

Universidad Tecnológica Nacional  
Facultad Regional Delta

## Dispositivos Plasmónicos Nanoestructurados

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ingeniería -Mención Ensayos Estructurales

Ing. Gutiérrez Marina Verónica

Director de tesis: Dr. Scarpettini Alberto F.

Lugar de trabajo: Grupo de Nanofotónica-Facultad Regional Delta- UTN

Fecha: Septiembre 2019



## Resumen

Las partículas metálicas nanoestructuradas tienen la peculiaridad de tener propiedades ópticas, que pueden ser dominadas mediante el control de ciertos parámetros en su fabricación. Particularmente, los nanobastones de oro (Nbos) son de interés por su simplicidad y por poseer resonancias plasmónicas superficiales sintonizables en el rango visible e infrarrojo del espectro electromagnético. A partir de ellos, se pueden diseñar sensores plasmónicos eficientes y muy sensibles, detectores de una única molécula, etc.

Es primordial tener control eficiente y repetible de la forma y el tamaño de los Nbos monodispersos sintetizados por química húmeda. Esto se logró aplicando un método de crecimiento mediado por semillas y conociendo la influencia de cada parámetro involucrado y la incorporación de aditivos aromáticos al surfactante responsable de la estabilización. Se modificaron químicamente sustratos de vidrio, y se adsorbieron Nbos sobre ellos, mediante un proceso de dip-coating. Se monitoreó las dinámicas de adsorción y agregación de Nbos sobre estos sustratos mediante espectros de extinción y microscopía SEM. Se relacionaron los parámetros cinéticos con la geometría del nanobastón y sus propiedades ópticas.

Se realizaron mediciones de las oscilaciones mecánicas de Nbos individuales depositados sobre vidrio, mediante la técnica de espectroscopia resuelta en el tiempo, caracterizando sus frecuencias, y mostramos los efectos provocados por irradiación con láser, como es el calentamiento del Nbo y el entorno, y el reshaping por difusión atómica superficial. Realizamos los cálculos de temperatura en el Nbo y su entorno cercano y la disipación producida por difusión atómica superficial, y la contrastamos con las medidas de frecuencia obtenida en los experimentos.

Además, se fabricaron sensores SERS reproducibles diseñados específicamente para detectar moléculas en muy baja concentración, que arrojaron resultados de intensificación considerables. Se depositaron Nbos sobre sustratos de films de oro que condujeron al acople entre resonancias plasmónicas localizadas y propagantes en superficie. Se hicieron encapsulados de sílice alrededor de Nbos y luego fueron depositados sobre sustratos metálicos de oro, y estudiamos el acoplamiento plasmónico entre Nbos en función de la distancia.

*Palabras clave: Plasmónica, Nanobastones de oro, Sustratos nanoestructurado.*



## **Agradecimientos...**

*... a mi familia, que siempre está incondicionalmente en cada momento.*

*... a Alberto y Jorge por ser guía y siempre confiar en mí en esta larga tarea emprendida.*

*... a cada uno de los integrantes del laboratorio, con quienes he compartido mucho tiempo y anécdotas...*

***dedicado a la persona que me acompaña día a día  
en mis proyectos de vida...***



# Índice general

Ítem	Descripción	Página
	<b>Resumen</b>	3
	<b>Agradecimientos</b>	5
	<b>Índice</b>	7
<b>1.</b>	<b>Introducción</b>	11
1.1	Motivación	11
1.2	Estado del arte	12
1.3	Fabricación de nanopartículas metálicas	14
1.3.1	Top-down	14
1.3.2	Bottom-up	16
1.3.3	Sustratos y autoensamblados	18
1.4	Propiedades ópticas	19
1.4.1	Plasmones	19
1.4.2	Plasmón superficial localizado en otras formas	22
1.4.3	Campo cercano	24
1.4.4	Acoplamiento entre dos nanopartículas	25
1.5	Espectroscopia Raman	25
<b>2.</b>	<b>Síntesis de nanobastones de oro</b>	29
2.1	Introducción	29
2.2	Experimental	33
2.2.1	Materiales e instrumentos	33
2.2.2	Procedimiento de la síntesis química de nanobastones de oro	33
2.2.3	Metodología del autoensamblado	34
2.3	Resultados	34
2.3.1	Generación de nanobastones de oro	34
2.3.2	Formación de autoensamblados	39
2.3.3	Estudio de la influencia de concentración de iones plata en la relación de aspecto de nanobastones de oro	39
2.4	Conclusiones	42

<b>3.</b>	<b>Sustratos de vidrios recubiertos con nanobastones de oro</b>	<b>43</b>
3.1	Introducción	43
3.2	Experimental	45
3.2.1	Materiales e instrumentos	45
3.2.2	Preparación de los sustratos	46
3.2.3	Preparación de la solución coloidal de nanobastones de oro	46
3.2.4	Metodología de recubrimiento de sustratos de vidrio con nanobastones de oro	47
3.3	Resultados	47
3.3.1	Generación de sustratos basados en nanobastones de oro	47
3.3.2	Influencia de la concentración de CTAB en cubrimientos de nanobastones de oro sobre sustratos de vidrio	50
3.3.3	Estudio de los procesos de recubrimiento y agregación de nanobastones de oro sobre sustratos de vidrio	52
3.3.4	Dinámica de cubrimiento	55
3.3.5	Dinámica de agregación	58
3.4	Conclusiones	64
3.5	Anexo	67
<b>4.</b>	<b>Aplicaciones</b>	<b>69</b>
4.1	Monitoreo de la deformación fototérmica de nanobastones de oro individuales mediante oscilaciones mecánicas coherentes	70
4.1.1	Introducción	70
4.1.2	Experimental	71
4.1.2.	Set- up experimental	71
4.1.3	Resultados	73
4.1.3.1	Absorción de energía y temperatura de un nanobastón de oro	77
4.1.3.2	Simulación de reshaping debido a un único pulso ultrarrápido	83
4.1.3.3	Reducción del reshaping mediante la deposición de un polímero sobre el sustrato de nanobastones de oro	87
4.1.4	Conclusiones	90
4.2	Fabricación de sustratos SERS con rendimiento repetible	91
4.2.1	Introducción	91
4.2.2	Experimental	93
4.2.2.1	Materiales e instrumentos	93
4.2.2.2	Preparación de sustratos SERS	93
4.2.3	Resultados	94
4.2.3.1	Preparación de las muestras	94

4.2.3.2	Arreglo experimental	96
4.2.3.3	Desnaturalización	98
4.2.3.4	Intensificación Raman	99
4.2.3.5	Límite mínimo de intensificación Raman	100
4.2.4	Conclusiones	103
<b>5.</b>	<b>Películas delgadas de oro recubiertas con nanobastones de oro</b>	<b>105</b>
5.1	Introducción	105
5.2	Experimental	106
5.2.1	Procedimiento	107
5.3	Resultados	109
5.3.1	Factibilidad de adsorción de nanobastones de oro sobre una superficie de oro modificada	109
5.3.2	Estudio de cubrimiento a mayores tiempos de sustratos de oro con nanobastones de oro	112
5.4	Conclusiones	115
<b>6.</b>	<b>Nanobastones de oro encapsulados con sílice</b>	<b>117</b>
6.1	Introducción	117
6.1.1	Proceso sol-gel	117
6.2	Experimental	119
6.2.1	Materiales e instrumentos	119
6.2.2	Procedimientos	119
6.2.3	Adsorción de nanobastones de oro encapsulados sobre superficies de oro	121
6.3	Resultados	122
6.3.1	Estudio del procedimiento empleado para la síntesis de encapsulados de los nanobastones de oro a partir de sílice	122
6.3.2	Adsorción de nanobastones de oro encapsulados sobre superficies de oro	127
6.3.3	Formación de autoensamblados basados en nanobastones de oro encapsulados con sílice	129
6.4	Conclusiones	131
<b>7.</b>	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>133</b>
<b>8.</b>	<b>Bibliografía</b>	<b>137</b>



## Introducción

### 1.1 Motivación

En la actualidad, la palabra nanotecnología es empleada con mayor frecuencia en nuestras vidas. Se la puede encontrar en productos personales como desodorantes compuestos por nanopartículas de plata, lavarropas con tecnología con nanopartículas de plata, empleando en ambos casos las nanopartículas de plata como bactericidas, pinturas autolimpiables compuestas por nanopartículas de óxidos de titanio o cobre (© 2018 TitanPE Technologies), en la industria de alimentos empleándolos como sensores que detectan la maduración de las frutas y hortalizas (Mingtai Sun, 2008), terapias contra el cáncer (Hadeer Mamdouh, 2017), caracterización de moléculas por técnicas espectroscópicas (Janne Savolainen, 2008), etc.

Los nanocristales metálicos nobles como el oro o la plata, son de gran interés en el campo de la nanotecnología, siendo quizás los materiales más estudiados y utilizados debido a sus propiedades ópticas y electrónicas empleadas en novedosas aplicaciones como por ejemplo la catálisis, sensores, óptica, conjugación con anticuerpos, ADN o proteínas y en terapias médicas (Thai-Hoa Trana, 2011).

En este trabajo se presenta el estudio y fabricación de dispositivos plasmónicos basados en nanobastones de oro, sintetizados con gran eficiencia y monodispersidad, obteniendo sustratos con densidades de cubrimiento controladas y predecibles. Se realiza un marco teórico del tema presentado en el *capítulo 1*.

En el *capítulo 2* se describe la síntesis de los nanobastones de oro (a los cuales llamaremos Nbos, de forma resumida), donde se demuestra que se tiene control en la formación de su tamaño mediante el ajuste de ciertos parámetros como es la concentración de los reactivos que intervienen en la reacción y la adición de ciertos aditivos que mejoran la eficiencia.

La fabricación y el estudio de la dinámica de cubrimiento y de agregación de sustratos basados en Nbos se presentan en el *capítulo 3*, en el cual se describe detalladamente el proceso de adsorción por *dip-coating* de Nbos sobre un sustrato de vidrio de superficie químicamente modificada. Además se realizó un estudio sobre la influencia que tiene la concentración del surfactante catiónico presente en la solución coloidal de Nbos sobre la adsorción de los mismos en el sustrato, determinándose la concentración óptima que permite generar un cubrimiento más homogéneo y con mayor densidad, para distintos tiempos de inmersión establecidos. Además, se relacionaron parámetros de la cinética de adsorción y agregación con las dimensiones de los Nbos.

En el *capítulo 4* de aplicaciones se presentan dos colaboraciones en las cuales se diseñaron sustratos basados en Nbos con características específicas requeridas para cada proyecto. En la *sección 4.1* se detalla la caracterización de las vibraciones mecánicas de Nbos aislados depositados sobre el sustrato empleando la técnica de pulsos ultra-cortos, donde se analiza la evolución temporal de la frecuencia mecánica extensional típica para Nbos aislados. En este proceso se observa un calentamiento del Nbo generando difusión atómica superficial fototérmica del mismo, el cual es atenuado mediante el agregado de una capa delgada de polímero PMMA de mayor conductividad térmica. En la *sección 4.2* se diseñan y fabrican sustratos basado en Nbos con el fin de intensificar señales Raman para la detección de muy bajas concentraciones moleculares.

Un innovador sustrato se muestra en el *capítulo 5*, el cual consiste en una delgada capa de oro con Nbos adsorbidos, gracias a la modificación química realizada sobre el oro con grupos tioles para enlazar los Nbos sobre la superficie. Se estudia el proceso de adsorción para generar sustratos homogéneos y con densidad de Nbos predecibles. Estas estructuras generan nanocavidades dieléctricas entre los dos metales, produciendo modos de acople dipolares a longitudes de ondas mayores respecto de los Nbos aislados.

Con el objetivo de encapsular las nanopartículas de oro, en el *capítulo 6*, se analizaron 2 tipos de metodologías para determinar cuál de ellas nos permite fabricar encapsulados de sílice más homogéneos, con mayor repetitividad y con control en su espesor final. Este trabajo nos permitió combinar los encapsulados de Nbos con los sustratos de oro para generar dispositivos de sensado con características ópticas controlables.

## 1.2 Estado del arte

El uso de nanomateriales no es nuevo, en la antigüedad ya se producían nanopartículas plasmónicas sin tener conocimiento de ellas, en el siglo IV los antiguos artistas romanos habían impregnado en vidrio partículas de oro y plata de 50 nanómetros de diámetro para realizar la copa de Lycurgus, que hoy en día se encuentra exhibida en el Museo Británico de Londres. Cuando la copa de Lycurgus es iluminada por una fuente de luz blanca desde atrás, muestra un fascinante sombreado de colores que van desde un verde jade hasta un rojo brillante. Por mucho tiempo no se supo cual era la causa de esos colores. Hoy en día se conoce que este fenómeno se debe a partículas de oro y plata de tamaños nanométricos embebidas en el vidrio, los colores son determinados por la interacción de la absorción y la dispersión de la luz (Novotny, 2012). En 1857 Michael Faraday preparó una solución de oro coloidal por reducción de cloruro de oro con

fósforo en solución acuosa, observando que parte del oro se reducía en partículas excesivamente finas, que comenzaban a ser difusas, produciendo un líquido color rubí. Faraday realizó varios ensayos para respaldar su idea de que el color se debía a la absorción de la luz por la suspensión de partículas de oro cuyas dimensiones era mucho más pequeñas que las ondas ópticas (Faraday, 1857), (Xia, 2009). 40 años después Zsigmondy construye un microscopio con el cual demuestra que los coloides presentes en la solución rubí de Faraday consisten en partículas de tamaños nanométricos a micrométricos dispersos en el líquido. Su investigación de coloides de oro fue merecedora de un premio Nobel. Más tarde, Gustav Mie (1908) resuelve las ecuaciones de Maxwell aplicadas en dispersión de luz para nanopartículas esféricas de oro, dando una explicación al color rubí de las soluciones coloidales de oro. Esta conclusión muestra una estructura resonante en el espectro de dispersión, pero aun no se refiere al término de resonancia plasmónica.

El termino plasmón fue descrito en 1950 como una oscilación colectiva de alta frecuencia en el metal, y tiene las mismas propiedades que la oscilación de densidad de electrones en el gas plasma descubierto por Langmuir en 1920, con la diferencia que la densidad de electrones es mayor para un metal que para un gas plasma.



**Figura 1.1- Copa de Lycurgus, fabricada en la antigua Roma por sus artesanos, el vidrio era embebido con nanopartículas de oro. Si se incide en ella un haz de luz blanca por detrás, se puede ver el color rojo rubí por un lado y un color verde jade por el otro.**

Cuando los materiales son reducidos a tamaños de 1 a 100nm (llamados nanopartículas) aparecen nuevas propiedades debido a la restricción impuesta por los movimientos electrónicos, y su efecto depende fuertemente del tamaño y la forma del material. Las nanopartículas de

metales nobles, además de tener propiedades catalíticas, tienen la habilidad de confinar fotones resonantes alrededor de la partícula de pequeño tamaño produciéndose la oscilación plasmónica superficial localizada de la banda conductora de electrones. Este confinamiento de electrones incrementa la amplitud de la onda de luz por varios órdenes de magnitud. Como resultado todas las propiedades radiativas, como la absorción de luz, fluorescencia, scattering Rayleigh, scattering Raman son aumentados por varios órdenes de magnitud (El-Sayed, 2009). Es por ello que las nanopartículas de metales nobles son ideales para ser desarrolladas en aplicaciones cruciales como la fotónica, el sensado, imágenes de alta resolución y la medicina. Estas aplicaciones requieren el uso del metal nanoparticulado preferentemente en forma de nanocristal prometiendo tener un control preciso en sus propiedades (Xia, 2009).

### **1.3 Fabricación de nanopartículas metálicas**

Las propiedades de las nanopartículas son determinadas por parámetros físicos como su tamaño, forma, composición, estructura y el medio que lo rodea. Estos parámetros pueden ser controlados empleando el método adecuado para su fabricación.

La preparación de nanopartículas y metales nanoestructurados se clasifica de dos formas de acuerdo a la estrategia empleada conocidas como *top-down*, *bottom-up* y además se puede encontrar un híbrido de ambas combinando las virtudes de cada técnica para obtener nanopartículas con mayor calidad con gran variedad de tamaños y formas (Fritzsche, 2014). La técnica *top-down* provee herramientas sofisticadas y flexibles que hacen posible crear una amplia variedad de nanopartículas plasmónicas metálicas, sin embargo, a pesar de las continuas mejoras, hay una gran brecha entre la construcción de estructuras por técnicas litográficas y las que proveen estructuras con un efecto plasmónico realmente fuerte, como sí ocurre en las nanopartículas metálicas preparadas por la técnica *bottom-up*. Esto es debido a que por el método *top-down* se pueden tener defectos no deseados como rugosidad de borde y límites de grano.

#### **1.3.1 Top- down**

Hay una gran variedad de métodos *top-down* para la fabricación de nanopartículas, pero todas tienen una estrategia en común basada en un patrón de transferencia. El patrón predefinido se produce en la superficie de un sustrato plano mediante litografía y en un segundo paso se transfiere a una delgada película metálica donde se replica el patrón. El paso de transferencia puede ocurrir por un proceso de adición o por un proceso de remoción. En el primer caso el

metal es depositado dentro de cavidades en una plantilla patrón y luego esa plantilla es removida dejando el patrón metálico. En el proceso de remoción la plantilla es colocada sobre una película metálica, siendo luego removido el metal de las áreas que no son protegidas por la plantilla patrón. La técnica *top-down* es muy versátil pero tiene sus limitaciones, solo se pueden fabricar nanopartículas en dos dimensiones como por ejemplo prismas triangulares o discos, cuando se trata de partículas tridimensionales como pueden ser las esferas o los bastones se debe emplear otro tipo de técnicas. Otra limitación es el tamaño mínimo límite de nanopartícula producida que se encuentra en el orden de los 10nm.

Dentro de la técnica *top-down* se encuentran distintos métodos de fabricación de nanopartículas o nanoestructuras metálicas, como la *litografía óptica*, basada en luz para replicar un patrón de dos dimensiones desde una máscara sobre un film polimérico en la superficie de la muestra. En el *proceso lift-off*, el patrón es producido por una capa fotoresistente que sirve de plantilla al patrón metálico, luego de que el paso de litografía se completa el metal es depositado sobre el sustrato, siguiendo por la remoción del polímero mediante algún solvente como la acetona quedando solo el metal patrón sobre el sustrato. El *proceso de grabado o etching* es utilizado comúnmente en la industria de semiconductores donde el proceso comienza con una capa continua de material la cual es cortada para realizar el patrón deseado, comenzando con la deposición de una capa metálica sobre el sustrato, luego se deposita sobre él una capa de polímero fotoresistente, continuando con la exposición del resistente que genera el patrón, se retira el metal libre de polímero mediante algún proceso químico o físico, y por último se retira el polímero patrón que se encuentra sobre el metal (actuando como máscara) para obtener el metal patrón. El proceso de *litografía por haz de electrones (EBL)* por sus siglas en inglés) conceptualmente es similar al proceso de litografía óptica, excepto que el resistente es expuesto a electrones de alta energía en lugar de fotones, obteniendo resoluciones del orden de pocos nanómetros, debido a que las longitudes de ondas de electrones de alta energía son extremadamente pequeñas.

Las nuevas técnicas de fabricación se basan en técnicas de barrido por sonda, en las que se puede nombrar *STM*, *AFM*, *SNOM*. Estos microscopios escanean con una punta nanométrica sondeando la superficie con propiedades superficiales localizadas, como puede ser la conductividad y/o topografía local. Utilizando esta información se puede relevar una imagen de la superficie sondeada, pero también se puede manipular la superficie con precisión nanométrica, por transferencia de las moléculas o aplicación de las fuerzas mecánicas, de voltaje o luz.

### 1.3.2 Bottom-up

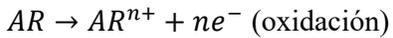
Las síntesis coloidales producen nanopartículas metálicas con un gran control en su tamaño y forma, con dimensiones que dan fuertes resonancias plasmónicas.

Algunos mecanismos empleados para preparar nanopartículas metálicas son:

El proceso en *fase gaseosa* (aerosol) engloba la evaporación o condensación de la fase gaseosa produciéndose crecimiento nanoparticulado sobre una superficie sólida, el vapor se deposita sobre la superficie en forma de una película delgada que puede ser menor a 10nm. Se pueden generar nanopartículas por ablación laser de blancos metálicos en aire o en líquido.

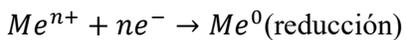
Los procesos químicos en *fase líquida*, en los cuales inicialmente se induce la formación de semillas, etapa conocida como nucleación y en un segundo paso en la etapa de crecimiento las semillas crecen hasta su tamaño final. En la nucleación y en el crecimiento se produce la reducción del metal iónico para pasar a ser metal atómico (estado de oxidación cero), por lo que esta reacción precisa la presencia de un agente reductor.

Siguiendo con los procesos químicos en solución podemos encontrar la síntesis de una sola fase, la cual era practicada por los antiguos romanos y más tarde por Faraday, el cual provee una síntesis química sistemática donde se reduce AuCl con fosforoso para dar nanopartículas de oro (Fritzsche, 2014). En la reacción de reducción el agente reductor (AR) cede electrones dando lugar a la oxidación:



(ec. 1.1)

Los electrones son aceptados para reducir la sal metálica (la fuente de metal) a metal atómico:



(ec. 1.2)

Actualmente, la síntesis más conocida es la presentada por (Turkevich, 1951), donde iones de citrato reducen a la sal de oro.

La síntesis en dos fases, establecida por Brust y Schiffrin, consiste en producir nanopartículas en líquidos orgánicos no miscibles en agua, como es el tolueno. Los iones de oro reaccionan con bromuro de tetra-octilamonio en tolueno, el cual actúa como fase de transferencia del agente transfiriendo el ion metálico desde la solución acuosa hasta la solución alcanotiol en solvente orgánico. Este metal precursor es luego reducido adicionando NaBH<sub>4</sub>, dando como resultado la formación de las partículas nanométricas.

### Estructura anisotrópica: control del tamaño

El control del tamaño de las nanopartículas metálicas es importante debido a las propiedades ópticas que generan. Las estructuras anisotrópicas dan una distribución no homogénea del campo electromagnético incrementado, concentrado en un lado específico (Pelton, 2013). Esta concentración da un incremento mayor con respecto a las estructuras isotrópicas, por ese motivo las estructuras anisotrópicas son de mayor interés en aplicaciones de materiales plasmónicos.

Dentro de las nanoestructuras anisotrópicas podemos encontrar partículas con forma de bastones, prismas, cubos y estrellas, en la figura 1.2 se muestra un esquema de las formas de nanopartículas obtenidas, en este caso del oro. Una condición general produce una gran variedad de formas, pero si se producen variaciones en los reactivos se podrán ver alteraciones en las condiciones de forma del producto nanoparticulado, estas variaciones incluyen a los surfactantes empleados y a los iones haluros presentes en los reactivos (I<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>). De esta forma, se puede utilizar la variación de estos parámetros como herramienta para controlar la forma de las nanopartículas de oro (Murphy C. J., 2008). En este trabajo se presentará el método de síntesis de nanobastones de oro, siendo el protocolo establecido con mayor control de forma. En la síntesis se encuentran presentes micelas de un surfactante catiónico que sirven como suaves moldes que dirigen el crecimiento de la partícula. Por lo general en la síntesis de nanobastones de oro o de plata se emplea el surfactante catiónico bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, por sus siglas en inglés) presente en la etapa de semillas y en la etapa de crecimiento, junto al precursor H<sub>2</sub>AuCl<sub>4</sub> o AgNO<sub>3</sub>. El agente reductor es el ácido ascórbico, las semillas sirven como lugar de nucleación para el crecimiento de nanobastones debajo del confinamiento del CTAB. Las partículas finales tienen estructuras anisotrópicas con crecimiento preferencial en los planos cristalinos de las semillas.

En el *capítulo 2* se ampliará detalladamente el método de síntesis mediado por semillas del protocolo ideado por (Ye X. C., 2013) (Ye X. L.-N., 2012).

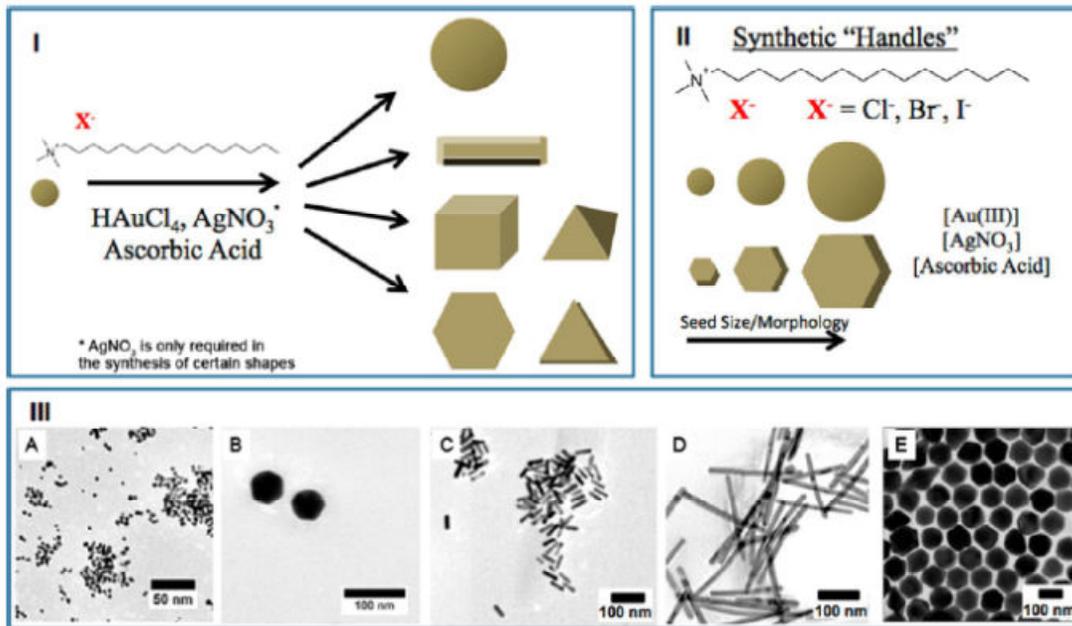


Figura 1.2- I. Las distintas síntesis de nanopartículas de oro pueden generar variedad de formas. II. Si se producen variaciones en los reactivos y sus concentraciones se pueden alterar las formas de las nanopartículas finales. III. micrografía electrónica de A- nanoesferas de oro de 3nm, B- nanoesferas de oro de 40nm, C- nanobastones de oro de 3,5 de relación de aspecto, D- nanobastones de oro pentagonal doble (A.R.= 15), E- nanopartículas de oro trisoaédricos. Imagen extraída de ref. (Murphy C. J.-M., 2013)

### 1.3.3 Sustratos y autoensamblados

Como se ha visto, los métodos de litografía producen nanopartículas en dos dimensiones depositadas sobre un sustrato, a diferencia de los métodos químicos en los cuales las nanopartículas se encuentran suspendidas en una solución coloidal, por los cuales se pueden preparar partículas en 3 dimensiones con gran precisión y mayor rendimiento. El estudio de la organización de nanopartículas coloidales sobre un sustrato es un desafío constante, existen muchos métodos que controlan el autoensamblado de nanopartículas metálicas. Anteriormente se han nombrado nuevas técnicas microscópicas que dirigen las partículas mediante fuerzas mecánicas, de voltaje o por laser, manipulándolas de tal forma que se logran formar estructuras organizadas sobre un sustrato siguiendo un patrón. Otros ensambles se basan en técnicas establecidas por Langmuir-Blodgett, donde las estructuras 2D se forman por la organización inducida por presión en una interfaz aire/agua. La solución coloidal es depositada sobre Teflón, adicionando un solvente orgánico con moléculas anfifílicas que dirigen el ensamblado al evaporarse (Tao, 2008). En la figura 1.3 se puede ver dos imágenes de microscopia SEM de nanohilos (A) y octaedros de plata (B) organizados mediante esta técnica.

Los ensambles químicos más empleados se basan en la funcionalización del metal mediante el reemplazo de la molécula que rodea a las nanopartículas metálicas, encargadas de estabilizarlas y no permitir que formen agregados y precipiten en la solución, la nueva molécula se enlazará fuertemente en la superficie del sustrato. La utilización de moléculas de ADN es muy utilizada para dirigir los ensamblados de nanopartículas metálicas, especialmente por su propiedad única de reconocimiento molecular.

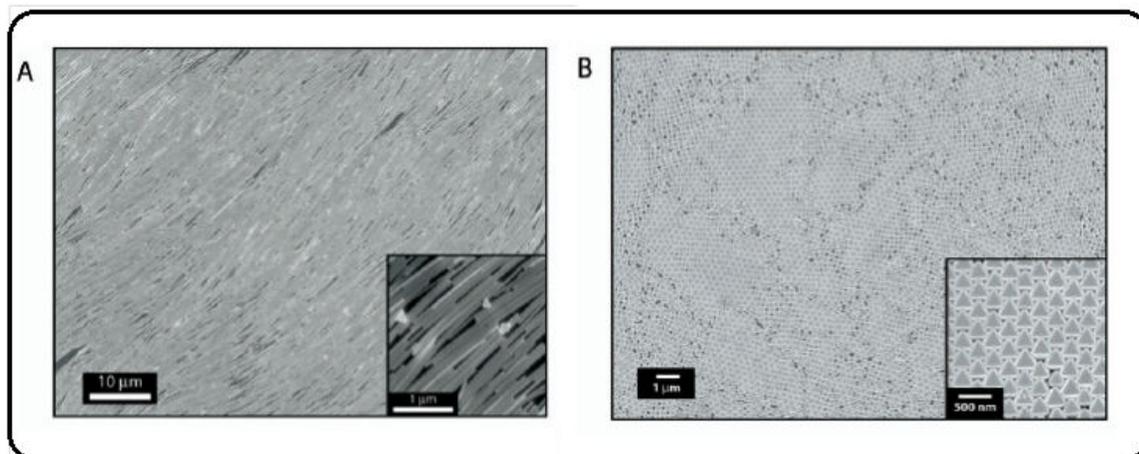


Figura 1.3- autoensamblados producidos por la técnica Langmuir-Blodgett de nanocrisales metálicos formando bloques. A) monocapa de nanohilos de plata, B) octaedros de plata empaquetados en lados hexagonales formando una estructura entrelazada. Imágenes extraídas de ref. (Tao, 2008)

## 1.4 Propiedades ópticas

### 1.4.1 Plasmones

Un plasmón es la cuantización del plasma, es decir la oscilación de la densidad de electrones alrededor de los iones del metal. Este fenómeno ocurre cuando un campo eléctrico externo mueve los electrones alejándose de los iones hasta cancelar el campo dentro del metal. Si se apaga el campo eléctrico, los electrones comienzan a oscilar a la frecuencia del plasma hasta que la energía se pierde por disipación. El modelo de Drude se basa en una descripción mecanística de la materia. La frecuencia del plasma para un gas de electrones libres es:

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m}$$

(ec. 1.3)

Donde  $\omega_p$  es la frecuencia del plasma,  $n$  es la densidad de electrones del metal,  $e$  es la carga del electrón,  $m$  es la masa del electrón y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío.

Dependiendo de la dimensión de la estructura del metal, se diferencian tres modos de oscilaciones plasmónicas (Fritzsche, 2014). La primera es el *plasmón en volumen*, definido dentro de una estructura metálica cristalina infinitamente larga (bulk), correspondiente a todos los electrones que se encuentran dentro del metal. Ocurre cuando la constante dieléctrica del metal es nula, siendo una condición de propagación de la onda electromagnética dentro del metal. Con esta condición, del modelo de Drude se puede deducir que el plasmón volumétrico oscila a la frecuencia de plasma  $\omega_p$ . Los metales son transparentes para la radiación de mayor energía, pero no transmiten luz con frecuencias por debajo de esta frecuencia  $\omega_p$  del plasmón volumétrico.

