La Vida".*

AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi gratitud a las personas que me han apoyado durante el desarrollo de esta tesis, apoyo no solo académico o económico, sino además personal.

A mi asesor, Dr. Hugo Alarcón, no tengo forma de expresarle mi gratitud, pues con su ayuda, amistad y empeño ha hecho realidad mi formación científica y el desarrollo de esta tesis.

A mis padres, quienes nunca dejaron de apoyarme, gracias por su paciencia y comprensión, gracias por haberme dado siempre la ayuda necesaria y el aliento para poder continuar cada vez que encontraba algún inconveniente.

A mi hermana y amiga Yessica, un gran ejemplo de vida profesional y persona, quien con sus bromas y apoyo siempre me decía: *“sigue adelante”*.

A mis amigos: Dicson Vladimir, a quien conocí durante mis años de estudio, donde compartimos los mejores y también no tan gratos momentos, encontrando en él más que a un amigo, al hermano que nunca tuve; a Pei Ying, quien desde el momento en que empecé mi carrera fue un gran apoyo, pues su amistad, paciencia, comprensión y cariño han sido grandes guías en momentos difíciles; a Marcela, quien me ayudo a ser más paciente y realista; a Percy, Elizabeth, Claudia, Mariella y a todos los que siempre me brindaron apoyo, comprensión y valía para seguir adelante.

Al Dr. Francisco Paraguay por la realización de las micrografías HRTEM.

Al Instituto de Investigación de la Facultad de Ciencias – UNI y Concytec- Cátedra de Nanomateriales – UNI, por el apoyo económico brindado durante el desarrollo de esta tesis.

Al grupo Sol-Gel /Películas Delgadas por el apoyo en préstamos de materiales, reactivos y equipos para la caracterización.

A mis compañeros del grupo Sol-Gel por el apoyo constante e incondicional brindado durante la elaboración de esta tesis.

“If you want different results do things differently”

RESUMEN

El presente trabajo se centró en la realización de una síntesis de nanopartículas (NP) bimetálicas con estructuras de tipo Core/Shell de Au/Ag, así como el estudio de factores que afectan a la síntesis, y la caracterización de las partículas obtenidas: caracterización óptica y de composición. La síntesis se desarrolló en medio acuoso, empleando reactivos con un bajo impacto para la salud y medio ambiente; siendo estas nanopartículas prometedoras para fines médicos o tecnologías medioambientales. Para esto, se trabajó sintetizando nanopartículas de oro con tamaños de alrededor de los 20 nm, por el método de reducción química en solución acuosa, empleando citrato de sodio como agente reductor y surfactante; estas nanopartículas de oro sirvieron como núcleos en una segunda etapa, donde fueron recubiertas por plata metálica, haciendo uso de ácido ascórbico como agente reductor y surfactante. Se obtuvieron los siguientes resultados:

- La microscopía de transmisión electrónica de alta resolución (HRTEM) muestra estructuras de tipo Core/Shell con tamaños de 20-30 nm, mostrando además la obtención de nanopartículas de plata en cantidades ínfimas.
- La composición fue determinada por un analizador EDS de rayos X, el cual permitió conocer la distribución cuantitativa y cualitativa de los elementos que conforman la estructura de las nanopartículas sintetizadas.
- El análisis por DLS (Dynamic Light Scattering) muestra tamaños promedios que dependen directamente de las cantidades de citrato empleado, para la síntesis de nanopartículas de oro; y tamaños promedio para nanopartículas Core/Shell de Au/Ag que dependen del tamaño de los núcleos de oro, la cantidad de iones plata, y la cantidad de agente reductor.
- La espectroscopía UV-VIS fue empleada para el estudio de las propiedades ópticas de todas las nanopartículas sintetizadas. Obteniendo picos de absorción para las Resonancias de Plasmones Superficiales (SPR) de alrededor de 410 nm para la plata y 520 nm para el oro.

ÍNDICE

	Pág.
AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN	3
ÍNDICE	4
GLOSARIO	7
OBJETIVOS	10
CAPÍTULO I: INTRODUCCIÓN	11
1.1 Nanotecnología: una visión del mundo en la escala del nanómetro	11
1.2 Confinamiento electrónico	13
1.3 Nanopartículas de plata y nanopartículas de oro	14
1.3.1 Nanopartículas de Plata (Ag NP)	14
1.3.2 Nanopartículas de Oro (Au NP)	15
1.4 Nanopartículas bimetálicas: nanopartículas bimetálicas Core/Shell de Oro/Plata	16
1.5 Resonancia de plasmones superficiales	17
1.5.1 Resonancia de plasmones superficiales para nanopartículas bimetálicas	19
1.5.2 Uso de la SPR en imágenes biológicas	20
1.5.3 Uso de la SPR en sensores ópticos	20
1.5.4 Uso de SPR en tratamientos fototérmicos	20
CAPÍTULO II: PLANTEAMIENTO TEÓRICO	22
2.1 Definición de nanopartículas	22
2.2 Autoensamblado	22
2.2.1 Esquema general del autoensamblado a través de un balance de fuerzas	23
2.3 Métodos de síntesis de nanopartículas.	23
Plasma por radio frecuencia	25
Termólisis	25
Método de láser de pulso	26
Métodos químicos	27

2.4 Fuerzas intermoleculares durante la síntesis de nanopartículas	27
2.5 Síntesis de nanopartículas	28
2.5.1. Fundamentos de la nucleación homogénea	28
2.5.2. Crecimiento, posterior a la etapa de nucleación	29
2.5.2.1. Crecimiento controlado por difusión	30
2.5.2.2. Crecimiento controlado por procesos superficiales	31
2.5.3. Síntesis de nanopartículas a través de la nucleación heterogénea	31
2.6 Estabilización en nanopartículas	32
2.6.1. Estabilización electrostática	32
2.6.1.1 Densidad de carga superficial	32
2.6.1.2. Potencial eléctrico en las proximidades de la superficie del sólido	33
2.6.1.3 Estabilidad entre dos partículas (Teoría de DLVO)	34
2.6.2. Estabilización estérica	38
2.6.2.1. Solvente y polímero	38
2.6.2.2. Interacciones entre capas poliméricas	39
2.6.2.3. Interacciones mixtas estéricas y electrostáticas.	41
2.7 Propiedades ópticas	42
2.7.1. Descripción de plasmones superficiales	42
2.7.2. Resonancia de plasmones superficiales	43
2.7.3. Factores que afectan la resonancia de plasmones superficiales	43
2.7.4. Resonancia de plasmones superficiales para nanopartículas bimetálicas	44
2.7.5. Absorción y dispersión de los plasmones superficiales	45
CAPÍTULO III: TÉCNICAS EXPERIMENTALES	47
3.1. Espectroscopia ultravioleta (UV)-visible (Vis)	47
3.2. Dynamic Light Scattering (DLS)	47
3.2.1. Diámetro medio hidrodinámico	48
3.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	49
3.3.1. Espectroscopia de electrones:	
Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS)	50

CAPÍTULO IV: TRABAJO EXPERIMENTAL	52
4.1. Síntesis de nanopartículas de oro (“Core”) en medio acuoso	52
4.1.1. Reactivos	53
4.1.2. Procedimiento experimental	53
4.2. Síntesis de nanopartículas bimetálicas Core/Shell de Au/Ag en medio acuoso	55
4.2.1. Reactivos	56
4.2.2. Procedimiento experimental	56
4.3. Caracterización	59
4.3.1. Dynamic Light Scattering	59
4.3.2. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	59
4.3.3. Espectroscopia UV-VIS	60
4.3.4. Espectroscopia de electrones: Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS)	60
CAPÍTULO V: RESULTADOS	61
5.1. Características de las soluciones	61
5.1.1. Síntesis de nanopartículas de oro en medio acuoso (“núcleos”)	61
5.1.2. Síntesis de nanopartículas bimetálicas Core/Shell de Au/Ag en medio acuoso	62
5.2. Pruebas fisicoquímicas	62
5.2.1. Efecto Tyndal	62
5.2.2. Dynamic Light Scattering (DLS)	64
5.2.3. Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)	66
5.2.4. Espectroscopia UV-VIS	70
5.2.5. Espectroscopia de electrones: Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS)	77
CAPÍTULO VI: DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	78
CAPÍTULO VII: CONCLUSIONES	90
CAPÍTULO VIII: REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	91

GLOSARIO

ADN:

Acido desoxirribonucleico

Anti angiogénesis:

Inhibición o reducción de la formación de nuevos vasos sanguíneos (angiogénesis).

Antiagregantes plaquetarios:

Sustancias que evitan la agregación de plaquetas en la sangre.

Anticuerpos:

Glicoproteínas de tipo gamma globulina, las glicoproteínas son proteínas unidas a una o varios glúcidos, simples o compuestos; siendo las de tipo gamma globulina denominadas así por aparecer en último lugar en la separación de proteínas en el suero sanguíneo por electroforesis proteica.

Antifúngica:

Sustancia inhibidora del crecimiento bacteriano.

Antígenos:

Compuesto que desencadena la formación de anticuerpos, y puede causar una respuesta inmunitaria (ser reconocidos por el sistema inmune adaptativo)

ARN:

Ácido ribonucleico

Button-up:

"de abajo hacia arriba"

Citotoxicidad:

Cualidad de ser tóxica a células

Core/Shell:

Núcleo/Corteza

DLS:

Dispersión dinámica de la luz (por sus siglas en inglés Dynamic Light Scattering)

DLVO:

Teoría de coloides, basada en los nombres de sus autores: Derjaguin, Landau, Verveey, Overbeek

EDS:

Espectroscopia por energía dispersiva de rayos X (por sus siglas en inglés Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

HRTEM:

Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (por sus siglas en inglés High Resolution Transmission Electron Microscopy)

Nanocubes:

Nanocubos

Nanorods:

Nanobarras

Nanowires:

Nanocables

NP:

Abreviación para nanopartícula(s) (Por sus siglas en inglés Nanoparticle)

Seeds:

Semillas

SPR:

Resonancia de plasmón superficial (por sus siglas en inglés Surface Plasmon Resonance)

TEM:

Microscopia electrónica de transmisión (por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy)

Top-down:

“de arriba a abajo”

UV-Vis:

Ultravioleta-Visible

VIII:

Virus de inmunodeficiencia humana

OBJETIVOS

Objetivos Generales:

- Sintetizar nanopartículas bimetálicas con estructuras de tipo Core/Shell de Au/Ag.
- Caracterizar las nanopartículas bimetálicas con estructuras de tipo Core/Shell de Au/Ag sintetizadas, midiendo factores como la SPR, composición, tamaño y dispersión de partículas.

Objetivos Específicos:

- Adecuar las condiciones de síntesis para el recubrimiento de plata, en la síntesis de nanopartículas bimetálicas con estructuras Core/Shell de Au/Ag.

Capítulo I

Introducción

1.1. NANOTECNOLOGÍA: UNA VISIÓN DEL MUNDO EN LA ESCALA DEL NANÓMETRO

Richard Feynman sugirió en su discurso de 1959, “*There’s plenty of room at the bottom*” (Hay mucho espacio allí al fondo), que algún día, los dispositivos y materiales se podrían fabricar con especificaciones atómicas [1]. La materialización de esta visión dejó lo que ahora conocemos como el campo de la nanotecnología, una disciplina en la que se trabaja con materiales cuyas dimensiones se encuentra en la escala de los nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) [2], y que en los últimos años, ha generado gran interés en diversos campos de la ciencia y la ingeniería, tales como la electrónica [3-6], la energía [7-9], o la medicina [5-6,10-18], creciendo notablemente alrededor del mundo.

El desarrollo de estos nuevos materiales de tamaño nanométrico incluyen nanocristales de diferentes formas [2,19-21] y composición [19-20,22-23] tales como las nanopartículas (Ver figura 1-1 (a)), “*nanorods*”, “*nanocubes*” (Ver figura 1-1 (c)) [24-25], “*nanowires*” (Ver figura 1-1 (b)) [26], nanopartículas con estructura Core/Shell (Ver figura 1-1 (d)), etc.; los cuales, poseen propiedades químicas, y físicas únicas que a su vez dependen de la composición, tamaño y forma que estas pueden tener [22-23,25,27-34], por ello el control sobre estos parámetros son importantes, y controlarlas a menudo es difícil; generalmente, esto se logra variando el método de síntesis, concentración de iones metálicos, agentes reductores, estabilizadores y pH del sistema de reacción [2,19-20,28,35-38]

Las nanopartículas metálicas y bimetálicas son las que han atraído mayor interés en el campo de la nanotecnología, debido a sus propiedades ópticas, eléctricas/electrónicas, y catalíticas [19,21,25,27,29,36-38].

En el futuro, estas propiedades nos permitirán desarrollar aplicaciones tecnológicas específicas para la elaboración de nuevos materiales y por ende, dispositivos de alta tecnología.

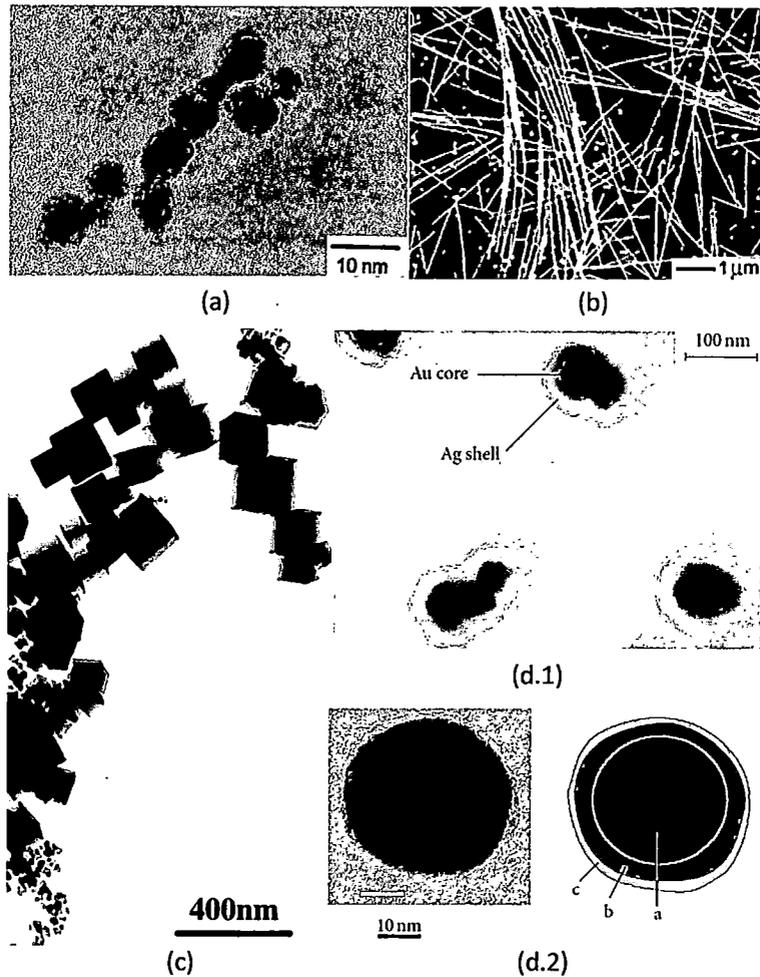


Figura 1-1: (a) Imagen TEM de nanopartículas bimetálicas de Au/Pd [22] (b) Imagen SEM de "Nanowires" de plata [26] (c) Imagen TEM de nanocubos de plata [24] (d) Nanopartículas Core/Shell de Au/Ag (1) Imagen invertida SEM de bajo voltaje (2) Imagen TEM de una partícula Core/Shell de Au/Ag y su interpretación esquemática: a = "core" de oro b = "Shell" de plata c = denota una capa externa polimérica [23].

1.2.CONFINAMIENTO ELECTRÓNICO

Las propiedades físicas y químicas de un material están determinadas por el tipo de movimiento que ejecutan sus electrones, este movimiento a su vez está limitado por el espacio en el cual los electrones están confinados. Los tipos de movimientos permitidos en orbitales atómicos o moleculares poseen energías bien definidas, lo que permite que dichos movimientos estén separados unos de otros, cuanto menor sea el espacio en el cual el movimiento ligado tiene lugar, mayor será el confinamiento y mayor las diferencias de energía de los diferentes tipos de movimientos [38-40].

En los metales, los electrones están altamente deslocalizados sobre un gran espacio, dándole al metal propiedades de conducción, cuando disminuimos el tamaño del metal y limitamos su movimiento electrónico, la separación entre la banda de valencia y la banda de conducción se vuelve comparable o superior al valor del producto de la constante de Boltzman (K) por la temperatura (T), y el metal se vuelve un semiconductor, tal como se muestra en la figura 1-2; mientras más se incremente la limitación del movimiento electrónico (confinamiento, y disminución de tamaño) la separación entre las energías de la banda de valencia y de conducción aumenta. A partir de la dimensión o tamaño dominante en el que la transición de metal a aislante ocurre, se pueden observar nuevas propiedades, las cuales no son características del metal como material masivo “*bulk*”, ni por los átomos que conforman el metal [38-40].

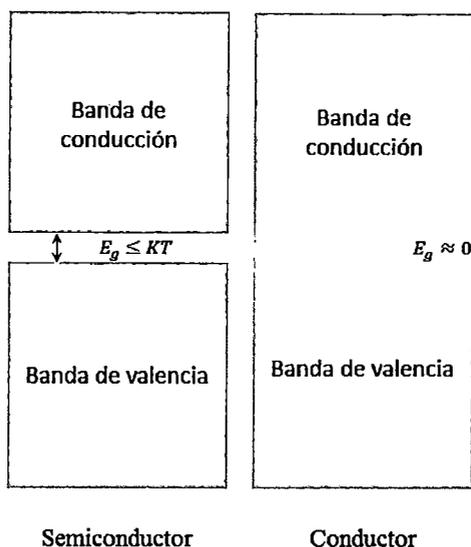


Figura 1-2: Ilustración esquemática de la separación de las bandas de valencia y de conducción para el caso de nanopartículas metálicas conductoras y semiconductoras.

1.3. NANOPARTÍCULAS DE PLATA Y NANOPARTÍCULAS DE ORO

1.3.1. Nanopartículas de Plata (Ag NP)

La actividad antibacteriana de las especies a base de plata, es conocida desde la antigüedad, por ejemplo; en los imperios egipcio y romano, la plata fue usada para preservar el agua potable de los gérmenes, en el siglo XVIII, algunos inmigrantes de América usaron monedas de plata para conservar la leche, las cuales sumergían en los contenedores de leche, desde 1884, soluciones de nitrato de plata al 1% fueron empleadas como gotas para los ojos, para prevenir enfermedades oculares en los recién nacidos, y desde 1970 la Agencia Espacial Norteamericana (NASA), ha empleado contenedores hechos de plata para preservar el agua potable [41-42], por ello, hoy en día se pueden encontrar gran parte de materiales impregnados con plata, como en los bienes de consumo masivo, textiles, y también encontrarse involucrada en el procesamiento de alimentos [42].

Sin embargo, el uso indiscriminado de la plata en sus diferentes aplicaciones, como en el campo de la medicina, ha llevado a que algunas bacterias desarrollen resistencia a los antibióticos [41], para superar esto, las propiedades químicas y físicas de la plata han sido modificadas elevando su relación superficie:volumen en las nanopartículas de plata [41].

Desde 1979 se han reportado una gran variedad de métodos químicos y físicos, para preparar nanopartículas de plata, entre los métodos físicos más conocidos se encuentran la ablación láser, litografía, reducción fotoquímica [37, 42], y entre los métodos químicos, la co-precipitación, procesos sol-gel, microemulsiones, y síntesis biomimética [37].

En particular, el proceso más usado está basado en reacciones realizadas en solución, las cuales, pueden predominar fácilmente, manteniéndose el control de la composición de la mezcla a reaccionar, permitiendo un control preciso en la estequiometría [37]

En la actualidad, se han encontrado que las Nanopartículas de Plata poseen actividad antifúngica, antiinflamatoria, antiviral, antiangiogénesis, antiagregantes plaquetarios y citotoxicidad en contra de células cancerígenas [43.44], lo que las hace muy interesantes en el campo de la medicina.

1.3.2. Nanopartículas de Oro (Au NP)

El oro es muy útil como un metal de aleación, debido a su relativamente baja reactividad [45]. Similar a la plata, los usos de los compuestos del oro y de nanopartículas de oro, en las posibles aplicaciones terapéuticas, incluyen la actividad antiVIH, antiangiogénesis, como un agente contra la malaria, contra la artritis y como un agente en la producción de bio-hidrógeno [43-44]. Particularmente la resonancia de plasmones superficiales en nanopartículas de oro ha permitido una amplia variedad de aplicaciones en investigaciones biomédicas tales como el diagnóstico y tratamiento de cáncer, la administración de fármacos, y el análisis del ADN [20]; también se están usando nanopartículas de oro con anticuerpos conjugados como

“calentadores nanoscópicos activados por luz” [20], e incluso en tecnología de sensores, debido a la distribución de tamaños, fácilmente controlables, su estabilidad a largo plazo, y biocompatibilidad con anticuerpos o antígenos y ADN o ARN [46]. Sin embargo, la eficiencia de las nanopartículas de Au es más baja que el de las nanopartículas de Ag [46].

1.4. NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS: NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS CORE/SHELL DE ORO/PLATA

Existen dos principales grupos de nanopartículas bimetálicas: (i) Las nanopartículas aleadas, que son producidas por la mezcla homogénea entre dos metales [20, 38, 47]; y (ii) las nanopartículas Core/Shell, obtenidas por nucleación heterogénea directa y un crecimiento de los metales precursores sobre la superficie de nanopartículas preformadas, denominadas semillas o núcleos [20,47-48]. Los métodos de preparación para nanopartículas bimetálicas, independiente del tipo de estructura que presenten, pueden ser divididos en dos categorías: (i) por reducción sucesiva de un metal sobre el núcleo de otro [47-48], y (ii) por coreducción simultánea de dos tipos de iones metálicos con o sin agente protector [22, 47-48].

Las estructuras de tipo Core/Shell han atraído un interés considerable en el ámbito científico e industrial, debido a sus interesantes propiedades ópticas/electrónicas, catalíticas, y entre otras aplicaciones médicas [20, 22, 27]; las que son atribuidas por la adición de un segundo metal en forma de cascaron, y la relación entre el diámetro del núcleo y el espesor del recubrimiento; este recubrimiento adiciona control sobre las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas, teniendo como resultado final propiedades distintas a las de sus correspondientes partículas monometálicas [20,23].

Las nanopartículas de oro y plata han atraído más la atención de los investigadores debido a la resonancia de plasmones superficiales que estas presentan, y que a diferencia de otros metales, presenta un rango de absorción en el espectro visible [21, 38]. Varias composiciones de nanopartículas de tipo Core/Shell,

compuestas por uno o ambos de estos elementos, ya han sido reportadas, tales como: Au/Ru, Au/Ag, Au/Pd, Ag/Pd y Ag/Pt [20,22-23,49-50].

1.5. RESONANCIA DE PLASMONES SUPERFICIALES

En presencia del campo electromagnético oscilante de la luz, los electrones libres de conducción, en la superficie de una nanopartícula metálica, experimentan una oscilación colectiva y coherente, permitiendo la polarización de cargas en la superficie [34, 51-52] (Ver figura 1-3). Este fenómeno puede ser visualizado como un fotón confinado al pequeño tamaño de la nanoestructura, constituyendo un intenso campo eléctrico en los alrededores de la partícula [34]. Este proceso es resonante a una frecuencia de la luz en particular, la cual es denominada Resonancia de Plasmón Superficial (SPR) [34, 51-52], y se encuentra dentro del rango del espectro electromagnético IR(cercano)-Visible-UV(cercano) [52]. La intensidad del campo eléctrico y las secciones transversales compuesta por la dispersión y absorción, son fuertemente mejoradas a la frecuencia de la resonancia del plasmón superficial (SPR) [34, 51].