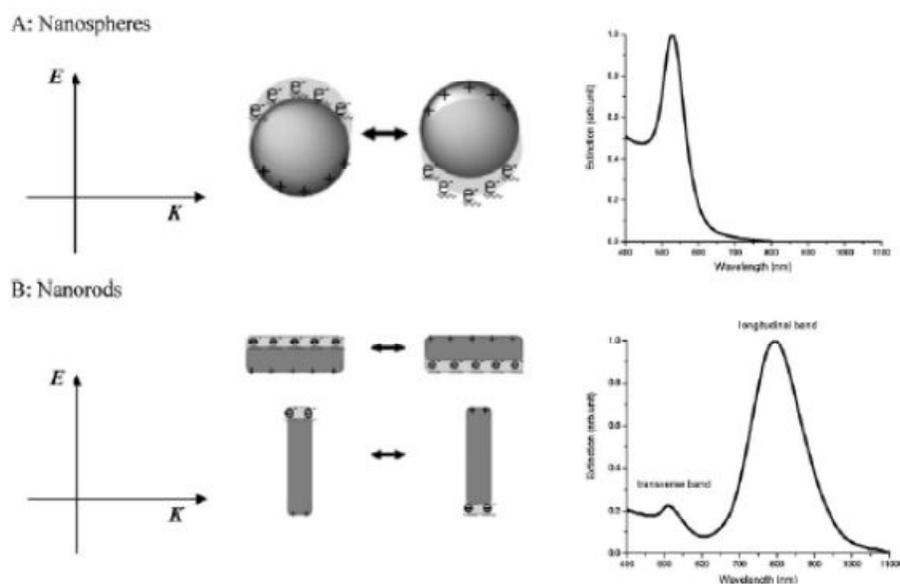
En el *plasmón superficial* (deslocalizado) la onda electromagnética se propaga a lo largo de la superficie y se basa en la oscilación electrónica superficial longitudinal paralela a la superficie del metal. Como el plasmón superficial se propaga a lo largo de la superficie, va perdiendo energía, la propagación entonces es definida como la distancia lateral por la intensidad de plasmón superficial con un decaimiento de un factor  $1/e$  que es causado por una amortiguación debido a las pérdidas del metal.

Por último se tiene el *plasmón superficial localizado*, este nombre se debe a que se produce un confinamiento del plasmón. Los metales nanoestructurados tienen la particularidad de poseer resonancias plasmónicas en el rango visible e infrarrojo cercano del espectro electromagnético, es decir oscilaciones colectivas en la banda conductora de electrones (Murphy, 2008). A estas frecuencias ópticas las nanoestructuras poseen bandas de absorción y de dispersión y en sus alrededores se produce un fuerte confinamiento e intensificación del campo eléctrico, llamado resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR). Estas propiedades lo convierten en un excelente candidato de estudio para el sensado de moléculas individuales, las microscopías ópticas de muy alta resolución y espectroscopias ultra-sensibles.

Las oscilaciones colectivas de electrones que se producen en la superficie de la nanopartícula inducen a una separación de carga entre los electrones libres y el núcleo metálico iónico, que a su vez ejerce una fuerza de Coulomb de restauración que hace oscilar a los electrones atrayéndolos y alejándolos de la superficie de la partícula, de esta forma se genera una oscilación

dipolar, como se muestra esquemáticamente en el caso A de la figura 1.4 correspondiente a una esfera. Además, se puede ver el espectro de extinción con un pico máximo correspondiente a la única resonancia plasmónica presente.

Para el caso de un nanobastón, la oscilación va a ocurrir en el ancho del bastón produciendo una resonancia plasmónica transversal en la longitud de onda del espectro visible similar al espectro de una esfera, y en el largo del bastón generándose una resonancia plasmónica longitudinal con mayor absorción de luz en la región de ondas más largas (El-Sayed, 2009). Es decir, cuando un campo externo atraviesa al nanobastón de forma que dirige las cargas a lo largo del eje largo tiene un modo longitudinal, y cuando dirige las cargas a lo largo del eje corto tiene un modo transversal.



**Figura 1.4-** Ilustración esquemática de las oscilaciones de electrones producidas en A) una esfera de oro, B) un bastón de oro, y sus correspondientes espectros de extinción. Ref. (El-Sayed, 2009)

Cuando una partícula es iluminada por un campo eléctrico, las cargas eléctricas son puestas en movimiento oscilatoriamente. Las cargas eléctricas aceleradas radian energía electromagnética en todas direcciones, esta radiación secundaria es llamada radiación de dispersión (*scattering*). Además, las cargas elementales excitadas transforman parte de la energía electromagnética incidente en otras formas (energía térmica, por ejemplo), este proceso es llamado de absorción (Bohren, 2004).

La teoría de Mie es utilizada para calcular el coeficiente de extinción y especialmente la sección eficaz de la partícula,  $\sigma_{ext}$ , definida como  $\sigma_{abs} + \sigma_{sca}$ , la sección eficaz de absorción y de dispersión.

Para el caso de una esfera metálica embebida en un medio dieléctrico  $\epsilon_{die}$ , la teoría de Mie da una formulación explícita de las secciones eficaces de absorción, extinción y dispersión:

$$\sigma_{abs}(\lambda) = 6\pi \frac{V}{\lambda} \text{Im} \left( \frac{\epsilon_{met} - \epsilon_{die}}{\epsilon_{met} + 2\epsilon_{die}} \right) \quad (\text{ec. 1.4})$$

$$\sigma_{sca}(\lambda) = 24\pi^3 \frac{V^2}{\lambda^4} \left| \frac{\epsilon_{met} - \epsilon_{die}}{\epsilon_{met} + 2\epsilon_{die}} \right|^2 \quad (\text{ec. 1.5})$$

$$\sigma_{ext}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) + \sigma_{sca}(\lambda) \quad (\text{ec. 1.6})$$

Con V el volumen de la partícula,  $V = \frac{4}{3}\pi r^3$  si se trata de una partícula esférica, y si se trata de un esferoide prolado (bastón)  $V = \frac{4}{3}\pi a^2 b$ , siendo a el eje menor y b el eje mayor.

#### 1.4.2 Plasmón superficial localizado en otras formas.

El efecto que produce el tamaño de los nanocristales con respecto a la interacción con la luz es conocido hace más de 100 años. Se ha demostrado este fenómeno de influencia de la absorción y dispersión de la luz mediante la teoría de Mie simulando los espectros para una nanoesfera metálica y por el método de aproximación dipolar discretizada para otras formas de nanocristales (Xia, 2009). En la figura 1.5 se puede ver un esquema que muestra los espectros de extinción, absorción y dispersión de una nanopartícula de Ag de dimensión 40nm en solución acuosa. En el caso (a) (esfera), se evidencian dos fuertes resonancias dipolares, una en 410nm y otro pico cuadrupolar resonante en 370nm.

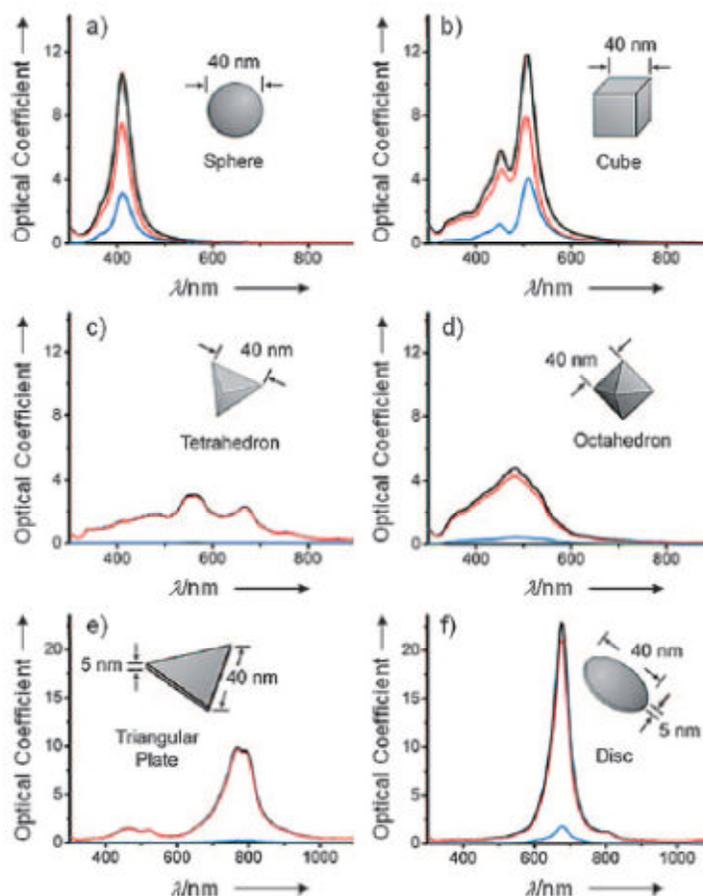


Figura 1.5 - Espectros de extinción (negro), absorción (rojo) y dispersión (azul) de nanocristales de Ag. Con sus ilustraciones de forma e influencia en las características del espectro. a) esfera, b) cubo, c) tetraedro, d) octaedro, e) plato triangular, f) plato circular. imagen extraída de ref. (Xia, 2009).

La variación del tamaño, forma, medio dieléctrico del nanocrystal afecta la polarización superficial y altera el perfil del espectro de resonancia. En la siguiente figura se muestra una imagen fotográfica de síntesis coloidales de nanocristales de plata de distintos tamaños, los diversos colores indican la absorción de luz en la longitud de onda que se muestra en sus correspondientes espectros de extinción. Para nanopartículas pequeñas con absorción cercanas a 400nm se tienen soluciones de color amarillo, cuando el espectro se encuentra en 500nm su color es rojizo, para partículas de mayor tamaño el espectro de absorción se corre hacia longitudes de ondas mayor, observándose soluciones en la gama de los azules hasta llegar al verde.

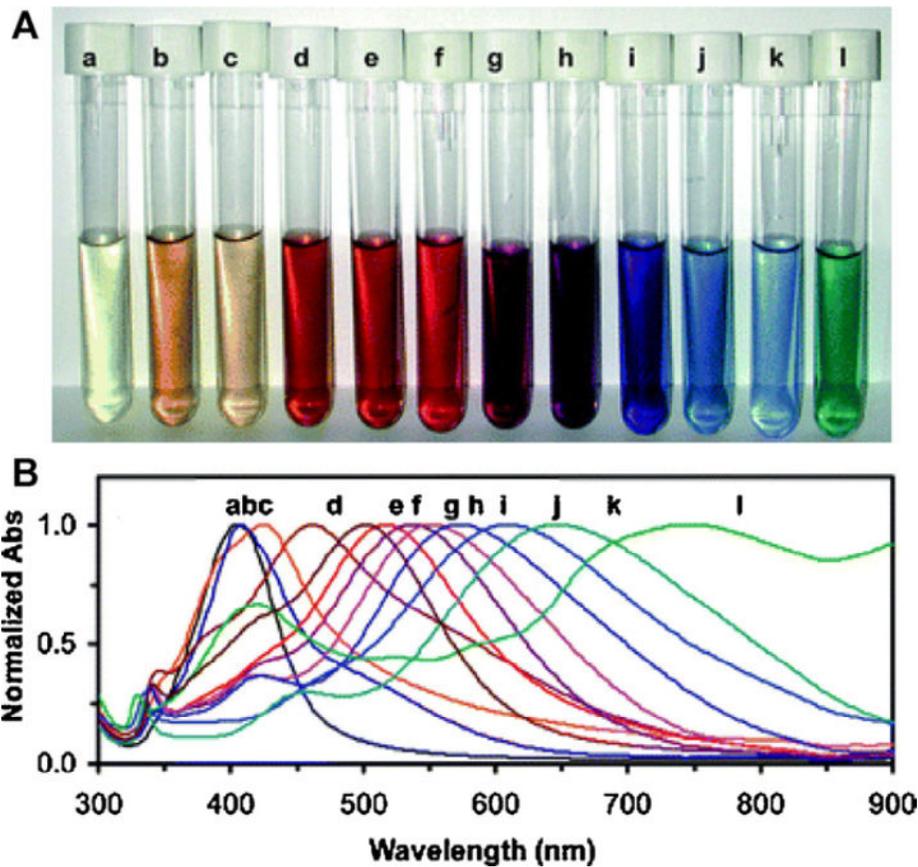


Figura 1.6- A) imagen de nanopartículas coloidales de Ag con diferentes tamaños, se puede observar una gama de colores desde el amarillo hasta el verde (a-l). B) Espectro de absorción UV-visible normalizado de las soluciones coloidales de Ag (a-l) de la imagen A. ref. (Thai-Hoa Trana, 2011)

### 1.4.3 Campo cercano

El campo cercano se define como las componentes evanescentes del campo eléctrico sobre la superficie de las nanopartículas (fig. 1.7- a). Estos campos no se propagan y son indetectables en el campo lejano, sin embargo dominan las interacciones ópticas entre nanopartículas y con moléculas colocadas a distancias más pequeñas que la longitud de onda de la luz.

Si las resonancias son excitadas por una onda plana incidente polarizada a lo largo del eje más largo del bastón, se observa un aumento significativo del campo eléctrico cerca de los extremos del nanobastón, comparado con el campo incidente. La resonancia longitudinal tiene menor frecuencia con el incremento del largo del nanobastón por las fuerzas restituidas, que son debilitadas por la separación de carga.

Cuando la luz polarizada es perpendicular al eje del nanobastón, se excita la resonancia transversal, la cual varía levemente a frecuencias altas con el incremento del largo del bastón; para resonancias transversales el campo cercano es menos intenso y está ubicado en los lados del bastón.

#### 1.4.4 Acoplamiento entre dos nanopartículas

Si dos nanopartículas se encuentran suficientemente cerca, es posible que los plasmones de cada una de ellas interactúen, creando modos LSPR acoplados; el campo cercano de la nanopartícula polariza a la vecina y viceversa (fig.1.7- b). Las frecuencias de resonancia de las nanopartículas acopladas dependen fuertemente de la configuración y la distancia entre ellas, presentando corrimientos espectrales (fig. 1.7- c), generalmente al rojo, con respecto a las nanopartículas individuales. Por otro lado, el campo eléctrico asociado se ve intensificado y localizado en la región interpartícula con respecto al campo de partículas aisladas.

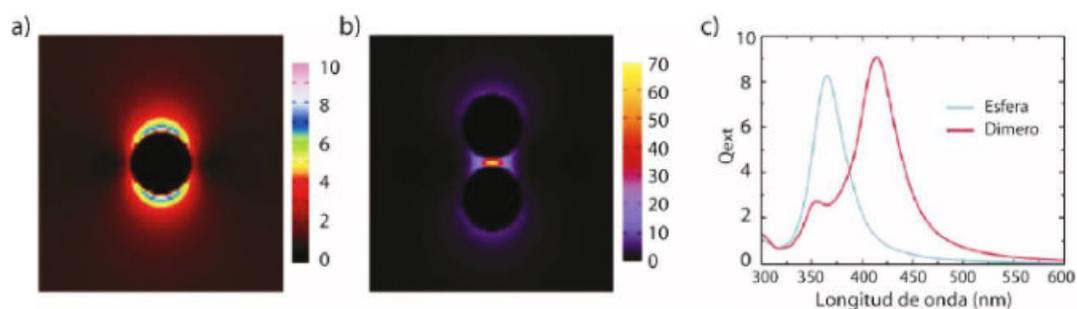


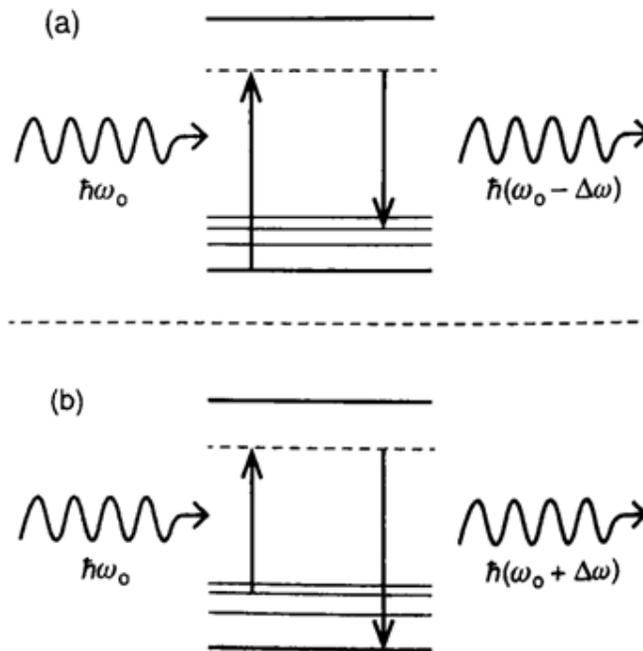
Figura 1.7: a, b) Mapas de intensidad de campo eléctrico normalizado por la intensidad de campo incidente: a) alrededor de una nanopartícula esférica de plata con diámetro 25 nm, b) alrededor de un par de nanopartículas de Ag del mismo diámetro, separadas 5 nm. El campo incidente se encuentra polarizado a lo largo del eje mayor del dímero (verticalmente). c) Espectro de extinción calculado de la nanopartícula esférica y del par de nanopartículas mostrados en a) y b).

### 1.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman es una poderosa herramienta empleada para la observación y la caracterización de especies químicas y biológicas, intensamente utilizada como método analítico. Se basa en espectroscopia de sondeo de las distintas vibraciones que ocurren en las moléculas excitadas, estas vibraciones están relacionadas con parámetros estructurales de la molécula en cuestión. La frecuencia vibracional depende directamente de la masa de los átomos de la

molécula, la naturaleza del enlace químico y fuerza, y la geometría molecular. Es decir que cada modo vibracional será específico según su arquitectura molecular y composición, empleándose para caracterizar la molécula, dando información sobre su grupo químico y su distribución espacial, como también su conformación molecular y configuración. La frecuencia vibracional puede ser observada en el espectro Raman como una banda Raman correspondiente a una frecuencia, dependiente de la simetría del grupo a la cual la molécula pertenece. Este espectro provee información sobre las bandas específicas de cada componente químico o biológico y puede ser considerado como la "huella digital" para un componente individual.

La espectroscopia Raman se basa en el proceso de dispersión inelástica de luz monocromática inducida por una transición indirecta entre dos niveles de vibración diferentes. Estas transiciones pueden ocurrir desde los estados fundamentales a los estados vibracionales excitados y viceversa. En el primer caso, ocurre una disminución de la energía y la frecuencia de la luz dispersada (proceso de dispersión de Stokes- fig.1.8- a). En el caso contrario, se observa un incremento de la energía y de la frecuencia medida (proceso de dispersión Anti-Stokes, fig.1.8- b).



**Figura 1.8 Ilustración de los distintos tipos de dispersión inelástica de una molécula. a- dispersión Raman Stokes, b- dispersión Raman anti-Stokes.**

La señal Raman es proporcional a la potencia de excitación del laser, la cual está relacionada directamente con la amplitud del campo eléctrico y la cantidad del material sensado por el volumen de excitación. La frecuencia vibracional también depende del medio que rodea a la molécula como una interacción de la molécula con otras moléculas como el agua en solución o en otro caso de dos moléculas que interactúan. Todos estos procesos inducen a modificaciones en la frecuencia vibracional o la intensidad relativa del modo vibracional, que nos dará información relevante para los grupos específicos químicos que se encuentran involucrados en esta interacción. La señal Raman es de una intensidad muy baja por lo que es necesario tener una gran cantidad de material, lo cual puede dificultar la medición o un laser de gran potencia, lo cual induce calor que podría producir la degradación del material. Hay varios caminos posibles para intensificar la señal Raman, un ejemplo es estimular el proceso Raman como Dispersión Raman Anti-Stockes Coherente, y otro, que emplearemos en el *capítulo 4.2* se basa en intensificar la señal Raman explorando las propiedades ópticas de las partículas metálicas y especialmente del plasmón superficial (SERS).

Para fabricar sustratos SERS se emplean diversidad de metales de distintas morfologías y tamaños, siendo el oro y la plata los metales más utilizados. La influencia de la forma del material nanoparticulado en la detección de señales SERS ha sido ampliamente estudiada por los investigadores, varios reportes demuestran que la estructura anisotrópica de nanobastones de oro producen señales más intensas que las esferas de oro, es decir que si se tiene nanopartículas de largos superiores se tendrá mayor amplitud del plasmón longitudinal lo que incrementará la señal SERS (Orendorff, 2006). Otra ventaja es que esta resonancia plasmónica longitudinal tiene la característica de ser angosta e intensa, y sintonizable en un rango muy amplio del espectro a través de la relación de aspecto del nanobastón, es decir, del cociente entre su longitud y su ancho. De este modo pueden fabricarse sustratos SERS que maximicen su respuesta para las líneas de lasers disponibles.



## 2 Síntesis de nanobastones de oro

### 2.1 Introducción

El primer trabajo realizado en mis comienzos fue sintetizar nanobastones de oro (Nbos), basándome en el protocolo de crecimiento mediado por semillas (Murphy C. J., 2001), con el objetivo de tener control en su forma y dimensiones, generar Nbos monodispersos, de gran eficiencia, para lograr sensores sintonizables intensificados. Con un exhaustivo estudio de los parámetros que influyen en la síntesis, como ser concentración de semilla (tamaño y estructura), concentración de ácido ascórbico, temperatura, pH, concentración del oro precursor, concentración del surfactante, aditivos, solventes y envejecimiento de los Nbos.

Los trabajos reportados de generación de Nbos son muy diversos, como por ejemplo la preparación de Nbos con gran eficiencia por métodos electroquímicos (Chang, 1997). Otros métodos incluyen reducción fotoquímica (Esumi, 1995), bioreducción (Yacamán, 2001), reducción por microondas (Ying-Jie Zhu, 2003), y reducción solvotérmica (Cao, 2005).

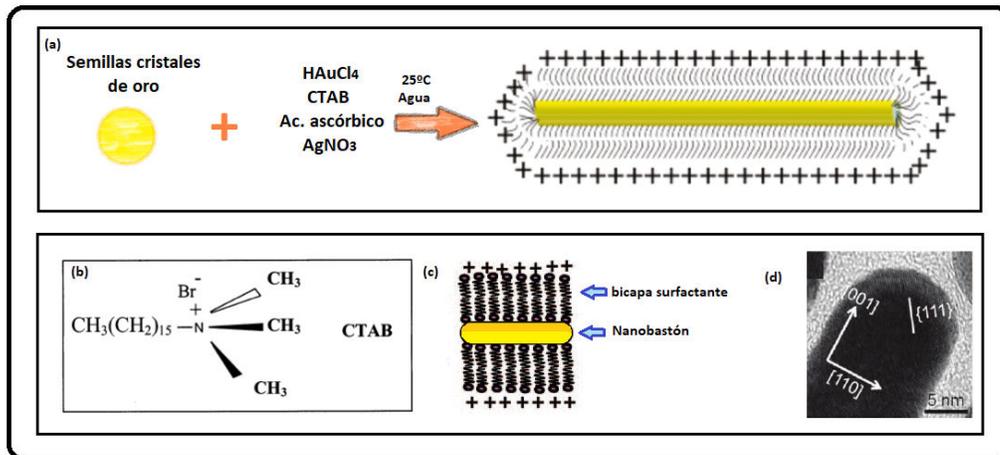
La síntesis de crecimiento mediado por semilla que se emplea en este trabajo consiste en dos etapas, en las cuales en la primera se produce una solución semilla, y en la segunda una solución de crecimiento de Nbos (fig.1a). Las semillas de oro de monocristales se producen en la primera etapa a partir de una rápida reducción de  $\text{HAuCl}_4$  con  $\text{NaBH}_4$  en agua fresca ultra pura, en presencia de CTAB. Los Nbos son crecidos desde esa semilla a través de la lenta reducción de  $\text{HAuCl}_4$  adicional, por un agente reductor medio como el ácido ascórbico en presencia de gran cantidad de CTAB (Pelton, 2013), (El-Sayed, 2009). Originalmente se pensaba que solo la micela del surfactante catiónico CTAB funcionaba como un suave molde molecular, que dirige el crecimiento de la nanopartícula, y con la particularidad de ser el estabilizante coloidal. Sin embargo, las partículas semillas también juegan un rol crucial, así como la presencia de nitrato de plata durante la síntesis influye críticamente en la forma final y la estructura de las partículas (Grzelczak, 2008).

En este protocolo se producen semillas monocristalinas de oro de tamaños muy pequeños, alrededor de 1,5nm de diámetro, con las cuales se obtienen monocristales de nanobastones de oro en un porcentaje de eficiencia muy elevado. El crecimiento axial es en dirección [100] y el crecimiento lateral en las direcciones [100] y [110], y con facetas [111] que redondean los

extremos(fig.1d) (El-Sayed, 2009), (Murray, 2012), (Murphy C. J.-M., 2013), (Nikoobakht, 2003).

La concentración relativa de semillas e iones plata adicionada en la etapa de crecimiento determinan la relación de aspecto final del nanobastón. La concentración de iones plata controla la razón de velocidad entre el crecimiento de Au[100] y Au[110], lo que explica el factor de control de la relación de aspecto (Liz- Marzán, 2008).

El CTAB es un surfactante hidrofílico que forma una bicapa alrededor de las partículas de semillas (fig.1b-c). En el crecimiento de semillas cuasi-esféricas alargadas en bastones, se obtiene una pequeña curvatura formada en sus lados debido al CTAB, teniendo crecimiento anisotrópico (Murphy C. J., 2010).



**Figura 2.1.** a- Ilustración esquemática de la síntesis de Nbos por crecimiento mediado por semillas. b- Esquema de la estructura del bromuro de hexadecil-trimetil amonio (CTAB). c- Disposición esquemática del surfactante CTAB rodeando el Nbo. d- Dirección de crecimiento axial [100], dirección lateral [100] y [110], y [111] en los extremos (Murray, 2012).

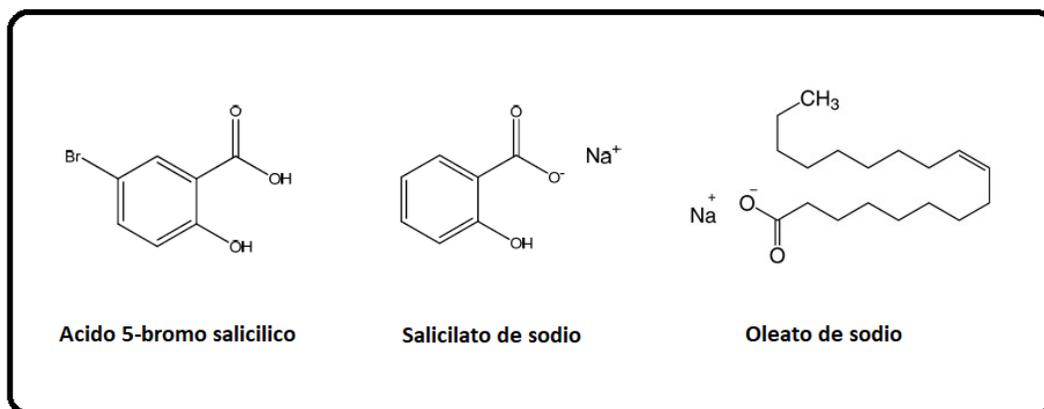
Aun no se ha logrado entender completamente el mecanismo en el cual el ion plata asiste la formación del nanobastón. Según las observaciones realizadas por (Jana, 2001), el ion plata forma AgBr (Br<sup>-</sup> procedente del CTAB), el ácido ascórbico aunque es un agente reductor, no reduce al ion plata en condiciones de pH bajo, por lo que no se producen nanopartículas de plata. La hipótesis establecida es que el Ag<sup>+</sup> se adsorbe a la superficie de la partícula de oro en forma de AgBr y restringe su crecimiento. Los iones plata no son incorporados dentro de la nanopartícula, pero se cree que actúa como un agente protector adicional selectivo para la superficie del nanocrystal durante el crecimiento (Pelton, 2013). Se ha estudiado la variación de

concentración de iones plata en idénticas soluciones crecimiento, resultando tener el control del largo de los Nbos (Nikoobakht, 2003). Con la adición de  $\text{AgNO}_3$  se obtiene un rendimiento superior al 95%, facilitando la formación del bastón y también sintonizando la relación de aspecto.

Las síntesis de nanobastones de oro por crecimiento mediado por semillas en medio acuoso se encuentra muy bien estudiada en el mundo de la nanotecnología (Jana, 2001) (Nikoobakht, 2003), pero pequeños cambios pueden darnos nuevos resultados. Al utilizar aditivos aromáticos ácidos, como puede ser el ácido 5-bromo salicílico, podemos sintetizar Nbos de oro de resonancia longitudinal mayores a 700nm, en cambio, si se emplean sales de sodio básicas la resonancia plasmónica longitudinal se encontrará por debajo de los 700nm, de esta manera se pueden generar Nbos con resonancia plasmónica longitudinal sintonizable desde 627 a 1246 nm (Ye X. L.-N., 2012). Los Nbos sintetizados utilizando aditivos aromáticos (fig. 2.2-a-b) tienen una estructura monocristalina con dirección de crecimiento en [100], y permiten reducir significativamente la concentración de CTAB de 0,1M a 0,05M. Nbos con mayor monodispersidad y dimensiones superiores se han logrado formar con la combinación de reducir la concentración de CTAB utilizada (0,037M) y adicionando oleato de sodio (NaOl) (fig. 2.2-c) (Ye X. C., 2013).

Un dato a tener en cuenta es la pureza de los reactivos, por ejemplo, el surfactante utilizado en las síntesis de Nbos, el CTAB, según su fabricante y su número de catalogo, puede contener impurezas, como yoduro, las cuales afectaran la síntesis teniéndose menor eficiencia, Nbos polidispersos, y afectando su relación de aspecto (El-Sayed, 2009).

El oleato de sodio (fig. 2.2-c), ácido graso insaturado de cadena larga, es un surfactante aniónico soluble en agua. Su doble enlace permite reducir lentamente al  $\text{HAuCl}_4$  en ausencia de ácido ascórbico, evidenciándose por el viraje de color de amarillo a transparente en la solución crecimiento. Por lo que en este protocolo se emplea un volumen menor de ácido ascórbico (Ye X. C., 2013).



**Figura 2.2.** Imagen de estructura molecular de los aditivos utilizados. a- ácido 5-bromo salicílico, b- salicilato de sodio y c- oleato de sodio.

Los Nbos sintetizados por química húmeda se encuentran en forma de coloides monodispersos en la solución. Por lo que se ha estudiado distintas rutas para auto ensamblar los Nbos para el diseño y fabricación de dispositivos plasmónicos nanoestructurados. Se conoce que nanoestructuras unidimensionales (1D), con respecto a cero dimensionales (0D), presentan mejoras en las propiedades de conducción eléctrica, térmica y cambian sus propiedades ópticas. Siendo su desarrollo muy prometedor en la fabricación de dispositivos electrónicos, optoelectrónicos y electroquímicos (Ramasamy, 2013).

Algunas de las rutas más conocidas para la generación de nanoestructuras son a través de una plantilla de polímero en la cual se predetermina por un molde la localización donde se formará la superestructura, dependiendo de la naturaleza de la plantilla, la concentración y relación de aspecto de las nanopartículas, se obtendrán distintas superestructuras de Nbos autoensamblados (Scarabelli, 2017), (Hamon, 2014); utilizando surfactantes para inducir químicamente a la formación del autoensamblado, por ejemplo con la modificación de pH se producen interacciones electrostáticas entre la bicapa de surfactante catiónico que se encuentra rodeando los Nbos y la carga negativa de monocapas autoensambladas de moléculas de ácidos carboxílicos diversas, como veremos en el *capítulo 5*, o la interacción entre el surfactante catiónico y la generación de monocapas poliméricas de cargas negativas estudiadas en el *capítulo 3*.

El autoensamblado que se presenta en este capítulo es a través de la concentración y secado de una gota de solución coloidal de Nbos por evaporación del solvente. Se observó que el autoensamblado de Nbos se produce por fuerzas entrópicas, buscando el aumento de la entropía

en el sistema y, no menos importante, se produce cuando la concentración del surfactante CTAB se encuentra cercana a 1mM, es decir la concentración micelar crítica, presentándose fuerzas adicionales de reducción atractivas durante el proceso de autoensamblado (Ming, 2008).

## 2.2 Experimental

### 2.2.1 Materiales e instrumentos

Tetracloroaurato de hidrógeno trihidratado ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , > 99,9%), bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, > 98%), borohidruro de sodio ( $\text{NaBH}_4$ , > 98%), ácido 5-bromosalicílico (> 90%), nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ , > 99%), ácido ascórbico (> 99,7%), Oleato de sodio ( $\text{NaOl}$ ), salicilato de sodio (Nasal), agua ultrapura Milli-Q.

Los espectros de extinción de los coloides fueron obtenidos con un espectro-fotómetro UV-visible Optizen Pop de Mecasys. Las imágenes de los Nbos sobre sustratos fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss Supra 40, con valores de tensión entre 3 y 5 kV.

### 2.2.2 Procedimientos de la síntesis química nanobastones de oro

Para preparar la solución semilla se mezclan 5 ml de  $\text{HAuCl}_4$  0,5 mM con 5 ml de CTAB 0,2 M. Luego 0,6 ml de  $\text{NaBH}_4$  10 mM preparado en el momento se diluye a 1 ml con agua fría y se agrega a la solución anterior, mezclando rápidamente durante 2 minutos. La solución pasa de un color amarillo a un color marrón. Se deja esta solución semilla en reposo a temperatura ambiente durante media hora.

Para preparar la solución de crecimiento se disuelven CTAB 0,05M y cantidad de aditivo a utilizar (ácido 5-bromo salicílico, salicilato de sodio u oleato de sodio) en 25 ml de agua a 60°C. Se deja enfriar hasta 30°C y luego se agrega volumen determinado de  $\text{AgNO}_3$  4 mM. Se deja en reposo durante 15 minutos, y luego se agrega 25 ml de  $\text{HAuCl}_4$  1 mM mientras se mezcla lentamente durante otros 15 minutos si se utiliza ácido 5-bromo salicílico o salicilato de sodio, y 90 minutos si se emplea oleato de sodio. En caso de ser necesario, se agrega volumen determinado de HCl 33%(wt) para regular el pH de la solución. Se agrega 0,2 ml de ácido ascórbico 64 mM y se mezcla rápidamente durante 30 segundos, se observa que la solución se torna incolora.

Finalmente, se adiciona volumen determinado de solución semilla dentro de la solución de crecimiento, mezclando 30 segundos y luego dejando en reposo un día a temperatura ambiente. Por último, se purifica mediante centrifugado a 8500 rpm durante 25 minutos (para el caso de ácido 5- bromo salicílico, salicilato de sodio) o 7000rpm durante 30 minutos (para el caso de oleato de sodio), se remueve el sobrenadante y se re-dispersa en agua. Se repite con 2 centrifugados adicionales a 8000 rpm durante 20 minutos o 6500rpm durante 25 minutos, removiendo el sobrenadante y re-dispersando en agua. Este procedimiento de purificación elimina el exceso de surfactante en solución sin afectar el recubrimiento micelar de los Nbos.

### **2.2.3 Metodología del autoensamblado**

Para la generación de autoensamblados, se emplean Nbos purificados y re- dispersados en agua milli-Q, teniendo en cuenta que en la tercera purificación y re- dispersión se concentra la solución a 1:5 para luego depositar una gota sobre el soporte de grafito, dejando secar durante 1h por evaporación del solvente. Las muestras son caracterizadas por imágenes SEM.

## **2.3 Resultados**

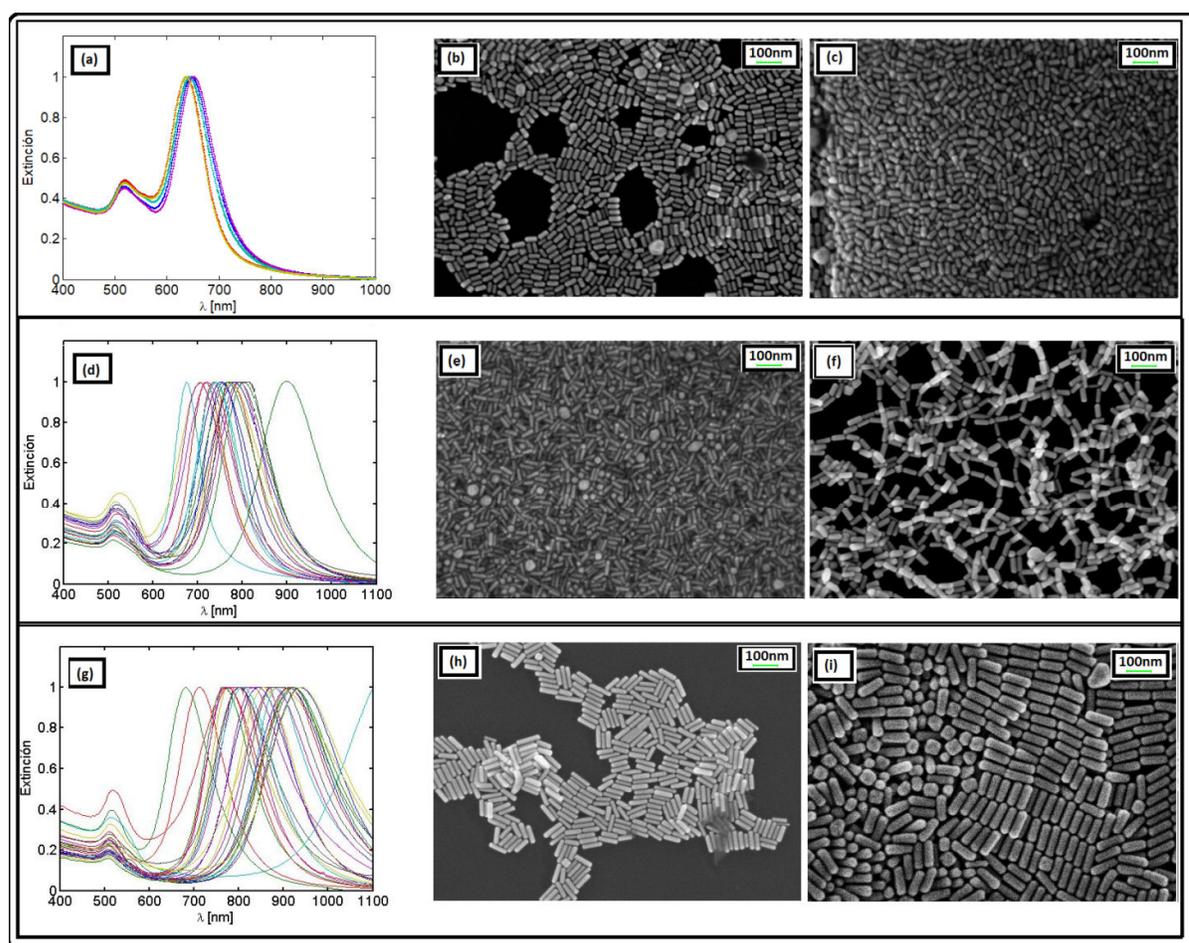
### **2.3.1 Generación de nanobastones de oro**

El propósito principal de realizar síntesis de Nbos de oro es la obtención de nanopartículas monodispersas, controlando su forma, su tamaño, su resonancia plasmónica longitudinal, por lo que he estudiado la influencia que tienen los aditivos en estos parámetros. La naturaleza química de los aditivos aromáticos o surfactantes adicionados es crítica para la formación de Nbos. La estrategia utilizada en este trabajo fue emplear salicilato de sodio para lograr Nbos monodispersos de baja relación de aspecto y resonancias plasmónicas longitudinales por debajo de 700nm, 5- bromo salicílico para Nbos con LSPR superiores a 700nm y oleato de sodio para Nbos de tamaños superiores. La concentración final de Nbos es de  $5 \cdot 10^{-6}$  nanopartículas/ $V_{\text{Nbos}}$ , donde  $V_{\text{Nbos}}$  es el volumen de un Nbo aislado.

Al utilizar salicilato de sodio 0,01M se han obtenido Nbos de dimensiones entre 12nm hasta 23nm de diámetro y 23nm a 55nm de largo, y resonancia plasmónica longitudinal de 620nm a 660nm, como se muestra en la figura.2.3 a y -b-c imágenes SEM de dos lotes representativos. La eficiencia de las síntesis fue del 78% observándose formación de esferas.

Mayor eficiencia muestran los Nbos de oro sintetizados utilizando ácido 5-bromo salicílico, siendo de 88% con bajo porcentaje de formación de esferas. En este caso podemos obtener Nbos con un amplio espectro de resonancia plasmónica longitudinal, desde 670nm a 900nm. Las dimensiones de los Nbos que se obtienen son de 12nm a 30nm de diámetro y 40nm a 70nm de largo. En la figura 2.3d-e-f se pueden ver los espectros de extinción de Nbos sintetizados con 5-bromo salicílico e imágenes de microscopía SEM de algunos de ellos.

Nanopartículas de mayor tamaño se obtienen empleando como aditivo oleato de sodio, la eficiencia de los Nbos es superior (95%) encontrándose bajo porcentaje de dispersión. Las dimensiones de estos Nbos se encuentran en el rango de 9nm de diámetro hasta 34nm, con un largo de 42nm a 122 y LSPR 640nm a 1100nm (fig. 2.3 g-h-i).



**Figura 2.3.** a-Espectros de extinción de Nbos sintetizados con a- salicilato de sodio, d- ácido 5-bromo salicílico, g- oleato de sodio. Imagen de microscopia electrónica de Nbos sintetizados con salicilato de sodio b- 35,5nm x13,2nm con A.R. 2,7 y LSPR 651nm, c- 40nm x15,9nm A.R.2,5 y LSPR 638nm, con ácido 5-bromo salicílico e- 50,6nm x14,5nm A.R. 3,5 y LSPR 800nm, f- 57nm x 22nm A.R.2,6 y LSPR 680nm, con oleato de sodio h- 73nm x17nm A.R.4,3 y LSPR 800nm, i- 109nm x34nm A.R. 3,2 y LSPR 769nm.

En la figura 2.4 se observa la correlación entre la relación de aspecto de los Nbos en función de su longitud de onda del plasmón longitudinal. Como indican las estrellas azules, correspondientes a Nbos sintetizados con salicilato de sodio, para relaciones de aspectos menores a 3 se tiene una LSPR cercano a 600-650nm.

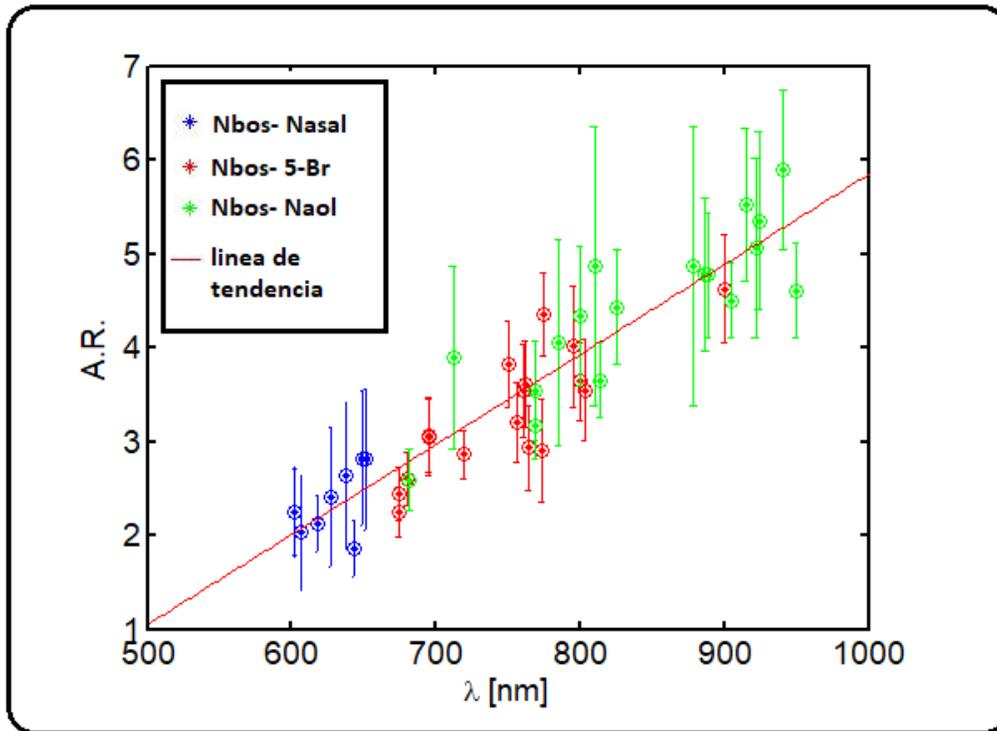


Figura 2.4- Relación entre la resonancia plasmónica longitudinal superficial de los Nbos en función de su respectiva relación de aspecto, asterisco azul para Nbos sintetizados con salicilato de sodio, rojo para sintetizados con ácido 5 bromo salicílico y verde con oleato de sodio, se indica la barra de dispersión para cada A.R. Se marca la relación lineal entre el plasmón longitudinal y el promedio de cada A.R.

A medida que la relación de aspecto aumenta, se tienen valores mayores de LSPR como indican las estrellas rojas correspondientes a Nbos sintetizados con ácido 5 Br- salicílico, donde se obtienen nanopartículas de mayor tamaño. Los Nbos obtenidos empleando oleato de sodio tienen largos superiores, llegando a 120nm, por lo que el rango de relación de aspecto es muy amplio. Observando el gráfico se establece una relación linealmente proporcional entre la relación de aspecto y la resonancia plasmónica longitudinal para Nbos.

En la figura 2.5 se representa la relación entre el diámetro y el largo de los Nbos sintetizados con los distintos aditivos (salicilato de sodio, 5- Bromo salicílico y oleato de sodio), las barras muestran la dispersión de cada uno respectivamente.

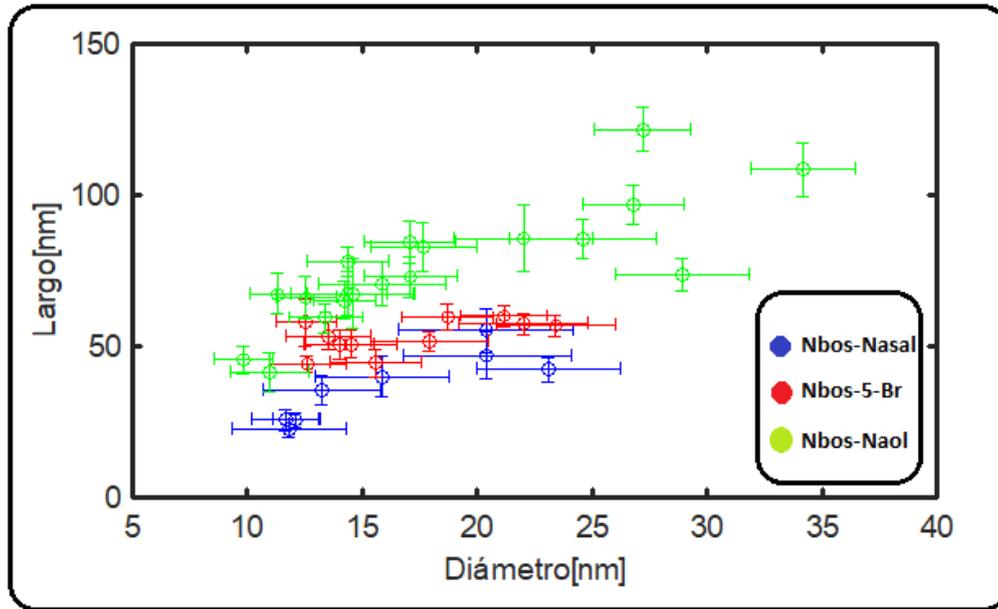


Figura 2.5- Relación entre el diámetro y largo de Nbos sintetizados con salicilato de sodio (punto azul), 5-Bromo salicílico (punto rojo) y oleato de sodio (punto verde) con sus respectivas dispersiones.

Se calculó el espectro de extinción óptico de Nbos en función de su relación de aspecto y del efecto de la constante dieléctrica del medio a partir de la ecuación propuesta por (Link, 1999) donde la relación entre la absorción máxima de la resonancia plasmónica longitudinal  $\lambda_{m\acute{a}x}$  como función de la relación de aspecto AR, y la constante dieléctrica media  $\epsilon_m$ , se tiene:

$$\lambda_{m\acute{a}x} = (53.71AR - 42.29) \cdot \epsilon_m + 495.14 \quad (\text{ec.2.1})$$

Otra aproximación a tener en cuenta es la ideada por (Coronado, 2007) obteniendo la condición de resonancia para la posición del pico plasmónico para ordenes multipolares en el espectro de extinción de nanobastones de oro y plata, como función del material, tamaño y medio dieléctrico. En esta fórmula se considera al nanobastón como un esferoide oblato o prolato.

$$\lambda_{res}(\mu m) = \frac{\left[ \left( \frac{R^2}{l^2 \pi^2} (A d^2 + B) + C \right) \epsilon_m + \alpha \right]^{\frac{1}{2}}}{\beta} \quad (\text{ec. 2.2})$$

donde  $l= 1,2,\dots,n$  denota el orden del modo multipolo, AR es la relación de aspecto y la constante dieléctrica media  $\epsilon_m$ ,  $d$  es el diámetro, los siguientes parámetros están definidos con los valores:  $A= 2687\mu\text{m}^{-2}$ ,  $B= 4,4$  y  $C= 3,7$ . Para el oro  $\alpha_{\text{Au}}=9,84$  y  $\beta_{\text{Au}}=7,3\mu\text{m}^{-1}$ .

Los valores de resonancia plasmónica longitudinal fueron modelados a partir de datos experimentales de Nbos sintetizados en nuestro laboratorio por química húmeda, en la figura 2.6 la correlación correspondiente a la simulación propuesta por Link es representado por puntos magenta, los puntos azules representan los valores de simulación de la correlación propuesta por Coronado, los puntos verdes representan los valores de la correlación de la teoría de Mie (ec. 1.6 del capítulo 1). Los puntos negros son los valores experimentales de resonancia plasmónica longitudinal tomados con el espectrofotómetro UV-vis. Como es de esperar la relación entre la resonancia plasmónica longitudinal y la relación de aspecto es lineal, la línea de tendencia se rige con la ecuación  $\lambda = 104,17 * (A.R. + 3,7)$ .

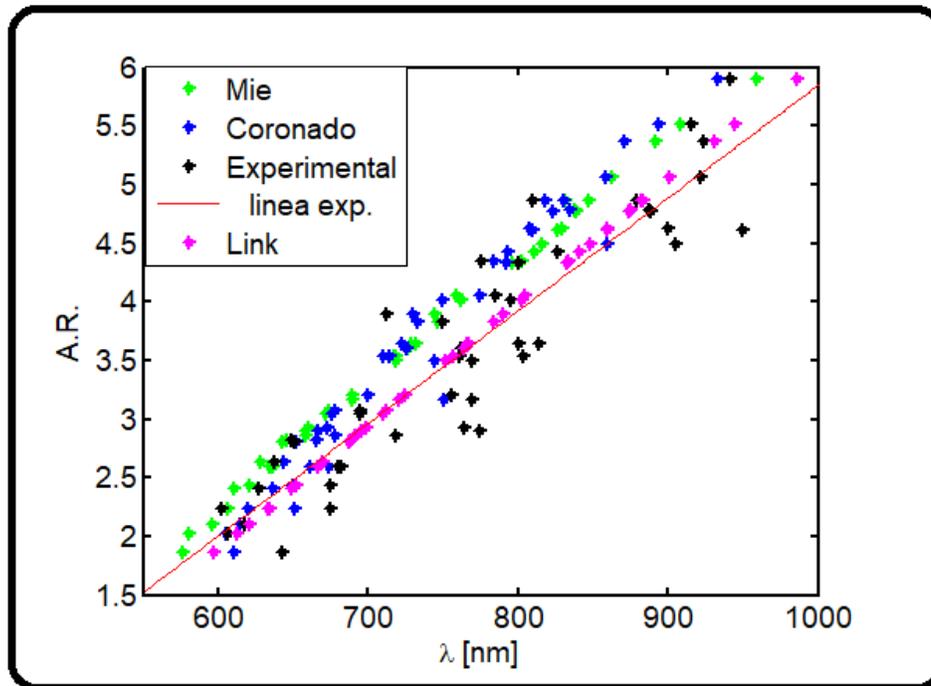


Figura 2.6-Gráfico de correlaciones Link (ptos. magenta), Coronado (ptos. azules), Mie (ptos. verdes) Nbos experimentales (ptos. negros), en función de la relación de aspecto., línea muestra la tendencia de los valores experimentales.

### 2.3.2 Formación de autoensamblados

El proceso de evaporación gradual de una gota de solución coloidal de Nbos concentrada induce a las nanopartículas a organizarse por medio de fuerzas entrópicas, debido a que el sistema busca aumentar su entropía. Se caracterizaron Nbos de dimensiones  $60,13 \pm 3,8$  nm x  $21,15 \pm 1,9$  nm y A.R.  $2,9 \pm 0,2$  (LSPR 719nm) sintetizados con el aditivo 5-Bromo salicílico (fig.2.7-a), y con Oleato de Sodio (fig.2.7-b) los Nbos de dimensiones  $59,3 \pm 4,9$  nm x  $13,4 \pm 1,6$  nm A.R.  $4,4 \pm 0,6$  (LSPR 826nm). Los Nbos fueron purificados 3 veces llevando la concentración del CTAB cercana a 1mM, y concentrando la solución a  $1 \cdot 10^{12}$  Nbos/ml.

La respuesta del proceso fue de un reacomodamiento estructurado de las nanopartículas en cuestión, como se observa en las imágenes SEM de la figura 2.7. Se formaron múltiples capas de Nbos, siendo el ordenamiento de mediano alcance, se obtienen dominios de un tamaño máximo de  $1 \mu\text{m}^2$ , la gran mayoría de nanobastones se encuentra en un anillo en el borde de la gota, y en su centro se encuentran pocos dominios

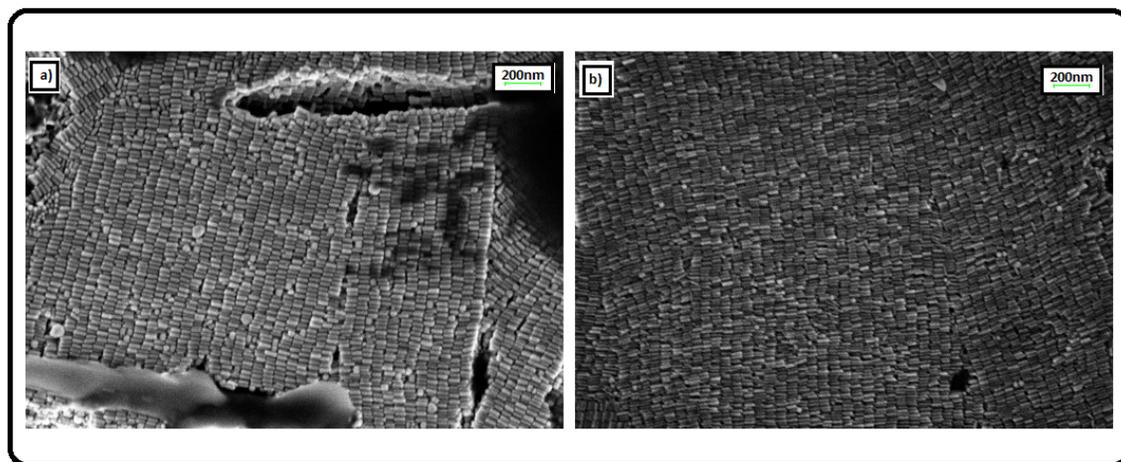
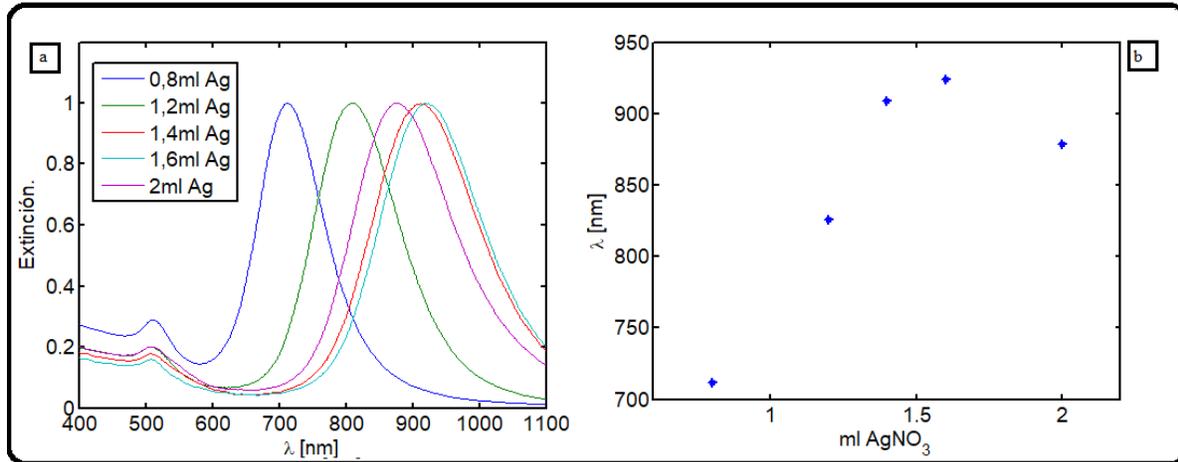


Figura 2.7- Imagen de microscopia electrónica de Nbos autoensamblados.

### 2.3.3 Estudio de la influencia de concentración de iones plata en la relación de aspecto de nanobastones de oro.

El control de la relación de aspecto en Nbos de oro es un punto importante en el momento de generar sensores sintonizables en resonancias plasmónicas longitudinales. Diversos parámetros modifican las dimensiones de los Nbos, pero si nos enfocamos en la adición de iones de plata, encontraremos cierta sensibilidad al variar levemente su concentración.

Como se observa en los gráficos de la figura 2.8, al aumentar la concentración de iones plata de 0,064mM a 0,16mM de  $\text{AgNO}_3$  (correspondiente al volumen de 0,8ml a 2ml  $\text{AgNO}_3$  0,004M respectivamente) para idénticas soluciones de crecimiento, los Nbos incrementan su largo, incrementando la relación de aspecto y la resonancia plasmónica superficial longitudinal, pero este efecto ocurre hasta una determinada concentración de iones plata, superando 0,16mM  $\text{AgNO}_3$  resulta que el largo del Nbo comienza a disminuir.



**Figura 2.8. a- Espectros de extinción de Nbos sintetizados con distinta concentración de  $\text{AgNO}_3$ . b- Relación entre LSPR y ml inyectados de  $\text{AgNO}_3$  durante la síntesis de Nbos.**

En la figura 2.8- a, b podremos apreciar que al adicionar mayor volumen de  $\text{AgNO}_3$  la LSPR se incrementa y la relación de aspecto del Nbo se comporta linealmente proporcional.

En las imágenes SEM (fig. 2.9) se puede ver cómo es el progreso de las dimensiones de los Nbos, se ha logrado gran monodispersidad en la síntesis teniéndose una eficiencia superior al 98% y bajando la formación de esferas significativamente. En la figura 2.9-f se muestra LSPR en función del volumen de  $\text{AgNO}_3$  siendo la relación creciente hasta 2ml, para volumen mayor de 2ml de  $\text{AgNO}_3$  comienza a disminuir la relación de aspecto del Nbo. Este precedente se ha publicado en (Nikoobakht, 2003). De esta forma, podemos controlar el largo del Nbo variando la concentración de iones plata en la solución crecimiento.

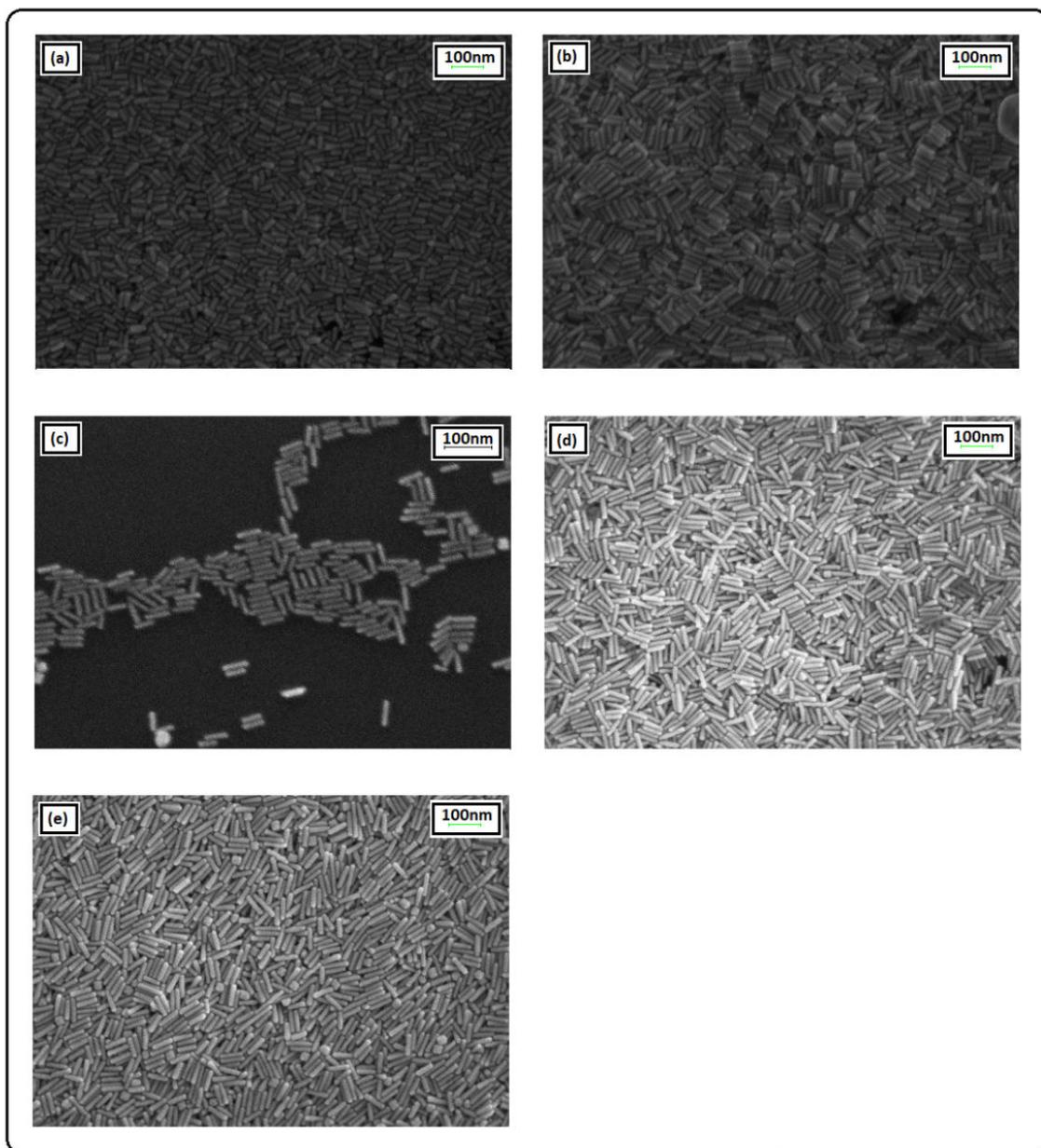


Figura 2.9. Imágenes de microscopía electrónica de Nbs sintetizados adicionando a- 0,8ml de AgNO<sub>3</sub> se obtienen Nbs de 41,2nm de largo y 11nm de diámetro (A.R. 3,9), b- 1,2ml de AgNO<sub>3</sub> Nbs de 56,4nm de largo y 12,8nm de diámetro (A.R. 4,5), c- 1,4ml de AgNO<sub>3</sub> los Nbs tienen un tamaño de 45,4nm y 9,8nm (A.R. 4,7) , d- 66,2nm y 12,55nm A.R. 5,4) y e- adicionando 2ml de AgNO<sub>3</sub> los Nbs son de 65,4nm de largo y 13,1nm de diámetro (A.R.5).