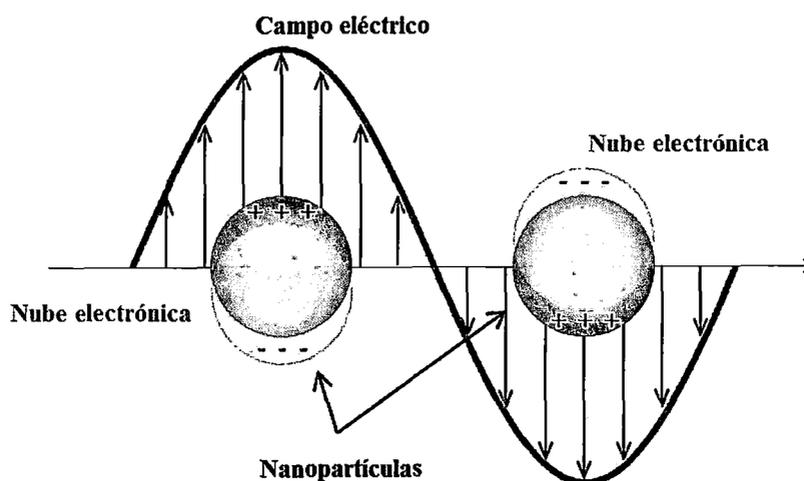


Figura 1-3: Ilustración esquemática de la Resonancia de Plasmón Superficial.

La frecuencia de absorción de una SPR depende de factores que afectan la densidad de carga en la superficie de la nanopartícula, tales como la morfología (tamaño y forma) de las partículas, composición, distancia intermolecular, propiedades dieléctricas del metal, así como las del medio circundante [34, 51-52]. El número de picos de absorción es determinado por el número de modos en que una nanopartícula dada puede ser polarizada [51]. Así, nanopartículas que no son esféricas, tienden a exhibir picos múltiples, desplazados hacia zonas de menor energía y mayor longitud de onda (desplazamiento hacia el rojo), en el espectro electromagnético, en comparación con las partículas esféricas, como se ilustra en la Figura 1-4 [51].

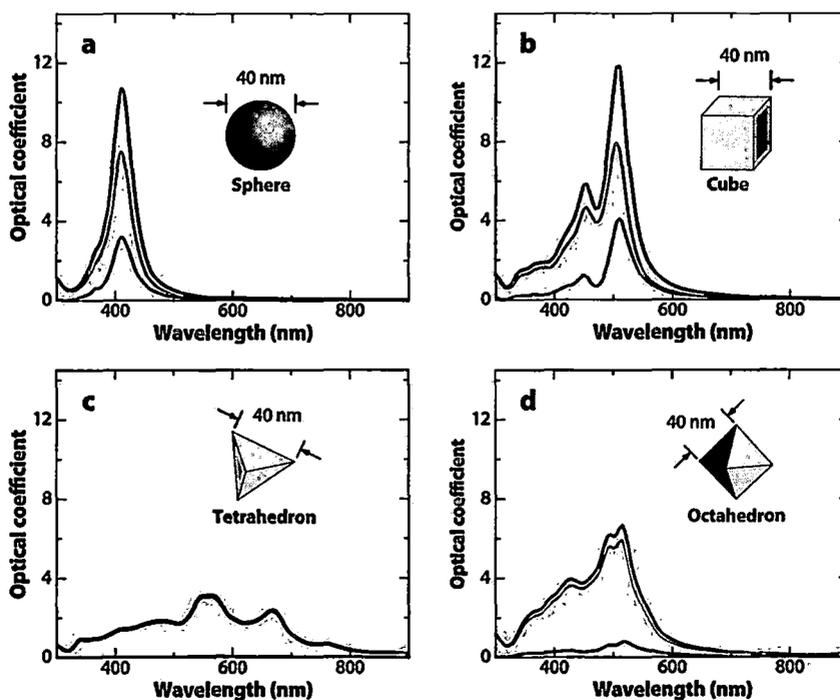


Figura 1-4: Espectros de extinción (negro), absorción (Azul) y dispersión (rojo) calculados para nanopartículas de plata de diferentes formas: (a) Una esfera muestra un único pico de resonancia, (b) un cubo, (c) un tetraedro (d) y un octaedro. Notar que las partículas no esféricas típicamente exhiben múltiples resonancias, con desplazamientos hacia zonas de menor energía y mayor longitud de onda (desplazamiento hacia el rojo) [51].

Las nanopartículas de oro, plata y cobre poseen una fuerte banda SPR en la región visible, mientras que otros metales muestran una gama de bandas débiles en la región ultravioleta del espectro electromagnético [34, 51-52], el cobre, al ser un material que se oxida fácilmente, no es muy usado, por lo que el oro y la plata han captado mayor interés para diversas aplicaciones ópticas [34], debido a las grandes mejoras en aplicaciones en el campo de la óptica y la imagen [34, 51].

1.5.1. RESONANCIA DE PLASMONES SUPERFICIALES PARA NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS

Existen diversas formas de obtener una determinada frecuencia de SPR, una manera es cambiando la forma de la partícula, mientras que una nanopartícula esférica presenta una sola frecuencia de SPR, un “*nanorod*” del mismo material puede presentar dos, asociadas a sus dos ejes principales [34].

Otra alternativa es incrementando el tamaño de la nanopartícula, con lo que se puede observar un leve desplazamiento de las SPR hacia zonas de menor energía y mayor longitud de onda (desplazamientos hacia el rojo) [34, 51]. Cuando se trabaja con partículas bimetálicas, la SPR depende de la composición o la distribución de los dos metales [53-55]. Para partículas de tipo aleadas, que poseen dos tipos de metales homogéneamente distribuidos, la SPR presenta un único pico de absorción, cuyo valor se encuentra entre los correspondientes a sus materiales componentes [12,38,53,55]. Para estructuras de tipo Core/Shell, donde uno de los dos metales constituye el núcleo de la estructura, y el otro la capa externa o recubrimiento, se visualizan dos bandas SPR, correspondientes a las de sus componentes metálicos, pero debido a la interface entre el núcleo y la capa, las posiciones de ambos picos se encuentran desplazados [34,52,-55].

La oscilación del plasmón superficial decae por la radiación de su energía en luz (dispersión), proceso muy útil en el campo de la óptica y de imágenes; o podría ser rápidamente convertido en calor, como resultado de la absorción de la luz (absorción), proceso útil para tratamientos fototérmicos [34,52].

1.5.2. USO DE LA SPR EN IMAGINES BIOLÓGICAS

Debido a la gran mejora de la SPR, las nanopartículas de los metales nobles dispersan la luz con mayor intensidad a una frecuencia de la SPR, convirtiéndola en una herramienta muy prometedora para el desarrollo de imágenes ópticas [34]. Mientras que la dispersión y la absorción son procesos que compiten, la contribución relativa de la dispersión se incrementa rápidamente con el incremento del volumen de la nanoestructura [34,52]. Si bien la dispersión de una nanopartícula de oro de alrededor de los 5nm es despreciable, en una de 80nm ofrece una dispersión en 5 órdenes de magnitud mayor que la típica emisión de un colorante normal [34]. Tal mejora de las secciones transversales ofrece altos contrastes y sensibilidad a las imágenes [34].

1.5.3. USO DE LA SPR EN SENSORES ÓPTICOS

Un atributo interesante de la SPR es que la frecuencia de resonancia depende de la constante dieléctrica que a su vez depende del índice de refracción (RI) del medio circundante a la nanopartícula [34]. Con el incremento del RI medio, la SPR experimenta un aumento en su longitud de onda (desplazamiento hacia el rojo) [34]. Cuando este desplazamiento es seguido usando espectroscopia de absorción (para nanopartículas coloidales) o espectroscopia de dispersión (para nanopartículas depositadas en un sustrato), los cambios en el entorno de la nanopartículas pueden ser detectados [34].

1.5.4. USO DE SPR EN TRATAMIENTOS FOTOTÉRMICOS

Las nanopartículas metálicas sirven como “calentadores nanoscópicos activados por luz”, lo cual es muy útil para biomedicina, especialmente la fototermólisis selectiva por láser de células cancerosas [34,52]. Las nanopartículas de oro (cuya SPR se encuentra en el rango visible), conjugadas con anticuerpos, pueden ser

selectivamente dirigidas a células de cáncer, sin unión significativa a células sanas [34]. La irradiación de las células de cáncer, selectivamente unidas a las nanopartículas con un láser de frecuencia solapada, y a un máximo de absorción determinada por la SPR de la nanopartícula, resulta en un calentamiento y una destrucción selectiva de las células cancerosas, esto ocurre a potencias de láser mucho más bajas que las necesarias para destruir células sanas que no hayan sido unidas a las nanopartículas [34]. Debido a que el coeficiente de absorción que presentan las nanopartículas de oro es de 5 a más órdenes de magnitud mayor que el de los colorantes usuales, las energías láser usadas para la destrucción de las células son mucho menores, haciendo a esta terapia mínimamente invasiva [34,52].

El cáncer no es el único ejemplo, el uso de la SPR puede ser extendido en otras aplicaciones biológicas, por ejemplo, la destrucción de virus o bacterias o desnaturalización localizada controlada o escisión de proteínas y ácidos nucleicos, potencialmente útiles para diagnósticos u objetivos terapéuticos [34]. Avances como estos requerirán una mejor comprensión en la síntesis de nanopartículas, y un uso adecuado de sustancias no tóxicas será importante para realizar pruebas *“in vivo”*, en aplicaciones médicas, e incluso aplicaciones medioambientales, es por ello que en la presente tesis se propone un método controlado, económico y seguro de síntesis por reducción química de nanopartículas bimetálicas de tipo Core/Shell de Au/Ag en solución acuosa, las que poseen cualidades que potencian las características de las nanopartículas de oro y las nanopartículas de plata.

Capítulo II

Planteamiento Teórico

2.1.DEFINICIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Las nanopartículas (NP) son partículas que exhiben propiedades electrónicas, ópticas, fotónicas y catalíticas únicas al presentar un tamaño en la escala de los nanómetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) [56-58] (rango de tamaño entre los átomos o moléculas y el de los materiales masivos o “*bulk*”) [56-57]. Para algunos como Luis M. Liz-Marzán, Prashand V. Kamat, y Yoon S. Lee, las dimensiones varían desde 1nm hasta los 100nm en el caso de nanopartículas metálicas [56-57], a su vez Charles P. Poole Jr indica que una nanopartículas metálica posee tanto o menos de 10^6 unidades atómicas [58]. Estas dimensiones las hacen ideales para formar parte de estructuras más complejas, a las que se les denominan construcciones nanotecnológicas[56]; estas partículas pueden estar compuestas por cualquier sustancia, incluidos metales, semiconductores, arquitecturas compuestas del tipo Core/Shell, o polímeros orgánicos. [56-58]

Las nanopartículas suelen mostrar propiedades intermedias entre las cuánticas y las del bulk, muchas de estas propiedades pueden ser controladas simplemente mediante la regulación de sus tamaños, formas, composiciones, ligandos orgánicos protectores y distancia entre partículas. [56-58]

2.2.AUTOENSAMBLADO

El autoensamblado se define como la asociación espontánea de moléculas dentro de una geometría definida bajo determinadas condiciones. Por lo tanto, esto se refiere a un proceso termodinámico, donde las moléculas y los agregados autoensamblados se encuentran en equilibrio. Un claro ejemplo de este fenómeno es el caso de los surfactantes formando micelas [57].

Este fenómeno de asociación espontánea es abundante en la naturaleza, y no solo está limitado a moléculas de surfactantes. La formación de nanopartículas metálicas y semiconductoras a través del autoensamblado de átomos ha sido también establecida desde los años 90 (Fendler and Dékány, 1996), así el termino autoensamblado, abarca un gran rango de unidades estructurales mono-, bi- y tridimensionales de diversas formas, y además basados en la naturaleza/tamaño de las unidades construidas, estas pueden ser vistas principalmente como autoensamblados atómicos, moleculares y coloidales [57].

2.2.1. ESQUEMA GENERAL DEL AUTOENSAMBLADO A TRAVÉS DE UN BALANCE DE FUERZAS

El autoensamblado es el proceso de equilibrio entre tres clases de fuerzas: *Fuerza impulsora atractiva, fuerza de oposición repulsiva, y la fuerza direccional*; la fuerza direccional se puede considerar como una fuerza funcional, en el sentido de que es la responsable de la funcionalidad de las partículas. Cuando únicamente las dos primeras fuerzas están en acción el proceso de auto-ensamblado, se realiza al azar y usualmente es un proceso de un solo paso, las micelas y los agregados coloidales son algunos de los ejemplos que se encuentran dentro de esta categoría donde solo actúan las dos primeras fuerzas, pues no presentan una estructura jerárquica. Cuando la tercera clase de fuerza se involucra con las dos primeras, el proceso se vuelve direccionado, y en muchos casos se presentan como un proceso de múltiples pasos, así, el autoensamblado muestra una estructura jerárquica [56-57].

2.3.MÉTODOS DE SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS.

Los dos principales enfoques a los problemas de la nanotecnología son “Top-Down” y “Button-Up”. [57]

El enfoque *Top-Down* adapta el concepto de que, la construcción de sistemas nanoestructurados que eventualmente consisten en una escala longitudinal atómica o molecular, deben comenzar con los materiales masivos. Mediante la trituración o molienda de dichos materiales por medios físicos, químicos o mecánicos, así pues, los deseados sistemas nano estructurados se pueden construir, haciendo uso de la litografía óptica láser, haz de electrones, o rayos X. [57]

El enfoque *Bottom-Up*, por el contrario, se inicia con la construcción de unidades individuales que son el objeto de la escala manométrica, como los átomos, moléculas, polímeros y coloides. Mediante el ensamblaje de estas unidades construidas con la capacidad de control necesaria, los sistemas nanoestructurados deseados pueden ser obtenidos (Ver figura 2-1). [57]

Ambos métodos juegan un rol muy importante en la industria moderna y el desarrollo de la nanotecnología. Existen ventajas y desventajas en ambos métodos. El problema más grande del método “Top-Down” es la imperfección de la estructura superficial así como daños en la estructura cristalina del sólido. La imperfección de la superficie da lugar a una reducción de la conductividad debido a la dispersión inelástica de superficie, que a su vez da lugar a la generación de calor excesivo y por lo tanto imponen desafíos adicionales al diseño y fabricación del dispositivo. [57]

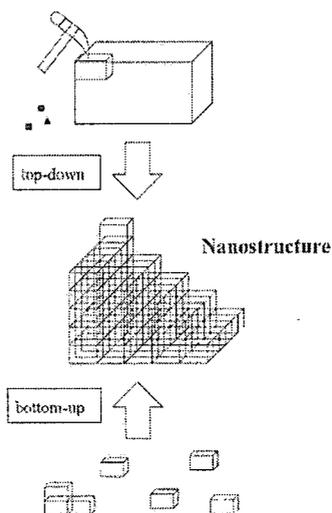


Figura 2-1: Aproximación “Bottom-Up” versus “Top-Down” para la preparación de nano estructuras. [58]

A continuación presentamos los métodos más conocidos para la fabricación de Nanopartículas:

Plasma por radio frecuencia

La figura 2-2 ilustra un método de síntesis de nanopartículas que utiliza plasma generado por bobinas de RF de calentamiento. El metal de partida se introduce en un recipiente dentro de una cámara evacuada. Se calienta el metal por encima de su punto de evaporación mediante bobinas de RF de alto voltaje que envuelven el sistema evacuado alrededor del recipiente. Entonces se deja entrar helio gaseoso al sistema, y se forma un plasma de alta temperatura en la región de las bobinas. El vapor del metal se aglutina con átomos de He gaseoso y se difunde hacia una varilla colectora donde se forman las nanopartículas. Las nanopartículas normalmente se pasivan mediante la introducción de algún gas, como el oxígeno. En el caso de las nanopartículas de aluminio, el oxígeno forma una capa de óxido sobre la partícula [58].

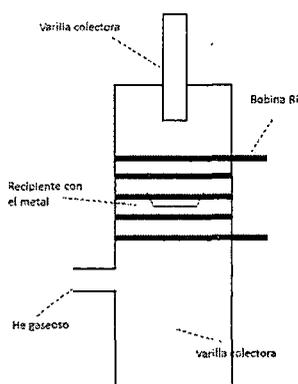


Figura 2-2: Esquema gráfico del instrumento empleado para la generación de plasma que a su vez nos proporciona la ayuda necesaria para la síntesis de nanopartículas [58].

Termólisis

Mediante la descomposición de sólidos a altas temperaturas se pueden obtener nanopartículas que contengan cationes metálicos y aniones moleculares o compuestos

organometálicos. El material se coloca en el tubo de cuarzo evacuado y calentado a 400°C en el aparato mostrado en la figura 2-3 [58].

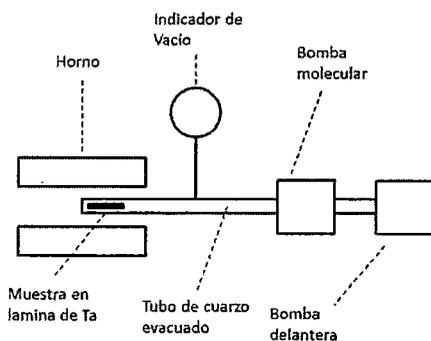


Figura 2-3: Esquema gráfico del instrumento empleado para termólisis [58].

Método de láser de pulso

Se ha usado el láser de pulso para sintetizar nanopartículas de plata. Se hace pasar una disolución de nitrato de plata y un agente reductor a través de un dispositivo tipo mezclador. En el mezclador hay un disco sólido que rota en la disolución. Este disco es sometido a pulsos de un rayos láser creándose puntos calientes en la superficie del disco, el nitrato de plata y el agente reductor reaccionan en estos puntos calientes, y como resultado se forman pequeñas partículas de plata, que se separan de la disolución por centrifugación, el tamaño de las nanopartículas es controlado por la energía del láser y la velocidad de rotación del disco, este método tiene como resultado una alta velocidad de producción (Ver figura 2-4) [58].

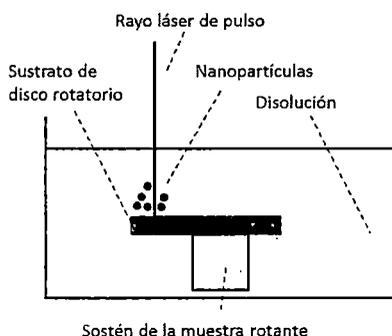


Figura 2-4: Esquema gráfico para el instrumento empleado en la síntesis de nanopartículas de Ag [58]

Métodos Químicos

Probablemente los métodos de síntesis más útiles, en términos de las potencialidades para ser escalados, son los métodos químicos. Existen diferentes tipos de métodos químicos para la obtención de nanopartículas metálicas, como por ejemplo, correducción de sales metálicas, por descomposición mediante el calentamiento de una solución, así como usar catalizadores o surfactantes para prevenir la aglomeración [58].

2.4.FUERZAS INTERMOLECULARES DURANTE LA SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS

Como se verá más adelante, la formación de nanopartículas comienza por un proceso llamado “Nucleación” y otro posterior llamado “Crecimiento”, de moléculas precursoras. Este proceso no siempre es inducido por las fuerzas intermoleculares, sin embargo ya que estas son las únicas fuerzas para la formación de nanopartículas, estas pueden ser vistas como las *fuerzas impulsoras atractivas*. El crecimiento de una “semilla” formada en la fase inicial del proceso ocurre, hasta que un impedimento geométrico se impone, lo que restringe y detiene un mayor crecimiento. Esta limitación geométrica es proporcionada espacialmente en la superficie, por auto-ensamblado, o por el auto-ensamblado de sistemas, por lo tanto estos impedimentos pueden ser tratados como efectos perjudiciales o fuerzas de oposición repulsivas [57].

Hechos asimétricos, como la asimetría de adsorción, o la asimetría del auto-ensamblado inducen en el sistema un crecimiento direccional, pudiendo dar lugar así, a nanopartículas amorfas en lugar de esféricas, este crecimiento direccional es considerado como la fuerza direccional para la formación de nanopartículas (Ver figura 2-5) [57].

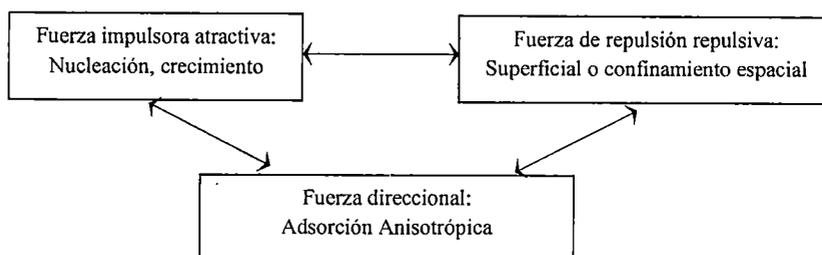


Figura 2-5: Balance de fuerzas para la síntesis de nanopartículas [57]

2.5. Síntesis de Nanopartículas

2.5.1. Fundamentos de la nucleación homogénea

Para la formación de nanopartículas por nucleación homogénea, se debe crear una sobresaturación de las especies de crecimiento. Cuando la concentración de un soluto en un solvente excede el equilibrio de solubilidad o la temperatura decrece por debajo del punto de transformación de fase, aparece una nueva fase. Consideremos el caso de la nucleación homogénea de una fase sólida, en una solución sobresaturada, como un ejemplo. Una solución con mayor cantidad de soluto que el que indica su límite de solubilidad a determinada temperatura, posee una alta energía libre de Gibbs, la energía total del sistema se reducirá mediante la segregación de soluto de la solución. Esta reducción de la energía libre de Gibbs es la fuerza impulsora tanto para la nucleación como para el crecimiento. Otro método consiste en generar una sobresaturación a través de reacciones químicas in situ mediante la conversión de productos químicos altamente solubles en sustancias menos solubles. Estos procedimientos se pueden observar en la figura 2-6 [59].

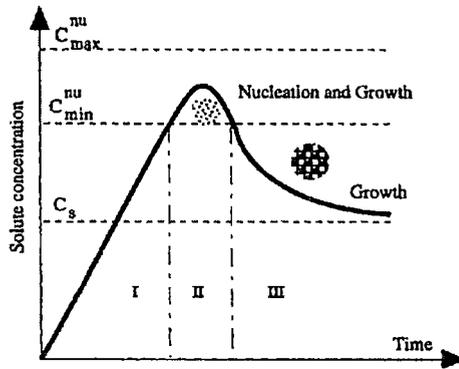


Figura 2-6: Esquemización del proceso de nucleación y posterior crecimiento, (i) Disolución (ii) Inicio de la nucleación (iii) etapa de crecimiento [59].

Las nanopartículas se pueden sintetizar a través de la nucleación homogénea en tres estados: líquido, gaseoso y sólido; sin embargo, los fundamentos de la nucleación y el crecimiento de los procesos posteriores son esencialmente los mismos. El proceso de nucleación requiere una alta energía de activación, mientras que el proceso de crecimiento requiere una baja energía de activación [59].