## 2.4 Conclusiones

La síntesis de Nbos con control en sus dimensiones y monodispersidad abre nuevas posibilidades en la generación de sensores moleculares para Espectroscopia SERS, caracterización del material, diseño de sustratos nano estructurados, etc.

En este capítulo se mostró el estudio de sintetizado de Nbos por química húmeda logrando tener gran eficiencia en su producción, de hasta un 98% cuando se utiliza NaOH, ampliando el conocimiento de la influencia de cada variación que se puede realizar en sus parámetros, como la adición de mayor o menor concentración de iones plata, variación de volumen de solución semilla, aditivos empleados, y temperaturas y agitación adecuadas para el proceso.

Se realizaron dos correlaciones con ecuaciones reportadas por (Link, 1999) y (Coronado, 2007), en las cuales se emplean valores experimentales de dimensiones y datos del material para obtener la LSPR. Se graficaron las dos LSPR simuladas, y la LSPR experimental medida con el espectrofotómetro UV-visible para cada lote de Nbos en función de su relación de aspecto. Se concluyó que existe una correlación lineal entre estos parámetros y experimentalmente esta condición se cumple.

Se llevó a cabo la deposición de una gota concentrada de solución coloidal de Nbos sobre grafito con el objetivo de formar áreas nano estructuradas auto-organizadas por evaporación natural del solvente. Se consiguió la formación de nano estructuras para coloides sintetizados con el aditivo 5-bromo salicílico y con coloides sintetizados con oleato de sodio.

Por último, se estudió con profundidad la influencia de iones plata en la relación de aspecto final de Nbos, demostrando que al aumentar la concentración de plata el largo de los Nbos se incrementa hasta un límite. En el caso particular estudiado en este trabajo, si se supera la concentración de plata 2,5 veces no se cumple el mismo efecto, es decir, su largo comienza a disminuir.

## Sustratos de vidrios recubiertos con nanobastones de oro

### 3.1 Introducción

Los Nbos son nanopartículas versátiles de gran interés en el mundo de la nanotecnología debido a sus propiedades ópticas, las cuales son originadas por la resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR). A partir del diseño de los Nbos, la sintonización de la LSPR puede lograrse fácilmente gracias a su correlación con el A.R. (*Capítulo 2.3.1*). Para el desarrollo de dispositivos de sensado, es indispensable el dominio de técnicas que permitan adsorber los Nbos sobre superficies adecuadas y tener control sobre las características de estos recubrimientos, como su extensión o área total, su homogeneidad, su estructura interna o nivel de agregación, las interacciones entre las nanopartículas, sus propiedades ópticas y la respuesta espectroscópica del sustrato. Las estrategias generalmente empleadas para incrementar la sensibilidad en este tipo de plataformas de sensado son, o bien generar una variación medible en alguna propiedad de la resonancia LSPR, como puede ser un corrimiento en la longitud de onda, o que los nanobastones actúen como nanoantenas ópticas (confinando e intensificando la luz proveniente del campo lejano) amplificando la absorción y emisión de luz de las moléculas que se encuentren cerca de ella, o generando una respuesta mecánica y térmica frente a estímulos ópticos que permita detectar propiedades de los materiales en el entorno cercano.

Los Nbos soportados en sustratos pueden formar nanoestructuras organizadas empleadas como plataformas de detección de virus como HIV y hepatitis B (Demirci, 2013), almacenamiento óptico de datos de densidad ultra-alta, obteniéndose imágenes de alta resolución (Zijlstra, 2009), aprovechando sus propiedades ópticas y el efecto de LSPR sobre semiconductores, en particular en la transferencia de energía, scattering y transferencia de electrones, con el objetivo de generar hidrógeno a partir de la división de agua potenciada por plasmones (Warren, 2012) (Ingram, 2011). Los Nbos pueden ser utilizados de forma versátil en un gran espectro de aplicaciones.

Existen diversos métodos de preparación de los sustratos cubiertos con Nbos, como el método de inmersión en solución salina buffer con fosfato y tratada con UV/ozono (Orrit, 2013), inmovilización de Nbos por funcionalización del vidrio con grupos tiol (Siligardi, 2012), dip-coating de sustrato con Nbos mezclados con alcohol polivinílico 15% (Zijlstra, 2009). (Ferhan, 2010) ha presentado un trabajo de adsorción de Nbos por inmersión del sustrato para obtener

grandes superficies homogéneas recubiertas, en el cual se emplean bajas y altas concentraciones de CTAB, sin determinar cuál es la concentración óptima que genera mayor eficiencia, y la utilización de NaCl para regular la fuerza iónica, mejorando notablemente la adsorción de Nbos. Con lo que respecta a la evaluación de la dinámica de adsorción y agregación de nanopartículas el trabajo presentado por (Scarpellini & Bragas, 2010) se ha modelado el proceso de adsorción y de agregación de nanoesferas de oro en vidrios silanizados.

En este capítulo se desarrollan nanoestructuras plasmónicas sobre sustrato de vidrio con modificación de su carga superficial para obtener una densidad y configuración predecible de Nbos adsorbidos sobre ellos.

El proceso de adsorción por inmersión del sustrato en la solución de coloides de Nbos consiste en 3 etapas. Los Nbos se encuentran rodeados por moléculas de CTAB, que los cargan superficialmente positivos, mientras que el vidrio debe ser modificado químicamente para que la carga expuesta sea negativa. Para ello, en un principio se trata el vidrio con (3-amino-propil)trimetoxisilano (APTS), la molécula de organosilano se enlaza covalentemente logrando formar una monocapa autoensamblada muy estable uniforme con carga superficial positiva. Sobre el APTS se deposita un polielectrolito fuerte de carga negativa, como el sulfonato de poliestireno (PSS) obteniéndose así la superficie de carga expuesta negativa (Ferhan, 2010). Los Nbos se ensamblan a esta última monocapa debido a la atracción electrostática que se genera entre ellos. La densidad adsorbida de Nbos, en un principio, dependerá del tiempo de inmersión de los sustratos en la solución coloidal. Un esquema ilustrativo del proceso de adsorción de Nbos se muestra en la figura 3.1.

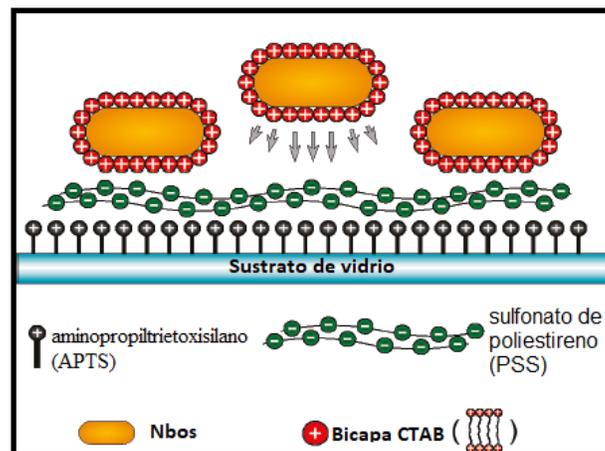


Figura 3.1. Representación esquemática del proceso de adsorción de Nbos sobre un sustrato de vidrio.

En este proceso de adsorción se modeló la dinámica de cubrimiento y la dinámica de agregación para Nbos de diversos LSPR , evaluando la densidad y agrupamiento de los Nbos que se adhieren a la superficie del vidrio en los distintos tiempos.

Como se mencionó en el capítulo anterior, el CTAB cumple la función de moldear molecularmente las nanopartículas de oro en su formación. También es un estabilizante que mantiene en forma de coloides los Nbos en solución acuosa debido al efecto micelar. El CTAB es una sal de amonio cuaternaria, con una parte de la molécula no polar , que generalmente es un radical hidrocarbonado. Por otra parte, se tiene la parte polar de la molécula. Según el tipo de disociación del grupo hidrofílico en fase acuosa, se la denomina surfactante catiónico.

Cuando se disuelve un cristal de surfactante en agua, las moléculas del polímero se disuelven espontáneamente para dar lugar a una dispersión coloidal. Para los surfactantes de cadenas largas, existe una asociación de interacción hidrófobas entre las moléculas, dicha interacción puede suceder entre decenas o centenas de moléculas, formándose así las micelas (Atkins, 2010). Los métodos más empleados para medir cambios de concentración en surfactantes iónicos se basan sobre la variación de tensión superficial y de la conductividad electrolítica de las soluciones.

La tensión superficial del agua pura (disolvente) tiene un valor de 72dina/cm (o mN/m), en este caso el agua se encuentra con ausencia de surfactante. Con aumento de concentración de surfactante se observa que la tensión superficial disminuye drásticamente. Cuando la concentración de surfactante va en aumento ocurre la aparición de las primeras micelas, llamada concentración micelar crítica (cmc), debido a este fenómeno diversas propiedades presentan una discontinuidad en su variación.

## **3.2 Experimental**

### **3.2.1 Materiales e instrumentos**

(3-amino-propil) trimetoxisilano(APTMS, >97%), poli(sodio-4-estirenosulfonato) (PSS, Mw~70000) de Sigma Aldrich. Se utilizó agua pura mili-Q desionizada hasta una resistividad eléctrica de 18.2 MΩ cm.

Los espectros fueron tomados con un espectrofotómetro UV-visible Optizen Pop de Mecasys.

Para la caracterización de las soluciones coloidales y los sustratos recubiertos con Nbos se utilizaron imágenes obtenidas por un microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss Supra 40, con valores de tensión entre 3 a 5 kV.

Para purificar las soluciones coloidales se utilizó una Microcentrífuga Eppendorf 5430. Para medir las tensiones superficiales se utilizó un tensiómetro Attensión Sigma 702, comercializado por Biolin Scientific.

### **3.2.2 Preparación de los sustratos**

Esta etapa consiste en modificar químicamente la superficie del sustrato de vidrio para que, a través de movimientos Brownianos, los Nbos se adhieran electrostáticamente sobre él.

Se emplea como sustrato un portaobjeto de vidrio de 20mm x 10mm . La limpieza de los vidrios se realiza sonicando durante 20 minutos, luego se sumerge en HF 5%, durante 30 segundos enjuagando con abundante agua, con este proceso sobre la superficie quedan expuestos los grupos oxhidrilos de carga negativa.

Luego, al sumergirlos en una solución acuosa de (3-amino propil) trimetoxisilano (APTS) en una concentración de 1:100, durante 1h en ambiente oscuro para que el silano no sufra foto-reducción, se forma una mono capa de carga externa positiva, producida mediante la unión covalente de los grupos silicio y la superficie de sílice. Se lava con abundante agua para retirar el APTS no adsorbido y evitar contaminación en la segunda etapa.

Por último se sumerge el sustrato con carga externa positiva, debido a los grupos aminos, en una solución acuosa 20g/ml de poli(sodio-4-estirenosulfonato) (PSS). En este caso el PSS se adhiere formando una nueva capa y revierte la carga superficial a negativa. Luego de una hora se lava con abundante agua.

Las inmersiones son de forma que el sustrato quede vertical evitando que sus paredes toquen el recipiente, de este modo se favorece la formación de una monocapa homogénea.

### **3.2.3 Preparación de la solución coloidal de nanobastones de oro.**

Una vez sintetizados los Nbos en la resonancia longitudinal plasmónica deseada, según procedimiento del *capítulo 1*, empleando diferentes aditivos para obtener Nbos cortos o largos, se procede a su purificación. Este paso se realiza en una centrifuga a 8500 rpm durante 30 minutos en 3 ciclos para remover el exceso de CTAB (inicialmente de 0,05M). Se extrae el sobrenadante calculando el volumen a retirar para tener control en la concentración final de

CTAB, y se re dispersa en el mismo volumen de agua milli-Q. La concentración final de CTAB fue de  $10^{-6}$ M. La masa total de oro presente en la solución crecimiento es la misma para todos los lotes de Nbos utilizados en este trabajo, la concentración final de Nbos es de  $5 \cdot 10^{-6}$  nanopartículas/ $V_{\text{Nbos}}$ , donde  $V_{\text{Nbos}}$  es el volumen de un nanobastón aislado.

Para realizar el recubrimiento se precisa de 5 a 6ml de solución coloidal purificada, que serán colocados en un recipiente pesa filtro.

### **3.2.4 Metodología de recubrimiento de sustratos de vidrio con nanobastones de oro**

En el presente trabajo se realizaron dos estudios destacables para el método de recubrimiento de Nbos sobre sustratos de vidrio con modificación química de su superficie.

En una primera instancia se estudió la influencia que tiene el surfactante catiónico CTAB, presente en la solución coloidal de Nbos, en la formación de nano estructuras homogéneas teniendo en cuenta la densidad de adsorción de Nbos obtenida para cada tiempo de inmersión. Se colocaron los sustratos previamente tratados para su utilización, en la solución coloidal de 6 lotes de Nbos purificados con concentración determinada de CTAB. Retirando cada uno de ellos en tiempos distintos (30 min., 1h, 2h y 4h). La caracterización se hizo a través de espectros de extinción de cada muestra . Se determinó la concentración óptima de CTAB de trabajo para realizar cubrimientos con mayor eficiencia.

En el segundo trabajo se evaluó la densidad de cubrimiento y agregación de 10 lotes de Nbos de distinta relación de aspecto. Para ello, se correlacionaron los espectros de extinción para cada tiempo de inmersión (30 min, 1h, 2h, 4h, 18h y 90h) con el conteo estadístico de nanobastones en imágenes de microscopia electrónica para cada tiempo correspondiente. Con los resultados arrojados en estos ensayos se modeló la dinámica de cubrimiento y de agregación sobre sustratos de vidrio.

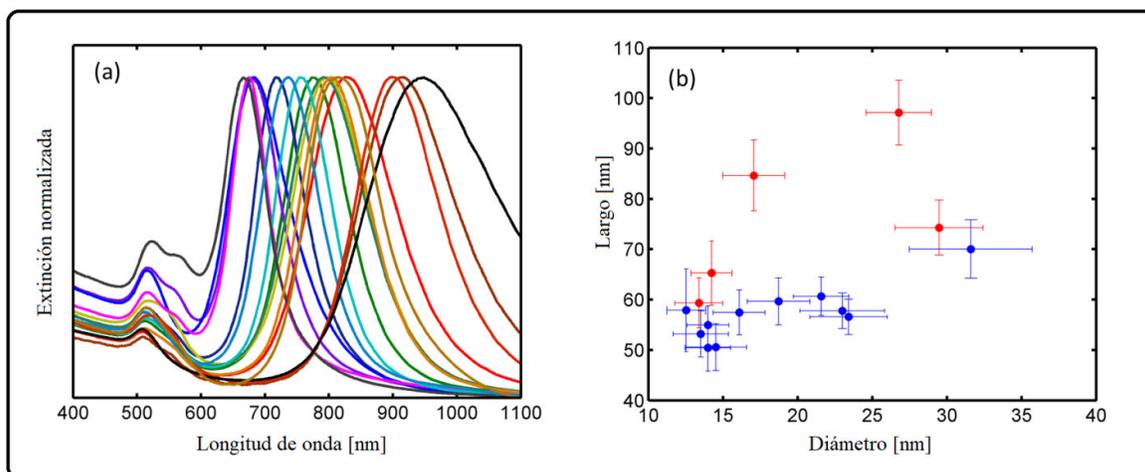
## **3.3 Resultados**

### **3.3.1 Generación de sustratos basados en nanobastones de oro**

Se sintetizaron 16 lotes de Nbos de distintos tamaños y se purificaron para retirar el excedente de surfactante, los espectros de extinción de cada lote se muestran en la figura 3.2.a. Los lotes nombrados A1 hasta A11 fueron sintetizados empleando 5-Bromo salicílico como aditivo aromático para obtener Nbos de menor largo, en los lotes B1 a B5 se utilizó oleato de sodio para

generar Nbos (en promedio) de dimensiones mayores. Es conocido que el uso de ciertos aditivos aromáticos puede mejorar las síntesis de Nbos coloidales establecidas, con un mejor control sobre la monodispersidad de los Nbos y la sintonización del espectro. Las moléculas del surfactante CTAB se auto ensamblan en micelas con forma de bastones en solución acuosa cerca de la concentración micelar crítica. Esta conducta micelar puede ser modificada por la adición de un compuesto aromático. Las moléculas se intercalan entre el CTAB y se produce el cambio del empaquetamiento micelar, la carga superficial y la afinidad en las facetas de crecimiento de los Nbos. En presencia de oleato de sodio en una mezcla binaria de surfactantes la reducción del oro se produce muy lentamente, produciéndose Nbos de mayor largo. Las cantidades de reactivos empleados en cada lote y las dimensiones finales obtenidas por imágenes SEM se encuentran en la tabla 3.1 del *anexo 3.5*.

Los largos y los anchos promediados para cada lote de Nbos se encuentran en la figura 3.2.b. Las mediciones fueron determinadas para cientos de Nbos mediante imágenes SEM, obteniéndose la desviación estándar para cada ancho y cada largo en un orden del 10%, representada en el gráfico con la barra de error.



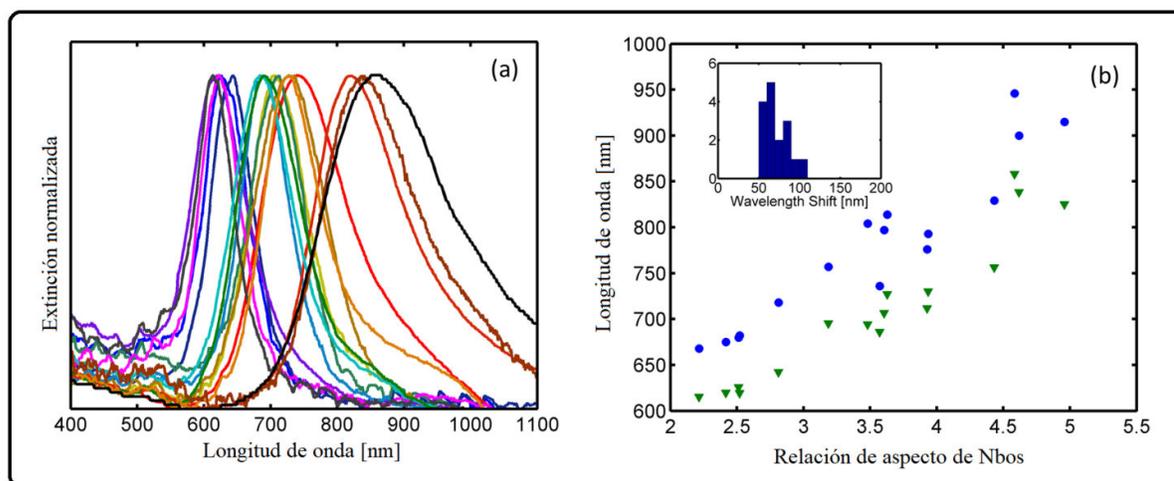
**Figura 3.2. a- Espectros de extinción normalizados de los Nbos en solución acuosa (lotes A1-A11 y B1-B5, en la tabla 3.1 del anexo 3.5 se muestran sus respectivos LSPR). Las resonancias transversales de los Nbos se encuentran localizada cerca de 520nm y las longitudinales cerca de la zona del rojo e infrarrojo del espectro. b-En la figura se representa el promedio de los largos y anchos de cada lote de Nbos, valores determinados por la medición en imágenes SEM. Los puntos azules corresponden a los lotes A1-A11 y los puntos rojos a B1-B5, se incluye la barra de error como desviación estándar.**

Los 16 lotes purificados se emplearon en el proceso de cubrimiento de Nbos sobre sustratos de vidrio. Los sustratos fueron previamente modificados superficialmente con APTS para formar una monocapa de carga positiva y luego con PSS logrando formar una monocapa de carga

negativa, en la cual los Nbos cargados positivamente se adsorbieron. El uso de este fuerte polielectrolito aniónico para revertir la carga superficial en las técnicas de capa por capa ha sido reportado en varios trabajos (Ferhan, 2010) (Gole & Murphy, 2005) (Honda, 2010) (Niidome, 2011). Finalmente, los Nbos sintetizados, rodeados por el surfactante catiónico CTAB en solución acuosa, golpean sobre la superficie del vidrio y son atraídos electrostáticamente hacia ella.

Los sustratos de vidrio adquieren una coloración, su intensidad depende de la densidad de Nbos sobre ellos debido al tiempo expuesto en la solución coloidal. El espectro de extinción muestra que se incrementa el nº de Nbos adsorbidos a medida que el tiempo de inmersión es mayor, el plasmón longitudinal crece y tiene un corrimiento hacia el azul con respecto al plasmón longitudinal en medio acuoso, debido a que el soporte vidrio cambia el índice efectivo de refracción, siendo de 1,16 (usando los promedios de largos y anchos de la tabla 3.1 (anexo 3.5) y la teoría de Mie para esferoides prolados), correspondiente a un 30% de vidrio y un 70% de aire, sin considerar a la capa de surfactante que rodea a las nanopartículas.

En la figura 3.3-a se observan los espectros de extinción de los 16 lotes de Nbos para muestras con tiempo de inmersión de 2h, con LSPR en agua que van desde 670nm a 950nm, corriéndose al rango entre 615nm y 860nm sobre vidrio. En la figura 3.3-b se muestran la relación entre el A.R. de cada Nbos con respecto a su LSPR, indicados con puntos azules para Nbos en solución coloidal acuosa y triángulos verdes para los Nbos soportados en el sustrato de vidrio, se puede ver el corrimiento del LSPR hacia el azul debido al cambio del índice del medio efectivo, en el histograma ubicado en la izquierda superior de la figura se puede observar este corrimiento.



**Figura 3.3.a-** Espectros de extinción normalizados de sustratos de vidrio recubiertos con Nbos con un tiempo de inmersión de 2h (lotes A1-A11 y B1-B5), se muestran los espectros para los 16 lotes. **b-** Relación entre A.R. y LSPR, los triángulos verdes corresponden a Nbos soportados en vidrio rodeado de aire y los puntos azules a Nbos en solución acuosa coloidal. En el histograma se muestra el corrimiento del plasmón longitudinal debido al cambio de índice de refracción del medio (ver figura 3.2.a).

### 3.3.2 Influencia de la concentración de CTAB en cubrimientos de nanobastones de oro sobre sustratos de vidrio.

Un parámetro importante en el proceso de recubrimiento de sustratos de vidrios con Nbos es el control en la concentración de surfactante catiónico CTAB presente en exceso en la solución coloidal. El surfactante catiónico CTAB se encuentra formando micelas sobre la superficie de los Nbos, si tenemos una concentración de CTAB muy grande se genera una capa iónica cerca de la superficie que apantalla a los coloides y los repele. En cambio, si la concentración de CTAB es mínima, los Nbos no se encuentran estables en suspensión, como consecuencia se producen clúster o aglomeraciones por lo que ocurre precipitación de la solución coloidal, por lo que la adsorción sobre el vidrio disminuye. Para lograr recubrimientos eficientes, homogéneos y de densidades predecibles debemos determinar la concentración óptima de surfactante catiónico CTAB en la solución coloidal. Cuando estamos en ese punto los Nbos se adsorberán por movimientos Brownianos sobre la superficie del vidrio cargado negativamente, formándose recubrimientos homogéneos y se tendrá control en la densidad de Nbos.

La forma de determinar la concentración de CTAB fue a través de purificaciones controladas, extrayendo un determinado volumen de sobrenadante y re dispersando en agua mili-Q. Se conoce la concentración de CTAB inicial y de esta forma, conociendo el volumen que se extrae de sobrenadante, se puede calcular la concentración final.(cálculos en anexo).

En la figura 3.4 se presenta el gráfico experimental de la variación de la tensión superficial [mN/m] en función de la concentración de CTAB en medio acuoso [M]. La línea de tendencia del gráfico muestra una curva exponencial, donde el agua pura tiene una tensión superficial de 72 mN/m, se puede ver que al aumentar la concentración del surfactante se produce una disminución drástica de la tensión superficial, en esta zona la gran mayoría de las moléculas del surfactante se encuentran en la superficie agua-aire.

A medida que aumenta la concentración de surfactante, la superficie se encuentra ocupada por una monocapa molecular de surfactante, y la tensión interfacial  $\gamma$  decrece linealmente con el logaritmo de la concentración, según la isoterma de Gibbs  $\frac{d\gamma}{d\ln C} = -RT\Gamma$ , donde  $\Gamma$  se conoce con la concentración de la superficie y representa el exceso de soluto por unidad de agua en la superficie sobre la cual podría estar presente si la concentración en el seno de la disolución prevaleciera hasta la superficie,  $C$  es la concentración del soluto en el seno de la disolución,  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura. Esto indica que la concentración superficial permanece constante. La superficie es saturada y las moléculas de surfactante que se

añaden deben solubilizarse en la fase acuosa, lo que es poco favorable desde el punto de vista energético, por la presencia del grupo no polar.

A partir de una cierta concentración (0,001M), la fase acuosa se satura de moléculas y se observa un cambio en la pendiente de la curva, en la cual la tensión superficial permanece constante. En esta región cualquier molécula suplementaria de surfactante se encuentra encima de su límite de saturación en fase acuosa, y su solubilización ocurre en agregados de tipo coloidal llamados micelas (Levine).

La concentración micelar crítica (CMC) ocurre con la aparición de las primeras micelas, se encuentra entre las dos últimas zonas. El valor de CMC para el surfactante CTAB en solución acuosa es de 0,001M (Ming, 2008). Las concentraciones de CTAB empleadas en este trabajo son por debajo de  $1,5 \cdot 10^{-5} M$ , es decir que tienen un valor de tensión superficial en el orden de 69 a 71 mN/m.

El método utilizado para medir la tensión superficial fue el de Du Nouy o el método del anillo. Consiste en sumergir el anillo, que generalmente es de platino, y levantarlo con control suavemente hasta que el anillo se desprende de la superficie del líquido, la fuerza que se necesita para separar el anillo del líquido se relaciona con la medida de tensión superficial.

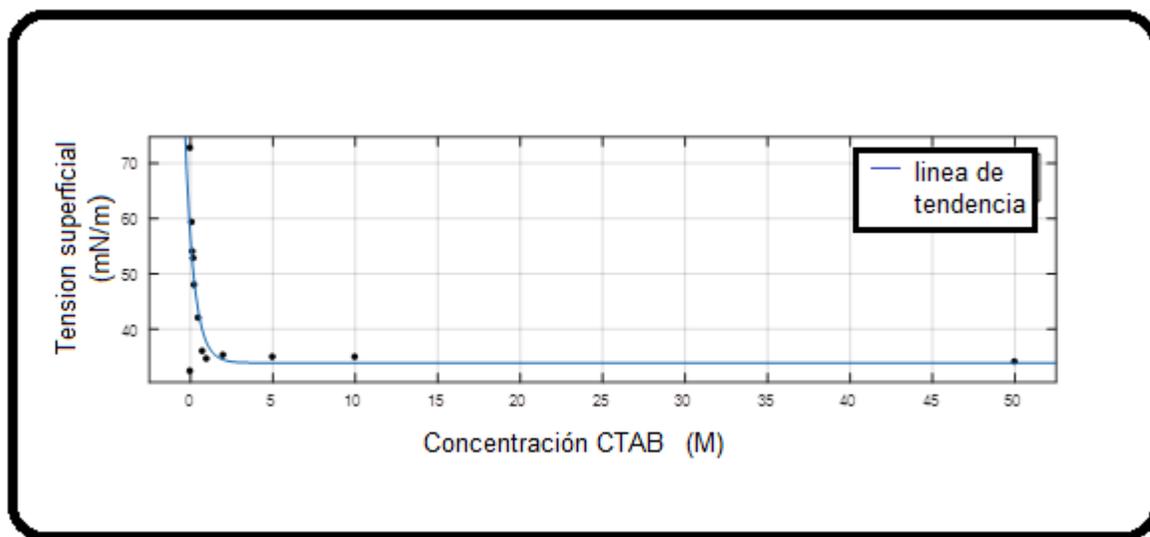
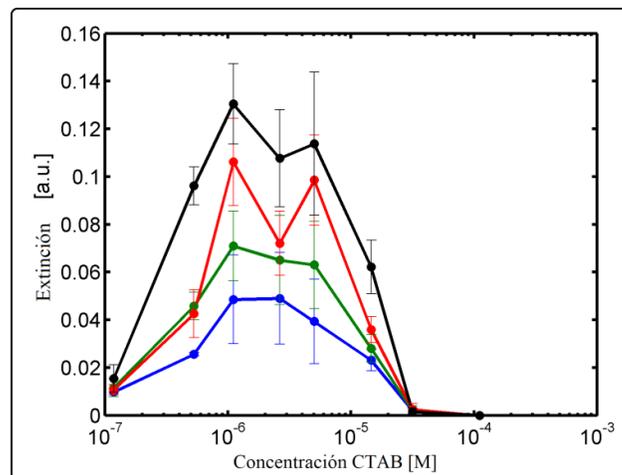


Figura 3.4. Datos experimentales de la concentración de CTAB en solución acuosa y su relación con la tensión superficial. Se graficó la línea de tendencia de los valores medidos.

Se emplearon 6 lotes de Nbos (A1 a A4 y B1-B2) para cubrir los sustratos de vidrio, los tiempos de inmersión fueron de 30min. 1h, 2h y 4h, y las concentraciones de CTAB fueron  $10^{-7}$ ,  $5 \cdot 10^{-7}$ ,  $1.1 \cdot 10^{-6}$ ,  $2.6 \cdot 10^{-6}$ ,  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $3 \cdot 10^{-5}$  y  $10^{-4}$  M. Todas las concentraciones de CTAB fueron

obtenidas mediante el control en la purificación desde la concentración inicial de CTAB en solución acuosa de 0,05M.

Todos los experimentos mostraron un comportamiento similar con respecto a la concentración del surfactante CTAB. Como se puede observar en la figura 3.5, para concentraciones inferiores a  $10^{-7}$ M se tiene una densidad de Nbos adsorbidos muy baja, pues la solución coloidal se encuentra inestable y los Nbos precipitan. El mismo comportamiento ocurre para concentraciones superiores a  $10^{-5}$ M, en este caso al haber exceso de surfactante catiónico libre se produce un apantallamiento eléctrico entre los Nbos y el sustrato, evitándose la adecuada adsorción. El valor óptimo de concentración de CTAB que maximiza la adsorción de Nbos sobre el sustrato se encuentra entre estos límites, siendo  $1.10^{-6}$ M.