2.5.2. Crecimiento, posterior a la etapa de nucleación

La formación de un núcleo solo es estable cuando el radio r es mayor a un radio crítico r^* , un núcleo más pequeño que r^* se disolverá en la solución para disminuir la energía libre total. Mientras un núcleo sea mayor a r^* , será estable y continuará con el proceso de crecimiento [59]. Este valor crítico nos muestra una energía crítica, esta es la barrera de energía para que la nucleación pueda ser superada, ecuaciones 2-2 y 2-3.

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{c}{c_0} \dots (2-1)$$

$$r^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_v} \dots (2-2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2} \dots (2-3)$$

Donde ΔG_v es el cambio de la energía libre de Gibbs por unidad de volumen de una fase sólida y depende de la concentración del soluto, C es la concentración del soluto, C_0 es la concentración en el equilibrio o solubilidad, k es la constante de Boltzman, T es la temperatura, Ω es el volumen atómico, r^* es el radio crítico, ΔG^* es el cambio en la energía libre de Gibbs, relacionada al radio crítico, necesario para iniciar el proceso de crecimiento, y γ es la energía superficial libre por unidad de área [59].

La distribución del tamaño de las nanopartículas depende del proceso de crecimiento posterior al de los núcleos. El proceso de crecimiento de los núcleos implica varios pasos y los pasos principales son: (i) la generación de especies de crecimiento, (ii) la difusión de las especies de crecimiento en la mayor parte de la superficie de crecimiento, (iii) la adsorción de las especies de crecimiento en la superficie de crecimiento y (iv) la superficie de crecimiento a través de la incorporación irreversible de especies en crecimiento sobre la superficie sólida [59].

Estos pasos se pueden agrupar en dos procesos. El suministro de las especies de crecimiento de la superficie de crecimiento que se denomina como la difusión, que incluye la generación, difusión y adsorción de especies de crecimiento en la superficie de crecimiento, mientras que la incorporación de especies de crecimiento unido a la superficie de crecimiento, en la estructura sólida, se denota como el crecimiento. Un límite de difusión en la etapa de crecimiento, se traduciría en una distribución de tamaño diferente de nanopartículas, en comparación con los procesos limitados por el crecimiento. [59]

2.5.2.1. Crecimiento controlado por difusión

Cuando la concentración de las especies en crecimiento se reduce por debajo de la concentración mínima para la nucleación, la nucleación se detiene, mientras que el crecimiento continúa. Si el proceso de crecimiento es controlado por la difusión de especies en crecimiento desde el seno de la solución a la superficie de la partícula, entonces se promueve la formación de partículas de tamaño uniforme [59].

2.5.2.2. Crecimiento controlado por procesos superficiales

Existen dos mecanismos para los procesos de crecimiento en las superficies: [59]

- El crecimiento mononuclear y el crecimiento polinuclear.

Para el crecimiento mononuclear, el crecimiento va desarrollándose capa por capa; las especies en crecimiento se incorporan en una sola capa y se procede a continuar el crecimiento de la siguiente capa, sólo después de que el crecimiento de la capa anterior se haya completado. Hay un tiempo suficiente para el crecimiento difuso de las especies en la superficie; es decir, la velocidad de crecimiento es proporcional al área de la superficie (Ver figura 2-7 (a)) [59].

Durante el crecimiento polinuclear, que se produce cuando la concentración en la superficie es muy alta, el proceso de crecimiento es tan rápido que la segunda capa ocurre antes de que el crecimiento de la primera capa culmine. La velocidad de crecimiento de las partículas es independiente de su tamaño o el tiempo, es decir la velocidad de crecimiento es constante (Ver figura 2-7 (b)) [59].

2.5.3. Síntesis de nanopartículas a través de la nucleación heterogénea

Cuando una nueva fase se forma en la superficie de otro material, el proceso se llama nucleación heterogénea, consideremos un proceso de nucleación heterogénea sobre un sustrato sólido y plano, asumiendo que el crecimiento de las especies en la fase vapor afecta a la superficie del sustrato, estas especies crecen de manera difusa, y se agregan para formar núcleos, hay un decrecimiento en la energía libre de Gibbs, asociada con la formación de los núcleos [59].

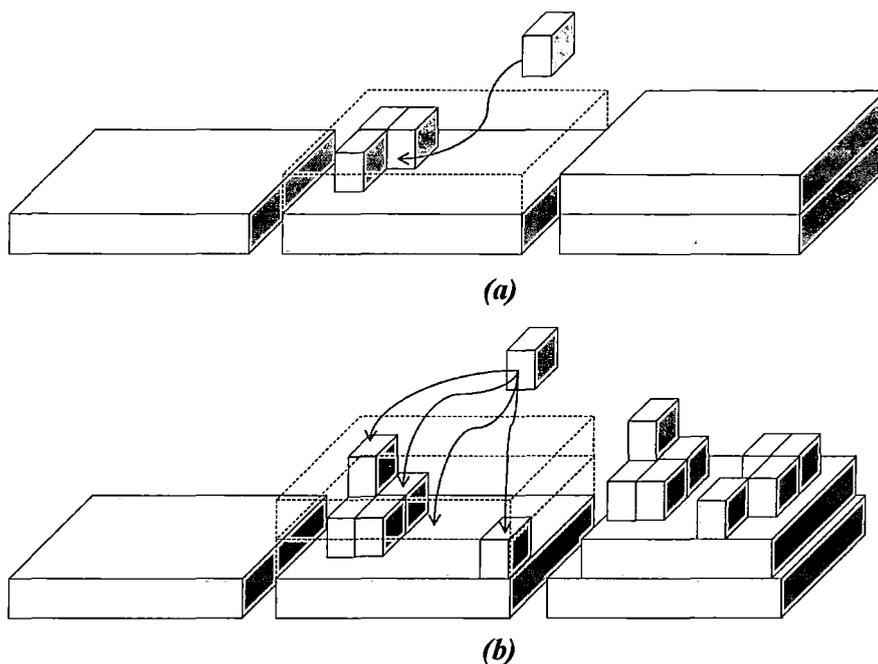


Figura 2-7: (a) Crecimiento mononuclear, el cual se desarrolla capa por capa; (b) crecimiento polinuclear, que debido a las altas concentraciones en la superficie del sólido, el crecimiento de la segunda capa se lleva antes de terminada la primera.

2.6. Estabilización en Nanopartículas

2.6.1. Estabilización Electrostática

2.6.1.1 Densidad de carga superficial

Cuando un sólido emerge en un solvente polar o en una solución electrolítica una superficie cargada puede desarrollarse en la superficie de este, de una o más de las siguientes maneras [59]:

1. Adsorción preferencial de iones.
2. Disociación de especies cargadas en la superficie.
3. Sustitución isomórfica de iones.
4. Acumulación o defecto de electrones en la superficie.
5. Adsorción física de especies cargadas en la superficie.

2.6.1.2. Potencial eléctrico en las proximidades de la superficie del sólido

Cuando la densidad de carga superficial de una superficie sólida se establece, habrá una fuerza electrostática entre la superficie del sólido y las especies cargadas en la proximidad tanto positivas como especies con carga negativa. Sin embargo, también existen el movimiento browniano y la fuerza entrópica, las cuales homogenizan la distribución de varias especies en la solución. En la solución, siempre existen ambas superficies de carga, las determinadas por iones y contra iones; que tienen cargas opuestas. Aunque la neutralidad de la carga es mantenida en el sistema, la distribución de la carga de iones y contraiones en la proximidad de la superficie del sólido es irregularmente homogénea y muy diferente, la distribución de estos dos tipos de iones es mantenida debido a la combinación de las siguientes fuerzas [59]:

- (1) Fuerza coulumbica o fuerza electrostática,
- (2) Fuerza entrópica o de dispersión,
- (3) El movimiento browniano

El resultado combinado es que la concentración de los contraiones es el más alto cerca de la superficie sólida y disminuye a medida que la distancia desde la superficie aumenta, mientras que la concentración de los iones se presentan de manera opuesta. Tal distribución no homogénea de los iones y contra iones en la proximidad de la superficie sólida deja notar la formación de la llamada estructura de doble capa, que se ilustra esquemáticamente en la figura 2-8 (a) [59].

Se la denomina Doble Capa puesto que puede considerarse formada por dos regiones con propiedades claramente diferenciadas: una primera región más próxima a la superficie, formada por contraiones firmemente ligados a esta y relativamente de poco espesor, denominada *Capa rígida o Capa de Stern* y una segunda capa más extendida, en donde el efecto térmico permite un más acusado movimiento iónico, denominado *Capa Difusa o Capa de Gouy* y que realmente constituye una *atmósfera iónica*. Las dos capas están separadas por el plano de Helmholtz, entre la superficie

del sólido y el plano de Helmholtz está la capa de Stern, donde el potencial eléctrico cae linealmente a través de la capa de iones [59].

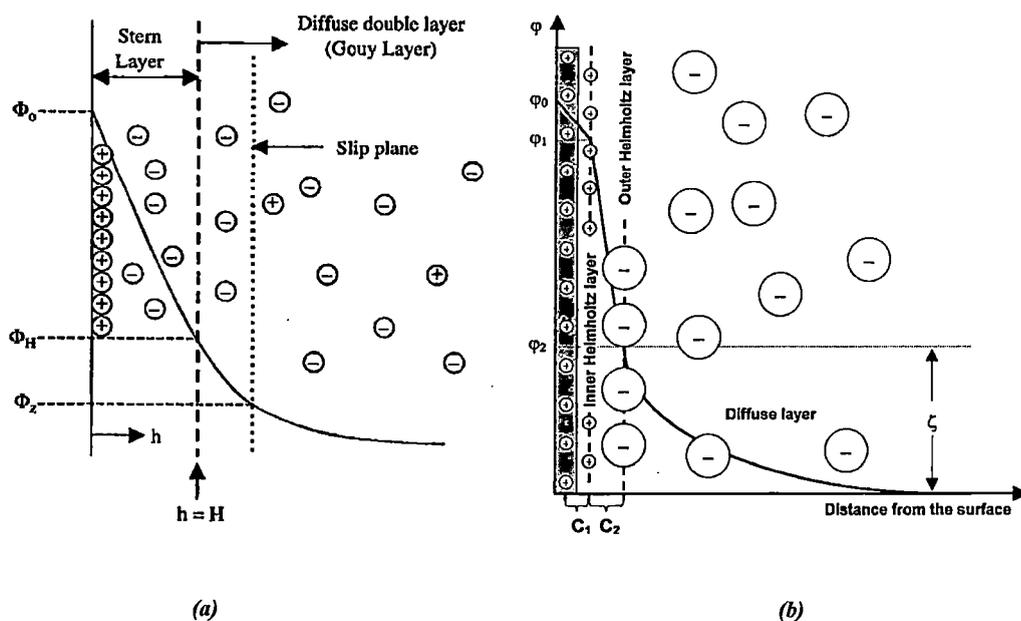


Figura 2-8: (a) Esquema ilustrado de la estructura de la Doble Capa Eléctrica y el potencial eléctrico en los alrededores de la superficie del sólido, la carga superficial es asumida como positiva [4]; (b) Esquema grafico de la Triple Capa Eléctrica y el potencial eléctrico en los alrededores de la superficie del sólido, la carga superficial es asumida como positiva [56].

El modelo de la doble capa fue modificado posteriormente por Gouy y Chapman, y nuevamente por Stern resultando en un modelo de tres capas conocido como triple capa eléctrica, mostrado en la figura 2-8 (b), este modelo de tres capas es precisa para partículas coloidales, Consiste en una capa estática Interior de Helmholtz, y otra exterior de Helmholtz, que se superponen formando así la triple capa [56].

2.6.1.3 Estabilidad entre dos partículas (Teoría de DLVO)

La interacción total entre dos partículas, que tiene una estabilización electrostática, es la combinación de la atracción de Van Der Waals y repulsión electrostática [59].

La estabilización electrostática de partículas en suspensión es descrita por la teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek). La teoría de DLVO tiene los siguientes supuestos [59]:

- Superficie plana infinita.
- Densidad de carga superficial uniforme.
- No hay redistribución de carga superficial, es decir el potencial eléctrico superficial permanece constante.
- No hay cambio de concentración en los perfiles de ambos contra iones y carga superficial de iones determinantes, es decir el potencial eléctrico permanece sin cambios.
- El solvente solamente ejerce influencia a través de su constante dieléctrica, es decir no hay reacciones químicas entre las partículas y el disolvente.

Está claro que algunos de los supuestos están lejos de los casos reales de dos partículas dispersas en una suspensión. Por ejemplo la superficie de las partículas no son infinitamente planas, y la densidad de carga superficial normalmente cambia cuando dos partículas cargadas están muy cerca una de la otra. Sin embargo, a pesar de los supuestos, la teoría de DLVO explica muy bien la interacción entre dos partículas próximas, que están cargadas eléctricamente, y por lo tanto es aceptada [59].

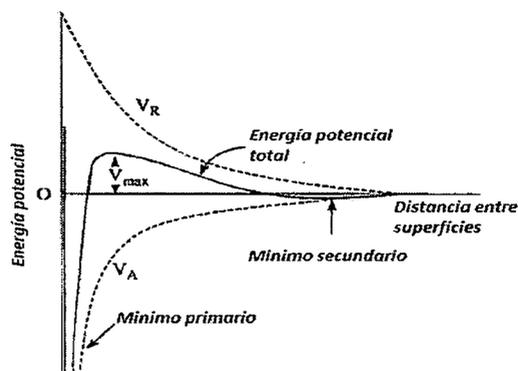


Figura 2-9: Esquema de potencial DLVO: V_A = potencial de atracción de Van Der Waals, V_R = potencial eléctrico de repulsión [59].

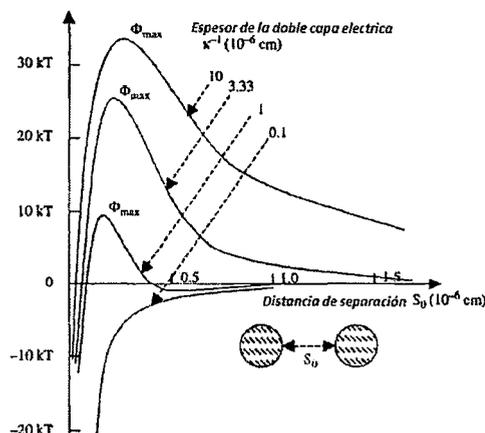


Figura 2-10: Variación de la energía total de interacción ϕ entre dos partículas esféricas, en función de la distancia de separación S_0 entre sus superficies, para diferentes espesores de doble capa κ^{-1} obtenidas con diferentes concentraciones de un electrolito monovalente. La concentración del electrolito es C ($\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$) $=10^{-15}\kappa^2(\text{cm}^{-1})$ [59]

La figura 2-9, muestra el potencial de atracción de Van Der Waals, potencial de repulsión eléctrico, y la combinación de los dos potenciales opuestos como una función de distancia de la superficie de la partícula esférica. A una distancia lejana de las superficies del sólido, ambos, potenciales de atracción de Van Der Waals y potenciales de repulsión electrostática se reducen a cero. Cerca de la superficie se tiene un mínimo de energía potencial producido por la atracción de Van Der Waals. Un máximo valor es localizado un poco más lejos de la superficie, como el potencial eléctrico de repulsión domina el potencial de atracción de Van Der Waals. Este máximo valor es también conocido como barrera de repulsión. Si la barrera es mayor que $\sim 10kT$, donde k es la constante de Boltzman, las colisiones de las partículas producidas por el movimiento Browniano no superará la barrera y la aglomeración no ocurrirá. Dado que el potencial eléctrico depende de la concentración y del estado de oxidación de los contraiones y el potencial de atracción de Van Der Waals es siempre independiente de la concentración y del estado de oxidación de los contraiones, el potencial global está fuertemente influenciada por la concentración y el estado de oxidación de los contraiones. Un aumento en la concentración y estado de oxidación

de los contraiones tiene como resultado una rápida decaída del potencial eléctrico, como se muestra esquemáticamente en la figura 2-10. Como resultado de ello la barrera repulsiva es reducida y su posición es hacia la superficie de la partícula. El valor mínimo secundario en la figura 2-10 no necesariamente existe en todas las situaciones, y solamente está presente cuando la concentración de los contraiones es suficientemente alta. Si el valor mínimo secundario existe, las partículas estarán asociadas entre sí, lo que es conocido como floculación [59].

Cuando dos partículas están muy separadas o la distancia entre las superficies de las partículas es más grande que el espesor combinado de las dos dobles capas eléctricas de las dos partículas, no habría solapamiento de difusión entre las dobles capas, y por lo tanto no habría interacción entre las dos partículas (Ver figura 2-10). Sin embargo, cuando dos partículas se mueven cerca y las dos dobles capas se solapan, se desarrolla una fuerza de repulsión. Como la distancia se reduce, la repulsión aumenta y alcanza su máximo cuando la distancia entre la superficie de las dos partículas es igual a la distancia entre la barrera repulsiva y la superficie (Ver figura 2-11) [59].

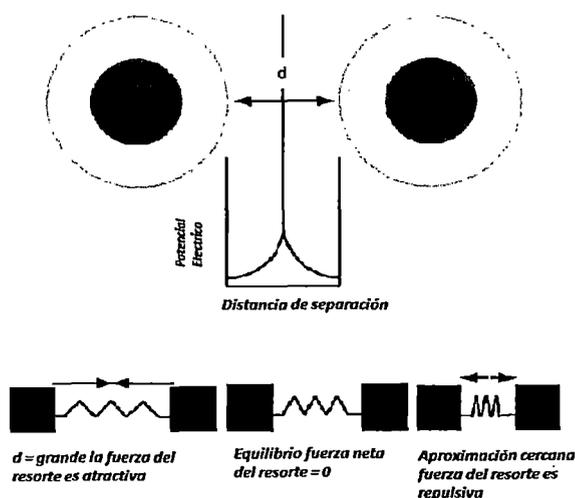


Figura 2-11: Interacción entre dos partículas con una doble capa eléctrica puede ser visualizada como dos bloques conectados por un resorte. A grandes distancias de separación el resorte se estira y hay una fuerza neta tratando de juntar los bloques (interacción de atracción de Van Der Waals). A una corta aproximación el resorte es comprimido produciendo una fuerza neta de repulsión (repulsión electrostática). En alguna distancia intermedia, las fuerzas estarán en equilibrio [59].

2.6.2. Estabilización Estérica

Estabilización estérica, también llamada estabilización polimérica es un método ampliamente utilizado en la estabilización de dispersiones coloidales, aunque es menos entendida que el método de estabilización electrostática. La estabilización polimérica ofrece varias ventajas sobre la estabilización electrostática [59]:

- Es un método de estabilización termodinámica, de modo que las partículas son siempre redispersables.
- Concentraciones elevadas pueden ser preparadas, y la dispersión del medio puede ser completamente agotada.
- No es sensible al electrolito.
- Es adecuado para un sistema de múltiples fases.

Comparada con la estabilización electrostática la estabilización polimérica ofrece una ventaja adicional en la síntesis de nanopartículas, particularmente cuando se requiere una buena distribución de tamaño. Las capas de los polímeros adsorbidos (quimisorción o fisorción) en la superficie de las nanopartículas sirven como una barrera de difusión para las especies de crecimiento, resultando en un crecimiento de difusión limitado, en el posterior crecimiento de los núcleos. El crecimiento controlado por difusión reduce el tamaño de la distribución de los núcleos iniciales, llevando a formar nanopartículas monodispersas [59].

2.6.2.1. Solvente y Polímero

Los solventes pueden ser agrupados en solventes acuosos, como el agua (H₂O) y solventes no acuosos u orgánicos. Además, los solventes pueden estar categorizados en próticos, los cuales pueden intercambiar protones, y apróticos, los que no intercambian protones. No todos los polímeros son solubles en solventes, y los polímeros no solubles no son usados para la estabilidad estérica. Cuando un polímero

soluble se disuelve en un solvente, el polímero interacciona con el solvente, tal interacción varia con el sistema así como con la temperatura. Cuando un polímero en un solvente tiende a expandirse para reducir el total de la energía libre de Gibbs del sistema, dicho solvente es llamado un “buen solvente”; cuando el polímero en un solvente tiende a enrollarse o contraerse para reducir la energía libre de Gibbs, el solvente es considerado un “solvente pobre” [59].

Para un sistema dado, de un polímero en un solvente, la temperatura puede determinar si el solvente es “bueno” o “pobre”. A temperaturas elevadas los polímeros se expanden, mientras que a bajas, los polímeros se contraen. La temperatura en que ocurre la transformación de un solvente “pobre” a “bueno” es conocida como la temperatura theta de Flory-Huggins ($T = \theta$). A la temperatura theta, el solvente es considerado en un estado theta, donde la energía libre de Gibbs no cambia, así el polímero se contraiga o expanda [59].

Dependiendo de la interacción entre un polímero y la superficie sólida de la partícula, este puede ser clasificado en:

- Polímeros anclados (quimisorción), los cuales se unen irreversiblemente al sólido.
- Polímeros adsorbidos (fisorción), los cuales se adsorben débilmente en cualquier parte de la estructura del polímero de manera aleatoria.
- Polímeros no adsorbidos, los cuales no se adhieren a la superficie del sólido por lo tanto no contribuyen a la estabilización estérica.

2.6.2.2. Interacciones entre capas poliméricas

Como se ilustra esquemáticamente en la figura 2-12, cuando dos partículas se aproximan entre sí, los polímeros adjuntos interactúan solo cuando la distancia H entre las superficies de las dos partículas es menor a dos veces el espesor de las capas poliméricas, L ; (Ver figura 2-12) más allá de esta distancia no hay interacción entre las dos partículas y sus capas poliméricas [59].

Sin embargo cuando la distancia se reduce a menos de $2L$ pero todavía sigue siendo mayor a L , habrá interacciones entre el solvente y el polímero, y entre las dos capas poliméricas; sin embargo no habrá interacción directa entre la capa polimérica de una partícula y la superficie sólida de la otra [59].

En un buen solvente, en el cual el polímero se expande, si la cobertura del polímero en el sólido no está completa, particularmente menos del 50% del recubrimiento, las dos capas poliméricas tienden a interpenetrarse, así como reducir el espacio libre entre los polímeros. Tal interpenetración ocasiona una menor libertad para los polímeros, lo cual lleva a una reducción en la entropía, es decir $\Delta S < 0$, y como resultado, la energía libre de Gibbs del sistema podría incrementar ($\Delta G > 0$), así las dos partículas se repelen la una de la otra, y la distancia entre las dos partículas debe ser mayor o igual que dos veces el espesor de la capa polimérica ($2L$) [59].

Cuando la cobertura de polímero es alta, alrededor del 100%, no habrá ninguna interpenetración, lo que conlleva al enrollamiento de ambas capas poliméricas. La energía libre Gibbs total aumenta, repeliendo ambas partículas [59].

La situación es diferente cuando el solvente es pobre, con poca cobertura del polímero en la superficie del sólido, cuando la distancia H es menor al doble del espesor de la capa del polímero y menor a una de estas ($2L > H > L$), los polímeros en la capa polimérica de una de las partículas, tienden a penetrar en la capa polimérica de la otra. Tal interpenetración de las capas poliméricas promueve aún más el enrollamiento de los polímeros, y como resultado un aumento de movimiento de los polímeros y una reducción en la energía libre de Gibbs es observada, permitiendo a las dos partículas asociarse la una a la otra. Sin embargo con un alto grado de cobertura, similar a los polímeros en un buen solvente, no habría penetración y la reducción en la distancia originaria una fuerza de compresión, lo cual aumenta la energía libre de Gibbs del sistema.