**Figura 3.5. Promedio de las amplitudes de extinción del plasmón longitudinal de los 6 lotes de Nbos (adsorbidos sobre sustratos de vidrio) para las distintas concentraciones de CTAB y para los tiempos de inmersión 0,5h (curva azul), 1h (verde), 2h (rojo) y 4h (negro). Se destaca el valor de concentración  $10^{-6}$ M como máximo del proceso de adsorción.**

### 3.3.3 Estudio de los procesos de recubrimiento y agregación de nanobastones de oro sobre sustratos de vidrio.

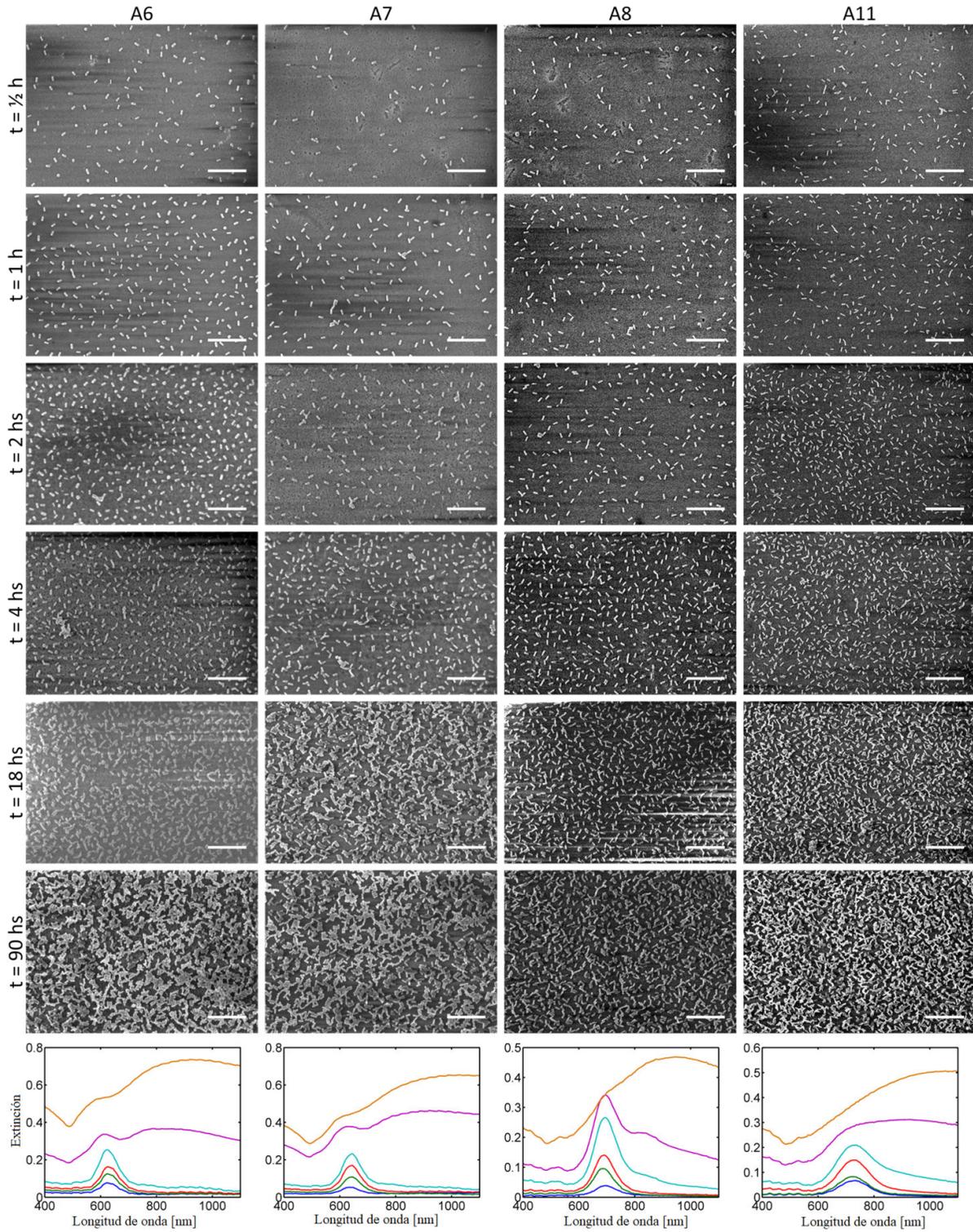
El estudio de los procesos de recubrimiento y agregación de Nbos de oro sobre sustratos de vidrios de superficie químicamente modificados tiene como propósito modelar la dinámica de adsorción de los Nbos que se produce a través de movimientos aleatorios, en un tiempo determinado. Esta modelización nos permitirá prever la densidad de Nbos por área, contemplando el tiempo de inmersión dentro de la solución coloidal, y las dimensiones del bastón. Un fenómeno importante es la agregación de Nbos que comienza a producirse formándose dímeros, trímeros y agregados de números mayores, en función del tiempo.

La metodología utilizada fue cuidadosamente sistematizada para lograr resultados precisos y confiables. En una primera instancia se sintetizaron 10 lotes de Nbos (A5 a A11 y B3 a B5), de distintas relación de aspecto y distinta longitud de onda, como se puede observar en la figura 3.2. Las soluciones coloidales de Nbos se purificaron para eliminar el exceso de surfactante CTAB, logrando una concentración de trabajo de  $10^{-6}$ M, el cual juega un rol importante debido a la repulsión electrostática.

Los sustratos fueron sumergidos durante 30 minutos, 1, 2, 4, 18 y 90 horas. Todas las muestras (60 muestras, siendo 10 lotes de Nbos y 6 tiempos de inmersión de los sustratos) fueron caracterizadas tomando en cada tiempo un espectro de extinción con el espectrofotómetro UV-visible e imágenes de microscopia SEM para realizar la estadística de conteo de Nbos. Este procedimiento se realizó para cada lote de Nbos utilizado.

Los espectros de extinción nos brindan una primera aproximación de lo que sucede en el proceso de cubrimiento y agregación. Con esta herramienta podemos interpretar que, a medida que el tiempo de exposición en la solución coloidal aumenta, se obtiene mayor densidad de cubrimiento de Nbos sobre la superficie en cuestión. Para tiempos cortos se observa solo el plasmón longitudinal, que indica adsorción de Nbos aislados, produciendo un incremento en la sección eficaz. El plasmón transversal no se visualiza debido a que su resonancia de menor amplitud posee una sección eficaz de absorción y dispersión significativamente menor. A medida que se produce un incremento de la densidad homogénea de Nbos aislados adsorbidos sobre el sustrato, el plasmón longitudinal crece, este comportamiento se puede observar en la figura 3.6, donde los espectros de extinción para tiempos cortos (0,5, 1, 2 y 4 horas) crecen a medida que el tiempo de inmersión es mayor.

Cuando los tiempos de inmersión son elevados, comienzan a visualizarse Nbos agregados, con formación de dímeros, trímeros y clúster, y los espectros de extinción son más complejos. El plasmón longitudinal decrece y aparecen resonancias de acople de mayor ancho y corridas hacia el rojo, este comportamiento se debe a la presencia de Nbos agregados disminuyendo la resonancia plasmónica longitudinal, que acompaña a la disminución de Nbos aislados. En la figura 3.6 se puede ver que para tiempos mayores a 18 horas aparecen otras resonancias de acople que crecen y dan un ensanchamiento corrido al rojo. Esto ocurre hasta llegar a la saturación máxima.



**Figura 3.6. Imágenes SEM y espectros de extinción de sustratos de vidrio recubiertos con 4 lotes de Nbos (A6, A7, A8 y A11) para los tiempos de inmersión de 0,5 (curva azul), 1 (verde), 2 (rojo), 4 (cian), 18 (violeta) y 90 (amarillo) horas. Se pueden ver los Nbos aislados y el plasmón longitudinal para tiempos cortos y Nbos agregados y el acople de resonancia para tiempos mayores. Barra de escala 500nm.**

Realizando el conteo de nanopartículas que caracterizan a cada tiempo establecido, estadísticamente se tiene que a tiempos cortos hay una densidad de cubrimiento baja, con presencia de Nbos aislados, y a medida que el tiempo de inmersión es mayor, en las imágenes podemos ver que la densidad de cubrimiento va en aumento, observándose la formación de dímeros, trímeros, y más agregados, hasta que en tiempos mayores a 18h ya no se encuentran Nbos aislados, sino que se los observa en forma de clúster. Como se corrobora en los espectros de extinción, las imágenes muestran que para tiempos largos se produce el fenómeno de agregación. Este análisis nos demuestra que los espectros de extinción nos pueden brindar información de la densidad y nivel de agregación de Nbos adsorbidos para un tiempo determinado.

Al realizar la estadística de conteo de Nbos por área, sobre la superficie del sustrato, podemos evaluar el comportamiento de la dinámica de cubrimiento y de agregación.

### 3.3.4 Dinámica de cubrimiento

Si queremos modelar la dinámica de cubrimiento en superficies homogéneas de sustratos de vidrio cubiertos con Nbos, debemos considerar una probabilidad de colisión  $p$ , de los bastones adsorbidos, entre 0 y 1. Siendo  $n$  el número de nanopartículas adsorbidas,  $A$  el número de colisiones de nanopartículas contra el sustrato por unidad de área y tiempo, entonces podemos decir que la variación de  $n$  respecto a  $dt$  es:

$$dn(t) = \frac{n_{sat} - n(t)}{n_{sat}} pAdt$$

#### (ec. 3.1)

Llamaremos  $n_{sat}$  al número de partículas máximas que pueden ser adsorbidas en una unidad de área en la superficie, considerando que hay una repulsión electrostática entre las nanopartículas, debido al surfactante catiónico. El factor  $\frac{n_{sat}-n(t)}{n_{sat}}$  puede ser considerado como la fracción de bloqueo de adsorción, es decir, indica la fracción de superficie que se encuentra desocupada.

Si llamamos  $n_{max}$  al número máximo de nanobastones que entran en una unidad de superficie (como si fuese un empaquetamiento cerrado), entonces podemos definir el recubrimiento como:

$$c(t) = \frac{n(t)}{n_{max}}$$

y al recubrimiento de saturación como:

$$c_{sat} = \frac{n_{sat}}{n_{max}}$$

Reemplazando en la ecuación 3.1 obtenemos

$$\frac{dc}{c_{sat} - c} = \frac{dt}{\tau_c}$$

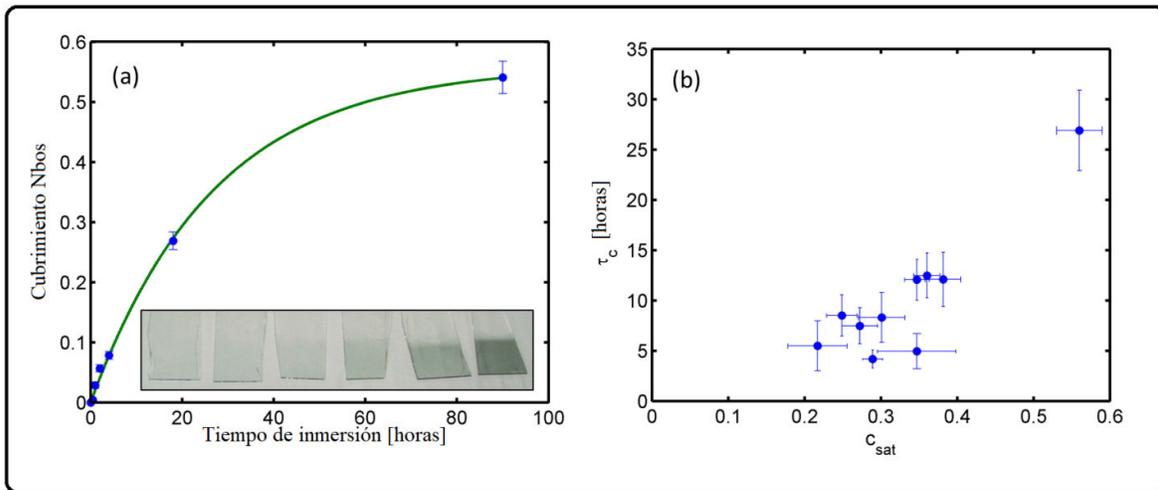
(ec. 3.2)

donde  $\tau_c$  es el tiempo característico del proceso de recubrimiento,  $\tau_c = n_{sat}/pA$ . Cuando integramos la ecuación 3.2 tendremos la ecuación que modela la dinámica de recubrimiento de Nbos sobre sustratos de vidrio.

$$c(t) = c_{sat}(1 - e^{-t/\tau_c})$$

(ec. 3.3)

La ecuación 3.3 proporciona el comportamiento exponencial cinético del proceso de cubrimiento de Nbos sobre sustratos de vidrio, que involucra el tiempo característico del proceso y el valor de saturación asintótico. 60 muestras fueron analizadas mediante espectroscopia UV-visible e imágenes SEM, abarcando  $40\mu\text{m}^2$  de cada muestra y contándose hasta 30000 nanopartículas, dependiendo del tiempo de inmersión y de su tamaño. Los valores de cubrimiento fueron obtenidos promediando el conteo de Nbos en distintas zonas de cada muestra.



**Figura 3.7. a-**Dinámica de cubrimiento de Nbos del lote B3. Los puntos azules representan el cociente entre el promedio de los Nbos contados y el número máximo posible de Nbos por unidad de área cubierta. La curva verde es el ajuste con la ecuación 3.3. Barras de error son la desviación estándar. La fotografía muestra la evolución de la densidad de Nbos de acuerdo con el tiempo de inmersión. **b-** Valores de cubrimiento de saturación y tiempo característico obtenidos con el ajuste de los resultados del conteo estadístico de Nbos de todas las muestras.

En la figura 3.7.a- se muestra el ajuste de la ecuación 3.3 para el lote B3 (en este caso con el tiempo característico más largo), representado por la curva verde, en tiempos cortos la densidad de Nbos aumenta significativamente, comenzando a ser asintótico para tiempos mayores, acercándose a un valor de saturación. Este valor límite está dado por la repulsión electrostática entre los Nbos adsorbidos y los Nbos en solución, que frena el proceso de recubrimiento. Los puntos azules del gráfico a- indican el recubrimiento, es decir, el cociente entre el promedio de Nbos contados y el número máximo posible de Nbos por unidad de área cubierta. Si vemos, en la fotografía, como aumenta la intensidad de los colores de los sustratos recubiertos del lote B3, efectivamente la densidad de Nbos incrementa con el tiempo. Todas las muestras tienen un comportamiento similar (ver figura 3.9.a), y sus cubrimientos de saturación y tiempos característicos se muestran en la fig. 3.7.b.

A partir de las definiciones de los parámetros  $\tau_c$  y  $c_{sat}$  podemos relacionarlos:

$$\tau_c = \frac{c_{sat}n_{max}}{pA}$$

(ec. 3.4)

$n_{max}$  es la inversa del área proyectada por el Nbo sobre el sustrato y la frecuencia  $A$  de colisión depende linealmente de la concentración coloidal (que a su vez es inversamente proporcional al volumen del Nbo), entonces  $\tau_c A_{Nbo}/c_{sat} = 1/pA$  debería ser inversamente proporcional a  $V_{Nbos}$ . De hecho, como  $pA$  es la frecuencia inicial de adsorción de Nbos por unidad de área, esta inversa corresponde al tiempo promedio transcurrido entre la absorción de dos Nbos sucesivos por unidad de área del sustrato en el comienzo del proceso de inmersión. La figura 3.8 muestra la correspondencia entre los parámetros cinéticos experimentales y las dimensiones geométricas de los Nbos sintetizados. La pendiente de la recta (línea roja) de ajuste es de  $(2,06 \pm 0,24)$  h/nm, con un valor  $R^2$  de 0,94.

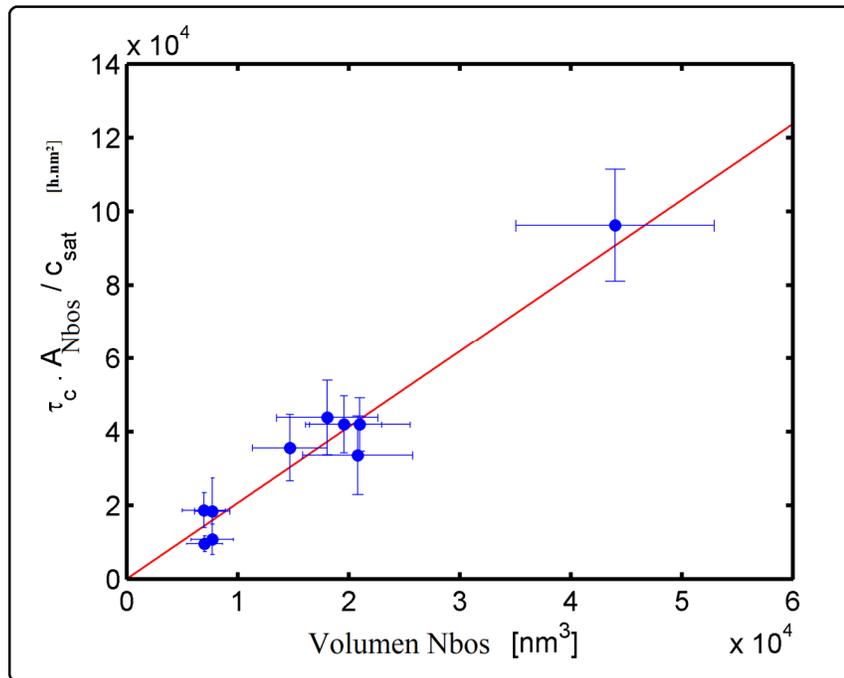


Figura 3.8. Tiempos característicos y cubrimiento de saturación para cada muestra relacionados con la dimensión de Nbo correspondiente. El eje vertical es la inversa de la frecuencia inicial de adsorción de Nbos por unidad de área del sustrato, y es proporcional al volumen de Nbo. La recta de línea roja muestra que hay una dependencia lineal con  $R^2$  0,94.

### 3.3.5 Dinámica de agregación

En el proceso de cubrimiento de sustratos de vidrio con Nbos se identifican dos fenómenos, el primero es la adsorción de nanopartículas aisladas, de manera homogénea, a la superficie modificada electrostáticamente con APTS y PSS, este último de carga superficial negativa. Cuando la cantidad de Nbos adsorbidos comienza a ser mayor, las nanopartículas se agregan, reduciendo la superficie expuesta y la energía libre de Gibbs. De esta forma, las nanopartículas colisionan entre sí formando pequeños grupos agregados, en un principio dímeros, trímeros, hasta formar agregados de grandes números de Nbos, a medida que el tiempo de exposición en la solución coloidal es mayor. La densidad de Nbos sobre la superficie del sustrato llega a un punto de saturación debido a la repulsión electrostática entre ellos, en el gráfico a- de la figura 3.7 se puede observar que la curva del proceso cinético de cubrimiento es asintótica a tiempos de inmersión altos.

Se puede decir que el número total de Nbos adsorbidos  $n(t)$  se divide en dos grupos, Nbos aislados y Nbos agregados, es decir  $n(t) = n_i(t) + n_a(t)$ . Los Nbos aislados tienen mayor movilidad que los agregados, por lo que se considera que los Nbos agregados se encuentran fijos.

El incremento de Nbos agregados se define como la suma del número de colisiones por unidad de área y tiempo entre dos Nbos aislados que migran  $A_{ii}$  y entre Nbo aislado y agregados  $A_{ic}$ .

$$dn_a(t) = [2A_{ii}(t) + A_{ic}(t)]dt$$

(ec. 3.5)

La frecuencia de colisión 2D depende del número de Nbos aislados y agregados,  $A_{ii}$  es proporcional a  $n_i^2/2$  y  $A_{ic}$  es proporcional a  $n_i n_a$ , y la constante de proporcionalidad  $k$  en los dos casos está relacionada con la velocidad superficial y la sección eficaz de colisión de una sola nanopartícula. Si se reemplaza en la ec. 3.5

$$dn_a(t) = kn_i(n_i + n_a)dt = k(n - n_a)ndt$$

(ec. 3.6)

Si se define  $\theta = n_a/n$  como la fracción de Nbos agregados en un tiempo dado, asumiendo que  $dn_a = n d\theta$  (tiempo de agregación debe ser mayor que el tiempo de cubrimiento), luego de la ec. 3.6 se tiene :

$$\frac{d\theta}{1 - \theta} = (1 - e^{-t/\tau_a}) \frac{dt}{\tau_a}$$

(ec. 3.7)

siendo  $\tau_a = (kn_{sat})^{-1}$  el tiempo característico de agregación. Integrando la ec. 3.7 se obtiene la dependencia temporal de  $\theta$ :

$$\theta(t) = 1 - \exp \left[ -\frac{1}{\tau_a} \left( t - \tau_c \left( 1 - e^{-t/\tau_c} \right) \right) \right]$$

(ec. 3.8)

Si el tiempo de agregación es mayor que el tiempo de cubrimiento, se puede aproximar la ec. 3.8:

$$\theta(t) = 1 - e^{-t/\tau_a}$$

(ec. 3.9)

Si se define a la agregación como  $a(t) = n_a/n_{max} = c\theta$ , siendo  $n_{max}$  el número máximo posible de Nbos, y de la misma forma a la fracción de Nbos aislados, resulta  $c(t) = i(t) + a(t)$ . Reemplazando con la ecuación 3.3 y la ecuación 3.9 se obtiene:

$$i(t) = c_{sat}(1 - e^{-t/\tau_c})e^{-t/\tau_a}$$

$$a(t) = c_{sat}(1 - e^{-t/\tau_c})(1 - e^{-t/\tau_a})$$

**(ec. 3.10)**

que modela la cinética de adsorción para Nbos aislados y agregados.

En el conteo estadístico de Nbos de cada muestra, se identificó la cantidad de Nbos aislados, dímeros, trímeros y agregados mayores a tres nanopartículas, siendo la suma de ellos los valores empleados en el estudio de cubrimiento.

Además, se ajustaron los espectros de extinción de cada muestra con dos curvas Lorentzianas para obtener las amplitudes de los picos de resonancia longitudinales (correspondiente a los Nbos aislados) y de la resonancia de acoplamiento (relacionado con el proceso de agregación) en función del tiempo de inmersión. La amplitud  $E_c$  del pico Lorentziano más estrecho a longitudes de ondas bajas corresponde al pico de resonancia longitudinal y es relacionado con el número de Nbos aislados, mientras que la amplitud  $E_a$  del pico Lorentziano con un amplio desplazamiento al rojo corresponde a resonancias acopladas y es relacionada al número de agregados (Figura S1 del anexo 3.5)

En los espectros de extinción de la figura 3.6 se puede observar este comportamiento donde para tiempos bajos se presenta un plasmón resonante longitudinal de baja sección eficaz, debido a Nbos aislados adsorbidos en el sustrato, que incrementa a medida que el tiempo de inmersión es mayor, mostrando un acoplamiento del plasmón longitudinal debido al aumento de densidad y la agregación de Nbos. El tiempo de evolución se evaluó con la ecuación 3.10. Los parámetros  $\tau_c$  y  $c_{sat}$  de cada lote fueron evaluados con la ecuación 3.3 empleando los valores de conteo de Nbos, y representados en la figura 3.7.b-. El tiempo característico de agregación  $\tau_a$  fue calculado con el ajuste de la resonancia plasmónica  $E_c$  longitudinal con la función  $i(t)$  de la ecuación 3.10. Conociendo  $\tau_c$ ,  $\tau_a$  y  $c_{sat}$  se puede predecir la evolución temporal del número de Nbos aislados y agregados en el sustrato de vidrio, teniendo en cuenta el tamaño de los Nbos. En la figura 3.9 se puede ver la evolución temporal para 4 lotes de Nbos (A6, A8, A11 y B5). En los gráficos a- se tiene la densidad de Nbos aislados (azul) y agregados (rojo), y la suma de los dos (verde), se muestra una ampliación de las curvas para tiempos cortos, los puntos indican los valores de

conteo estadístico de Nbos, y las curvas del ajuste. Todos los lotes de Nbos cumplen el mismo comportamiento, para tiempos cortos se tiene mayor cantidad de Nbos aislados, a medida que el tiempo de inmersión es más largo, se incrementan los Nbos agregados y los aislados disminuyen drásticamente hasta que todos los Nbos se encuentran en forma de agregación. En la figura 3.9.b-, donde se grafica la amplitud de extinción de los picos de resonancia longitudinal y acople, para Nbos aislados y agregados respectivamente, también se puede observar este comportamiento. El modelado se rige con la ecuación 3.10 pero los valores de saturación están relacionados con la extinción:

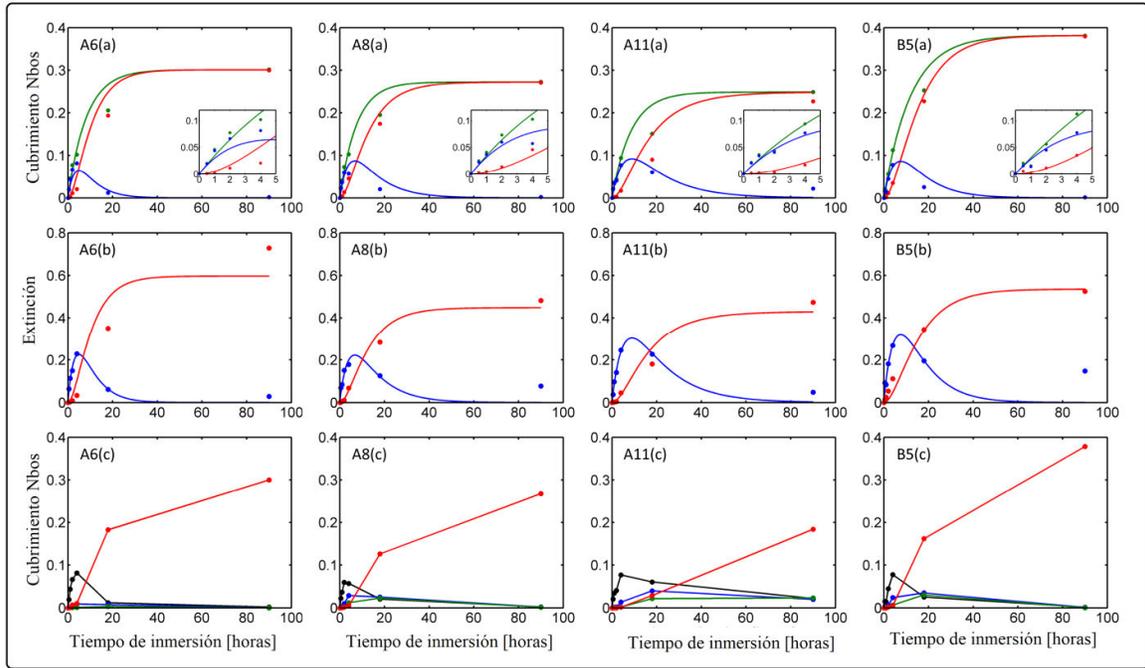
$$E_c(t) = E_{sat}^c(1 - e^{-t/\tau_c})e^{-t/\tau_a}$$

$$E_a(t) = E_{sat}^a(1 - e^{-t/\tau_c})(1 - e^{-t/\tau_a})$$

**(ec. 3.11)**

En la ecuación anterior se definen  $E_{sat}^c$  y  $E_{sat}^a$  como la sección eficaz de extinción de saturación del proceso de cubrimiento y de agregación, respectivamente, y fueron determinados fiteando el pico de amplitudes LSPR longitudinal y de acople, para distintos tiempos de inmersión con la ec. 3.11 .

Por último, en la figura 3.9.c-, se grafica la fracción de Nbos sobre sustratos de vidrio identificando aislados, dímeros, trímeros y agregados (mayor a tres nanopartículas).



**Figura 3.9.** Evolución temporal de a- fracción de Nbos aislados (azul), agregados (rojo) y suma de ambos (verde), valores obtenidos por conteo estadístico de imágenes SEM, b-amplitudes de extinción de LSPR (azul) y resonancia de acople (rojo), c- fracción discriminado por aislados (negro), dímeros (azul), trímeros (verde) y mayor número de agregados (rojo), de cubrimiento de sustratos de vidrio para 4 lotes de Nbos (A6, A8, A11 y B5).

El coeficiente de saturación  $E_{sat}^c$  es la extinción para tiempos largos de inmersión de la muestra en la solución coloidal de Nbos, pero considerando la adsorción de Nbos sin agregado, es el valor de saturación de Nbos de cubrimiento de la muestra sin la interacción entre ellos, es decir con el pico longitudinal asintótico sin la resonancia de acople. Este parámetro es la sección eficaz de extinción del total de los Nbos adsorbidos (y aislados) en el régimen de saturación y puede ser definido como  $2C_{ext}n_{sat}$ , siendo  $C_{ext}$  la sección eficaz de extinción para un Nbo individual. El factor 2 se agrega debido a que ambas caras del sustrato están cubiertas por Nbos debido al proceso de inmersión. Entonces, la relación entre la extinción de saturación y el cubrimiento es:

$$\frac{E_{sat}^c}{C_{sat}} = \frac{2C_{ext}n_{sat}}{n_{sat}/n_{max}} = 2C_{ext}n_{max}$$

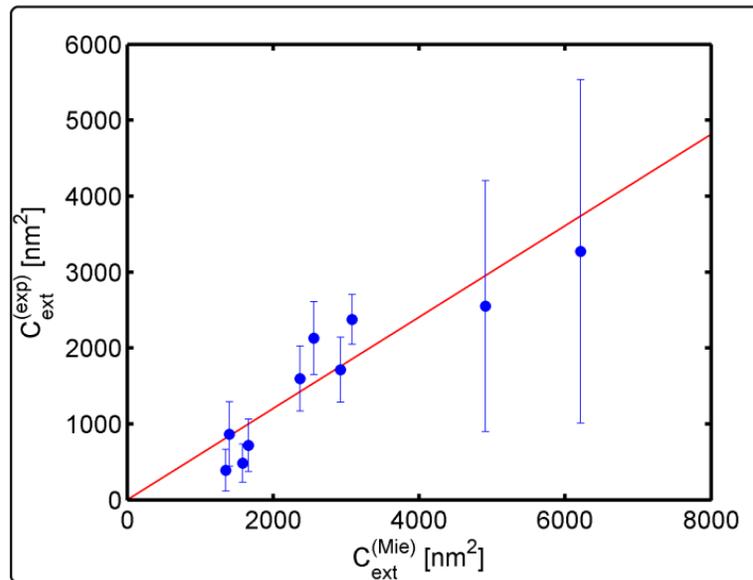
(ec. 3.12)

Como  $n_{max}$  es la densidad máxima posible de Nbos, esto es la inversa del área proyectada de Nbos en el sustrato, luego:

$$C_{ext} = \frac{A_{Nbos}E_{sat}^c}{2C_{sat}}$$

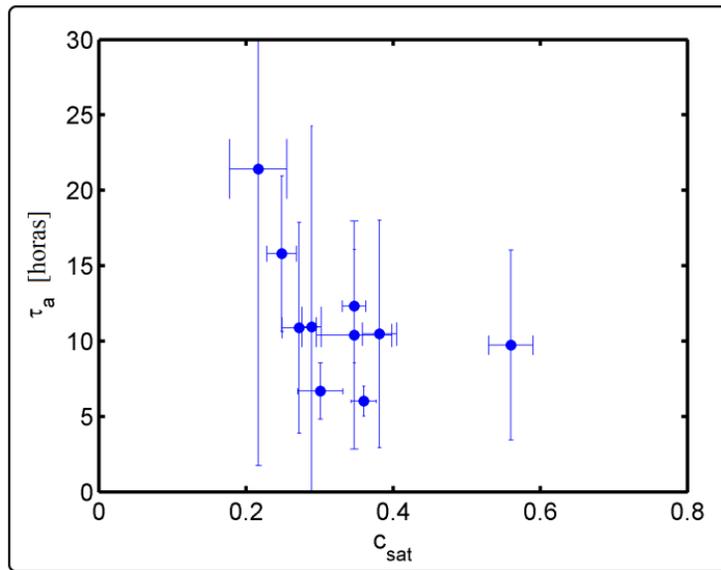
(ec. 3.13)

Con la teoría de Mie (Borhen, 1983) se ha calculado la sección eficaz de extinción de Nbos considerándolos como esferoides prolados y el índice refractivo del vidrio-aire. En la figura 3.10 se muestra la correlación de estos resultados con los valores de la sección eficaz obtenida mediante los parámetros experimentales de saturación. Esta correspondencia está basada en los resultados del ajuste proveniente de dos fuentes: amplitud de resonancia espectral y conteo de Nbos de imágenes SEM. La diferencia entre los valores de los dos ejes se debe al cálculo de considerar al nano bastón como un esferoide prolado.