Cuando la distancia entre ambas partículas es menor al grosor de la capa polimérica, la reducción de esta siempre produce una fuerza repulsiva y un aumento en la energía libre de Gibbs total del sistema.

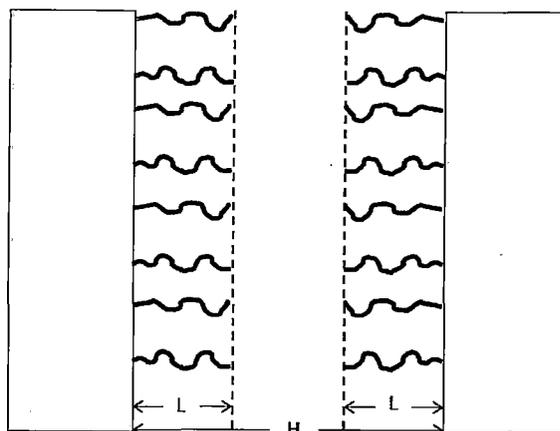


Figura 2-12: Interacción entre capas poliméricas.

2.6.2.3. Interacciones mixtas estéricas y electrostáticas.

La estabilización estérica puede ser combinada con la estabilización electrostática, y se le conoce como estabilización electroestérica (Ver figura 2-13). Cuando los polímeros se unen en superficies de partículas cargadas, una capa polimérica se formaría como se mencionó anteriormente, pudiendo además conservarse un potencial eléctrico adyacente a la superficie del sólido. Cuando las partículas se aproximan entre sí, tanto la estabilización electrostática como estabilización estérica podría prevenir mejor la aglomeración [59].

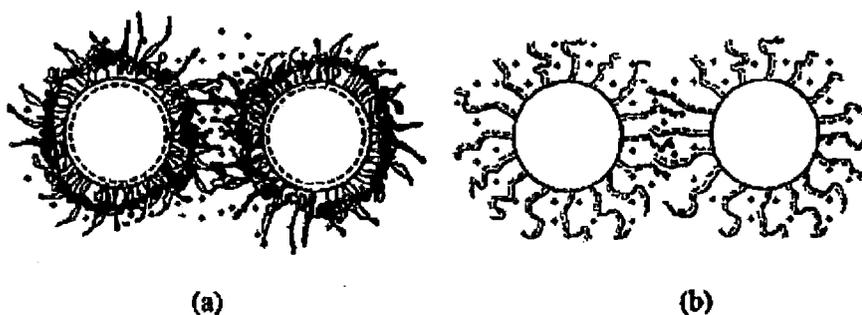


Figura 2-13: Representación esquemática de la estabilización electrostática: (a) Partículas cargadas con polímeros no iónicos y (b) polielectrólitos adheridos a partículas no cargadas [59].

2.7. Propiedades ópticas

La reducción de la dimensión de los materiales tiene importantes efectos en las propiedades ópticas. La dependencia del tamaño se puede clasificar en dos grupos. Uno de ellos es debido al incremento de la distancia entre niveles de energía ya que el sistema llega a ser más confinado, y la otra está relacionada con la resonancia de plasmones superficiales. [59]

2.7.1. Descripción de plasmones superficiales

El concepto de plasmones superficiales se origina a partir de la formulación de plasma, de la teoría de Maxwell, donde los electrones libres de un metal (o un gas conductor de electrones) son tratados como un líquido de alta densidad. Las oscilaciones de plasma en un metal son excitaciones longitudinales colectivas de un gas conductor de electrones, y los plasmones son la representación cuantizada de estas oscilaciones carga-densidad. Tales excitaciones pueden existir en los medios masivos o de “bulk”, y además, pueden ser localizadas en una interface entre un metal y una superficie dieléctrica, a lo largo de las cuales se propagan como onda, en este último caso se le llama plasmones superficiales (SP) [60].

Se ha demostrado que para las ecuaciones de Maxwell se tienen soluciones que resultan en la generación de ondas electromagnéticas de plasmones superficiales, solo cuando se cumplen los siguientes requisitos: (1) Uno de los medios adyacentes (es decir el que genera las ondas de plasmones superficiales) tiene un valor negativo para la parte real de su constante dieléctrica compleja ϵ , y (2) un componente del vector de onda, K , a lo largo de la interface entre los dos medios, satisface una ecuación que relaciona las constantes dieléctricas de ambos medios [60].

2.7.2. Resonancia de Plasmones superficiales

Cuando el tamaño de un metal noble es reducido a la escala nanométrica, los electrones cerca de la superficie o en la superficie se encuentran menos atraídos al interior [57]. Así, cuando ellos interactúan con el campo eléctrico de una onda de luz entrante, los electrones en la banda de conducción empiezan a polarizarse en relación a su red catiónica, la diferencia de carga neta ocurre en los alrededores de la nanopartícula (en la superficie), la que a su vez actúa como una fuerza de restauración. De esta manera una oscilación dipolar de electrones es creado con una determinada frecuencia [57,59]. A medida que la onda se mantiene oscilando, los electrones también empiezan a oscilar de un lado al otro de la superficie de la nanopartícula [57]. La difusión de las nanopartículas (movimiento Browniano) es mucho más lento que la frecuencia de la onda de luz, de tal manera que las nanopartículas pueden asumirse fijas, lo que significa que este movimiento de electrones es un movimiento colectivo [57]. Cuando la frecuencia del campo eléctrico de la luz entrante se vuelve comparable a la frecuencia de oscilación de este movimiento electrónico, una fuerte absorción es inducida, esta es conocida como la resonancia de plasmón superficial (SPR) [57,59]. Para el caso de los metales nobles, esta frecuencia de resonancia es más fuerte (especialmente para el oro y la plata) y se encuentra en el rango del espectro electromagnético UV-Visible [51-52,59]. La figura 1-3 muestra esquemáticamente como se crea una oscilación de plasmón superficial en una nanopartícula metálica.

2.7.3. Factores que afectan la resonancia de plasmones superficiales

La energía de la resonancia de plasmones superficiales depende de la densidad de los electrones libres en la superficie de las nanopartículas, esta densidad puede verse afectada por factores tales como el tipo de metal, el tamaño de la partícula, la forma, la estructura, la composición y de la constante dieléctrica del medio circundante [34,51,59].

La forma y el tamaño de las nanopartículas contribuyen a las propiedades espectrales debido a los cambios en la polarización de la superficie. Varias formas tales como las esferas, triángulos, cubos, prismas, bipirámides, octaedros, “*nanorods*”, nanocápsulas, nanoestrellas, entre otras; han sido sintetizadas con el fin de adaptar la resonancia de plasmones superficiales. Un aumento en los bordes o la agudeza de los bordes de una nanopartícula resulta en un desplazamiento, hacia zonas de menor energía y mayor longitud de onda, del espectro electromagnético en las absorciones de las resonancias de plasmón superficial (SPR), debido a un aumento en la separación de las cargas, mientras que un incremento de la simetría, resulta en un incremento de la intensidad de la SPR [51]. El número de picos de absorción para una SPR es determinado por el número de modos en que una NP dada puede ser polarizada [51]. Así nanopartículas que no son esféricas tienden a presentar múltiples picos desplazados hacia zonas de menor energía y mayor longitud de onda en comparación a las nanopartículas esféricas (Ver figura 1-4) [34,51]. Por ejemplo, los “*nanrods*” pueden ser polarizados a través de sus dos ejes principales, el transversal y el longitudinal, presentado así dos picos de SPR [34,51]. Los desplazamientos espectrales asociados a una SPR están influenciados en mayor medida por la desviación de la geometría esférica más que por un aumento de tamaño, por ejemplo un aumento de tamaño de 10 a 100 nm de una nanopartícula esférica ocasiona un desplazamiento de la SPR, hacia zonas de menor energía, de 47 nm, mientras que un cambio en la relación de aspectos de 2.5 nm a 3.5nm para una nanopartícula elíptica, resulta en un desplazamiento de la SPR de 92 nm [51].

La sensibilidad del índice de refracción, el cual depende del tipo de material empleado, también tiende a depender de la forma de la NP, con la más alta observada para “*nanorods*”, seguido por nanotriángulos, y esferas [51].

2.7.4. Resonancia de plasmones superficiales para nanopartículas bimetálicas

Las nanopartículas bimetálicas presentan SPR que dependen directamente del grado de mezcla (composición) y de la distribución (estructura) de los dos metales en la

entidad que conforman. Por lo que, las síntesis de estas, podrán predecir satisfactoriamente la cantidad o posiciones de las SPR [38,53-55].

En las nanopartículas de tipo aleación, los dos tipos de metales se encuentran homogéneamente distribuidos sobre todo el volumen de la estructura en una escala atómica, por lo que presentan una sola SPR, la cual se encuentra dentro de un rango compuesto por las SPR de sus dos metales componentes. Esta SPR puede desplazarse linealmente entre ambos valores al cambiar la fracción molar de uno de sus componentes [38,53-55].

En las nanopartículas bimetálicas con estructuras de tipo Core/Shell, donde uno de los dos metales constituye el núcleo (“*core*”) de la estructura y el otro una capa externa (“*Shell*”), la SPR se vuelve compleja, pudiendo observarse dos SPR correspondientes a cada uno de los dos metales que componen la estructura, pero debido a que ambos metales interaccionan en la interface entre el núcleo y la capa externa, las posiciones de los picos de las SPR se encuentra desplazados [34,53-55].

2.7.5. Absorción y dispersión de los plasmones superficiales

La pérdida de energía, de la onda electromagnética, después de pasar a través del material es el resultado de dos contribuciones [34,52]:

- (1) La absorción de la luz, cuando un fotón de energía es disipado debido a procesos inelásticos [34,52]. Básicamente el proceso de transformación de la energía comienza con la rápida pérdida de fase de los electrones coherentemente excitados (en femtosegundos) por medio de colisiones electrón-electrón, haciendo que los electrones alcancen temperaturas de hasta 1000K. Luego los electrones transfieren la energía a un fonón, por interacciones electrón-fonón en órdenes de 0.5-1 picosegundo, produciendo un aumento en la temperatura de la red, en unas pocas decenas de grados. El proceso de relajación electrón-fonón es independiente del tamaño y la forma [52,61]. Dependiendo de la cantidad de energía uno de los siguientes procesos puede ocurrir:

- (i) El enfriamiento de la red por transferencia de calor hacia el medio circundante, mediante relajación fonón-fonón (dentro de 100 picossegundos) [52].
 - (ii) El contenido de calor de la red es suficiente para llevar a la fusión de la partícula. El calentamiento de la red por los electrones y el enfriamiento por el medio circundante es un procesos competitivo [52].
 - (iii) El calor contenido en la red es suficiente para provocar la ablación de la partícula en cientos de fentosegundos [52].
- (2) La dispersión, ocurre cuando la energía del fotón provoca la oscilación de los electrones en el material, los cuales emiten fotones en forma de luz dispersada, ya sea de la misma frecuencia de la luz incidente (dispersión Rayleigh) o a una frecuencia desplazada (dispersión Raman). El desplazamiento de la frecuencia corresponde a la diferencia de energías creada por el movimiento molecular dentro del material (rotaciones, estiramientos, y vibraciones de los enlaces moleculares) [52,61].

Capítulo III

Técnicas Experimentales

3.1. Espectroscopia ultravioleta (UV)-visible (Vis)

La espectroscopia de absorción UV-Visible se basa en la medida de la transmitancia (T) o absorbancia (A) de disoluciones, que se encuentran en cubetas transparentes que tiene un camino óptico de b cm, y que contienen sustancias que absorben en la región del espectro electromagnético UV-Visible.

La absorción de la radiación UV-Vis, es debida a que se pueden producir cambios en la energía electrónica, o vibracional, y/o rotacional de una molécula o átomo. Normalmente la concentración c de un analito absorbente está relacionada linealmente con la absorbancia como se representa en la ecuación 3-1:

$$A = -\log T = \log \frac{P_o}{P} = \frac{I}{I_o} = \epsilon bc \quad (3-1)$$

Dónde: P_o = Potencia radiada, P = Potencia emergente, I = Intensidad emergente, I_o = Intensidad radiada, ϵ = Absortividad, b = Camino óptico, y c = Concentración del analito. Esta ecuación es una representación matemática de la ley de Beer.

3.2. Dynamic Light Scattering (DLS)

Esta técnica es una de las más usadas para la determinación del tamaño de las partículas por medio del diámetro medio hidrodinámico.

Cuando la luz interactúa con la materia, el campo eléctrico del haz incidente genera una polarización oscilante de los electrones, en las moléculas. Debido a esto, las moléculas afectadas emiten ondas dispersas. El desplazamiento de la frecuencia (efecto doppler), la distribución angular, la polarización, y la intensidad de la luz dispersada

están determinados por el tamaño, forma e interacciones moleculares en el material dispersante.

Es posible calcular la distribución de tamaños y dar una descripción del movimiento de las partículas en el medio, midiendo el coeficiente de difusión de la partícula y a través del uso de una función de autocorrelación, siguiendo dos supuestos: (1) Las partículas se encuentran en movimiento browniano y (2) las partículas empleadas en los experimentos poseen geometría esférica, con un diámetro menor al de las dimensiones moleculares, siendo posible la utilización de la ecuación de Stokes-Einstein.

3.2.1. Diámetro medio hidrodinámico

El tamaño de una partícula se calcula a partir del coeficiente de difusión por medio de la ecuación Stokes-Einstein, ecuación 3-2:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (3-2)$$

Dónde: $d(H)$ = Radio hidrodinámico, D = coeficiente de difusión, k = constante de Boltzman, η = viscosidad y T = temperatura absoluta.

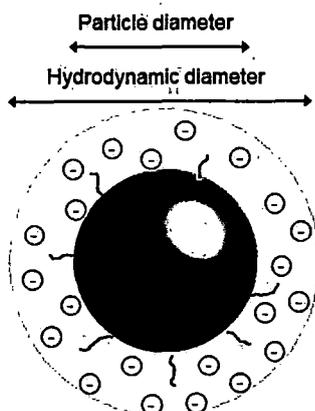


Figura 3-1: Representación esquemática del radio medio hidrodinámico.

Notar que el diámetro que es medido por el DLS es un valor referido a como una partícula se difunde dentro de un fluido, a esto se le conoce como diámetro medio hidrodinámico. El diámetro que se obtiene mediante esta técnica es el diámetro de una esfera que posee el mismo coeficiente de difusión que la partícula estudiada. El coeficiente de difusión dependerá no solo del tamaño de la partícula, sino además de cualquier estructura en su superficie, así como la concentración y tipo de iones en el medio.

3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La Microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que, manejado a través de lentes electromagnéticas, se proyecta sobre una muestra muy delgada (situada en una columna de alto vacío para prevenir la dispersión de los electrones por la atmósfera). Para formar una imagen, los electrones que salen de la muestra pasan a través de una serie de lentes magnéticas, los cuales se encargan de proyectar y ampliar la imagen de la muestra sobre una capa fluorescente.

Cuando el flujo de electrones incide sobre una muestra, estos pueden interactuar con los átomos. Se producen así dos tipos de haces, el haz transmitido y el haz difractado, los cuales ofrecen imágenes de campo claro y campo oscuro respectivamente.

A diferencia de la microscopía TEM convencional, en el HRTEM el contraste es obtenido por la interferencia de los haces electrónicos en el plano de la imagen

El análisis estructural puede complementarse con el análisis químico in situ dentro del microscopio electrónico. La información química cuantitativa se puede extraer en varios modos de operación del equipo. Por una parte, se puede obtener información química a través del análisis de la espectroscopía de energía dispersiva de rayos X. Esta modalidad se encuentra disponible en los microscopios electrónicos de transmisión de última generación.

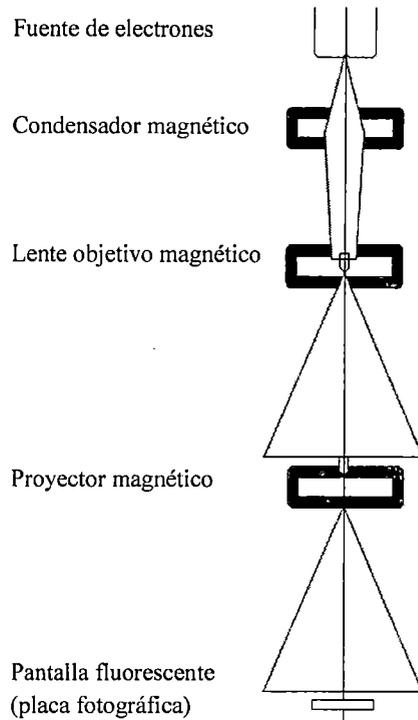


Figura 3-2: Esquema de la configuración de un microscopio electrónico de transmisión para la formación de imágenes sobre una pantalla fluorescente.

3.3.1. Espectroscopia de electrones: Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS)

La espectroscopia de electrones depende de los niveles de energía únicos de la emisión de fotones (rayos X) o electrones expulsados de los átomos en cuestión.

Cuando un electrón o fotón incidente, tales como los rayos gamma o rayos X, choca contra un átomo excitado, un electrón de la capa interior es expulsado, dejando un hueco o vacancia en la capa interior. Un electrón de una capa externa llena el agujero mediante la reducción de su energía y simultáneamente el exceso de energía es liberado mediante una emisión de rayos X.

Debido a que cada átomo en la tabla periódica posee una estructura electrónica única, con un conjunto único de niveles de energía, los rayos X son característicos del elemento en cuestión. Mediante la medición de la energía de los rayos X se puede determinar la composición química.



Capítulo IV

Trabajo Experimental

La reducción química de metales es una de las técnicas más usadas para la síntesis de nanopartículas cuando se trabajan en medios acuosos, no solo por la rapidez y eficiencia del proceso, sino además por la facilidad que deja este para poder separar las nanopartículas del medio, esta técnica consiste en lograr la sobresaturación de un metal en una solución que inicialmente posee cationes metálicos, para generar una posterior segregación de especies metálicas (especies de crecimiento), favorecida por el aumento de la temperatura.

Para la obtención de nanopartículas con estructuras Core/Shell de Au/Ag se utilizaron nanopartículas de oro como núcleo (“Core”), recubriéndolas con átomos de plata formando así una corteza (“Shell”). Es así que el procedimiento de síntesis consta de dos pasos, siendo el primero la obtención de nanopartículas soporte (núcleos de oro), y el segundo una reducción sobre la superficie metálica de un núcleo previo.

4.1. Síntesis de nanopartículas de oro (“Core”) en medio acuoso

Autores como Mostafa A. El-Sayed, Ivan H. El-Sayed, entre otros, hacen uso de técnicas modificadas para la síntesis de nanopartículas de oro, las cuales presentan mezclas de reductores, tales como el ácido ascórbico o el borohidruro de sodio, modificadores del pH como el ácido clorhídrico o el hidróxido de sodio, e incluso una mezcla de protectores orgánicos, como por ejemplo el cetiltrimetilamonio (CTAB), el polivinilpirrolidona (PVP) o el mismo ácido ascórbico a determinado pH. Todas estas parten de la técnica de Turkevich desarrollada en 1951 por John Turkevich, Peter Cooper Stevenson y James Hillier, la cual es una modificación de la descrita por Hauser y Lynn [62] en donde se emplea como metal precursor el oro proveniente del cloruro de oro (III) trihidratado, y como agente reductor, y además agente

estabilizador de las nanopartículas, el citrato de sodio, obteniendo de manera experimental que a mayor cantidad de agente reductor empleado, el tamaño de partícula es menor. Basándonos en estos estudios preliminares, el presente trabajo hará uso de la técnica de Turkevich para la síntesis de nanopartículas de oro, variando la cantidad de citrato de sodio empleado para obtener diferentes tamaños de nanopartícula.

4.1.1. Reactivos

- Citrato de Sodio (SIGMA, USA, PA)
- Cloruro de Oro (III) trihidratado (SIGMA-ALDRICH, USA, reactivo ACS)

4.1.2. Procedimiento experimental

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico, realizándose tres experimentos, en donde 2 de ellos buscaron la reproducibilidad de la experiencia (muestras G41 y G42), variándose en el tercero la cantidad de agente reductor/protector empleado (muestra G43), y así analizar la dependencia de estos durante el proceso de síntesis. La tabla 4-1 muestra un resumen de las cantidades empleadas en cada muestra.

Muestras G41 y G42:

En un balón de destilación se agregó una cantidad de 10 mL de HAuCl_4 (1 mM) y 6 mL de agua desionizada, dicha mezcla fue llevada a ebullición ($\sim 90^\circ\text{C}$). Inmediatamente alcanzada la ebullición se adicionó 4 mL de una solución de citrato de sodio 35 mM y se mantuvo a reflujo durante 15 minutos. Con el tiempo se observó un cambio en la coloración de la solución desde amarillo hasta un rojo pardo. Una vez terminado el tiempo de reflujo se dejó enfriar durante 30 minutos a temperatura ambiente y luego 30 minutos más en baño de hielo. Este procedimiento se realizó por

duplicado, para así poder comparar la resonancia de plasmón superficial entre las dos preparaciones.

Muestra G43:

En un balón de destilación se agregó una cantidad de 10 mL de HAuCl_4 (1 mM) y 4 mL de agua desionizada, dicha mezcla fue llevada a ebullición ($\sim 90^\circ\text{C}$). Inmediatamente alcanzada la ebullición se adicionó 6 mL de una solución de citrato de sodio (35 mM) y se mantuvo a reflujo durante 15 minutos. Con el tiempo se observó un cambio en la coloración de la solución desde amarillo hasta un rojo pardo. Una vez terminado el tiempo de reflujo se dejó enfriar durante 30 minutos a temperatura ambiente y luego 30 minutos más en baño de hielo. Esta muestra se desarrolló con la intención de comprobar experimentalmente que a mayor concentración de agente reductor empleado menor será el tamaño de la nanopartícula obtenida.

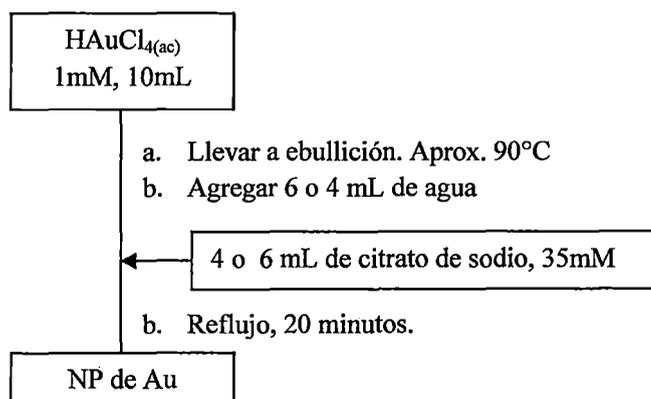


Figura 4-1: Diagrama de síntesis para nanopartículas de oro (NPs de Au)

Tabla 4-1: Muestras, cantidades, y concentraciones a emplear para los reactivos durante los procesos de síntesis de nanopartículas de oro en medio acuoso.

N°/mL		Agua	HAuCl_4 1mM	Citrato de sodio 35mM
G4	G41	6	10	4
	G42	6	10	4
	G43	4	10	6

Puesto que la absorción normal para el oro es de 520 nm aproximadamente, para nanopartículas en órdenes de tamaño de los 20 nm, se realizó un barrido espectral desde los 300 nm hasta los 800 nm usando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer lambda 25, con cubetas de vidrio de 1 cm de camino óptico y haciendo uso de un blanco de agua desionizada.

Las medidas del tamaño de las nanopartículas se realizaron mediante un DLS Brookhaven 90 plus. En cubetas de plástico de 1 cm x 1 cm

Las medidas de HRTEM fueron enviadas a un laboratorio extranjero, el cual se encargó de brindarnos fotos a diferentes resoluciones.

4.2. Síntesis de nanopartículas bimetálicas Core/Shell de Au/Ag en medio acuoso

Se ha visto experimentalmente que el oro y la plata presentan mucha afinidad y en muchos casos la correducción de ambos produce una mezcla de nanopartículas producto de una fase de la aleación entre oro y la plata, que dependen directamente de las cantidades mezcladas, y nanopartículas de tipo núcleo/corteza (Core/Shell) de Au/Ag y de Ag/Au. En muchos casos para obtener nanopartículas de tipo Core/Shell se han empleado soluciones orgánicas [25,29,31,33,37-38,41,43-45,49,51], las cuales no permiten un buen uso en aplicaciones médicas, debido a la contaminación de sus superficies, es por ello que hemos optado realizar un método de síntesis que favorezca la creación de estructuras de tipo Core/Shell, evitando el uso de soluciones orgánicas y minimizando el uso de agentes reductores nocivos para el cuerpo humano.

Para tratar de impedir una mezcla de estructuras se optó por la reducción sucesiva de un metal sobre otro, partiendo de núcleos de nanopartículas de oro, los cuales fueron recubiertos por plata, destacando además el uso de un agente reductor en particular para la plata, el ácido ascórbico, presente en muchas frutas y verduras, que además cumplirá una función agente estabilizador para las nanopartículas finales.

Para optimizar el recubrimiento de plata, se variaron parámetros tales como: el tamaño del núcleo de oro empleado, la cantidad de núcleo de oro empleado, la cantidad de metal que recubrirá el núcleo de oro (plata) y la cantidad de reductor empleado en el segundo proceso de reducción química (ácido ascórbico).

4.2.1. Reactivos

- Nitrato de Plata (Merck Peruana S.A, Perú, Reactivo Para Análisis)
- Ácido Ascórbico (L) (RIEDEL-DE HAEN AG SEELZE-HANNOVER, Reactivo Para Análisis)

4.2.2. Procedimiento experimental

Todos los reactivos empleados fueron de grado analítico, realizándose tres grupos de experimentos, cada grupo de experimentos empleó los núcleos de oro preparados en la etapa anteriormente descrita. La tabla 4-2 muestra un resumen de las cantidades empleadas en cada una de las muestras agrupadas por series que dependen del núcleo usado.

Serie proveniente del núcleo de oro G41:

La serie G41-3, G41-4, G41-5, y G41-6 busca demostrar la dependencia que existe entre la cantidad de plata añadida y espesor de la capa externa (corteza), para esto, se emplearon 4 matraces de 125 mL, los cuales estaban debidamente rotulados, y contenían una mezcla de 20 mL de agua desionizada y 0.1mL de ácido ascórbico (0.01M) bajo agitación, a continuación se agregó 300 μ L de nanopartículas de oro G41 a cada uno de los frascos y se dejó agitando durante 2 minutos. Finalmente se agregó, gota a gota y siempre manteniendo la agitación, diferentes cantidades de una solución de nitrato de plata (0.01M), siendo estas de 30 μ L para G41-3, 40 μ L para G41-4, 50 μ L para G41-5 y 60 μ L para G41-6. La agitación se mantuvo durante 30 minutos a temperatura ambiente. (Ver tabla 4-2)

Serie proveniente del núcleo de oro G42:

La serie G42-3, G42-4, G42-5, y G42-6 busca demostrar la reproducibilidad de los datos que se pueden obtener en la serie hecha a partir del núcleo de oro G41, para esto se siguieron los pasos descritos anteriormente cambiando la muestra de núcleo de oro G41 por las muestras de núcleo G42. (Ver tabla 4-2)

Serie proveniente del núcleo de oro G43:

La serie G43-3, G43-4, G43-5, y G43-6 busca variar parámetros de síntesis para determinar qué relación mantienen factores como: (i) el tamaño del núcleo empleado, (ii) la cantidad de núcleo empleado para la deposición metálica, (iii) la cantidad de agente reductor/protector empleado, y la (iv) cantidad de plata añadida; para determinar espesores de la corteza depositada sobre los núcleos de oro, manteniendo algunos parámetros constantes. El proceso para cada muestra se detallara a continuación:

Muestra G43-3

En un matraz de 125 mL, se agregaron 20 mL de agua y 0.1 mL de ácido ascórbico (0.01M) bajo agitación, a continuación se agregó 300 μ L de núcleos de oro G43, manteniéndose la agitación por 2 minutos. Finalmente a esta mezcla se agregó, gota a gota y siempre manteniendo la agitación, 30 μ L de nitrato de plata (0.01M) y se continuó con la agitación por 30 minutos a temperatura ambiente. (Ver tabla 4-2)

Muestra G43-4

En un matraz de 125 mL, se agregaron 20 mL de agua y 0.15 mL de ácido ascórbico (0.01M) bajo agitación, a continuación se agregó 300 μ L de núcleos de oro G43, manteniéndose la agitación por 2 minutos. Finalmente, a esta mezcla se agregó, gota a gota y siempre manteniendo la agitación, 40 μ L de nitrato de plata (0.01M) y se continuó con la agitación por 30 minutos a temperatura ambiente. (Ver tabla 4-2)

Muestra G43-5

En un matraz de 125 mL, se agregaron 20 mL de agua y 0.1 mL de ácido ascórbico (0.01M) bajo agitación, a continuación se agregó 400 μL de núcleos de oro G43, manteniéndose la agitación por 2 minutos. Finalmente a esta mezcla se agregó, gota a gota y siempre manteniendo la agitación, 60 μL de nitrato de plata (0.01M) y se continuó con la agitación por 30 minutos a temperatura ambiente. (Ver tabla 4-2)

Muestra G43-6

En un matraz de 125 mL, se agregaron 20 mL de agua y 0.15 mL de ácido ascórbico (0.01M) bajo agitación, a continuación se agregó 300 μL de núcleos de oro G43, manteniéndose la agitación por 2 minutos. Finalmente a esta mezcla se agregó, gota a gota y siempre manteniendo la agitación, 60 μL de nitrato de plata (0.01M) y se continuó con la agitación por 30 minutos a temperatura ambiente. (Ver tabla 4-2)

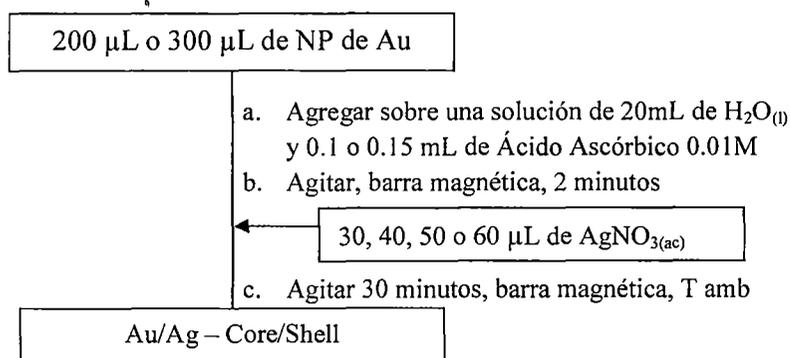


Figura 4-2: Diagrama de síntesis para nanopartículas bimetalicas de tipo Core/Shell de Au/Ag

Tabla 4-2: Muestras, cantidades, y concentraciones a emplear para los reactivos durante los procesos de síntesis de nanopartículas bimetálicas Core/Shell de Au/Ag en medio acuoso.

N° /mL	Agua	Acido Ascórbico 0.01M	Seeds NP'sAu 300uL	AgNO ₃ 0.01M
G41-3	20	0.1	G41	0.03
G41-4	20	0.1	G41	0.04
G41-5	20	0.1	G41	0.05
G41-6	20	0.1	G41	0.06
G42-3	20	0.1	G42	0.03
G42-4	20	0.1	G42	0.04
G42-5	20	0.1	G42	0.05
G42-6	20	0.1	G42	0.06
G43-3	20	0.1	G43	0.03
G43-4	20	0.15	G43	0.04
G43-5	20	0.1	400uL de G43	0.06
G43-6	20	0.15	G43	0.06

4.3. Caracterización

4.3.1. Dynamic Light Scattering

La distribución de tamaños y el tamaño medio hidrodinámico de las nanopartículas sintetizadas fueron medidos por un Dinamic Light Scattering Brookhaven 90-Plus, diluyendo cada una de las soluciones de nanopartículas en relación de 1:3. La medición fue hecha para todas las nanopartículas sintetizadas, haciendo uso de una cubeta de 1cm de camino óptico y un láser LASERMAX de luz monocromática constante a 658nm.

4.3.2. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM):

La morfología y el tamaño de las partículas fueron estudiadas por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM), las medidas fueron realizadas

en el Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Centro de Investigación de Materiales Avanzados, Chihuahua, Chihuahua, México.

4.3.3. Espectroscopia UV-VIS:

Se realizó un barrido espectral desde los 300 nm hasta los 800 nm usando un espectrofotómetro UV-Vis Perkin Elmer lambda 25, con cubetas de vidrio de 1 cm de camino óptico y haciendo uso de un blanco de agua desionizada. Puesto que la absorción normal para la plata y el oro son de aproximadamente 400 nm y 520 nm respectivamente, para nanopartículas en órdenes de tamaño de los 20 nm.

4.3.4. Espectroscopia de electrones: Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS):

El análisis EDS se realizó siguiendo el método de cuantificación “relación de la sección delgada de Cliff Lorimer”, para las muestras G43-3, al ser esta una muestra representativa de los cambios hechos en la serie. Con ayuda de esta técnica se pretendió ver si la composición del núcleo es de oro y la de la capa es de plata, objetivo planteado en la síntesis.

Capítulo V

Resultados

En este capítulo se describirán los resultados obtenidos de acuerdo a la síntesis propuesta, tanto para las nanopartículas de oro como para nanopartículas bimetálicas con estructura de tipo Core/Shell de Au/Ag.

5.1. Características de las soluciones

5.1.1. Síntesis de nanopartículas de oro en medio acuoso ("núcleos")

Las nanopartículas obtenidas por reducción química de una sal de oro, haciendo uso de citrato de sodio, presentan una coloración roja carmesí muy intensa y brillante, con un pH = 5, estas se muestran en la figura 5-1.

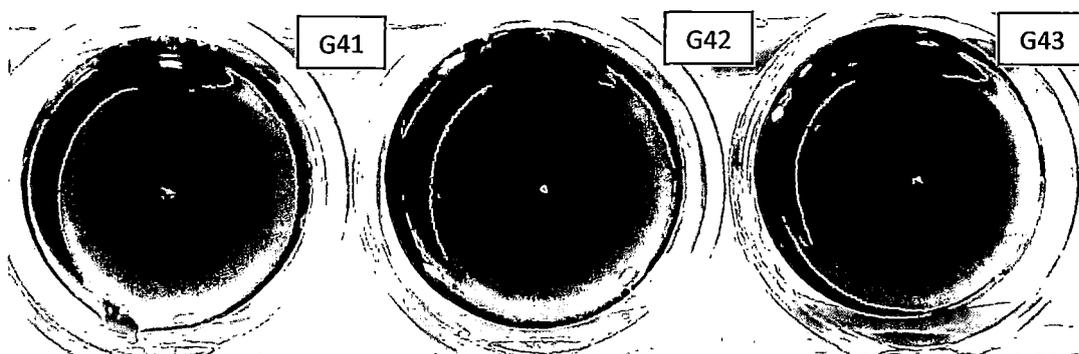


Figura 5-1: De izquierda a derecha, nanopartículas de oro G41, G42 y G43 (ver tabla 4-1), obtenidas por reducción química, utilizando como agente reductor/protector el citrato de sodio.

5.1.2. Síntesis de nanopartículas bimetálicas Core/Shell de Au/Ag en medio acuoso

Las nanopartículas obtenidas por reducción química de una sal de plata, sobre un núcleo de oro, haciendo uso de ácido ascórbico, como agente reductor/protector, presentan una coloración amarilla brillante, estas se muestran en la figura 5-2.



Figura 5-2: De izquierda a derecha, nanopartículas bimetálicas Core/Shell de Au/Ag G42-3, G42-4, G42-5, y G42-6 (Ver tabla 4-2), obtenidas por reducción química, sobre un núcleo metálico de oro.

5.2. Pruebas fisicoquímicas

5.2.1. Efecto Tyndal

El efecto Tyndall consiste en la dispersión de la luz, producida por partículas en suspensión. Las soluciones de nanopartículas obtenidas muestran así esta característica, desviando el paso de la luz.

A continuación presentamos algunas imágenes representativas que muestran claramente este fenómeno, demostrando así la existencia de partículas en suspensión. La figura 5-3 corresponde a la muestra de nanopartículas de oro, y la figura 5-4 a las nanopartículas Core/Shell de Au/Ag.

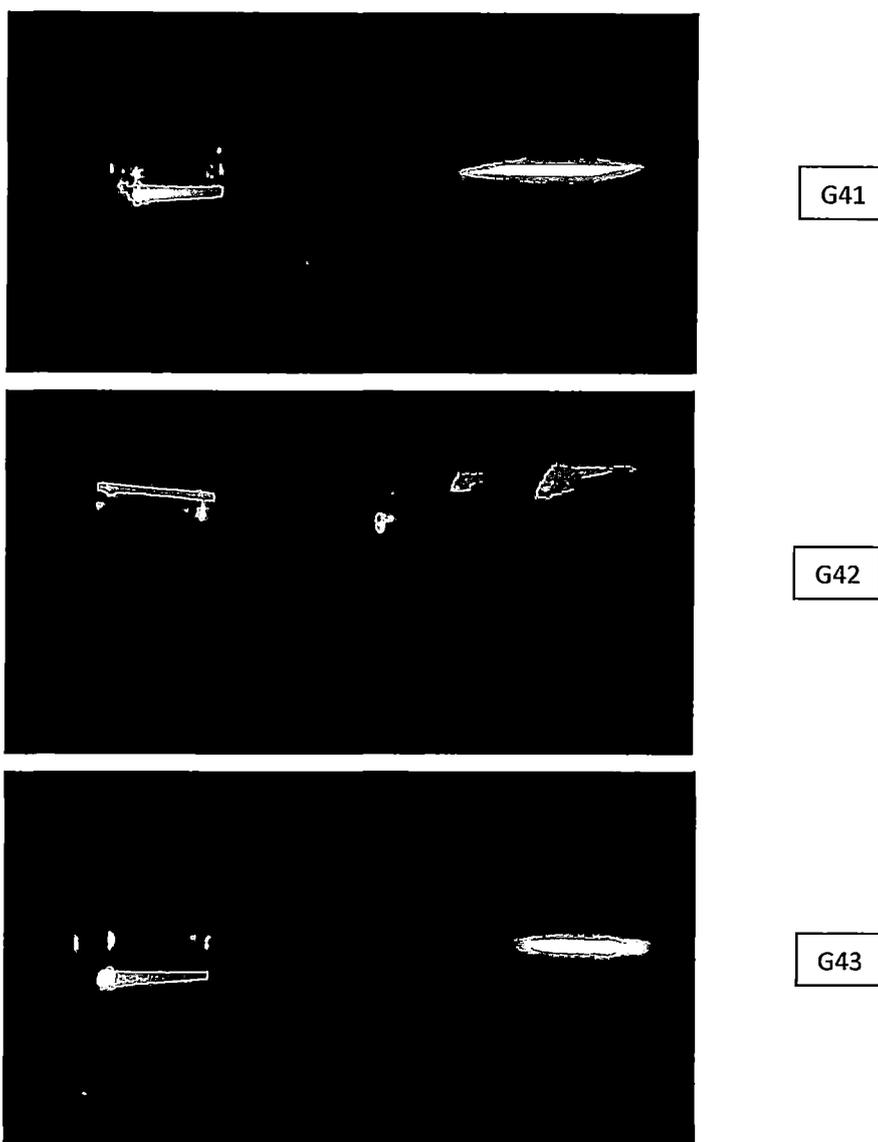


Figura 5-3: De arriba hacia abajo, dispersión de una fuente de luz láser para nanopartículas de oro G41, G42 y G43 (ver tabla 4-1).

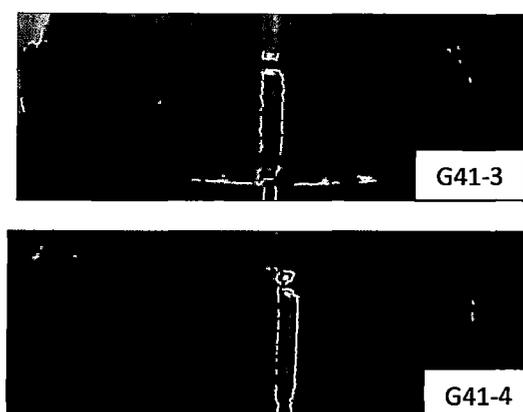


Figura 5-4: Dispersión de una fuente de luz láser para nanopartículas Core/Shell de Au/Ag para las muestras G41-3 y G1-4 (ver tabla 4-2).

5.2.2. Dynamic Light Scattering (DLS)

A continuación se muestran los resultados obtenidos con el análisis DLS en nanopartículas de oro y nanopartículas Core/Shell de Au/Ag por los métodos de síntesis antes descritos, este análisis nos brinda información sobre el tamaño promedio y la polidispersidad del conjunto de nuestras nanopartículas, además del error experimental que podríamos tener entre medida y medida (reproducción de la experiencia G41 y G42).

Tabla 5-1: Valores de diámetros efectivos y polidispersidad obtenidos mediante medidas DLS de las nanopartículas de oro G41, G42, y G43. (Ver tabla 4-1)

Muestra NP Au	Diámetro efectivo (nm)	Polidispersidad
G41	47.8	0.339
G42	45.0	0.330
G43	40.1	0.282

Tabla 5-2: Valores de diámetro efectivo y polidispersidad obtenidos mediante medidas DLS de nanopartículas Core/Shell de Au/Ag, para NP de Au G41. (Ver tabla 4-2)

Muestra NP Core/Shell Au/Ag	Diámetro efectivo (nm)	Polidispersidad
G41-3	66.6	0.325
G41-4	60.8	0.326
G41-5	67.0	0.325
G41-6	69.4	0.322

Tabla 5-3: Valores de diámetro efectivo y polidispersidad obtenidos mediante medidas DLS de nanopartículas Core/Shell de Au/Ag, para NP de Au G42. (Ver tabla 4-2)

Muestra NP Core/Shell Au/Ag	Diámetro efectivo (nm)	Polidispersidad
G42-3	66.8	0.335
G42-4	68.8	0.327
G42-5	73.0	0.331
G42-6	73.8	0.331

Tabla 5-4: Valores de diámetro efectivo y polidispersidad obtenidos mediante medidas DLS de nanopartículas Core/Shell de Au/Ag, para NP de Au G43. (Ver tabla 4-2)

Muestra NP Core/Shell Au/Ag	Diámetro efectivo (nm)	Polidispersidad
G43-3	64.3	0.323
G43-4	71.8	0.313
G43-5	71.2	0.326
G43-6	75.9	0.318

5.2.3. Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM):

Se analizaron las nanopartículas de oro de la muestra G42 al ser esta la repetición de G41, y además de tener un mayor diámetro en comparación a la muestra G43. Los resultados realizados por HRTEM muestran nanopartículas de forma esférica cuyos tamaños en promedio son de 14.7 nm (Ver figura 5-5)

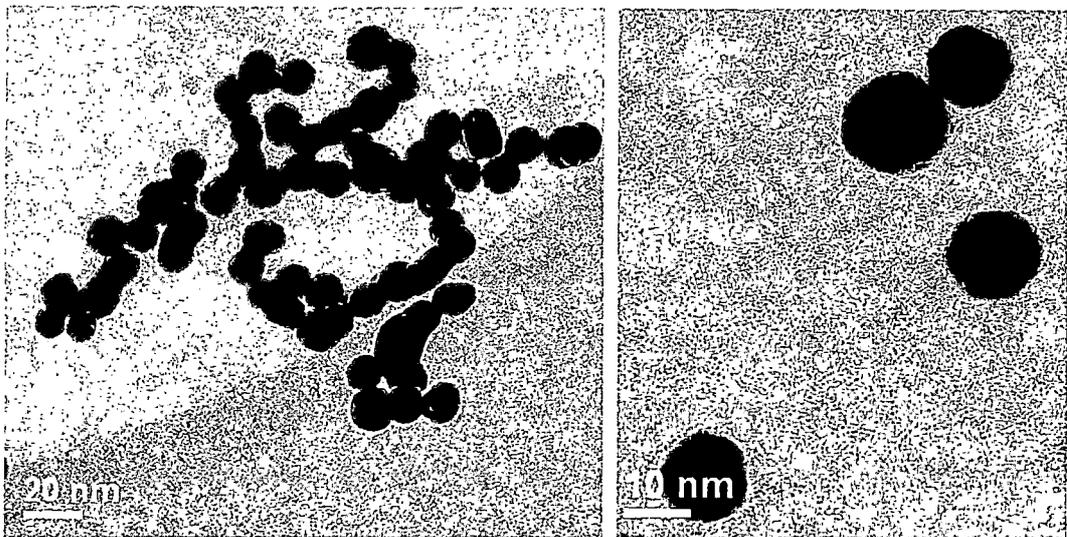


Figura 5-5: Imágenes HRTEM en campo claro, para nanopartículas de oro G42 con tamaño promedio de 14.7 nm (Ver tabla 4-1)

De la misma forma, a continuación se presentaran los resultados realizados por HRTEM de las muestras de nanopartículas Core/Shell de Au/Ag correspondientes a las muestras G42-3 (Ver figura 5-6) y G42-6 (Ver figura 5-7), al ser estas los extremos de la serie en repetición; así también se muestran las micrografías correspondientes a las muestras G43-3 (Ver Figura 5-8), G43-4 (Ver figura 5-8), G43-5 (Ver figura 5-8), G43-5 (Ver figura 5-8); al ser estas producto de la variación de ciertos parámetros indicados en la parte experimental. En las micrografías podemos observar nanopartículas de forma esférica y de tamaños entre 23.7 y 62.5 nm en promedio.