**Figura 3.10.** Sección eficaz de extinción calculada utilizando la teoría de Mie para un esferoide prolado y obtenida mediante parámetros de ajuste en el proceso de cubrimiento y agregación de las muestras realizadas, empleando la ec. 3.13. La recta roja tiene un valor  $R^2$  de 0,77.

En la ecuación 3.7 se define al tiempo característico de agregación como  $\tau_a = (kn_{sat})^{-1}$ , donde  $k$  es proporcional a la sección eficaz de colisión en la superficie, es decir el área proyectada de los Nbos  $A_{Nbos}$  y  $n_{sat} = c_{sat}n_{max} = c_{sat}/A_{Nbos}$ . Por lo tanto se espera que los parámetros  $c_{sat}$  y  $\tau_a$  sean proporcionalmente inversos, como puede observarse en la figura 11. Esta relación, junto con las ecuaciones 3.4 y 3.13, proporcionan información del modelado de la evolución de cubrimiento y agregación a través de la relación definida entre los parámetros ajustados y las dimensiones de los Nbos.



**Figura 3.11.** Tiempos característicos de agregación y valores de saturación de los recubrimientos de cada serie de muestras. Estos parámetros que resultan del ajuste del modelo son inversamente proporcionales entre sí.

La calidad de las curvas ajustadas en los espectros y los datos de conteo, sumado al comportamiento general verificado en las figuras 3.8, 3.10 y 3.11, nos dan información para sumar conocimiento sobre el proceso de cubrimiento y de agregación y nos dan una herramienta predictiva para producir sustratos plasmónicos basados en Nbos.

### 3.4 Conclusiones

En este capítulo se han generado dispositivos plasmónicos basados en sustratos de vidrio cubiertos con Nbos, de grandes áreas homogéneas, logrando tener control en la densidad de población de nanopartículas sobre ella, teniendo en cuenta la relación de aspecto, tiempo de inmersión y concentración de CTAB.

Mediante ensayos experimentales se determinó la concentración óptima de CTAB para generar sustratos con mayor eficiencia, maximizando la adsorción de Nbos. La concentración establecida como óptima fue de  $1.10^{-6}M$ , por encima de ese valor se genera repulsión electrostática evitando la adecuada adsorción de nanopartículas, por debajo de esa concentración se ha observado la formación de aglomeraciones en la solución coloidal generándose precipitación de los Nbos, siendo así que los cubrimientos tuvieron menor densidad de Nbos y en algunos casos de menor concentración no se ha generado la adsorción.

A partir de este análisis, en el proceso de cubrimientos se ha adoptado la concentración de trabajo de  $1 \cdot 10^{-6} \text{M}$  para soluciones coloidales de Nbos.

El estudio de cubrimiento y agregación se realizó con el ensayo de 10 lotes de Nbos, para 6 tiempos de inmersión, tomando espectros de extinción e imágenes de microscopía electrónica para cada muestra. Las muestras analizadas fueron 60, tomando de cada una 5 imágenes SEM para su análisis, el conteo de Nbos se realizó en un área de  $40 \mu\text{m}^2$ , contándose hasta 30000 nanopartículas en el caso de sustratos saturados.

Se encontró que para tiempos de inmersión cortos los Nbos se encuentran aislados, a medida que el tiempo de inmersión fue mayor hay formación de dímeros, trímeros y agregados de mayor número, para tiempos largos se produce la saturación, siendo en su mayoría Nbos agregados, por lo que se llega a un punto donde la repulsión electrostática entre ellos no permite que se genere mayor adsorción.

Los espectros de extinción pueden mostrar el comportamiento de cada etapa, identificándose cuando se produce el proceso de cubrimiento con Nbos en su gran mayoría aislados, observándose un pico de resonancia plasmónica longitudinal de baja sección eficaz. Al tener mayor densidad de Nbos se observa el incremento del plasmón longitudinal. Cuando se produce la agregación se puede ver que el plasmón longitudinal decrece y aparece otro pico debido al acoplamiento de los Nbos .

En el proceso de cubrimiento se determinó, a partir de los valores de conteo de Nbos en imágenes SEM, el tiempo característico de cubrimiento y el valor de saturación para cada lote de Nbos  $\tau_c$  y  $c_{sat}$  , mostrándose que el cociente entre ambos parámetros depende de las dimensiones de los Nbos. El tiempo característico de agregación  $\tau_a$  fue calculado con el ajuste de la variación temporal de la amplitud de la resonancia plasmónica longitudinal. Conociendo  $\tau_c$  ,  $\tau_a$  y  $c_{sat}$  se puede predecir la evolución temporal del número de Nbos aislados y agregados en el sustrato de vidrio, teniendo en cuenta el tamaño de los Nbos.

Se determinó la sección eficaz de extinción  $C_{ext}$  para un Nbo individual , con los datos experimentales de los espectros de extinción e imágenes SEM, correlacionando con los valores del cálculo de sección eficaz de extinción de la teoría de Mie, los resultados muestran una excelente correlación, y las pequeñas diferencias en los valores se debe a que en la teoría de Mie el bastón es considerado un esferoide prolado.

Por último se correlacionó el tiempo característico de agregación con el valor de saturación de recubrimiento, siendo la relación entre ellos linealmente inversa.

Con estos resultados modelamos la dinámica de cubrimiento y de agregación para sustratos de vidrio recubiertos con Nbos, prediciendo la densidad de cubrimiento y el grado de agregación, dependiendo de las dimensiones de Nbos y de los tiempos de inmersión, para el desarrollo de dispositivos plasmónicos utilizados en microscopia de alta resolución y espectroscopia ultrasensible.

Adoptando el método de inmersión se obtuvieron grandes superficies cubiertas con mayor predictibilidad y uniformidad.

A lo largo de este trabajo se fueron presentando resultados en congresos con referato nacionales e internacionales, abriendo colaboraciones con el departamento de Física, Exactas- UBA, trabajos que se presentan en el *Capítulo 4*.

Un primer informe del estudio de la dinámica de cubrimiento y agregación para un lote de Nbos se publicó en la Revista Materia (Gutierrez M. V., 2015), y en la revista nacional Tecnología y Ciencia- UTN (Gutierrez M. V., 2017). El trabajo completo de cinética y propiedades ópticas de Nbos adsorbidos en sustratos de vidrio está en proceso de evaluación para ser publicado en la revista *Colloid and Interface Science Communications (Elsevier)*.

### 3.5 Anexo

**Tabla 3.1 especificaciones Nbos**

Lote	AgNO <sub>3</sub> 4nM [ml]	HCl 37wt% [ml]	Solución semilla [ml]	Largo [nm]	Diámetro [nm]	A.R.	LSPR en agua [nm]	LSPR en vidrio/aire [nm]
A1	1.4	0	0.02	70.0 ± 5.8	31.6 ± 4.1	2.22	668	615
A2	1.2	0	0.04	57.5 ± 4.5	16.1 ± 1.7	3.57	736	686
A3	1.0	0	0.08	50.6 ± 4.6	14.5 ± 2.1	3.48	804	694
A4	2.4	0	0.08	57.9 ± 8.2	12.5 ± 1.3	4.62	900	838
A5	1.3	0	0.04	56.6 ± 3.5	23.4 ± 2.6	2.42	675	624
A6	1.4	0	0.04	57.8 ± 3.5	23.0 ± 2.8	2.51	680	632
A7	1.2	0	0.02	60.7 ± 3.8	21.6 ± 1.9	2.81	718	642
A8	1.0	0	0.02	59.7 ± 4.7	18.7 ± 2.1	3.19	757	692
A9	1.2	0	0.08	50.4 ± 4.6	14.0 ± 1.5	3.60	797	708
A10	1.4	0	0.08	55.0 ± 3.8	14.0 ± 1.4	3.93	776	711
A11	1.0	0	0.04	53.2 ± 4.6	13.5 ± 1.8	3.94	793	728
B1	2.4	0.15	0.01	97.2 ± 6.4	26.8 ± 2.2	3.63	814	727
B2	2.4	0.48	0.04	65.3 ± 6.4	14.2 ± 1.4	4.58	946	858
B3	0.9	0.21	0.08	74.3 ± 5.5	29.5 ± 2.9	2.52	682	621
B4	1.2	0.21	0.08	59.3 ± 4.9	13.4 ± 1.6	4.43	829	743
B5	2.4	0.21	0.04	84.7 ± 7.1	17.1 ± 2.1	4.96	915	820

#### Volumen de extracción

Para lograr la concentración determinada se calculó el volumen de extracción de sobrenadante que se debe descartar en cada purificación. Se realizaron 3 purificaciones.

$$[CTAB]_{final} = \frac{(V_{total} - V_{extraido}) * [CTAB]_{inicial}}{V_{total}}$$

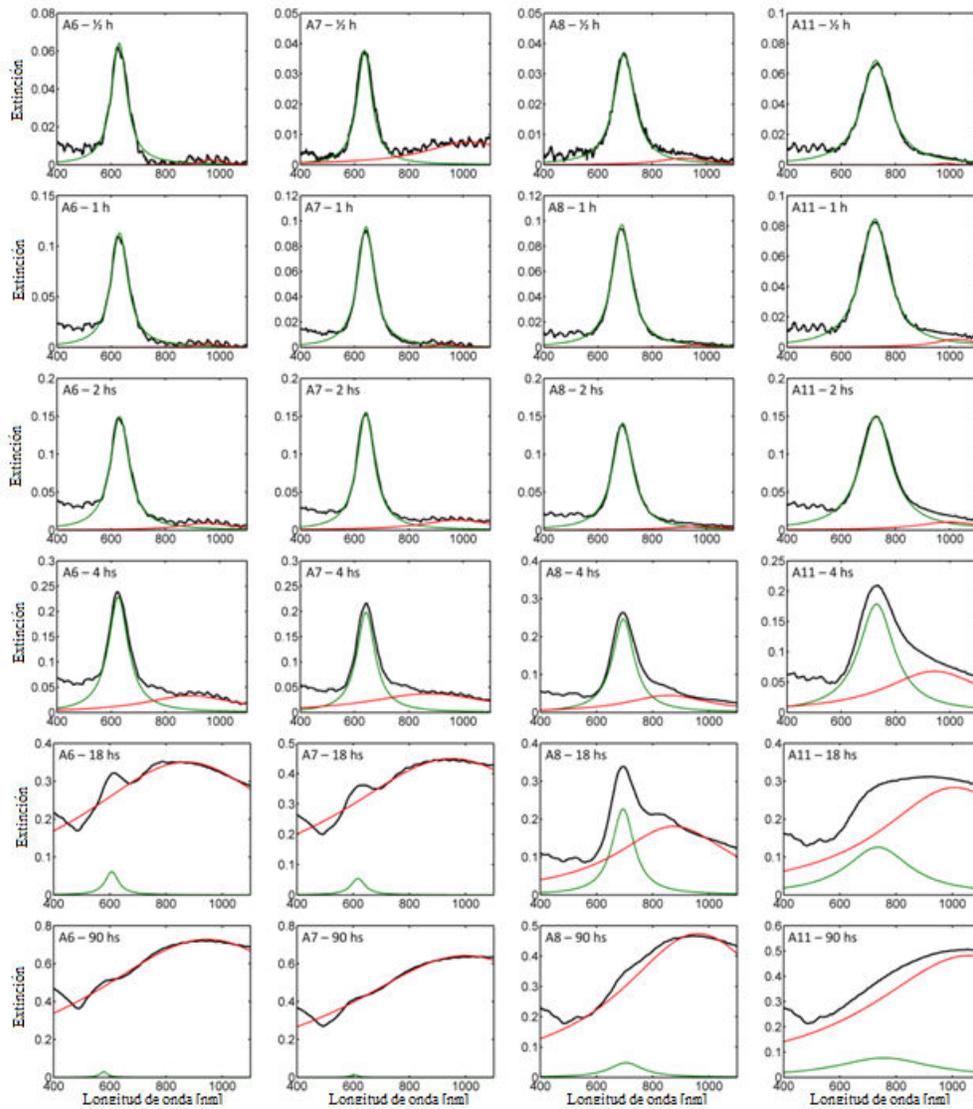


Figura S1. Espectros de extinción (líneas negras) de un sustrato de vidrio cubierto con Nbos de 4 diferentes lotes (A6, A7, A8 y A11, desde la derecha hacia la izquierda, el mismo orden de la fig. 3.6) para tiempos de inmersión de 30min., 1, 2, 4, 18 y 90 horas (de arriba a abajo). Las curvas Lorentzianas fueron fiteadas a las LSPR resonancias longitudinales (verde) y resonancias de acople (rojo). Sus amplitudes fueron usadas para estudiar el tiempo de evolución del proceso de cubrimiento y de agregación.

## 4 Aplicaciones

En este capítulo se presentan dos trabajos en colaboración junto a la Universidad de Buenos Aires (UBA- Exactas), correspondiente al Departamento de Física, en los cuales se han empleado sustratos basados en Nbos diseñados y fabricados especialmente con especificaciones determinadas para tal fin. En la **sección 4.1** se presenta el trabajo realizado en conjunto con Fabricio Della Picca dirigido por Andrea Bragas en su tesis doctoral, en el cual se realizaron mediciones de las frecuencias de oscilación mecánica de Nbos aislados soportados en sustratos de vidrio, mediante la técnica *pump-probe*. De este modo se estudió el efecto por calentamiento del Nbo generándose *reshaping* fototérmico por difusión atómica superficial que pudo monitorearse a través del corrimiento de la frecuencia extensional. Por último se realizó la deposición de un polímero con el objetivo de disminuir este efecto y estudiar sus propiedades mecánicas locales en el rango de los GHz. El *reshaping* fototérmico para cada caso fue calculado a partir de simulaciones para ser comparado con los valores experimentales.

En la **sección 4.2** se realizaron experimentos de Espectroscopia Raman, utilizando los sustratos como intensificadores SERS (espectroscopia Raman intensificada por superficie, por sus siglas en inglés), explorando su sensibilidad y repetitividad. Este trabajo se realizó junto a Patricio Montaron y Facundo Sánchez, estudiantes de Física (UBA), en el marco de trabajo final de la cátedra Laboratorio 7.

## **4.1 Monitoreo de la deformación fototérmica de nanobastones de oro individuales mediante oscilaciones mecánicas coherentes.**

### **4.1.1 Introducción**

En años recientes, se establecieron descripciones teóricas formuladas sobre la termodinámica de nanopartículas metálicas inmersas en un medio disipativo e iluminadas por una onda continua o un pulso laser ultra corto (Baffou & Rigneault, 2011) (Zijlstra P. T., 2008) (Yu, 2013) (Richardson, 2009). En un régimen de absorción continua, el perfil de temperatura en el estado estacionario es alcanzado luego de un transitorio con dos escalas de tiempo característico, asociadas con la difusión de calor en el oro y en el medio, respectivamente. La termalización dentro de la nanopartícula ocurre mucho más rápido que en el medio circundante. En consecuencia, el perfil de temperatura establecido en todo el sistema es regulado por la difusividad del medio. Por otro lado, en el caso de iluminación pulsada, la energía incidente es absorbida por el gas de electrones libres, el cual termaliza muy rápido respecto de la escala de tiempo del pulso. Inmediatamente después, el gas de electrones caliente se enfría mediante interacciones electrón-fonón en el orden de los picosegundos (para nanopartículas no demasiado pequeñas), como consecuencia la nanopartícula alcanza un equilibrio interno a una temperatura uniforme, pero no con el medio circundante que está a temperatura ambiente. La difusión final de energía al medio ocurre a tiempos característicos mayores (nanosegundos), usualmente menores o comparables con el período de repetición del pulso, el cual conduce a un enfriamiento de la nanopartícula y un calentamiento del medio circundante. Baffou et al. presentó aproximaciones numéricas y analíticas de la liberación de calor de nanoesferas de oro inmersas en agua e iluminadas por un laser de pulsos de femtosegundos en su resonancia plasmónica (Baffou & Rigneault, 2011).

Adicionalmente, la excitación laser ultrarápida de nanopartículas metálicas conduce a la excitación coherente de los modos vibracionales en el rango de frecuencia de los gigahertz a terahertz (Hartland, 2006.) (Crut A. M., 2015). Las frecuencias vibracionales medidas proveen un camino para la determinación de las propiedades mecánicas de objetos de escala nanométrica como también las propiedades viscoelásticas del medio circundante (Ruijgrok, 2012) (Pelton, 2011) (Crut A. M., 2015).

Los modos vibracionales dependen del tamaño, forma, estructura cristalina y medio circundante de la nanopartícula (Zijlstra P. T., 2008) (Yu, 2013) (Wang L. T., 2014). Como cualquier fluctuación en el tamaño y/o relación de aspecto (AR.) del Nbo tendrá necesariamente un impacto en el valor de la frecuencia mecánica, es posible usar esta medición en el monitoreo

sensitivo de los cambios que el calentamiento podría causar en un Nbo individual. En efecto, muchos autores muestran los cambios morfológicos de Nbos debido a la difusión atómica superficial producido por calentamiento fototérmico, esto se observa en el corrimiento del pico de la resonancia plasmónica superficial localizada (LSPR) y el decrecimiento de la relación de aspecto del Nbo observado en imágenes del microscopio electrónico (Mohamed, 1998) (González-Rubio, 2017) (Link, 1999).

En este trabajo, se estudió el proceso de deformación (*reshaping*) fototérmico de un Nbo aislado mediante el seguimiento de la frecuencia de su modo mecánico extensional bajo la excitación de luz de pulsos ultra cortos. Esta medición se realizó sobre una serie de Nbos individuales adsorbidos sobre sustratos de vidrio con la técnica descrita en el capítulo anterior, de manera tal de tener una distribución homogénea de nanobastones aislados con densidad baja, sin agregados. Se muestra una descripción numérica del incremento instantáneo de temperatura inicial, las escalas de tiempos que gobiernan la liberación de calor hacia el medio, la extensión espacial de la distribución de temperatura en el medio circundante, el perfil geométrico del proceso de *reshaping*, y el decrecimiento de la relación de aspecto durante el periodo de repetición del laser y a tiempos mayores de irradiación. Finalmente, se muestra que el *reshaping* fototérmico puede reducirse drásticamente embebiendo la nanopartícula en un medio viscoelástico.

## 4.1.2 Experimental

### 4.1.2.1 Set-up experimental

La técnica *pump-probe* permite utilizar láseres generadores de pulsos ultrarrápidos para medir procesos que ocurren en tiempos comparables a la duración de los pulsos. Esta técnica consiste en dividir en dos un haz de laser pulsado, utilizar uno de ellos (*pump*) para excitar el sistema que se quiere analizar, y luego aplicar un retardo en el segundo (*probe*), y utilizarlo para testear la muestra un momento posterior, como se observa en la figura 4.1.1. Se barre en el retardo óptico aplicado y de esta forma se obtiene la respuesta del sistema en un cierto rango temporal.

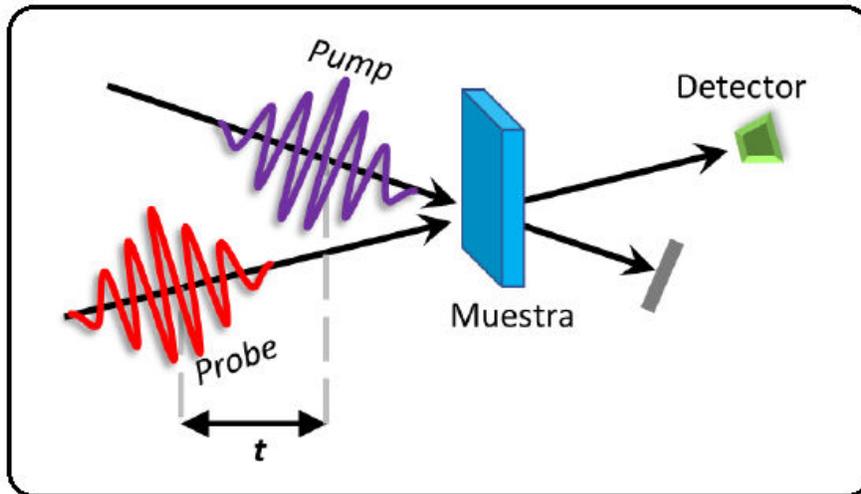


Figura 4.1.1- Esquema de la técnica *pump-probe*, que consiste en dos pulsos de laser ultracortos, donde el primero (*pump*) llega para excitar la muestra y el segundo (*probe*) llega con un retardo ( $t$ ) preseleccionado a testear la muestra. Este último se colecta con un detector.

Para realizar las mediciones con la técnica *pump-probe* se construyó el dispositivo que puede observarse en la figura 4.1.2. Este dispositivo fue construido por Fabricio Della Picca en el marco de su tesis doctoral, que tuvo lugar en el LEC, UBA. Sus elementos principales son un láser de pulsos ultrarrápidos, una plataforma de retardo óptica y un microscopio que permita llevar los pulsos a la muestra. Como fuente de los pulsos se utilizó un láser de Ti: Zafiro marca KMLabs bombeado por un láser 532 nm continuo de 5W Millennia eV de Spectra-Physics. Se obtiene una potencia de hasta 500 mW con pulsos de 100 fs de ancho temporal en un rango de longitudes de onda entre 750 nm y 830 nm. Su frecuencia de repetición es de 95 MHz. Para una de las configuraciones del experimento se utiliza un cristal no lineal para conseguir un haz de  $\sim 400$ nm obtenido a partir del doblado del haz de  $\sim 800$  nm principal. El ancho temporal de los pulsos determina el límite inferior de la resolución temporal de la técnica.

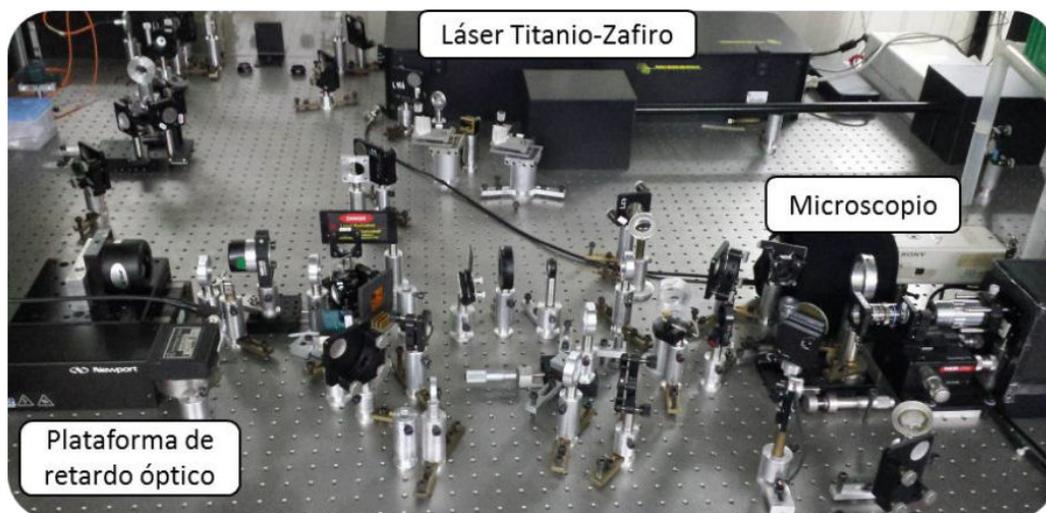


Figura 4.1.2- Imagen del dispositivo experimental *pump-probe* utilizado en este trabajo donde se observa el láser Ti: Zafiro, la plataforma de retardo óptico y el microscopio home-made para enfocar sobre la muestra.

### 4.1.3 Resultados

Se sintetizaron Nbos de muy baja dispersión mediante el método de química húmeda presentado en el capítulo 2, obteniéndose Nbos de  $123,5 \pm 8,0$  nm de largo y  $27,7 \pm 2,3$  nm de diámetro. En la figura 4.1.3-a se puede apreciar una imagen de microscopia SEM de Nbos monodispersos depositados sobre grafito para su caracterización. En la figura 4.1.3-b se observan los espectros de extinción para los Nbos en solución acuosa en forma de coloides (curva azul) con un pico máximo de resonancia plasmónica longitudinal en 900nm y para los Nbos adsorbidos sobre el sustrato de vidrio (curva verde) con una LSPR corrida a 800nm debido al índice efectivo de refracción del vidrio rodeado por aire. Las figuras 4.1.3-c y 4.1.3-d muestran un histograma de las dimensiones promediadas de los Nbos, largo y diámetro respectivamente, estas mediciones se realizaron a través de las imágenes de microscopía SEM.

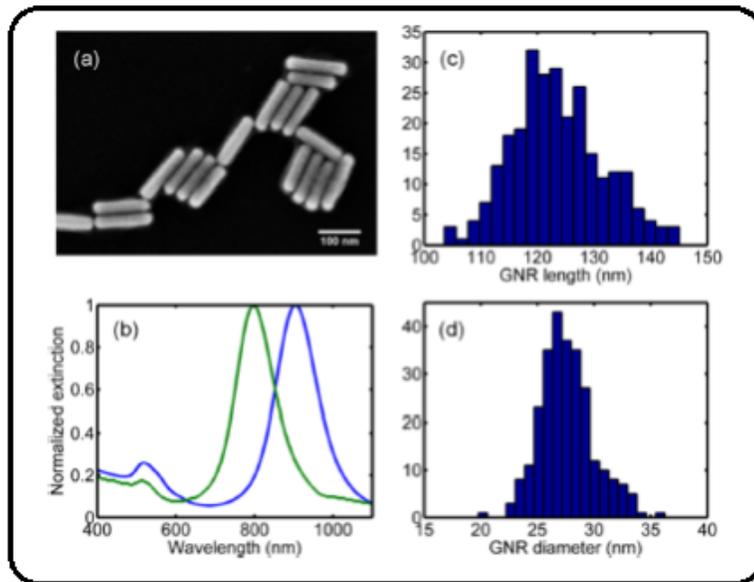


Figura 4.1.3. a- Imagen SEM de los Nbos sintetizados. b- Espectro de extinción de la solución acuosa coloidal de Nbos (curva azul) y depositados en el sustrato de vidrio (verde). c-d- Histogramas de longitud  $L$  y diámetro  $d$  de Nbos medidos por imágenes SEM, los valores promedios con su desviación estándar son de  $123,5 \pm 8,0$  nm de largo y  $27,7 \pm 2,3$  nm de diámetro.

Los Nbos fueron purificados e inmovilizados en sustratos de vidrio por el método presentado en el capítulo 3, obteniéndose sustratos adsorbidos con baja densidad de Nbos, espaciados entre sí y de manera homogénea, con el propósito de garantizar que solo uno se encuentre dentro del haz enfocado.

El láser empleado Ti:Za tiene una longitud de onda cercana a 800nm, por ello se emplearon Nbos que adsorbidos en vidrio tengan una resonancia plasmónica longitudinal final en ese valor. En la técnica empleada *pump-probe* se excita el sistema a con un haz de 400nm de longitud de onda como *pump* y se detecta en 800nm como *probe*. Los haces llegan a la muestra a través de un microscopio con un objetivo de  $NA = 0,6$  con el que se enfoca un Nbo individual. Los tamaños de foco usados para *pump/probe* son de  $0,4/0,8 \mu\text{m}$  de diámetro.

Es importante asegurar que se enfoca a un Nbo individual, por lo que se buscan puntos brillantes mediante la iluminación en campo oscuro con el laser en 800nm para una cierta polarización y que deje de brillar al rotarla a  $90^\circ$ .

#### *Modos acústicos:*

Los modos vibracionales para partículas metálicas excitadas ocurren a través de la expansión de la red que sigue al calentamiento inducido por el laser. Los modos observados son correlacionados con la coordenada de expansión de la partícula, que para el caso de una partícula esférica es un modo simétrico llamado *breathing*. Para el caso de un nanobastón, con una

relación de aspecto mucho mayor a uno, presenta dos tipos de modos normales fundamentales. El modo extensional (figura 4.1.4 a), que corresponde a una variación importante en la dirección del largo del nanobastón acompañado por un cambio en su perfil radial, y un segundo modo, el *breathing* (figura 4.1.4 b), que es puramente radial e implica una variación uniforme en su radio. La medición de las frecuencias vibracionales provee una forma de determinar las propiedades del material para objetos nanométricos con dimensiones conocidas, o en su defecto determinar las dimensiones del objeto a partir del conocimiento de las propiedades del material.

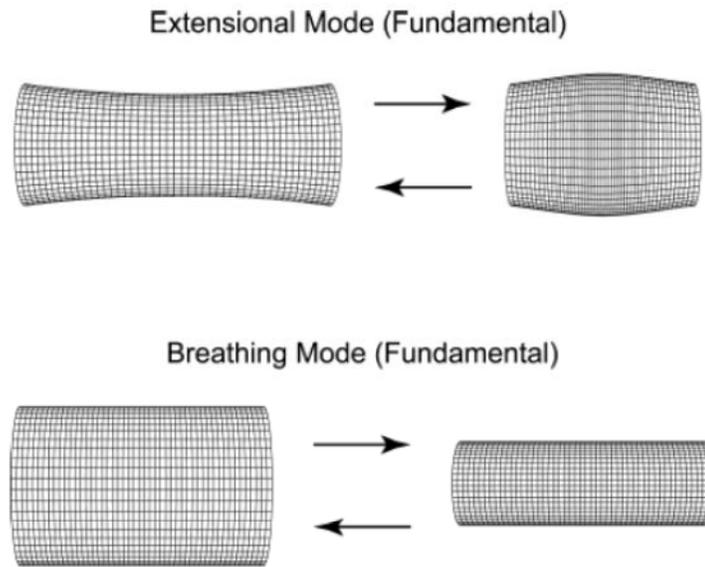


Figura 4.1.4- Ilustración esquemática para a- modo extensional, b- modo *breathing*, para un nanobastón.

El largo del Nbo ( $L$ ) es el parámetro más importante para definir el modo extensional de las oscilaciones mecánicas. Este modo es estudiado porque tiene una contracción y extensión en el eje más largo del Nbo, lo que produce las señales más altas de *pump-probe* localizadas cerca del máximo del LSPR. La descripción de esta oscilación en un medio continuo puede ser simplificada por una ecuación diferencial parcial unidimensional en las coordenadas  $u(x,t)$  sin fuerzas externas

$$\rho A \frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = \frac{\partial}{\partial x} \left( EA \frac{\partial u}{\partial x} \right) \quad (\text{ec.4.1.1})$$

donde  $\rho$  es la densidad de masa ( $19,3\text{g/cm}^3$  para el oro),  $A$  es la sección eficaz geométrica, y  $E$  es el módulo de Young (42 GPA en la dirección de crecimiento [100]). Asumimos que  $A$  y  $E$  son constantes a lo largo del eje, la ecuación 4.1.1 se reduce a  $\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$ , donde  $c = \sqrt{E/\rho}$ . Los

modos de oscilación corresponden a un bastón de largo  $L$  con extremos libres, cuya frecuencia natural está definida por la siguiente ecuación

$$\omega_j = j \frac{\pi}{L} \sqrt{\frac{E}{\rho}}$$

(ec. 4.1.2)

Solo el primer modo ( $j=1$ ) es detectable en los experimentos *pump-probe*. El módulo de Young empleado en este modelo solo considera la fuerza restituida ejercida por un Nbo elástico puro. Un modelo más preciso debe considerar la fricción interna del oro, el entorno visco elástico externo y la sujeción al sustrato (Shabana, 1997.) (Wang L. T., 2014). La fricción interna permitiría definir un factor de calidad finito,  $Q$ , para el oscilador, pero no afecta significativamente el valor de la frecuencia a lo que respecta este trabajo y, por lo tanto, no se tendrá en cuenta. Sin embargo, el anclaje del sustrato es importante en la determinación de la frecuencia de la oscilación extensional, ya que agrega una fuerza de restauración adicional al sistema. De hecho esta fuerza de restauración adicional puede inferirse de las frecuencias medidas e incluirse en un módulo de Young efectivo  $E_{\text{eff}}$ . Usando la ecuación 4.1.2 y correlacionando con el histograma de las longitudes de los Nbos de la figura 4.1.4-c con el histograma de las frecuencias extensionales medidas en un inicio (Nbos en aire sobre sustrato de vidrio), se debe agregar un módulo elástico equivalente de 12 GPa a  $E$ . Siendo así, se utilizó  $E_{\text{eff}}=54$  GPa para todos los cálculos de este trabajo.