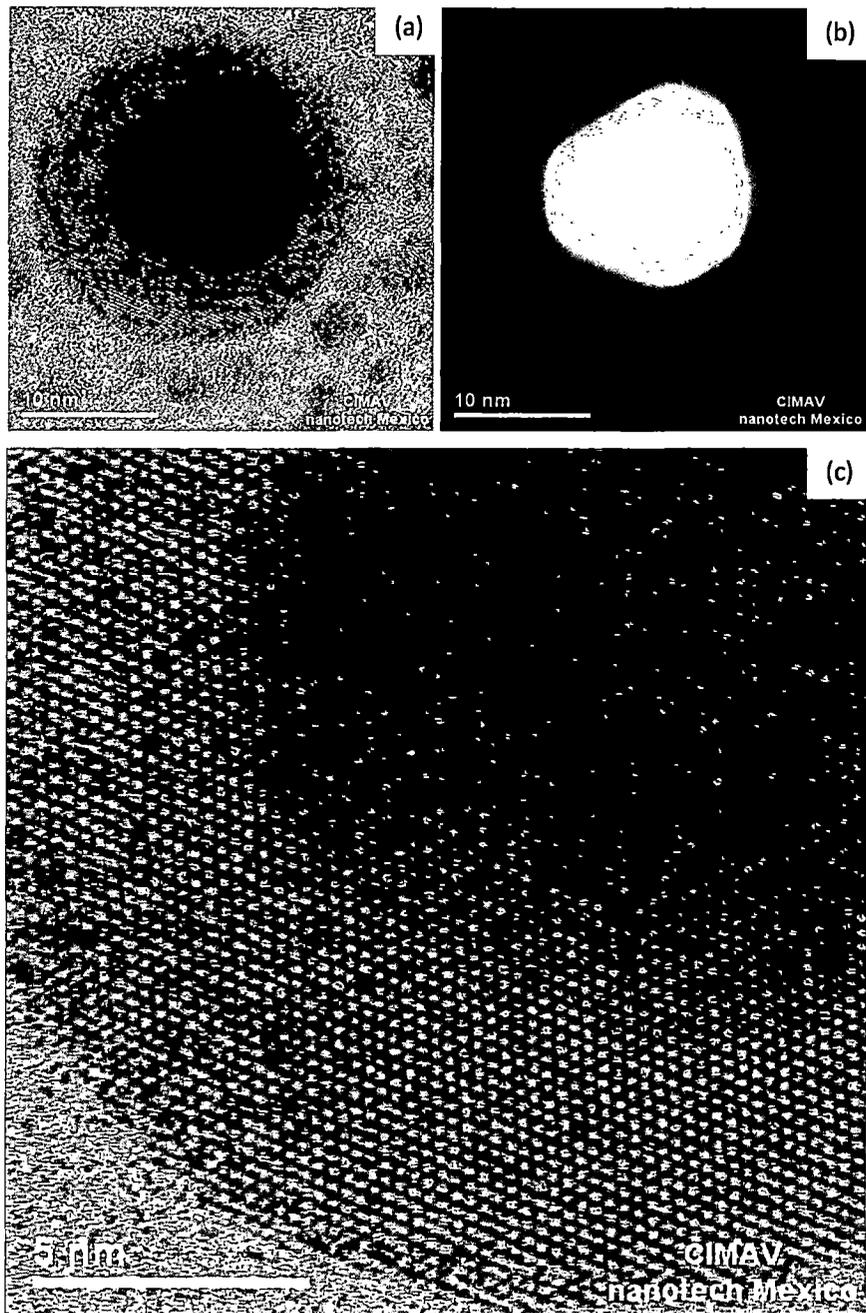


Figura 5-6: Imágenes HRTEM (a) en campo claro y (b) campo oscuro, y (c) una ampliación en campo claro, de una nanopartícula Core/Shell de Au/Ag G42-3 (Ver tabla 4-2)

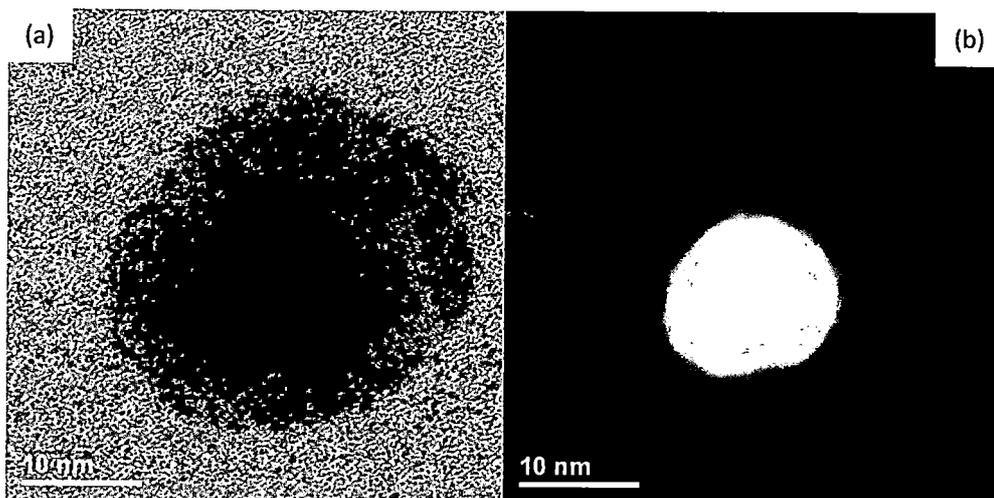


Figura 5-7: Imágenes HRTEM (a) en campo claro y (b) campo oscuro de una nanopartícula Core/Shell de Au/Ag G42-6 (Ver tabla 4-2)

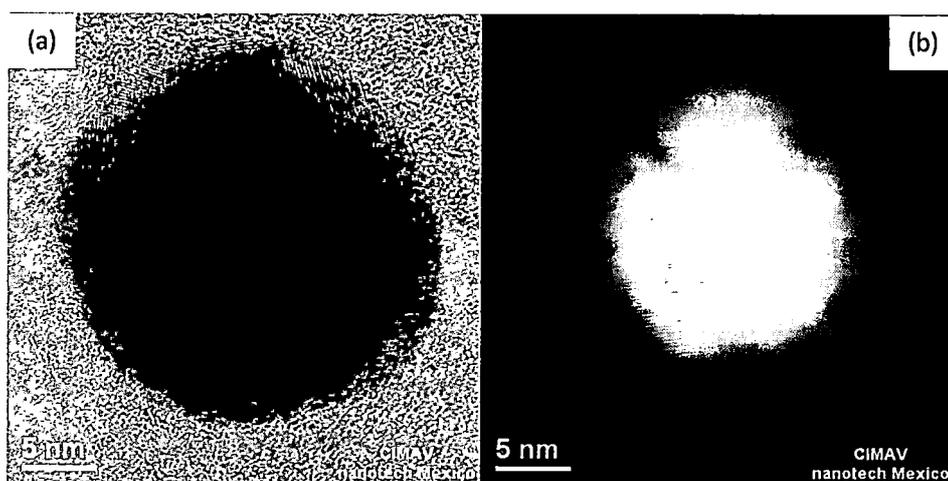


Figura 5-8: Imágenes HRTEM (a) en campo claro y (b) campo oscuro de una nanopartícula Core/Shell de Au/Ag G43-3 (Ver tabla 4-2)

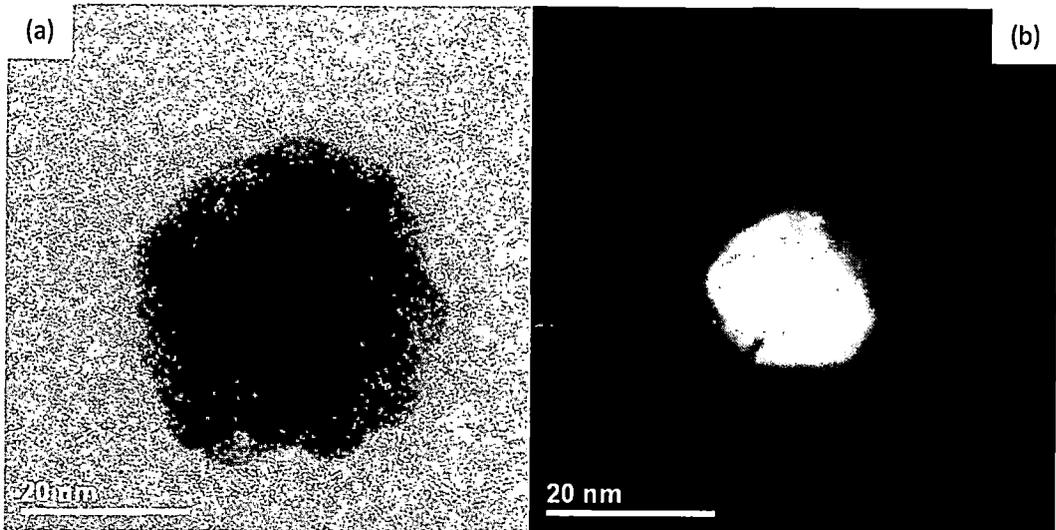


Figura 5-9: Imágenes HRTEM (a) en campo claro y (b) campo oscuro de una nanopartícula Core/Shell de Au/Ag G43-4 (Ver tabla 4-2)

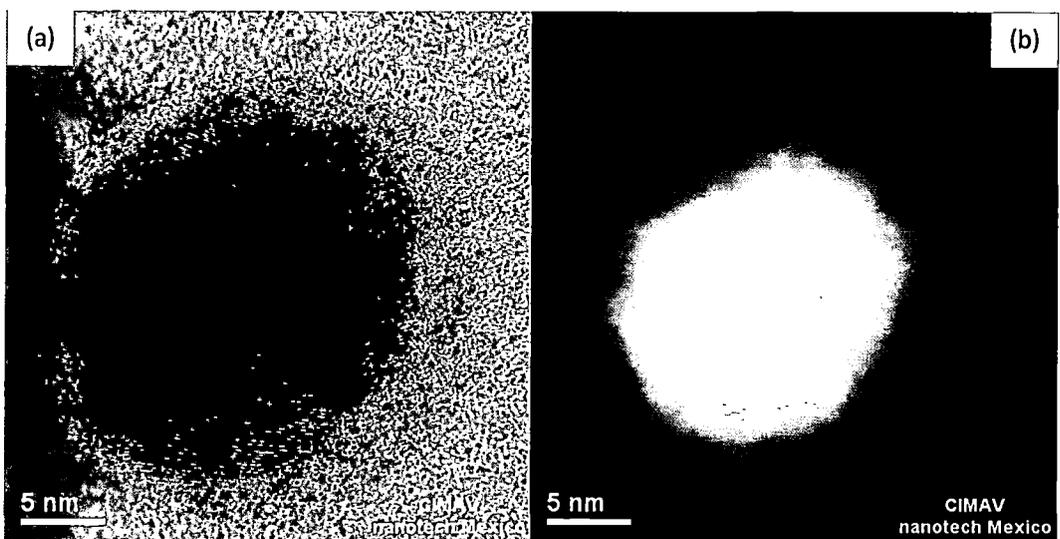


Figura 5-10: Imágenes HRTEM (a) en campo claro y (b) campo oscuro de una nanopartícula Core/Shell de Au/Ag G43-5 (Ver tabla 4-2)

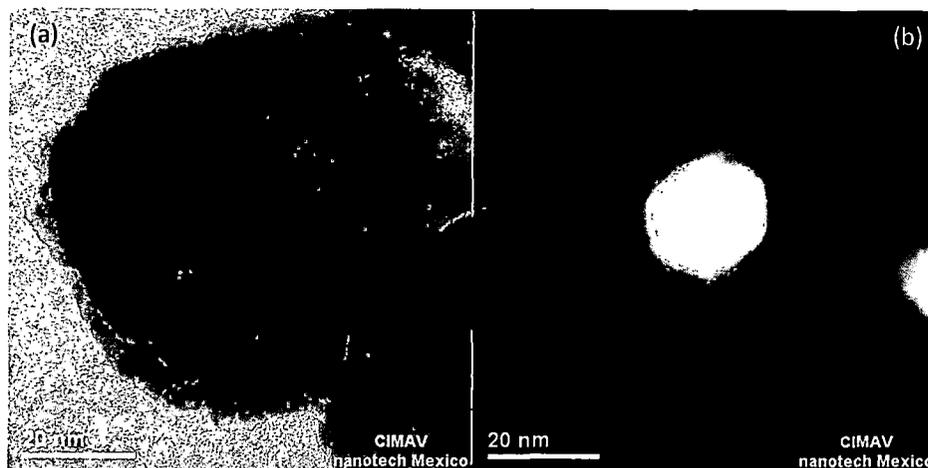
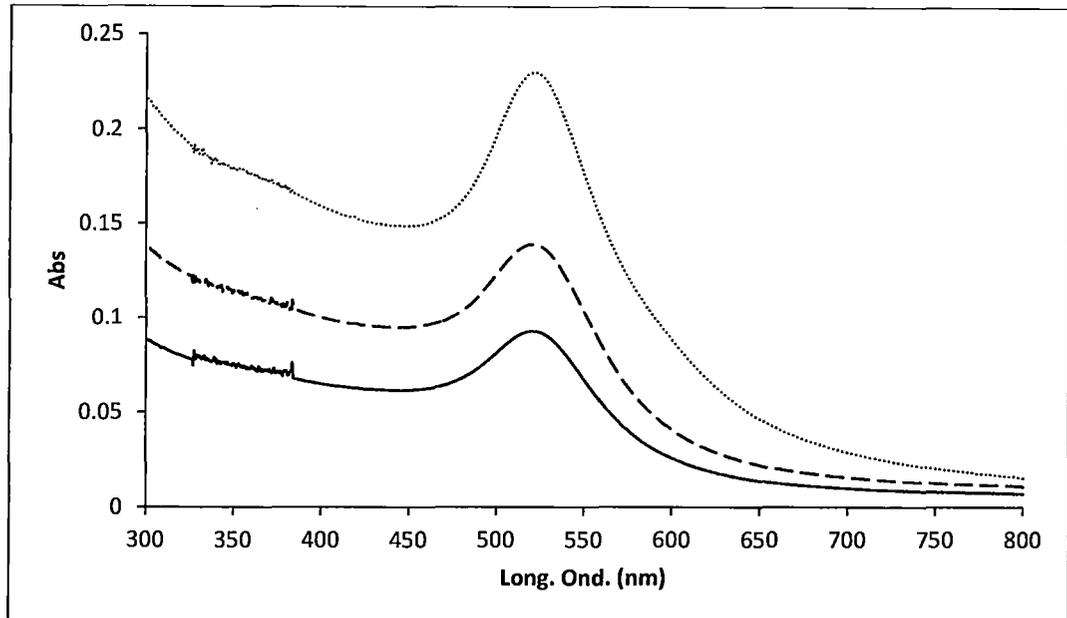


Figura 5-11: Imágenes HRTEM (a) en campo claro y (b) campo oscuro, de una nanopartícula Core/Shell de Au/Ag para la muestra G43-6 (Ver tabla 4-2).

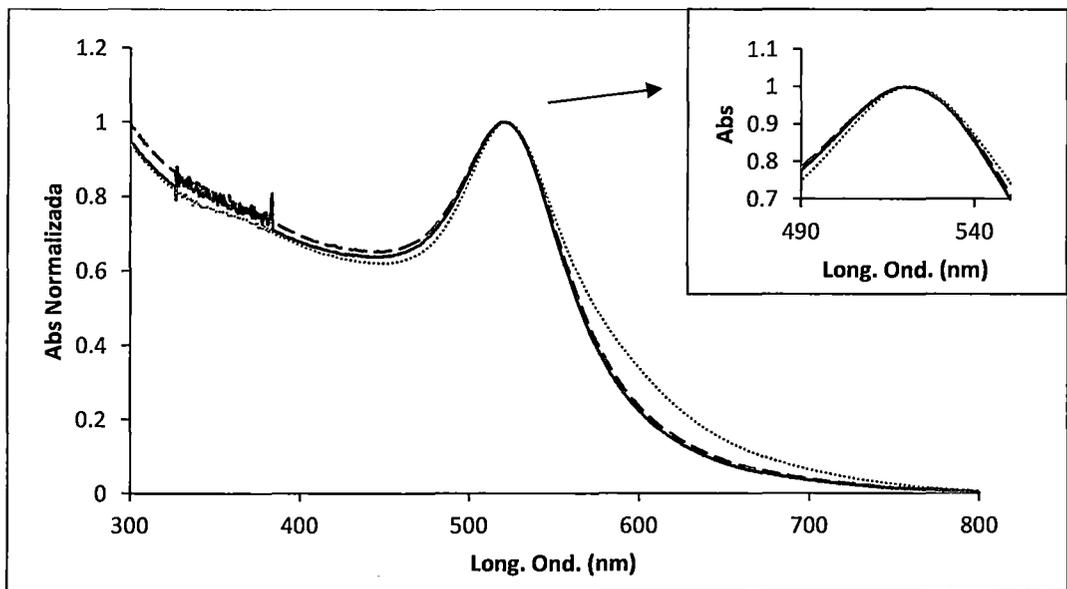
5.2.4. Espectroscopia UV-VIS:

A continuación se muestran los resultados de la absorción óptica de las nanopartículas de oro. Mostrando como picos de máxima absorción a la Resonancia de Plasmones Superficiales (SPR), propiedad más destacable de las nanopartículas metálicas.

Para el caso de las nanopartículas de oro se pueden apreciar picos desplazados, los cuales pueden ser fácilmente explicados por la teoría de Mie [56-57,59], estos fueron registrados alrededor de los 520 nm de longitud de onda, y experimentaron desplazamientos hacia zonas de menor energía, los cuales dependen del tamaño y la forma.



(a)



(b)

Figura 5-12: Muestras: — G41, ----G42, y G43 para: (a) Espectro UV-Vis de absorción (b) Espectro normalizado UV-Vis de nanopartículas de oro (esquina superior derecha zoom de SPR de oro) (Ver tabla 4-1).

Los espectros obtenidos, para las nanopartículas de oro sintetizadas, muestran una dependencia en el máximo de absorción y la intensidad con la cantidad de reductor empleado, estas absorciones máximas fueron de:

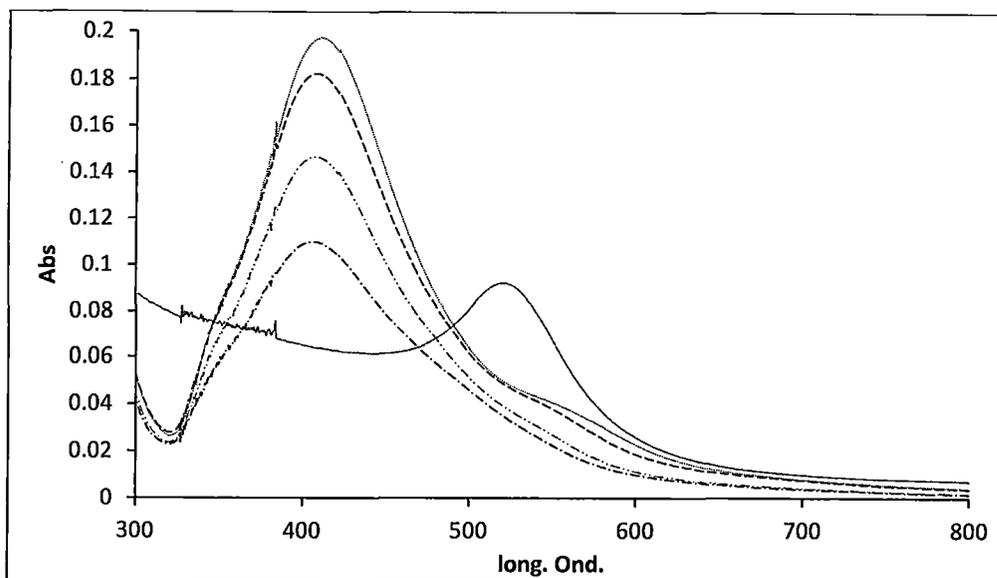
$$\lambda_{G41} = 520.5 \text{ nm} \rightarrow Abs_{G41} = 0.093$$

$$\lambda_{G42} = 520.7 \text{ nm} \rightarrow Abs_{G42} = 0.141$$

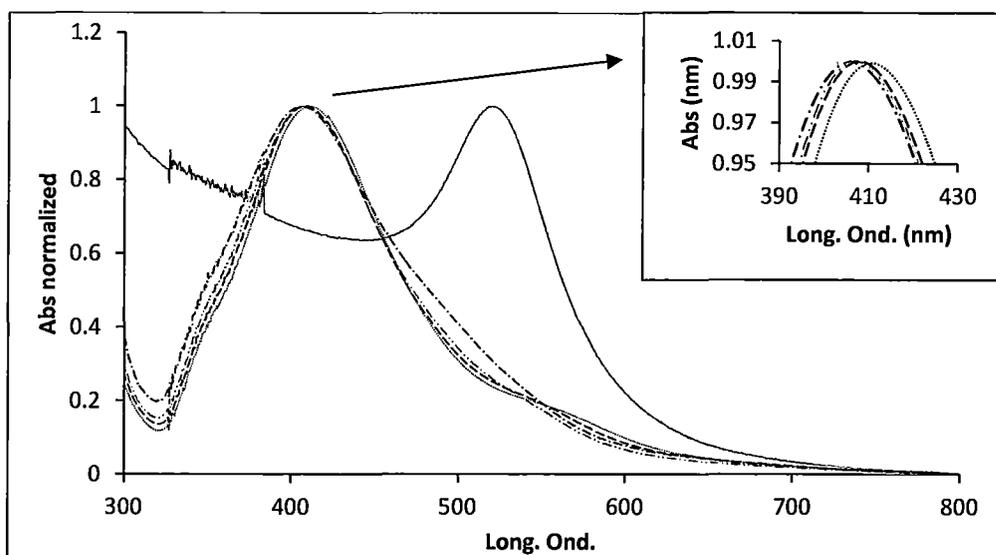
$$\lambda_{G43} = 521.4 \text{ nm} \rightarrow Abs_{G43} = 0.228$$

Para el caso de las nanopartículas con estructura Core/Shell de Au/Ag se pueden apreciar picos correspondientes a los de las nanopartículas de plata, puesto que la corteza externa de la nanopartícula se encuentra totalmente compuesta por plata, el patrón de valores experimentalmente hallados es conforme a lo que predice la teoría de Mie [56-57,59], estos están localizados en alrededor de los 400 nm, y experimentando desplazamientos hacia zonas de menor energía, los cuales dependen del tamaño y la forma.

Asimismo, podemos apreciar leves picos en el rango de 520 nm a más, los cuales corresponden a las nanopartículas de oro confinado en el núcleo de las estructuras y son comparados con la SPR de las nanopartículas de oro (de las cuales preceden) en cada gráfica (línea de color amarilla).

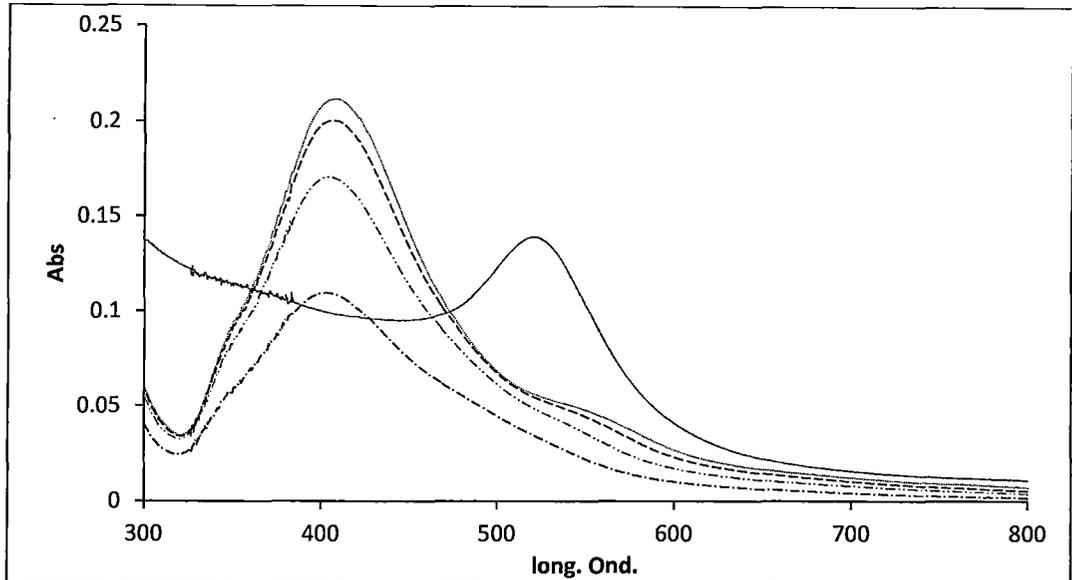


(a)

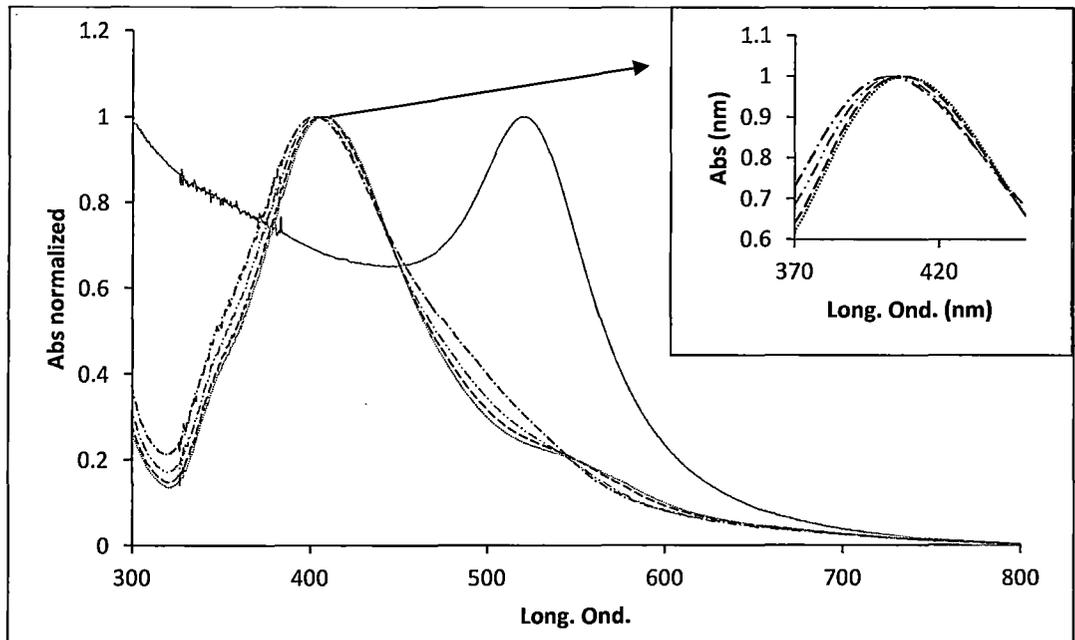


(b)

Figura 5-13: Muestras: — G41, - - - G41-3, - · - · G41-4, - - - G41-5, y ····· G41-6 para: (a) Espectro UV-Vis de absorción y (b) Espectro normalizado UV-Vis, de NP Core/Shell de Au/Ag y su núcleo metálico de oro (esquina superior derecha zoom de SPR de plata), ver tabla 4-2.

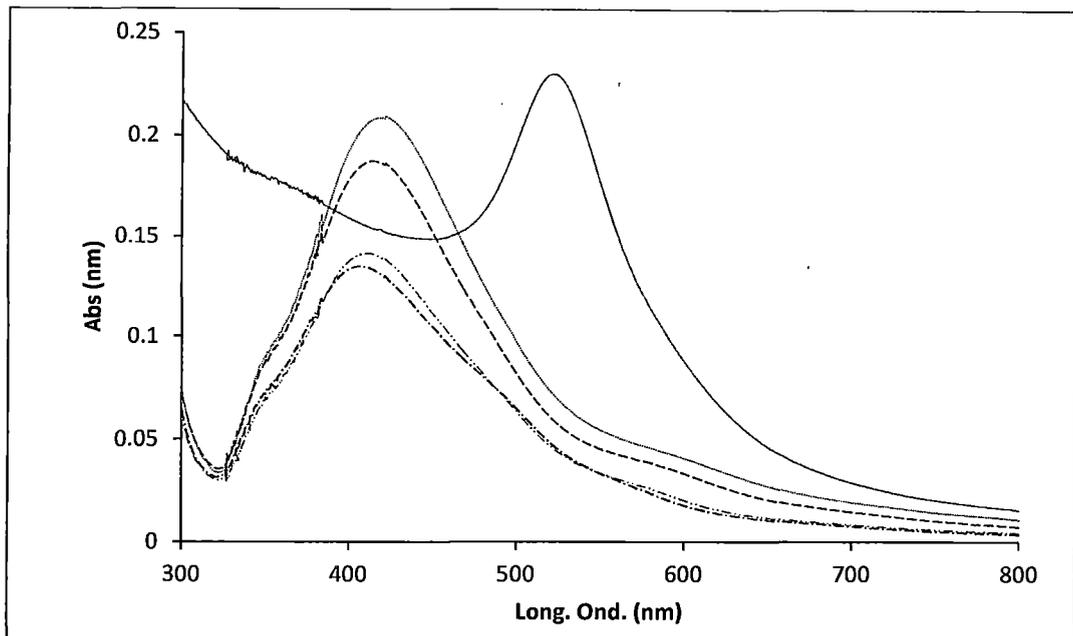


(a)

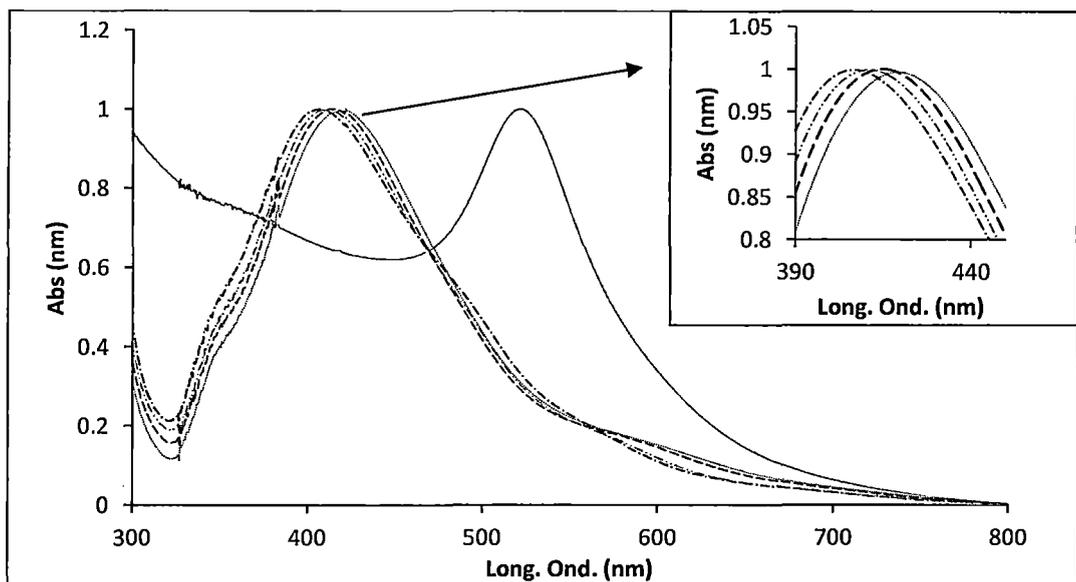


(b)

Figura 5-14: Muestras: — G42,G42-3, -.-.-G42-4, ---- G42-5, y - - - - -G42-6 para: (a) Espectro UV-Vis de absorción (b) Espectro normalizado UV-Vis, de NP Core/Shell de Au/Ag y su núcleo metálico de oro (esquina superior derecha zoom de SPR de plata), ver tabla 4-2.



(a)



(b)

Figura 5-15: Muestras: — G43, - - - - G43-3, - · - · - G43-4, - - - - G43-5, y ····· G43-6 para: (a) Espectro UV-Vis de absorción (b) Espectro normalizado UV-Vis, de NP Core/Shell de Au/Ag y su núcleo metálico de oro (esquina superior derecha zoom de SPR de plata), ver tabla 4-2.

Serie G41, Figura 5-13:

Los espectros obtenidos, para las nanopartículas Core/Shell de Au/Ag sintetizadas, muestran una dependencia en el máximo de absorción y la intensidad con la cantidad de metal, estas absorciones máximas fueron de:

$$\begin{aligned}\lambda_{G41-3}^{Ag} &= 406.1nm \rightarrow \lambda_{G41-3}^{Au} = 543.8 nm \\ \lambda_{G41-4}^{Ag} &= 407.2nm \rightarrow \lambda_{G41-4}^{Au} = 545.8 nm \\ \lambda_{G41-5}^{Ag} &= 408.2nm \rightarrow \lambda_{G41-5}^{Au} = 553.6 nm \\ \lambda_{G41-6}^{Ag} &= 410.9nm \rightarrow \lambda_{G41-6}^{Au} = 562.7 nm\end{aligned}$$

Serie G42, Figura 5-14:

Los espectros obtenidos, para las nanopartículas Core/Shell de Au/Ag sintetizadas, muestran una dependencia en el máximo de absorción y la intensidad con la cantidad de metal, estas absorciones máximas fueron de:

$$\begin{aligned}\lambda_{G42-3}^{Ag} &= 402.8nm \rightarrow \lambda_{G42-3}^{Au} = 535.9 nm \\ \lambda_{G42-4}^{Ag} &= 404.4nm \rightarrow \lambda_{G42-4}^{Au} = 543.8 nm \\ \lambda_{G42-5}^{Ag} &= 406.6nm \rightarrow \lambda_{G42-5}^{Au} = 551.9 nm \\ \lambda_{G42-6}^{Ag} &= 407.7nm \rightarrow \lambda_{G42-6}^{Au} = 555.1 nm\end{aligned}$$

Serie G43, Figura 5-15:

Los espectros obtenidos, para las nanopartículas Core/Shell de Au/Ag sintetizadas, muestran una dependencia en el máximo de absorción y la intensidad con la cantidad de reductor, metal, y tamaño de núcleo, estas absorciones máximas fueron de:

$$\begin{aligned}\lambda_{G43-3}^{Ag} &= 407.6nm \rightarrow \lambda_{G43-3}^{Au} = 570.0 nm \\ \lambda_{G43-4}^{Ag} &= 411.5nm \rightarrow \lambda_{G43-4}^{Au} = 580.4 nm \\ \lambda_{G43-5}^{Ag} &= 415.3nm \rightarrow \lambda_{G43-5}^{Au} = 590.1 nm \\ \lambda_{G43-6}^{Ag} &= 419.4nm \rightarrow \lambda_{G43-6}^{Au} = 599.5 nm\end{aligned}$$

5.2.5. Espectroscopia de electrones: Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS):

A continuación se presentaran los resultados del análisis EDS realizados a la muestra G43-3 (Ver tabla 4-2 de la figura 5-8). Este análisis permitió el estudio de la composición en diferentes partes de la estructura de la nanopartícula Core/Shell, mostrando así que la nanopartícula está compuesta por oro en el núcleo, y plata en la corteza.

Tabla 5-5: Valores obtenidos por medio de análisis EDS para una nanopartícula de la muestra G43-3. La posición analizada fue la del centro (Ver figura 5-16).

<i>Elemento</i>	<i>Peso %</i>
CK	3.37
OK	1.67
Si K	2.59
Ag L	21.17
Au L	71.21
Totals	100

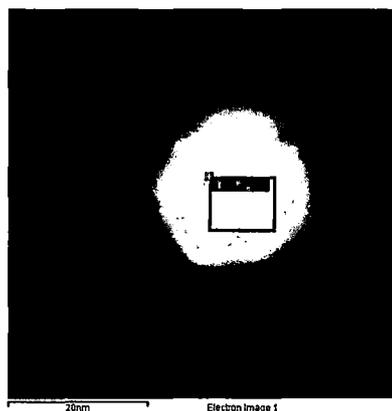


Figura 5-16: Micrografía de una nanopartícula Core/Shell de Au/Ag de la muestra G43-3 mostrando la ubicación del análisis EDS realizado, el cual es descrito en la tabla 5-5.

Tabla 5-6: Valores obtenidos por medio de análisis EDS para una nanopartícula de la muestra G43-3. La posición analizada fue la de la supuesta corteza de plata (Ver figura 5-17).

<i>Elemento</i>	<i>Peso %</i>
CK	5.4
OK	7.16
Si K	27.4
Ag L	60.04
Totals	100

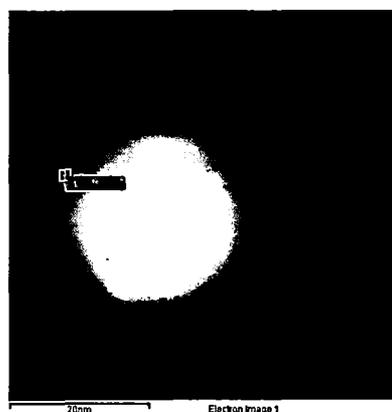


Figura 5-17: Micrografía de una nanopartícula Core/Shell de Au/Ag de la muestra G43-3 mostrando la ubicación del análisis EDS realizado, el cual es descrito en la tabla 5-6.

Capítulo VI

Discusión de los resultados

Durante la síntesis se emplearon dos procesos de nucleación: (1) la nucleación homogénea, para el caso de la síntesis de los núcleos de oro, donde se cuenta con una sola fase en el sistema, la fase acuosa con la sal disuelta; y (2) la nucleación heterogénea, en el caso de la síntesis de nanopartículas bimetalicas de tipo Core/Shell de Au/Ag, donde una nueva fase se forma en la superficie de otro material: los núcleos de oro.

Para la formación de nanopartículas por nucleación homogénea, debe llevarse a cabo primero la nucleación de las especies de crecimiento, siendo así que una sobresaturación de las especies de crecimiento debe ser creada, esta se crea a partir de una reacción de óxido/reducción, por medio de la reducción de los iones Au^{3+} a Au, transformando así una sal de oro altamente soluble, en átomos de oro altamente insolubles. Sobresaturando en un principio a la solución (durante la reacción redox), de oro atómico, la solución sobresaturada de oro atómico posee una alta energía libre de Gibbs, la energía total del sistema se reducirá mediante la segregación de metal en la solución, segregando átomos de oro los cuales en una posterior etapa formaran la nanopartículas de oro generando núcleos activos o convirtiéndose en especies de crecimiento para la etapa de crecimiento. Esta reducción de la energía libre de Gibbs es la fuerza impulsora tanto para la nucleación como para el crecimiento (Ver figura 2-6).

La reducción del oro se lleva a cabo a reflujo $\sim 90^\circ\text{C}$ (punto de ebullición de la solución de oro inicial), el proceso de reducción, el cual genera especies insolubles, hace que en valor la variación de la energía libre de Gibbs del sistema aumente (Ecuación 6-1), adicional a ello tenemos un movimiento iónico caótico, brindado por la temperatura y la ebullición, esta contribución a la variación de la energía libre de Gibbs puede verse también a través de la entropía adquirida en el sistema por un aumento en el desorden (ecuación 6-2), haciendo más negativo el valor de ΔG_v y disminuyendo la barrera de

energía ΔG^* (ver ecuaciones 6-2 y 6-3), así pues estos dos factores, la temperatura y la sobresaturación por medio de la reducción de las especies metálicas, fueron controlados favoreciendo el proceso de nucleación para la síntesis de nanopartículas de oro, generando mayor cantidad de núcleos activos.

$$\Delta G_v = -\frac{kT}{\Omega} \ln \frac{c}{c_0} \dots (6-1)$$

$$G = H - ST \dots (6-2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma}{(3\Delta G_v)^2} \dots (6-3)$$

Según la teoría de DLVO existe una barrera de energía, la cual una vez que es superada, la aglomeración, de las nanopartículas estabilizadas electrostáticamente, dará comienzo; si la barrera no es superada, la aglomeración no ocurrirá. Un aumento en la concentración y estado de valencia de los contra iones da como resultado una rápida decaída del potencial eléctrico, disminuyendo la barrera de repulsión, como se muestra esquemáticamente en la figura 2-9, por ello empleamos contraiones con cargas bajas y en concentraciones pequeñas, de tal manera que no se favorezcan las interacciones de tipo electrostática, aumentando la energía de la barrera de repulsión, y así no superarla para que las nanopartículas no se aglomeren y sean estables.

Las nanopartículas de oro tienen la característica de polarizar cargas eléctricas en sus alrededores, esta propiedad hace que la superficie de las nanopartículas de oro tenga una gran afinidad al ión citrato, convirtiéndolo en un gran agente estabilizador, pues este posee tres átomos con cargas electrónicas en su estructura (Ver figura 6-1).

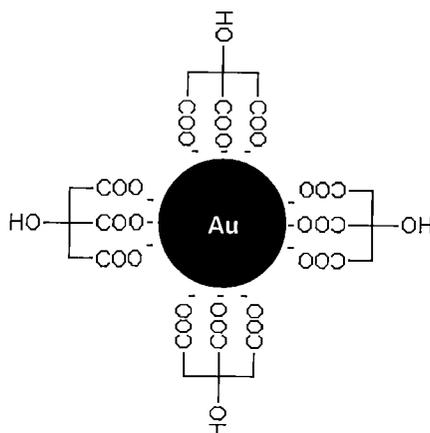
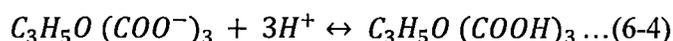


Figura 6-1: Representación esquemática de la protección de una nanopartícula de oro por medio de moléculas de ion Citrato.

La adición de ácido a la mezcla contenedora de los núcleos de oro, en una segunda etapa, aumentó la acidez de la disolución, así el ion citrato en medio ácido, desplaza su equilibrio (ver ecuación 6-4) hacia la formación del ácido cítrico, perdiendo la capacidad de estabilizar a las nanopartículas de oro, y dejándola expuesta para una segunda etapa de crecimiento.



Las condiciones para la deposición de la corteza de plata, son diferentes a las del oro, principalmente el sistema no está expuesto a las condiciones de temperatura que experimentaron las nanopartículas de oro, es por ello que la barrera de energía para superar la nucleación ΔG^* (ecuación 6-3) se hace mayor, ahora la cantidad de núcleos capaces de llegar al valor del radio crítico, r^* , será menor, por lo que un núcleo más pequeño que r^* se disolverá en la solución para disminuir la energía libre total, generando solo especies de crecimiento en la etapa de crecimiento.

Los iones plata, al estar en presencia del ácido ascórbico se reducen, formando así átomos de plata como las nuevas especies de crecimiento y dehidroascorbato que en una posterior etapa se hidroliza para formar ácido 2,3 dicetogulónico, que

posteriormente puede degradarse por descarboxilación. El proceso será ahora guiado por difusión debido a la agitación brindada al sistema, la plata ocupará ahora el lugar del oro como especie de crecimiento para el crecimiento de la nanopartícula, y así poder crear la estructura Core/Shell deseada.

Dynamic light Scattering (DLS)

Los valores de radio efectivo, para los casos de las muestras repetidas, G41 y G42, muestran una variación que podría ser propia del equipo y del error arrastrado por los instrumentos que empleamos durante la síntesis (fiolas, pipetas y micropipetas), demostrando así la capacidad que tiene el experimento para ser repetido. (Ver tabla 6-1)

Tabla 6-1: Valores de diámetros efectivos y polidispersidad obtenidos mediante medidas DLS para las nanopartículas de oro. (Ver tablas 4-1 y 5-1)

N°/mL		Agua	HAuCl ₄ 1mM	Citrato de sodio 35mM	Diámetro efectivo (nm)	Polidispersidad
G4	G41	6	10	4	47.8	0.339
	G42	6	10	4	45.0	0.330
	G43	4	10	6	40.1	0.282

En las nanopartículas de oro, puede apreciarse que el tamaño medio hidrodinámico muestra una clara dependencia con la cantidad de reductor empleado (Ver tabla 6-1), pudiendo notarse que a mayores concentraciones de reductor, menor es el diámetro efectivo de las nanopartículas de oro. Esto puede deberse a la cantidad de núcleos activos formados en cada caso, pudiendo notarse así que a (i) **mayores cantidades de reductor** empleado, **mayor será el número de núcleos activos** y mayor será el gasto de especies de crecimiento para producirlos, dejando pocos para una posterior etapa de crecimiento, es por esto que se obtiene un menor tamaño, mientras que a (ii) **menores cantidades de reductor** empleado, **menor será el número de núcleos activos** y menor será el gasto de especies de crecimiento para producirlos, dejando un

mayor número para la etapa de crecimiento posterior, es por esto que se obtiene un mayor tamaño.

Los valores de polidispersidad obtenidos en cada perfil DLS para nanopartículas de oro (Ver tabla 6-1), respaldan la influencia del reductor en la generación de núcleos activos para la nucleación, los valores de polidispersidad en el caso de nanopartículas de oro de 47.8 nm y 45.0 nm de diámetro medio hidrodinámico, son mayores que el obtenido para nanopartículas de oro de 40.1 nm, demostrando que la redisolución de núcleos activos que no alcanzan el radio crítico (o no superan la energía crítica de nucleación), y la formación continua de nuevos núcleos o núcleos secundarios, es un proceso que se lleva a cabo en mayor medida a menores concentraciones de reductor empleado, ralentizando el proceso de nucleación y generando así estas polidispersidades.

Para el caso de las nanopartículas Core/Shell de Au/Ag, los valores de polidispersidad (manteniendo las cantidades de metal a recubrir constantes) muestran ser cercanos entre sí, esto puede ser explicado debido a errores arrastrados con el procedimiento de síntesis (Ver tabla 6-2).

Tabla 6-2: Valores de diámetros efectivos y polidispersidad obtenidos mediante medidas DLS para las series correspondientes a los núcleos G41 y G42 (repeticiones). (Ver tablas 5-2 y 5-3)

Muestra	Diámetro efectivo (nm)	Polidispersidad
G41-3	66.6	0.325
G42-3	66.8	0.335
G41-4	60.8	0.326
G42-4	68.8	0.327
G41-5	67.0	0.325
G42-5	73.0	0.331
G41-6	69.4	0.322
G42-6	73.8	0.331

Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)

Ya que se usaron concentraciones bajas de precursor de oro, la difusión de los átomos de oro a la superficie de la nanopartícula se lleva a cabo lenta y ordenadamente, a su vez, el proceso de crecimiento posterior a la nucleación favorecida por la difusión (adición de cada átomo de oro a la superficie de crecimiento) es guiado por fenómenos superficiales, favoreciéndose así el crecimiento mononuclear, lo que formaría moléculas simétricas, en este caso esféricas, las cuales son vistas en su mayoría en las micrografías TEM halladas (Ver figura 5-5).

Según los datos obtenidos por el análisis del DLS y las micrografías HRTEM, el valor del diámetro efectivo (o también llamado diámetro hidrodinámico) es mayor al presentado por el HRTEM comparando los datos obtenidos por ambas técnicas (Ver tablas 5-1, 5-2, 5-3 y 6-3), esto era de esperarse puesto que el análisis hecho por DLS muestra un tamaño que incrementa con cualquier estructura en su superficie (Ver tabla 6-3).