Los Nbos aislados fueron excitados con un pulso *pump* proveniente de un láser Ti:Za sintonizado cerca de las energías de transición interbanda de oro en 400nm y un *probe* con pulso de baja potencia en la resonancia plasmónica longitudinal de los Nbos en 800nm.

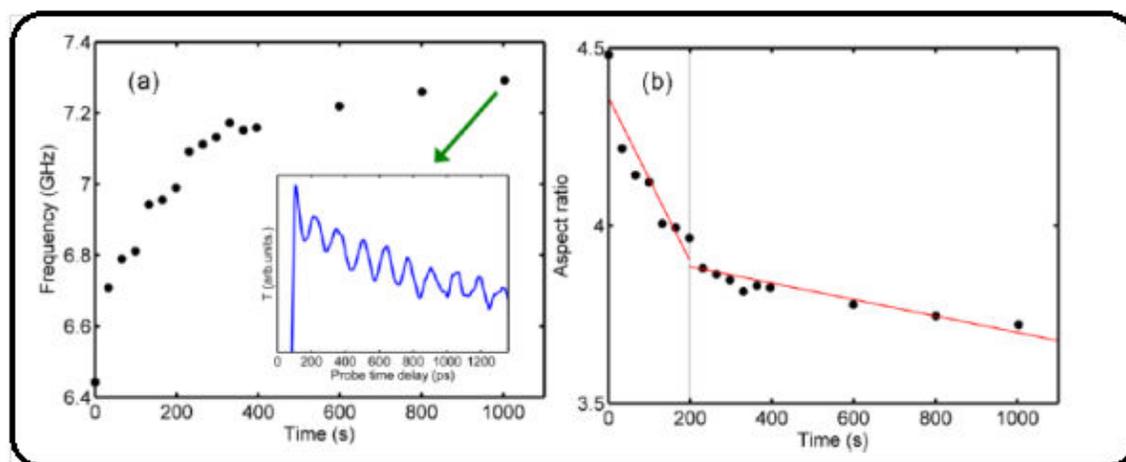


Figura 4.1.5.a- Evolución temporal típica de la frecuencia mecánica extensional de un solo Nbo sobre vidrio, rodeado de aire y excitado en 400nm con un pulso laser de cientos de femtosegundos. El error de frecuencia es de 2%. Todas las mediciones de Nbos tuvieron un comportamiento similar. El recuadro muestra una medida típica de la evolución temporal de la señal óptica transmitida, correspondiente al último punto del gráfico b- Evolución de la relación de aspecto, calculada a partir de las mediciones de frecuencia extensional y la ec. 4.1.2 del mismo Nbo mostrado en a-, con una irradiancia de  $2,3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  antes de la línea de puntos vertical y  $1,15 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  después de esta. Se puede observar la variación en la tasa de cambio de A.R. (las líneas rojas lo indican).

Se evaluó la evolución temporal de las frecuencias extensionales de Nbos aislados durante cientos de segundos, con irradiancias entre  $0,1$  y  $2,3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  en el centro del foco. En la figura 4.1.5-a se puede ver una evolución temporal típica de un Nbo individual, donde la frecuencia crece monótonamente, lo que sugiere un acortamiento del Nbo. En el recuadro de la figura 4.1.5-a se muestra la evolución en el tiempo de una oscilación óptica correspondiente al último punto de medición presente en el gráfico. Luego de 200 segundos, la potencia del *pump* decrece de  $2,3 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  a  $1,5 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ , lo que llevó a un cambio evidente de pendiente en la evolución temporal de la relación de aspecto del Nbo, calculada a partir de la frecuencia, que se muestra en la figura 4.1.5-b. Como una irradiación más alta implica una temperatura más alta, los gráficos mostrados en la figura 4.1.5 sugieren que esos cambios son producidos por el acomodamiento fototérmico, lo cual es confirmado más adelante.

#### 4.1.3.1 Absorción de energía y temperatura de un nanobastón de oro

Hace mucho tiempo Mullins y su grupo de trabajo predijeron la esferoidización de una nanopartícula metálica debido a la difusión atómica superficial inducida por la curvatura de su superficie a temperatura ambiente o a muy bajas potencias del laser de calentamiento, en lugar de ser debido a fusión del material (Nichols & Mullins, 1965) (Mullins W. W., 1995). Este

cambio morfológico es descrito con un sistema de ecuaciones diferenciales parciales sobre superficies de revolución bajo la suposición de isotropía de tensión superficial y coeficiente de auto-difusión superficial (Herring, 1951) (Mullins W. W., 1995) (Nichols & Mullins, 1965). Luego de estas predicciones, varios experimentos mostraron este fenómeno fototérmico en muestras de distintos tamaños de nanopartículas (Göbel & von Blanckenhagen, 1995) (Huang, Qian, & El-Sayed, 2005) (Mohamed, 1998). Algunos autores reportan cambios en el modo extensional de Nbos bajo un pulso de irradiación por encima de un límite de potencia dada (Zijlstra P. T., 2008) (Yu, 2013) (Ruijgrok, 2012). Taylor et al. muestra un comportamiento de *reshaping* fototérmico de Nbos irradiados con pulsos laser de femtosegundos y propone que la estabilidad decrece abruptamente con el incremento de la relación de aspecto (Taylor, 2014). La difusión superficial de átomos es más fácil que se produzca en bastones de relación de aspecto más largas que cortas, induciendo *reshaping* a cualquier temperatura. Este factor es aprovechado para promover el control de *reshaping* de Nbos por irradiación con un láser de femtosegundos, obteniendo coloides con bandas LSPR más estrechas (González-Rubio, 2017). Es importante destacar que hoy en día las aplicaciones de plasmónica que usan formas geométricas puntiagudas para aprovechar los enormes factores de intensificación de campo necesariamente deben considerar el cambio de forma por difusión superficial que ocurre aún a temperaturas bajas.

En esta sección se calcula la temperatura estimada alcanzada debido a la absorción de luz, en función del tiempo y de la potencia irradiada. Se considera un sistema que consiste en un Nbo de longitud  $L$  y diámetro  $d$  situado en el centro de un dominio cúbico 3D de 300nm de lado, que está conformado por dos medios, vidrio en la parte inferior y aire en la superior. El Nbo es considerado como un cilindro de longitud  $L-d$  y diámetro  $d$  con dos semiesferas de radio  $d/2$  en sus extremos, luego es irradiado uniformemente a una frecuencia  $\omega = 2\pi c_0/\lambda n$ , donde  $c_0$  es la velocidad de la luz en el vacío,  $\lambda$  es la longitud de onda de la luz, y  $n$  es el índice de refracción óptico del medio. Si el sistema está inicialmente a temperatura  $T_0$  absorbiendo luz, la temperatura se incrementa un valor  $T$  sobre  $T_0$  en la posición  $r$  y tiempo  $t$  que son dados por la ecuación de difusión de calor:

$$\rho c \partial_t T(r, t) = \kappa \nabla^2 T(r, t) + p(r, t)$$

(ec. 4.1.3)

donde  $c$  es el calor específico a presión constante,  $\kappa$  es la conductividad térmica, y  $p(r, t)$  es la densidad de potencia de calor, distinto de cero dentro del Nbo (donde la luz es absorbida). No se considera convección de fluido. Para el sistema propuesto, se llega a dos ecuaciones

diferenciales (una para el nanobastón de oro y otra para el medio circundante) con dos condiciones de contorno en la interfaz oro-medio

$$\left\{ \begin{array}{l} \rho_{Au} c_{Au} \partial_t T(r, t) = \kappa_{Au} \nabla^2 T(r, t) + p(r, t), \text{ para } r \in Nbo \\ \rho_m c_m \partial_t T(r, t) = \kappa_m \nabla^2 T(r, t), \text{ para } r \notin Nbo \\ \kappa_m \partial_{\perp} T(s^+, t) = \kappa_{Au} \partial_{\perp} T(s^-, t) \\ T(s^+, t) = T(s^-, t) \end{array} \right. \quad (\text{ec. 4.1.4})$$

donde *Au* y *m* son los subíndices referidos al oro y medio circundante y *s*<sup>+</sup> y *s*<sup>-</sup> se refieren a las partes fuera y dentro de la interfaz. La primera condición de contorno (tercer línea de la ec. 4.1.4) asegura la conservación del flujo de calor de la interfaz del Nbo, considerado sin resistividad de interfaz debido al cubrimiento molecular. La tabla 4.1.1 muestra las constantes térmica del oro y de algunos medios típicos.

Parámetro	Unidad	Oro	Agua	Aire	Vidrio	PMMA
<b>Densidad de masa, <math>\rho</math></b>	(kg/m <sup>3</sup> )	19300	1000	1,2	2520	1180
<b>Calor específico, <math>c</math></b>	(J/(kg K))	129	4181	1012	840	1466
<b>Conductividad térmica, <math>\kappa</math></b>	(W/(m K))	315	0,6	0,024	0,8	0,2
<b>Difusividad térmica, <math>\alpha = \kappa / \rho c</math></b>	(mm <sup>2</sup> /s)	127	0,143	19	0,34	0,116
<sup>a</sup> Capacidad calorífica específica a presión cte.						

Tabla 4.1.1. Constantes físicas usadas en este trabajo para oro y distintos medios que lo rodean.

La densidad de potencia de calor  $p(r, t)$  en la primer línea de la ec. 4.1.4 es la potencia de calor disipado en el Nbo (o la energía absorbida) por unidad de volumen ( $V_{Nbo}$  es el volumen de Nbo). En el caso de iluminación por pulsos la potencia de calor depende de la irradiancia  $I(t)$  y se calcula:

$$p(r, t) = \frac{\sigma_{abs} I(t)}{V_{Nbo}}$$

(ec. 4.1.5)

donde  $\sigma_{abs}$  es la sección eficaz de absorción óptica del Nbo. Una buena estimación para estos parámetros es obtenido por la ref. (Bohren & Huffman, 1983) considerando al nanobastón como un esferoide prolado.

Como la termalización electrón-fonón ocurre mucho más rápido que la difusión de calor externa, el Nbo absorbe la energía en un tiempo corto y alcanza valores más altos de temperatura que en el caso del laser CW para la misma irradiación promedio antes de disipar el calor del medio. Esta temperatura máxima inicial incrementada se puede estimar por

$$\Delta T_p = \frac{\sigma_{abs} E_p}{\rho_{Au} c_{Au} V_{Nbo}}$$

(ec. 4.1.6)

donde  $E_p = \langle I \rangle / f_r$  es la energía del pulso,  $\langle I \rangle$  es la irradiancia promedio, y  $f_r$  es la frecuencia de repetición del láser. Se ve en la ecuación 4.1.6 que el incremento de temperatura máximo en el caso de excitación por pulsos no depende de las propiedades térmicas del ambiente sino solo de su permitividad a través de la sección eficaz de absorción.

Como el conjunto de las ec. 4.1.4 no tiene solución analítica, se resuelve numéricamente con un esquema de diferencias finitas, con una discretización espacio-temporal regular en una caja cúbica de 300nm de lado con el Nbo centrado en el origen. Se impone una temperatura ambiente constante en los límites de la caja. La sección eficaz de absorción fue calculada a  $\lambda = 400\text{nm}$  para un Nbo con dimensiones promedio dada en la fig. 4.1.3. En la figura 4.1.6 se muestra la evolución de la temperatura de un Nbo después de un pulso absorbido considerando distintos medios circundantes. Las pequeñas diferencias en la temperatura inicial son proporcionales a las diferencias en la permitividad del medio, es decir, en la sección eficaz óptica. Sin embargo, este calentamiento instantáneo depende casi exclusivamente de la energía del pulso. Además de esto, el Nbo se enfría en un tiempo característico que depende de la conductividad térmica del medio y está relacionado con el flujo de calor a través de la interfaz oro-medio. Por ejemplo, la conductividad térmica del aire es un orden de magnitud más pequeña que la del agua o vidrio, dando una disipación de calor más lenta. Este comportamiento es diferente al caso de irradiación CW, donde el tiempo de disipación de calor es inversamente proporcional a la difusividad térmica del medio  $\alpha = \kappa / \rho c$ . La tabla 4.1.2 muestra el incremento de las temperaturas iniciales calculadas  $\Delta T_p$  (utilizando la ecuación 4.1.6 y la resolución numérica de la ec. 4.1.4) y el tiempo característico de disipación para distintos medios circundantes, considerando al Nbo de

dimensiones promedio irradiado con una irradiancia promedio de  $1,6\text{mW}/\mu\text{m}^2$  (energía de pulso de  $2,4\text{pJ}$ )

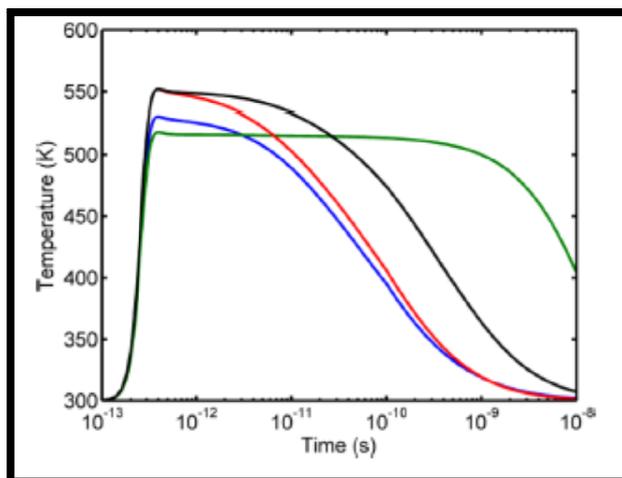


Figura 4.1.6. Evolución de temperatura de un Nbo promedio durante y después de la absorción de pulsos de luz de  $1,6\text{mW}/\mu\text{m}^2$  a  $400\text{nm}$ . El Nbo es inmerso en distintos medios: agua (azul), aire (verde), vidrio (rojo) y PMMA (negro).

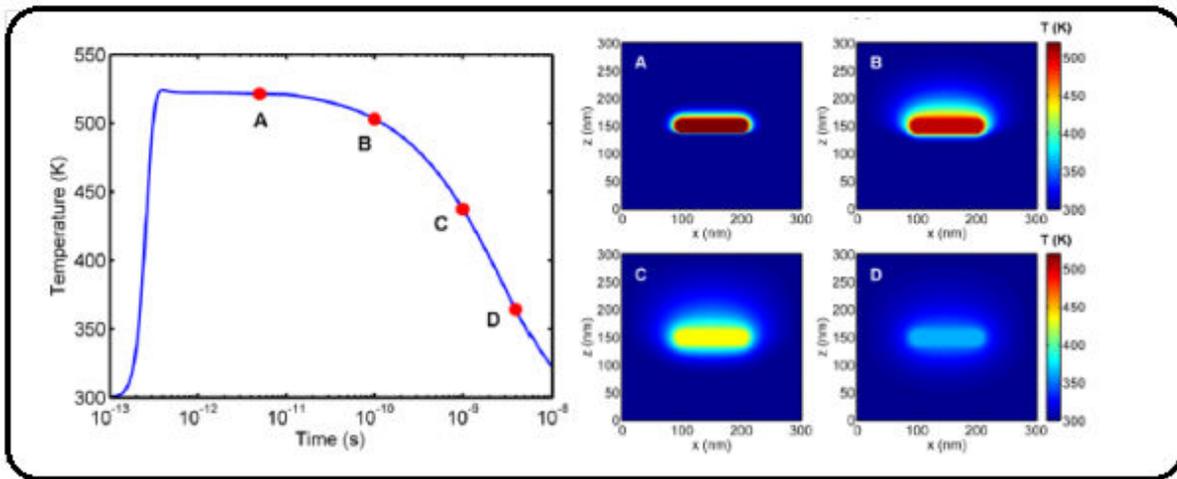
	Agua	Aire	Vidrio	PMMA
$\Delta T_p$ (ec. 4.1.6)	233 °C	220 °C	254 °C	254 °C
$\Delta T_p$	231 °C	218 °C	251 °C	252 °C
$\tau_p$	0,12 ns	13,6 ns	0,13 ns	0,54 ns
<i><sup>a</sup> Incremento máximo inicial de temperatura de Nbos de <math>123,5 \times 27,7 \text{ nm}^2</math> (tamaño de población promedio), calculado con la ec. 4.1.6 y obtenido con simulación de transferencia de calor (con buena aproximación), y tiempos característicos de disipación para distintos medios, en los casos de pulsos de femtosegundos (<math>\langle I \rangle = 1,6\text{mW}/\mu\text{m}^2</math>, <math>\lambda = 400\text{nm}</math>).</i>				

Tabla 4.1.2. Parámetros de temperatura calculado para un Nbo en una absorción aislada de pulso femtosegundo <sup>a</sup>.

Se resolvió el set de ecuaciones 4.1.4 considerando al Nbo depositado en un sustrato de vidrio y rodeado por aire. Se considera que el Nbo está en contacto con el 18% de su superficie con vidrio y el 82% con aire, según se reporta en la Ref. (Qin, 2016). En este caso de contacto con dos medios que disipan, la transferencia de calor es dominada por la interfaz de aire que es más

extensa y menos conductora, pero la presencia del vidrio reduce el tiempo característico de disipación, como se observa en la figura 1.4.7.

En la figura 4.1.7 se puede observar la evolución temporal de temperatura en un Nbo después de un único pulso laser ultracorto de  $1,6 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ . Se obtuvo un aumento de temperatura inicial de  $224^\circ\text{C}$  y un tiempo de disipación característico cercano a  $2,9 \text{ ns}$ . En la misma figura se pueden observar los mapas de temperatura para los tiempos  $0,005$ ,  $0,1$ ,  $1$  y  $4 \text{ ns}$  después de la absorción del pulso. La temperatura máxima solo depende de la energía del pulso, del tamaño del Nbo y de la permitividad del medio a través de la sección eficaz de absorción, mientras que el tiempo característico de enfriamiento depende del flujo de calor al aire y al vidrio.



**Figura 4.1.7-** Evolución de temperatura de un Nbo en vidrio, rodeado por aire, durante y después de la absorción de un pulso de luz de  $1,6 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  a  $400 \text{ nm}$ , y mapas de temperatura en un plano paralelo al eje principal del Nbo y perpendicular a la superficie del vidrio, en los tiempos (A)  $0,005$ , (B)  $0,1$ , (C)  $1$  y (D)  $4 \text{ ns}$  después de la llegada del pulso, correspondientes a los puntos rojos en la curva.

Si el tiempo de disipación es comparable al periodo de repetición del laser y, en consecuencia, el Nbo no se enfría completamente a temperatura ambiente antes de que llegue el siguiente pulso, habrá un incremento de temperatura adicional (integrado durante varios periodos de pulso) que corresponde al valor estacionario alcanzado en un régimen CW. Este aumento de temperatura, no considerado en la figura 4.1.7, resultaría, para nuestro caso particular, pequeño comparado con el incremento de temperatura alcanzado después de absorber un pulso, siempre y cuando el tiempo característico de disipación sea menor al tiempo entre pulsos.

#### 4.1.3.2 Simulación de reshaping debido a un único pulso ultrarrápido.

Las temperaturas alcanzadas en los Nbos con las energías de pulso utilizadas en nuestros experimentos están muy por debajo del punto de fusión del oro, incluso para partículas de tamaño nanométrico. Por lo tanto, si hay algún tipo de remodelación en los Nbos que produzcan cambios en la relación de aspecto y en las frecuencias de vibración mecánica, debe basarse en la difusión de masa a bajas temperaturas. Se ha reportado una teoría de la difusión superficial inducida por capilaridad, para explicar el redondeo observado de las puntas de emisión de campo utilizadas en los microscopios electrónicos y en la sinterización de esferas (Nichols F. A., 1965), (Mullins W. W., 1995). Este proceso es compatible con una reducción de la relación de aspecto de los Nbos y por ende compatible con un aumento de la frecuencia extensional observada en la figura 4.1.4. El concepto principal de esta teoría es que la difusión atómica superficial minimiza la energía de la superficie de un objeto.

El flujo superficial  $J_s$  de los átomos a lo largo de una superficie arbitraria bajo el supuesto de isotropía de la tensión superficial y la auto-difusión superficial se puede escribir como

$$J_s = -\frac{D_s \gamma \Omega v}{kT} \nabla_s K$$

(ec.4.1.7)

donde  $D_s$  es el coeficiente de auto-difusión de la superficie,  $\gamma$  es la tensión superficial,  $\Omega$  es el volumen atómico,  $v$  es el número de átomos por unidad de área,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura y  $\nabla_s K$  es el gradiente bidimensional sobre la superficie de la curvatura de la superficie  $K$ . Este flujo de superficie debe satisfacer la ecuación de continuidad,  $\frac{\partial n}{\partial t} + \nabla \cdot J_s = 0$ ,

donde  $\frac{\partial n}{\partial t}$  representa la velocidad de un elemento de superficie en su dirección normal externa.

En el caso de un cuerpo de revolución, obtenemos la ec. diferencial:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{B}{y} \frac{\partial}{\partial s} \left( y \frac{\partial K}{\partial s} \right)$$

(ec.4.1.8)

donde  $s$  es un elemento de arco de la curva que genera la superficie de revolución,  $y$  es la distancia al eje de revolución, y  $B = D_s \gamma \Omega^{4/3} / kT$ . La ecuación 4.1.8 describe los cambios morfológicos de un cuerpo arbitrario de revolución debido a difusión superficial impulsada por

la curvatura a cualquier temperatura. El coeficiente de auto-difusión de la superficie  $D_s$  depende de la temperatura como:

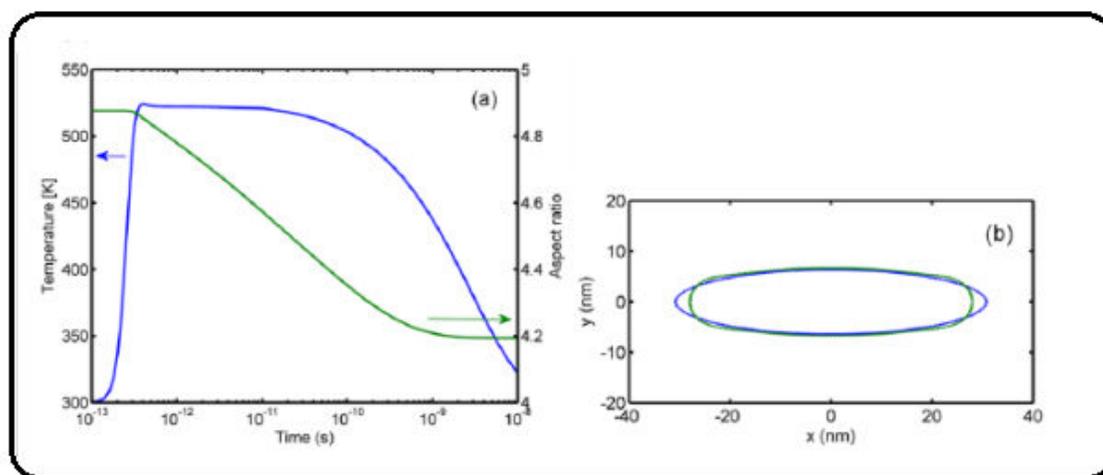
$$D_s(T) = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

(ec.4.1.9)

Donde  $D_0$  es una constante (independiente del tamaño y la temperatura) y  $E_a$  es una energía de activación. En el caso de Nbos de longitud  $L$ ,  $D_0=4m^2/s$  y la energía de activación  $E_a$  depende de su relación de aspecto ( $AR$ ) como  $E_a=CL/(AR^2+1)$ , con  $C=2,6 \times 10^8$  eV/m, siguiendo los valores fenomenológicos dados por (Taylor, 2014).

La ecuación 4.1.8 fue resuelta con el método de diferencias finitas, dividiendo el perfil de un cuerpo de revolución en incrementos de arco de igual tamaño y asumiendo intervalos de tiempos finitos. Después de cada paso de tiempo, las distancias normales recorridas por cada elemento de arco definen un nuevo perfil de curva, que se obtiene mediante ecuaciones de parametrización.

Si utilizamos como entrada una curva de perfil de un Nbo con forma de elipsoide con una longitud de 123,5nm y un diámetro de 27,7nm, junto con la evolución de la temperatura durante un período de repetición de pulso mostrado en la figura 4.1.7, con una irradiación de  $1,6 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ , los cálculos muestran una remodelación fototérmica insignificante después de un período único, pero una difusión superficial apreciable después de un número muy grande de periodos. Para ver un cambio mayor en un solo período de pulso, la energía de activación debe reducirse, por ejemplo, reduciendo el tamaño del Nbo. En la figura 4.1.8 se muestran los resultados numéricos del *reshaping* fototérmico de un Nbo con la mitad de la longitud y del diámetro. Las figuras muestran la variación de la relación de aspecto superpuesta a la evolución de la temperatura del Nbo (fig. 4.1.8-a) y, por otro lado, el perfil geométrico inicial y final (fig. 4.1.8-b).



**Figura 4.1.8- Evolución de la temperatura (curva azul) de un Nbo sintetizado promedio, sobre vidrio y rodeado por aire, irradiado en 400nm por un laser pulsado ultrarrápido con una irradiancia de  $1,6 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ , y la variación de la relación de aspecto (AR) (verde, superpuesta), debido al reshaping, de un Nbo con la mitad de largo y del diámetro que los Nbos sintetizados, pero con el mismo perfil de temperatura, para mostrar un reshaping y cambio en AR significativo en un solo periodo de pulso, debido a su menor energía de activación. Un Nbo de tamaño promedio presenta un reshaping despreciable durante la misma duración del pulso (no se muestra aquí). b- Perfil geométrico inicial y final del Nbo de tamaño mitad.**

Para obtener resultados numéricos en tiempos largos (cientos de segundos) como en la figura 4.1.5, con los tamaños de Nbos utilizados, es necesario repetir la simulación de reshaping para un número enorme de pulsos (100 millones de pulsos por segundo aprox.) por lo que no es razonable para los tiempos de simulación utilizados. Para salvar este inconveniente se pudo comprobar que, si se toma el valor promedio de  $D_s$  para un período de repetición de pulso y de él se extrae una temperatura efectiva, es posible simular el reshape con temperatura constante efectiva y pasos temporales más largos de forma tal de poder correr la simulación para tiempos en la escala de los cientos de segundos. Esta equivalencia fue comprobada en tiempos del orden de los milisegundos.

En la figura 4.1.9 se pueden ver las curvas de cambio de forma (evolución de la relación de aspecto) obtenidas en tiempos largos para un Nbo irradiado con diferentes intensidades promedio, junto con valores experimentales obtenidos mediante las mediciones de frecuencia extensional para un solo Nbo irradiado con una intensidad promedio de  $1.4 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ .

Existe una muy buena concordancia entre la simulación y los resultados experimentales, lo que sugiere que efectivamente el cambio en la frecuencia extensional se debe a la difusión atómica superficial inducida por el calentamiento fototérmico.

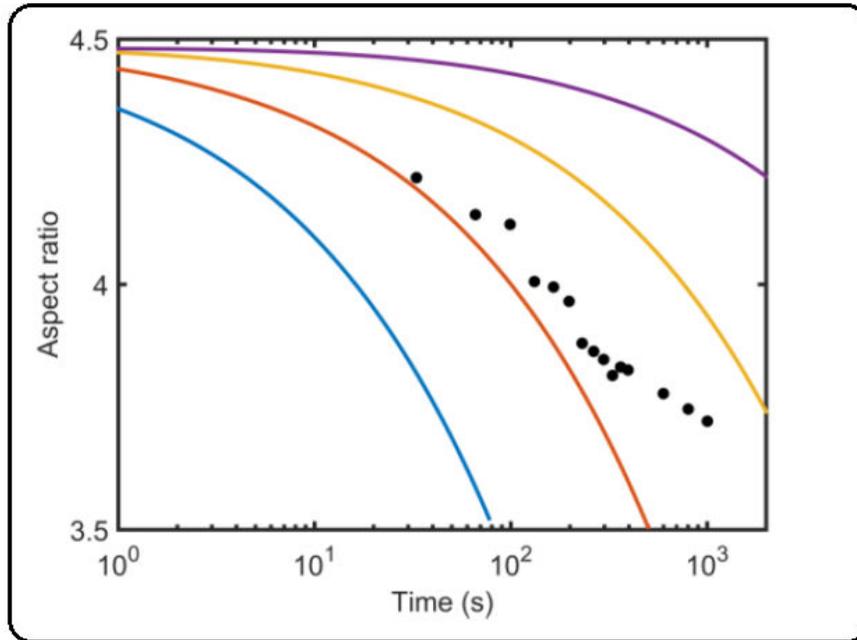


Figura 4.1.9- Valores simulados de la relación de aspecto debido al *reshaping* fototérmico en función del tiempo, de un Nbo sobre vidrio rodeado por aire e irradiado por un láser pulsado de 400 nm con diferentes irradiancias: 1.6 (curva azul), 1.4 (naranja), 1.2 (amarillo) y 1.0 (violeta)  $\text{mW}/\mu\text{m}^2$ , comparado con valores experimentales de frecuencia extensional obtenidos a partir de mediciones de  $1.4 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$  en un solo Nbo.

La correlación que se muestra en la figura 4.1.9, entre las relaciones de aspecto calculadas a partir de las mediciones de frecuencia extensional y las relaciones de aspecto calculadas debido a la difusión atómica superficial, es típica para muchos Nbos que han sido medidos.

Se ha encontrado, en un pequeño número de casos, que las variaciones de frecuencia fueron mayores que las esperadas, siendo esto un indicador de que existen otras causas que generan un aumento en la temperatura. Es decir que, además del calentamiento de los Nbos debido a la absorción de pulsos de energía, pudiese haber un calentamiento global adicional de la muestra debido a una pobre transferencia de calor en la macroescala. Se han considerado las fluctuaciones de tamaño de cada Nbo, ya que al haber distintas A.R. en el inicio del proceso, se tienen distintas energías de activación de difusión atómica.

También se debe tener en cuenta la presencia de una temperatura mayor luego del primer pulso, así como la contribución de calentamiento adicional debido al pulso de prueba o la posición del Nbo dentro del haz de luz. La fuerza de enlace del Nbo a la superficie, el área de contacto y la capa molecular entre el Nbo y el sustrato son fuentes importantes de fluctuaciones en el experimento. Cada Nbo puede tener un acoplamiento térmico distinto al sustrato, que incrementa

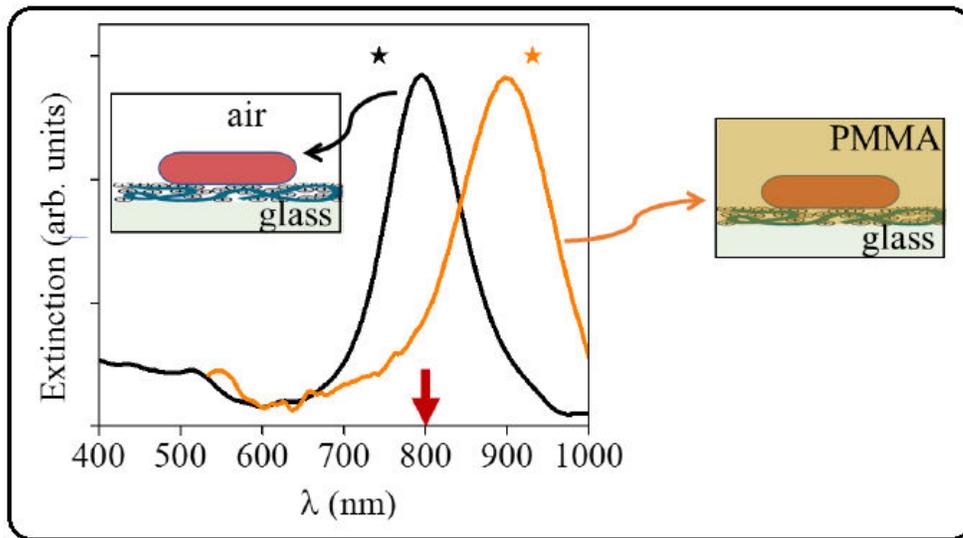
o disminuya la difusión del calor al medio circundante. Estos factores no fueron considerados en las simulaciones teóricas, y aunque su influencia es menor en las variaciones de las frecuencias mecánicas deben tenerse en cuenta en cierto grado, según cuál sea el caso experimental.