Los tamaños encontrados a través de las micrografías de las nanopartículas Core/Shell de Au/Ag en las figuras 5-6 y 5-7, correspondientes a adiciones de nitrato de plata de 30 μL y 60 μL respectivamente, muestran claramente como la cantidad de una sal de plata añadida modifica la coraza formada. Esto es de esperarse pues a mayores concentraciones de precursor de plata mayores especies de crecimiento habrá en el medio. Sin embargo es notorio (Ver figuras 5-6 y 5-7) que al agregar 60 μL de nitrato de plata, la coraza pierde forma adquiriendo una mayor rugosidad, esto puede ser explicado por un aumento en la concentraciones de especies en crecimiento en la superficie de la nanopartícula, lo cual ocasiona un crecimiento polinuclear.

Para las series correspondientes a los núcleos G42 y G43 (Ver tabla 6-3) es claro ver que al agregar un núcleo de mayor tamaño, manteniendo constante todos los parámetros, ocurre un mayor gasto de especies en crecimiento en los núcleos de mayor tamaño, pues ellos poseen una mayor área a recubrir, además, la concentración en la

superficies de estas partículas de mayor tamaño, es menor, favoreciendo el crecimiento mononuclear, el cual puede ser claramente observado en las figuras 5-6 y 5-8.

Tabla 6-3: Valores de diámetros efectivos y polidispersidad obtenidos mediante medidas DLS para las series correspondientes a los núcleos G42 y G43. (Ver tablas 4-2, 5-3 y 5-4)

Análisis	DLS		HRTEM				
	Diametro efectivo (nm)	Polidispersidad	Diametro (nm)	Agua	Acido Ascórbico 0.01M	Seeds NP's Au 300uL	AgNO ₃ 0.01M
G42-3	66.8	0.335	23.700	20	0.1	G42	0.03
G42-4	68.8	0.327	-	20	0.1	G42	0.04
G42-5	73.0	0.331	-	20	0.1	G42	0.05
G42-6	73.8	0.331	62.400	20	0.1	G42	0.06
G43-3	64.3	0.323	28.100	20	0.1	G43	0.03
G43-4	71.8	0.313	32.000	20	0.15	G43	0.04
G43-5	71.2	0.326	27.700	20	0.1	400uL de G43	0.06
G43-6	75.9	0.318	62.500	20	0.15	G43	0.06

Comparando la muestra G3-4 (Ver figura 5-9) con la G43-3 (Ver figura 5-8), donde la variación de nitrato de plata es menor, podemos apreciar que la corteza formada presenta irregularidades; esto puede deberse a una contribución de dos factores, el aumento en la concentración de las especies de crecimiento en la superficie de las nanopartículas, lo que ocasiona un crecimiento polinuclear, y la cantidad de ácido cítrico añadido, el cual, al aumentar ocasiona un aumento de la velocidad de reducción, aumentando la concentración de las especies de crecimiento, ocasionando nuevamente un aumento en la concentración de las especies de crecimiento en la superficie de la nanopartícula. Ambos factores pueden explicar la tendencia del crecimiento polinuclear.

En la figura 5-11 (muestra G43-6) podemos apreciar el mayor crecimiento polinuclear a comparación de los demás casos, si comparamos este con la muestra G43-4 (Ver figura 5-9) la cual posee la misma concentración de ácido ascórbico, variando la cantidad de especies de crecimiento, podemos apreciar que el aumento de la sal de plata ha ocasionado que la corteza no conserve una geometría esférica, es decir se favorece el crecimiento polinuclear, esto puede ser explicado debido al aumento de la concentración de especies de crecimiento en la superficie de la nanopartícula, además de acuerdo a la

comparación antes mencionada el hecho de que se emplee más ácido ascórbico produce que la velocidad de reducción aumente, y con ello la cantidad de especies de crecimiento en el seno de la solución modificando la difusión de estas especies. Todos estos factores favorecen dicho crecimiento polinuclear.

En las muestras G43-5 (Ver figura 5-10) y G43-3 (Ver figura 5-8) se puede apreciar una corteza con menos defectos que en el caso de las muestras G43-4 (Ver figura 5-9) y G43-6 (Ver figura 5-11). Para la muestra G43-5 se empleó tanto una mayor cantidad de núcleos como una mayor cantidad de nitrato de plata, compensándose así una posible acumulación de especies de crecimiento en la superficie de oro, vistas en las muestras G43-4 y G3-6, para el caso de la muestra G43-3 el recubrimiento con menor cantidad de defectos es de esperarse, pues en su síntesis se emplea una menor cantidad de iones de plata.

Espectroscopia UV-Vis

La figura 5-12 muestra una clara dependencia entre la SPR de las nanopartículas de oro y el tamaño obtenido; en acuerdo con la teoría de Mie, a mayor tamaño, mayor será la SPR, y esto se comprobó experimentalmente.

Las absorciones de las SPR de nanopartículas de oro medidas muestran una relación con el tamaño de las partículas, a mayor tamaño menor la absorción de la SPR medida. Esto puede explicarse haciendo uso de la teoría de Lambert Beer y teniendo en consideración que la absorptividad molar de las nanopartículas de oro no varía demasiado en el rango en el que estamos trabajando (Valores DLS: 40 nm – 48 nm; Valor HRTEM para muestra G42: 14.7 nm), ya que manteniendo el número de átomos de oro constante (Ver tabla 4-1), un mayor tamaño de las nanopartículas implica un mayor uso de especies de crecimiento para la formación de cada una de estas, dejando así la posibilidad de producir un menor número de nanopartículas, y con esto una menor absorción. De igual forma ocurre con las nanopartículas de menor tamaño, estas no gastan muchas especies de crecimiento para su producción, dejando la posibilidad de obtener un mayor número de nanopartículas y con esto una mayor absorción observada (Ver figura 6-2, figura 5-12, y tabla 5-1).

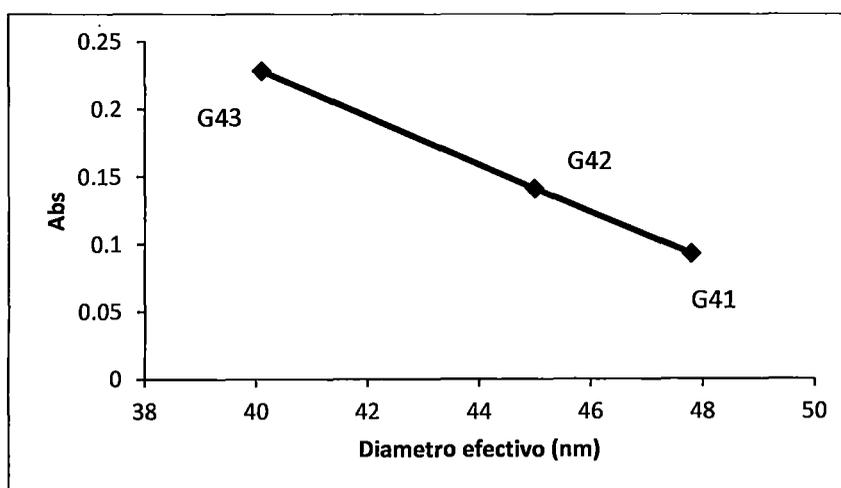


Figura 6-2: Absorbancia Vs. Diámetro efectivo de nanopartículas de oro.

Las figuras 5-13, 5-14, y 5-15 muestra un ligero pico pasados los 530nm aprox., estos debido a los núcleos de oro, que se encuentran confinados en el interior de las nanopartículas Core/Shell, formando parte de su estructura y haciendo que la señal brindada, y por ello el movimiento de sus electrones en la superficie de la nanopartícula, sea menor.

El tamaño de la estructura Core/Shell sintetizada muestra una clara relación con las resonancias de plasmón superficial (SPR) obtenidas para la plata, tal como lo predice la teoría de Mie (Ver figuras 5-13, 5-14, y 5-15; y tablas 5-2, 5-3, y 5-4), pero en el caso de las SPR de oro, las cuales se pueden ver ligeramente (debido a un confinamiento del núcleo de oro) en el espectro de absorción de las nanopartículas de tipo Core/Shell, se logra apreciar grandes corrimientos hacia zonas de menor energía, en el espectro electromagnético; estos corrimientos aumentan conforme el espesor de la capa aumenta, esto puede deberse a dos factores: (i) la existencia de una fase aleada en lugar donde debería existir una interface entre la superficie interior de la capa externa y la superficie del núcleo interno (Ver figura 6-3), lo que ocasiona un acoplamiento aumentado entre los plasmones superficiales de ambas superficies, viéndose reflejado en un aumento de la absorción, y (ii) la existencia de plasmones superficiales en la superficie exterior de la partícula (superficie exterior del recubrimiento de plata), las cuales contribuyen al acoplamiento antes mencionado en menor medida. El valor de SPR de la banda de Ag y Au en la muestra G43-5, el cual no es un valor esperado con relación al tamaño de la nanopartícula puede ser debida a su tan elevada polidispersidad.

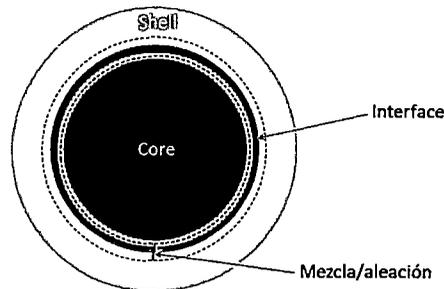


Figura 6-3: Diagrama simple de una nanopartícula bimetálica con estructura de tipo Core/Shell de Au/Ag, mostrando la existencia de una interface donde se dará una mezcla de ambos metales.

La hipótesis de la formación de una mezcla aleada en el lugar donde debería existir una interface Au/Ag que favorezca el desplazamiento hacia zonas de menor energía de la banda de SPR del oro encerrado en las estructuras Core/Shell (Ver figura 6-3) puede ser explicada debido a la tan similar constante de red que poseen la plata y el oro (0.408 nm para el Au y 0.409 nm para la Ag). Lo que a su vez podría explicar la conservación del ordenamiento atómico en los alrededores del núcleo de oro, como se puede apreciar en la figura 5-10.

En el caso de las series de nanopartículas Core/Shell cuyos núcleos de oro son G41 y G42 (Ver figuras 5-13a y 5-14a), se logra apreciar un aumento de absorción del pico SPR de la plata, que aumenta con la cantidad de sal de plata añadida, lo que es igual al aumento del tamaño de la nanopartícula. Este fenómeno podría ser explicado por la ecuación de Lambert Beer, teniendo en consideración que la absorptividad molar de las nanopartículas no cambia debido a la pequeña variación de tamaños que existen entre los extremos de las series (23.7 nm para G42-3 y 25.5 nm para G42-6). Al mantener constante el número de partículas de oro empleadas para la formación de partículas core/shell, la concentración del analito sería una contribución de la superficie total de las nanopartículas, la cual aumenta con el tamaño.

Espectroscopia de electrones: Espectroscopia de Dispersión de Energía de rayos X (EDS):

Los resultados de las pruebas de EDS, muestran clara evidencia de la obtención de estructuras de tipo Core/Shell de Au/Ag:

- (i) En el centro de la nanopartícula (Ver figura 5-16) se aprecia una mayor concentración de oro, y en poca medida de plata, seguida por Carbono silicio y oxígeno. Esto puede ser explicado fácilmente debido al método empleado para el análisis EDS, el cual consta de incidir un haz de rayos X de manera perpendicular a la superficie detectando así una primera capa de plata seguida del núcleo de oro y posterior a esta otra capa de plata. El carbono, oxígeno y silicio son provenientes de las rejillas empleadas como soporte de las nanopartículas (Ver tabla 5-5)
- (ii) Un análisis en el recubrimiento (Ver figura 5-17) muestra la formación de una capa de plata con ausencia de átomos de oro, en este caso el haz de rayos X no atraviesa en ningún momento el núcleo de oro por lo que el análisis no da como resultado que este metal se encuentre en la corteza. La composición de carbono, oxígeno y silicio son provenientes de las rejillas empleadas como soporte de las nanopartículas (Ver tabla 5-6)

Capítulo VII

Conclusiones

- Se sintetizaron nanopartículas bimetálicas de tipo Core/Shell de Au/Ag mediante el método de reducción química y en solución acuosa, haciendo uso de citrato de sodio y ácido cítrico como agentes reductores/protectores.
- Se caracterizaron las nanopartículas sintetizadas utilizando las técnicas: Espectroscopia UV-VIS, HRTEM, DLS, y EDS, obteniendo polidispersidades menores a 0.31 (31%), tamaños medios hidrodinámicos que varían de entre 40 nm y 48 nm, para el caso de nanopartículas de Au, y de 60 nm a 76 nm para el caso de NP Core/Shell de Au/Ag, así mismo los tamaños obtenidos por HRTEM fueron de entre 14 nm-22 nm para el caso de nanopartículas de Au (G42), y entre 20 nm y 80 nm para las NP Core/Shell de Au/Ag sintetizadas.
- Se determinó que un aumento en la concentración de metal precursor para la formación de la corteza de plata, y el incremento del agente reductor de las especies de crecimiento son factores que afectan a la forma y tamaño de la partícula, y esto a su vez a las propiedades ópticas.
- A diferencia de otras síntesis en medios orgánicos [25,29,31,33,37-38,41,43-45,49,51], la síntesis lograda fue hecha, durante todo el proceso de su elaboración, en medio acuoso.

Capítulo VIII

Referencias Bibliográficas

- [1] Feynman Richard P., December 29th 1959, “There's Plenty of Room at the Bottom”, at American Physical Society California Institute of Technology (Caltech)
- [2] Andrea R. Tao, Susan Habas, and Peidong Yang; *small* 2008, 4, 310 – 325
- [3] Timur Shegai, Si Chen, Vladimir D. Miljkovic, Gülis Zengin, Peter Johansson & Mikael Käll; *Nature Communications* 2, Article number: 481 doi:10.1038/ncomms1490
- [4] Wei Wang, Wen-Ya Wu, Xiaoqin Zhong, Wei Wang, Qiang Miao, Jun-Jie Zhu; *Biosensors and Bioelectronics* 26 (2011) 3110–3114
- [5] Tatsuro Endo, Daisuke Ikeda, Yukari Kawakami, Yasuko Yanagida, Takeshi Hatsuzawa; *Analytica Chimica Acta* 661 (2010) 200–205
- [6] Ivan H. El-Sayed, Xiaohua Huang, and Mostafa A. El-Sayed; *NANO LETTERS* 2005 Vol. 5, No. 5, 829-834
- [7] Jyh-Pin Chou, Woei Wu Pai, Ching-Chang Kuo, Jian Der Lee, Chien Hong Lin, and Ching-Ming Wei; *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 13151–13159
- [8] Yongfang Zhang, Jianquan Shen; *International Journal of Hydrogen Energy* 32 (2007) 17 – 23
- [9] Aniruddha B. Patil, Satish R. Lanke, Krishna M. Deshmukh, Aniruddha B. Pandit, Bhalchandra M. Bhanage; *Materials Letters* 79, 2012, 1–3
- [10] J.C.Y. Kah, M.C. Olivo, C.G.L. Lee, C.J.R. Sheppard; *Molecular and Cellular Probes* 22 (2008) 14–23
- [11] Miguel Larginho, Pedro V. Baptista; *Journal of Proteomics* 75 (2012), 2811–2823
- [12] Dana E Gheorghe, Lili Cui, Christof Karmonik, Audrius Brazdeikis, Jose M Penaloza, Joseph K Young, Rebekah A Drezek and Malavosklis Bikram; *Nanoscale Research Letters* 2011, 6:554
- [13] Fabienne Danhier, Eduardo Ansorena, Joana M. Silva, Régis Coco, Aude Le Breton, Véronique Prétat; *Journal of Controlled Release* 161 (2012), 505-522
- [14] Xiaohua Huang, Mostafa A. El-Sayed; *Alexandria Journal of Medicine* (2011) 47, 1–9
- [15] Ibrahim Yildiz, Sourabh Shukla and Nicole F Steinmetz; *Current Opinion in Biotechnology* 2011, 22:901–908
- [16] Prashant K. Jain, Ivan H. El-Sayed, and Mostafa A. El-Sayed; *Nanotoday* February 2007, Volume 2, Number 1
- [17] Lisa A. DeLouise; *Journal of Investigative Dermatology* (2012), Volume 132, 964-975
- [18] Yolanda Diebold, Margarita Calonge; *Progress in Retinal and Eye Research* 29 (2010) 596-609.

- [19] Kohsuke MORI and Hiromi YAMASHITA; Journal of the Japan Petroleum Institute, 54, (1), 1-14 (2011)
- [20] Thai-Hoa Tran, Thanh-Dinh Nguyen; Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 88 (2011) 1– 22.
- [21] Akhilesh Rai, Minakshi Chaudhary, Absar Ahmad, Suresh Bhargava, Murali Sastry; Materials Research Bulletin 42 (2007) 1212–1220 properties.
- [22] Yoshiteru Mizukoshi, Taku Fujimoto, Yoshio Nagata, Ryuichiro Oshima, and Yasuaki Maeda; J. Phys. Chem. B 2000, 104, 6028-6032
- [23] J. Michael K. Ohler, H. Romanus, U. Hübner, and J. Wagner; Journal of Nanomaterials Volume 2007 (2007) pp 1-7
- [24] D.-G. Li, S.-H. Chen, S.-Y. Zhao, X.-M. Hou, H.-Y. Ma, X.-G. Yang; Thin Solid Films 460 (2004) 78–82
- [25] Garam Park, Chanhyoung Lee, Daeha Seo, and Hyunjoon Song; Langmuir, 2012, 28 (24), pp 9003–9009
- [26] Yugang Sun, Byron Gates, Brian Mayers, and Younan Xia; NANO LETTERS 2002 Vol. 2, No. 2, 165-168
- [27] Yong Yang, Jianlin Shi, Go Kawamura and Masayuki Nogami; Scripta Materialia 58 (2008) 862–865
- [28] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed; J. Phys. Chem. B 1999, 103, 4212-4217
- [29] M. Li, Z. S. Zhang, X. Zhang, K. Y. Li and X. F. Yu; Optics Express, Vol. 16, Issue 18, pp. 14288-14293 (2008)
- [30] Fu-Ji Tsai, Jyh-Yang Wang, Jeng-Jie Huang, Yean-Woei Kiang, and C. C. Yang; Optics Express, Vol. 18, Issue S2, pp. A207-A220 (2010)
- [31] Sung K. Lim, Keum J. Chung, C. K. Kim, Dong W. Shin, Young-Ho Kim, and Chong S. Yoon; J. Appl. Phys. 98, 084309 (2005)
- [32] Yan Zhao, Yijian Jiang, Yan Fang; Spectrochimica Acta Part A 65 (2006) 1003–1006
- [33] A Longo, G P Pepe, G Carotenuto, A Ruotolo, S De Nicola, V I Belotelov and A K Zvezdin; Nanotechnology 18 (2007) 365701
- [34] Prashant K. Jain, Xiaohua Huang, Ivan H. El-Sayed, and Mostafa A. El-Sayed; Acc. Chem. Res., 2008, 41 (12), pp 1578–1586
- [35] Z.M. Sui, X. Chen, L.Y. Wang, L.M. Xu, W.C. Zhuang, Y.C. Chai, C.J. Yang; Physica E 33 (2006) 308–314
- [36] Christopher J. Serpell, James Cookson, Dogan Ozkaya and Paul D. Beer; Nature Chemistry 3, 478–483 (2011)
- [37] Ilaria Fratoddi, Iole Venditti, Chiara Battocchio, Giovanni Polzonetti, Cesare Cametti, Maria Vittoria Russo; Nanoscale Research Letters 2011, 6:98
- [38] Angshuman Pal, Sunil Shah, Surekha Devi; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 302 (2007) 51–57
- [39] MOSTAFA A. EL-SAYED; Acc. Chem. Res. 2004, 37, 326-333
- [40] MOSTAFA A. EL-SAYED; Accounts of Chemical Research. 2001, 34, 257-264
- [41] Der-Chi Tien, Liang-Chia Chen, Nguyen Van Thai, and Sana Ashraf; Journal of Nanomaterials, vol. 2010, Article ID 634757, 9 pages, 2010. doi:10.1155/2010/634757.

- [42] Audra I. Lukman, Bin Gong, Christopher E. Marjo, Ute Roessner, Andrew T. Harris; *Journal of Colloid and Interface Science* 353 (2011) 433–444.
- [43] D.S. Shen, Joseph Mathew, Daizy Philip; *Spectrochimica Acta Part A* 79 (2011) 254–262
- [44] Kalimuthu Kalishwaralal, Venkataraman Deepak, SureshBabu Ram Kumar Pandian, Muniyasamy Kottaisamy, Selvaraj BarathManiKanth, Bose Kartikeyan, Sangiliyandi Gurunathan; *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 77 (2010) 257–262
- [45] Supriya Devarajan, Parthasarathi Bera, S. Sampath; *Journal of Colloid and Interface Science* 290 (2005) 117–129
- [46] Xiaohui Ji, Shuping Xu, Lianying Wang, Min Liu, Kai Pan, Hang Yuan, Lan Ma, Weiqing Xu, Jinghong Lib, Yubai Bai, Tiejun Li; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 257–258 (2005) 171–175
- [47] Ivana Srnová-Sloufová, Frantisek Lednický, Antonín Gemperle, and Juliana Gemperlova; *Langmuir* 2000, 16, 9928-9935
- [48] Caixia Kan, JiejunZhu, ChangshunWang; *Journal of Crystal Growth* 311 (2009) 1565–1570
- [49] S. Prathap Chandran, J. Ghatak, P.V. Satyam, Murali Sastry; *Journal of Colloid and Interface Science* 312 (2007) 498–505
- [50] J. Yang, Jim Yang Lee, Heng-Phon Too; *Analytica Chimica Acta* 537 (2005) 279–284
- [51] Eleonora Petryayeva, Ulrich J. Krull; *Analytica Chimica Acta* 706 (2011) 8–24
- [52] Xiaohua Huang, Mostafa A. El-Sayed; *Journal of Advanced Research* (2010) 1, 13–28
- [53] Jian Zhu; *Nanoscale Res Lett* (2009) 4:977–981
- [54] Tomohiro Shibata, Bruce A. Bunker, Zhenyuan Zhang, Dan Meisel, Charles F. Vardeman II, and J. Daniel Gezelter; *J. AM. Chem. Soc.* 2002, 124, 11989-11996
- [55] H.M. Chen, R.S. Liu, L.-Y. Jang, J.-F. Lee, S.F. Hu; *Chemical Physics Letters* 421 (2006) 118–123
- [56] Luis M. Liz-Marzán and Prashant V. Kamat; Kluwer Academic Publishers, 2003 Dordrecht
- [57] Yoon S. Lee , *SELF-ASSEMBLY AND NANOTECHNOLOGY*, John Wiley & Sons, Inc 2008, Hoboken, New Jersey
- [58] Charles P. Poole Jr, Frank J. Owens; *Introduccion a la Nanotecnologia*, Editorial Reverté, S.A. 2007, Barcelona – España.
- [59] Guozhong Cao; *NANOSTRUCTURES AND NANOMATERIALS Synthesis, Properties, and Applications*; Imperial College Press 2004 London
- [60] Zdzislaw Salamon, Gordon Tollin; *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Second Edition)*; University of Arizona, Tucson, AZ, USA
- [61] Prashant K. Jain, Xiaohua Huang, Ivan H. El-Sayed , Mostafa A. El-Sayed; *Plasmonics* (2007) 2:107–118
- [62] Hauser and Lynn, *Experiments in Colloid Chemistry* (McGraw Hill, 1940), p. 18)