Hasta aquí se ha visto que en experimentos *pump-probe* con nanoantenas metálicas, como son los Nbos, para tiempos de medición típicos e inclusive para baja potencia de irradiación, se produce el efecto reshaping. Este efecto debe considerarse importante y debe mantenerse controlado. Un camino posible para reducir el reshaping es realizar la deposición de algún polímero adecuado sobre el sustrato, de esta forma se aumentaría la conductividad térmica del Nbo hacia el medio circundante.

#### **4.1.3.3 Reducción del reshaping mediante la deposición de un polímero sobre el sustrato de nanobastones de oro.**

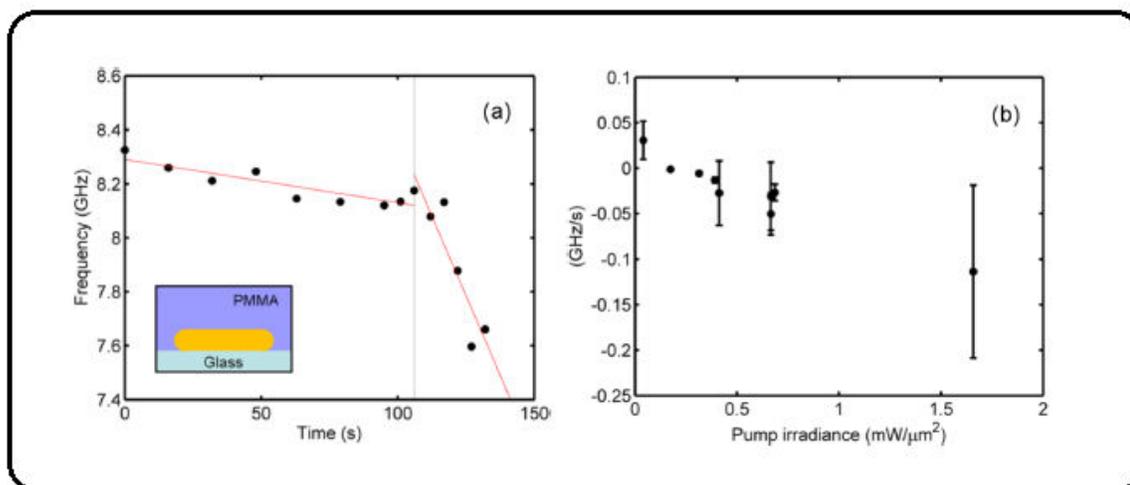
Se ha estudiado la influencia, en el reshaping fototérmico, de la deposición de PMMA sobre el sustrato de Nbos con las mismas características de la sección anterior. De esta forma se busca incrementar la estabilidad de las muestras de sustratos de Nbos que se encuentran sometidas a altas temperaturas o altas irradiancias y para tiempos largos de medición, reduciendo el reshaping.

Para la preparación de las muestras empleadas en este estudio se depositó sobre el sustrato basado en Nbos una película delgada de PMMA ( $M_w \sim 950k$ , MicroChem), mediante la técnica de spin-coating a 3000rpm durante 2 minutos y luego se calentó a 160°C durante 3 minutos. En la figura se puede observar el espectro de extinción de la muestra cubierta con PPMA comparada con la de aire, con una estrella se indican los valores de resonancia plasmónica calculados para cada caso utilizando la Ref. (Coronado, 2007).



**Figura 4.1.10-** Espectros de extinción de Nbos sobre un sustrato de vidrio con aire circundante (curva negra) y rodeado con PPMA (naranja) las estrellas indican las resonancias plasmónicas calculadas con la ref. (Coronado, 2007). La flecha roja indica la longitud de onda de detección (probe).

Una primera observación es que los Nbos, que tienen los mismos tamaños del estudio realizado anteriormente, tienen un modo extensional mayor al medido en el caso del Nbo con aire circundante. Esto es debido a que la teoría presentada en las ec.4.1.1 y 4.1.2 no se extiende para este caso, en el que las nanopartículas se encuentran rodeados por un polímero viscoelástico lo cual afecta en el valor de las frecuencias de los modos mecánicos de oscilación y los factores de calidad. Este estudio no se ha modelado, solo se tiene en cuenta el mayor valor de las frecuencias con respecto al caso inicial.



**Figura 4.1.11- Evolución de la frecuencia de modo extensional para un Nbo aislado depositado sobre un sustrato de vidrio y con un medio circundante de polímero PMMA, irradiado con un pulso de laser femtosegundo a 400nm y con una irradiancia de  $0,17\text{mW}/\mu\text{m}^2$  antes de la línea punteada y  $0,69\text{mW}/\mu\text{m}^2$  después de ella. La frecuencia decrece en el tiempo, con una pendiente negativa pronunciada a mayor irradiancia. El decaimiento no es atribuido al reshaping fototérmico ya que implicaría un crecimiento de A.R. Todos los Nbos medidos mostraron el mismo comportamiento, excepto en los casos de muy baja irradiancia.**  
**b- Promedio de la variación de la frecuencia extensional por unidad de tiempo para 9 Nbos cubiertos con PMMA. Se puede observar una variación monótona de la frecuencia con la irradiancia pump, lo cual sugiere un incremento en la elasticidad del PMMA con la temperatura.**

En la figura 4.1.11-a se muestra el caso de Nbos cubiertos con un film del polímero PMMA, donde la frecuencia se reduce a medida que el tiempo transcurre, al contrario del caso de Nbos rodeados de aire (la reducción de la frecuencia implicaría el incremento de la relación de aspecto). Este fenómeno nos indica que en este último caso estudiado el reshaping está compitiendo con otro efecto, es decir, el reshaping no es el dominante. Cuando la irradiancia se incrementa (a aproximadamente 100s) la variación de frecuencia por unidad de tiempo también aumenta.

Un resultado más general se puede observar en la figura 4.1.11-b, donde se presenta la variación de la frecuencia por unidad de tiempo de 9 Nbos irradiados de forma aislada con diferentes irradiancias. Se observa una linealidad entre la irradiancia incidente y la variación de la frecuencia por unidad de tiempo. Este resultado sugiere una dependencia de la frecuencia de oscilación de los Nbos con las propiedades mecánicas del polímero, que se ablanda con el incremento de la temperatura, y como consecuencia, la fuerza elástica restituida del medio local es reducida.

Si se produce algún caso de *reshaping* fototérmico en una nanopartícula, parece ser despreciable comparado con los cambios mecánicos de su entorno. El cálculo numérico de la difusión

superficial en el caso de Nbos cubiertos con PMMA no muestra un reshaping apreciable debido al tiempo más corto de disipación (con respecto al medio aire), lo cual es consecuencia de la mayor conductividad térmica del PMMA. Esta técnica de recubrimiento con polímero empleada para sustratos con Nbos es un método simple y conveniente para reducir el reshaping fototérmico.

#### **4.1.4 Conclusiones.**

En este trabajo se presentó la generación y detección de modos mecánicos de oscilación de nanopartículas plasmónicas y se los usó en el monitoreo de *reshaping* fototérmico que ocurre en Nbos, para tiempos largos experimentales y varias potencias de irradiación. Los experimentos de *pump-probe* y las simulaciones numéricas en Nbos aislados tienen un excelente acuerdo y muestran que en el caso de un Nbo rodeado por aire se tiene un incremento de la frecuencia de modo extensional debido al *reshaping* fototérmico producido por difusión atómica superficial.

En el caso de Nbos cubiertos con PMMA, se observa un comportamiento opuesto, mostrándose un marcado descenso de la frecuencia. En este caso, no se observan señales del *reshaping*, lo que hace que el cubrimiento con polímero sea un fácil recurso para que las nanoantenas metálicas no sufran cambios en estos típicos experimentos de larga duración. Como conclusión final, podemos decir que con bajas potencias de irradiación y para tiempos de medición usuales el efecto del *reshaping* puede ser considerado importante y mantenido bajo control en cualquier experimento con antenas plasmónicas.

Este trabajo ha sido publicado recientemente en la revista *The Journal of Physical Chemistry* con el título ***Monitoring the Photothermal Reshaping of Individual Plasmonic Nanorods with Coherent Mechanical Oscillations*** (Della Picca, Gutierrez, Bragas, & Scarpettini, 2018).

## 4.2 Fabricación de sustratos SERS con rendimiento repetible

### 4.2.1 Introducción

En esta sección se han diseñado y generado sustratos SERS a partir de la metodología de cubrimiento controlado de Nbos con densidad predecible sobre sustratos de vidrio, estudiada en el *capítulo 3*. La molécula que se utilizó para este estudio es Nile Blue, y como fuente de excitación se empleó un laser de Titanio: Zafiro (Ti:Za) sintonizado en 785nm, acondicionado para poder obtener espectros Raman y maximizar la intensificación de los Nbos.

Se conocen muchos tipos de técnicas de espectroscopia o espectrometría, como puede ser la espectroscopia por transformada de Fourier infrarroja (IR), absorción infrarrojo cercano (NIR), absorción UV- visible, fluorescencia, resonancia magnética nuclear (NMR), difracción de rayos X, espectroscopia foto electrónica o espectrometría de masa (Petry, 2003) (Baena, 2004) (Sara Abalde-Cela, 2010). La espectroscopia por dispersión Raman intensificada por superficie (SERS) establece un método analítico, el cual tiene muchas ventajas frente a las técnicas mencionadas.

La espectroscopia SERS ha sido utilizada para la identificación de analitos con muy baja concentración en aplicaciones como el sensado biomolecular (Bernatová, 2019), en aplicaciones biomédicas (Khlebtsov, 2013) , métodos de detección de inmunoensayos y biomarcadores celulares (Israelsen, 2016), mediante la amplificación del campo electromagnético generado por la excitación plasmónica superficial. Debido a ello, se puede obtener una amplificación de la señal Raman de varios órdenes de magnitud.

Se ha reportado el desarrollo de un sensor SERS basado en una fibra óptica plástica cubierta con Nbos, los cuales fueron depositados mediante un proceso de secado (Xie, 2009). En este trabajo se obtiene una amplificación de 9 órdenes de magnitud, y se demuestra que esta amplificación es debido a la presencia de Nbos. Otros trabajos fabrican nano estructuras sobre sustratos a partir del método de secado controlado de solución coloidal para la formación de una película delgada (Ko, 2008). También se reportan mediciones SERS a partir de la solución coloidal de nanopartículas (Orendorff, 2006).

Es crucial contar con repetitividad en la preparación de los sustratos para obtener resultados confiables y de gran precisión. Se debe contemplar en el diseño del sustrato una resonancia

plasmónica máxima en la longitud de excitación del láser Ti:Za, teniendo en cuenta la variación del entorno dieléctrico generada por el vidrio donde se encuentran depositados los Nbos junto al PMMA. Para ello se sintetizaron Nbos por el método presentado en el *capítulo 2*, los Nbos seleccionados para este trabajo tienen una resonancia plasmónica longitudinal en 770nm en solución acuosa. Los Nbos fueron adsorbidos en un sustrato de vidrio de dimensiones 15mmx26mmx1mm, mediante la técnica presentada en el *capítulo 3*. Luego se depositó por spin-coating las moléculas de Nile Blue en una solución de PMMA.

La molécula utilizada para el estudio de detección de los sustratos plasmónicos nanoestructurados es Nile Blue (figura 4.2.1-a), empleada usualmente en espectroscopia Raman ya que contiene más de 40 picos de intensidad apreciable, debido a que presenta 126 modos normales (Lawless, 1992). Esta molécula presenta 2 picos con mayor intensidad con un corrimiento Raman de  $592\text{ cm}^{-1}$  y  $1640\text{ cm}^{-1}$  (figura 4.2.1-b). El primer pico, conocido como ring-breathing, es el de interés para el estudio realizado. En el espectro de absorción de la molécula (figura 4.2.1-c) se observa un pico cercano a 600nm, lo cual la caracteriza por su color azul.

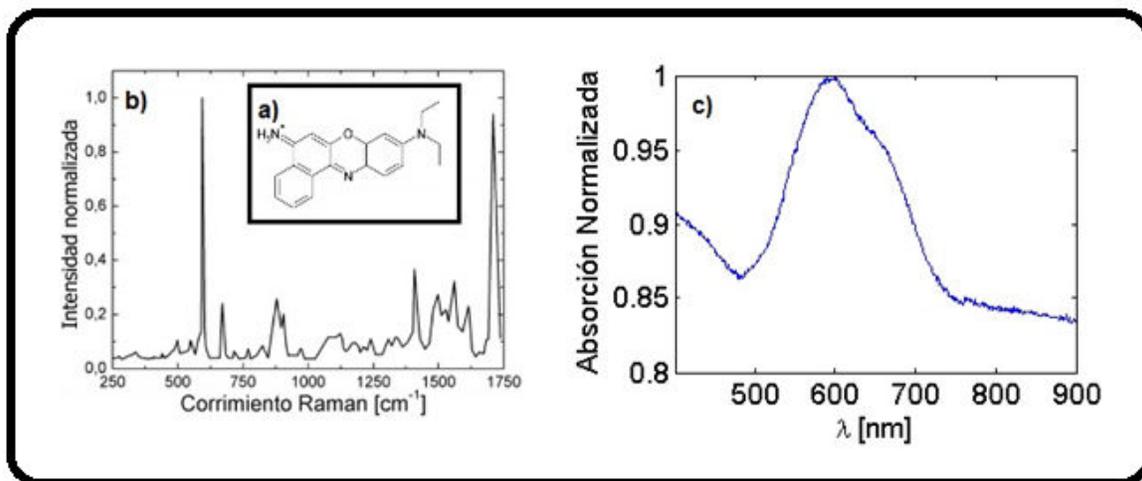


Figura 4.2.1. a- Estructura química de una molécula de Nile Blue. b- Espectro Raman de Nile Blue. c- Espectro de absorción normalizada para Nile Blue, se observa un pico de absorción cerca de los 600nm.

## 4.2.2 Experimental

### 4.2.2.1 Materiales e instrumentos

Para la preparación de sustratos: Nbos sintetizados sintonizados en  $\lambda = 770\text{nm}$ , cubre objetos, PMMA (poli (metil-metacrilato)), Nile Blue, anisol 950, de MicroChem.

Equipamiento: Espectrómetro Raman doble, marca JobinYvon modelo U1000. Detección con PMT y por cámara CCD enfriada con  $\text{N}_2$  líquido. Láser pulsado de Ti:Zafiro bombeado por láser de estado sólido. Provee pulsos de 50 fs con una potencia media de 300mW y operación en continua CW. Sintonizable en el rango 760 a 820 nm.

.

### 4.2.2.2 Preparación de Sustratos SERS

La preparación de los sustratos SERS comenzó con la selección de los Nbos sintetizados con una resonancia plasmónica longitudinal en 770nm, luego se purificó 6ml con una concentración final de  $10^{-6}\text{M}$  de CTAB para realizar los cubrimientos sobre vidrio como se expuso en el capítulo 3, mediante la deposición de APTMS y PSS sobre el vidrio, este último de carga negativa, sobre el cual se adsorbieron los Nbos rodeados de cargas positivas debido al surfactante CTAB. El tiempo de inmersión del sustrato fue de 4h en la solución coloidal de Nbos purificada, siendo la densidad final de Nbos  $38,6\text{Nbos}/\mu\text{m}^2$ .

Se caracterizaron las muestras por imágenes de microscopía electrónica y con espectros de extinción.

Luego se procedió a realizar el recubrimiento con Nile Blue mediante la técnica conocida como spin-coating, donde se coloca al sustrato sobre el dispositivo, con una gota de la solución y se lo pone a girar obteniéndose de esta forma films delgados cuyo espesor dependerá de la velocidad con la cual se realice el proceso. Uno de los objetivos de este trabajo es encontrar la sensibilidad máxima de detección del sustrato de intensificación, por lo que se realizaron 7 diluciones de distinta concentración de Nile Blue en agua mili-Q y PMMA con anisol 950. La estrategia en este ensayo es utilizar al PMMA como soporte de las moléculas de Nile Blue atrapadas dentro del polímero.

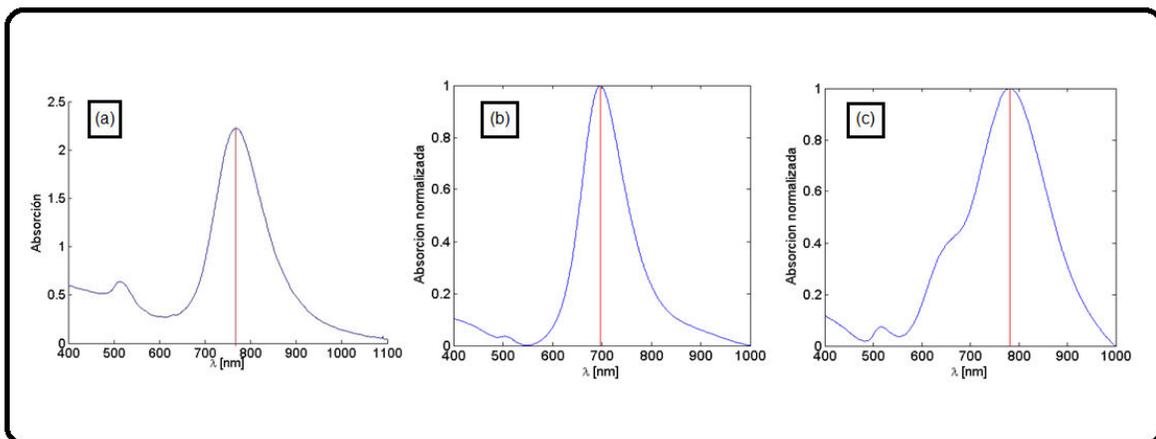
Las disoluciones de Nile Blue se prepararon con la proporción de 10% de agua mili-Q y Nile Blue, y 90% de PMMA. La velocidad de rotación del dispositivo ideado para el proceso de spin-coating fue de 3500rpm con una duración de 60 segundos para cada proceso. Se determinó un volumen de 0,4ml de solución para obtener films repetibles. Los sustratos SERS fueron

caracterizados por microscopía SEM, espectros de extinción y fotografías microscópicas. También se realizó la medición del espesor de cada film mediante interferometría. Esta técnica consistió en incidir luz sobre el sustrato recubierto y medir la diferencia de fase entre la onda reflejada en la interfaz superior e inferior del polímero para hallar la diferencia de camino óptico.

## 4.2.3 Resultados

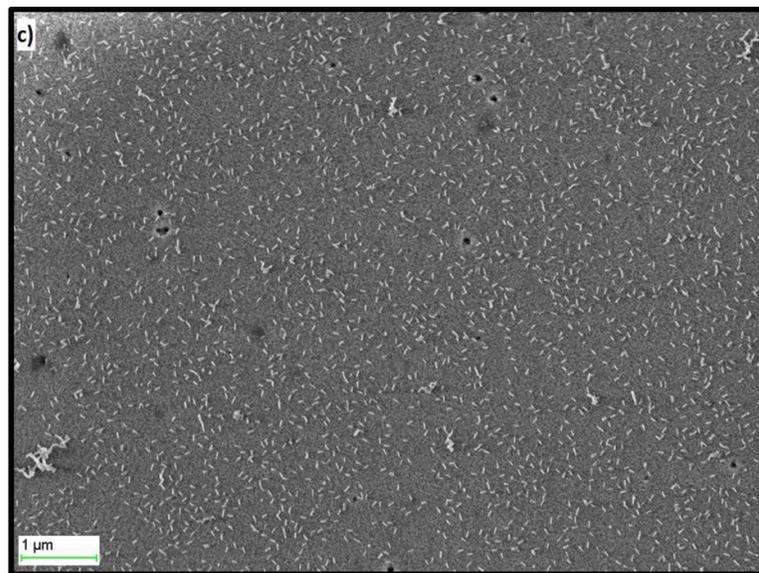
### 4.2.3.1 Preparación de las muestras

Los Nbos sintetizados tienen dimensiones 50nm de largo y 20nm de diámetro y LSPR en 770nm, como se muestra en el espectro de extinción de la figura 4.2.2-a. Los Nbos al ser adsorbidos sobre el vidrio tienen un cambio en su entorno dieléctrico, siendo el índice efectivo de refracción de 1,16 (*capítulo 3*), por lo que su plasmón longitudinal sufre un corrimiento hacia la izquierda con un valor de 700nm (figura 4.2.2-b). Este mismo fenómeno ocurre cuando sobre el sustrato adsorbido con Nbos se deposita PMMA con la molécula de Nile Blue, corriéndose el LSPR a 785nm, el cual es el valor que se precisa para la excitación plasmónica por medio del láser Ti:Za. En la figura 4.2.2-c también se puede observar un ensanchamiento del pico de resonancia longitudinal debido a la presencia de la molécula Nile Blue.



**Figura 4.2.2- Espectros de extinción de a- Nbos sintetizados con LSPR en 770nm en solución acuosa, b- Nbos adsorbidos sobre sustrato de vidrio con LSPR en 700nm, c- Nbos adsorbidos sobre el sustrato de vidrio con deposición de PMMA y moléculas de Nile Blue, LSPR en 780nm. En cada espectro se puede observar el corrimiento de la resonancia plasmónica longitudinal debido al índice efectivo de los dieléctricos circundantes.**

En las imágenes de microscopía SEM puede observarse la distribución homogénea de Nbos adsorbidos sobre el sustrato de vidrio. El área de spot del láser Ti:Za enfocado tiene un radio de  $10\mu\text{m}$ , entonces considerando distribución homogénea se tienen  $\pi \cdot 10^2 \cdot 38,6 \cong 1,2 \cdot 10^4$  Nbos por área de spot.



**Figura 4.2.3-** Imágenes de microscopía SEM de Nbos de dimensiones  $50\text{nm} \times 20\text{nm}$  adsorbidos sobre el sustrato de vidrio, previo a la deposición con PMMA y Nile Blue. Se asumen distribución de Nbos homogénea. barra de escala  $1\mu\text{m}$ .

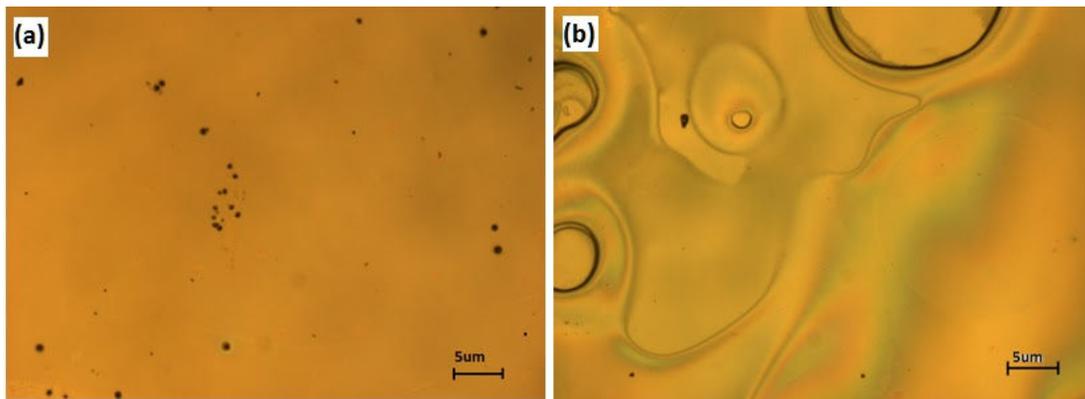
Se realizó la deposición de Nile Blue junto al PMMA con 7 concentraciones distintas, especificadas en la tabla 4.2.1, con el objetivo de encontrar el valor límite mínimo de concentración detectable por el sustrato diseñado en este trabajo.

$C1 = 635 \mu\text{M}$	$C2 = 518 \mu\text{M}$	$C3 = 63.5 \mu\text{M}$	$C4 = 6.35 \mu\text{M}$
$C5 = 5.18 \mu\text{M}$	$C6 = 635 \text{nM}$	$C7 = 15.88 \text{nM}$	

**Tabla 4.2.1:** Concentraciones utilizadas para los recubrimientos

Una vez realizado el cubrimiento del sustrato con Nile Blue, se midieron los espesores de las 7 muestras mediante interferometría, considerando que el índice de refracción del PPMA es de 1,48. Los resultados fueron para todas las muestras de un espesor de  $15\mu\text{m}$  con una incerteza de  $1\mu\text{m}$ .

Los sustratos fueron observados en un microscopio, como se muestra en la fotografía de la figura 4.2.4-a,b. En general se tienen superficies extensas homogéneas, y pequeñas zonas con burbujas y acumulación de la solución con la cual se recubrió (fig.4.2.4-b). Teniendo en cuenta el área del spot, fue posible medir zonas homogéneas evitando los bordes de las burbujas que a simple vista presentarían inhomogeneidad. Esto no es así ya que a través del barrido por interferometría se determinó que la profundidad de las inhomogeneidades es de  $1\mu\text{m}$ , respecto a los  $15\mu\text{m}$  de espesor del polímero, considerando de esta forma que las mismas no generarán problemas a la hora de realizar las mediciones.



**Figura 4.2.4-** Imagen de los sustratos intensificadores bajo un microscopio. a- zona de recubrimiento de superficie homogénea, b- zona que presenta inhomogeneidad debido a la presencia de burbujas.

#### 4.2.3.2 Arreglo experimental

En la figura 4.2.5 esquemática se puede ver el arreglo experimental con el cual se realizaron las mediciones de espectroscopia Raman con los sustratos nanoestructurados de Nbos. El set-up experimental cuenta con un láser de Ti:Za, el cual cuenta con un espectro con un máximo en la longitud de onda de  $785\text{nm}$ , mostrado en la figura 4.2.6, un espectrómetro Raman y un filtro encargado de reflejar el scattering Rayleigh de la interacción, un microscopio que consta de un led azul que ilumina la muestra y un objetivo Olympus 20x que recoge la luz y la dirige a la cámara conectada a la PC. Este sistema se utiliza como herramienta visual para enfocar el haz del laser sobre la muestra, y además permite ver la ubicación espacial del haz sobre la misma.

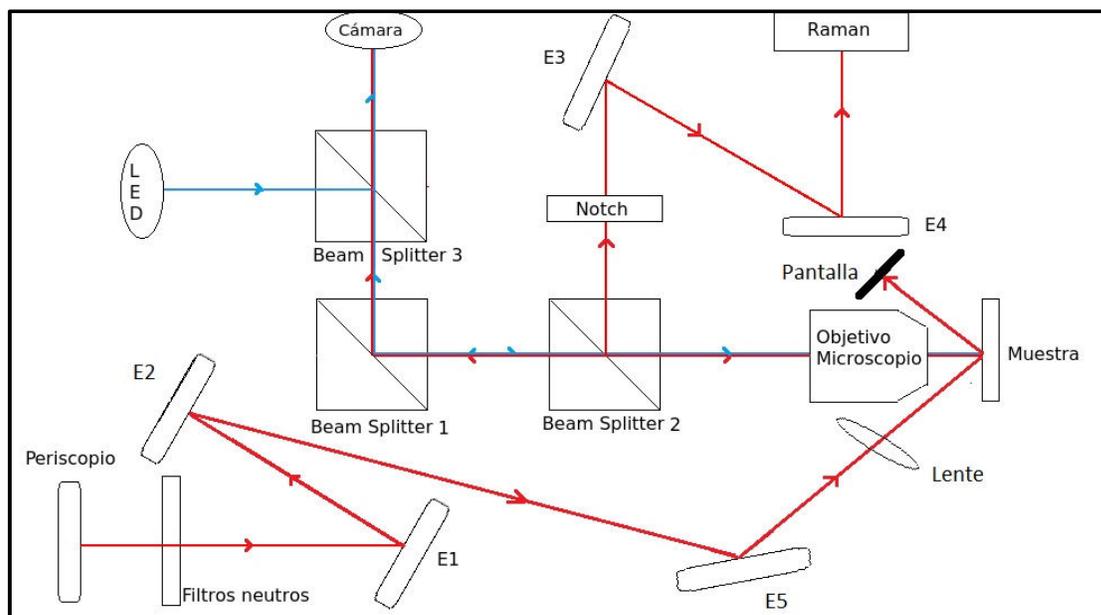


Figura 4.2.5- Esquema del arreglo experimental final para realizar las mediciones de espectroscopia Raman.

El laser necesita tener una potencia de 200 mW para lograr estabilidad, por lo que se colocó un filtro Notch para atenuar la intensidad en 3 órdenes de magnitud, dejando pasar el scattering Raman proveniente de la molécula Nile Blue y evitando que la señal de scattering Rayleigh entre al espectrómetro.

Para evitar el exceso de scattering proveniente de las colas del laser (componentes espectrales espurias) que no son reflejadas por el Notch, el arreglo experimental hace incidir el laser sobre la muestra en ángulo, logrando de esta manera que el mismo no vuelva sobre su camino, y eliminando todo el restante del haz y sus colas, que van a parar a la pantalla. De esta forma el objetivo microscopio solo recoge el scattering Raileigh y Raman generado por la interacción.

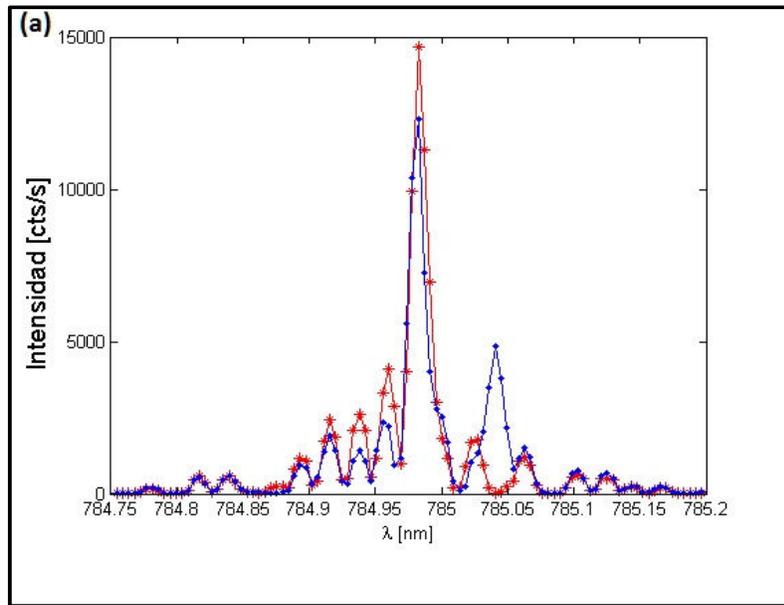


Figura 4.2.6- Espectro tomado para el láser Ti:Za. Se pueden observar varias componentes espectrales y un pico cerca de 785nm. Además, en rojo y en azul se pueden observar las variaciones del espectro entre dos mediciones tomadas con 1seg de diferencia.

#### 4.2.3.3 Desnaturalización

Previo a realizar los estudios de espectroscopia Raman se pudo ver que a medida que aumentaba el tiempo de exposición de la muestra al laser la señal de intensidad disminuía, por lo que se decidió realizar un análisis de este fenómeno. Se construyó un grafico con los valores experimentales de intensidad de señal con respecto al tiempo (figura 4.2.7).

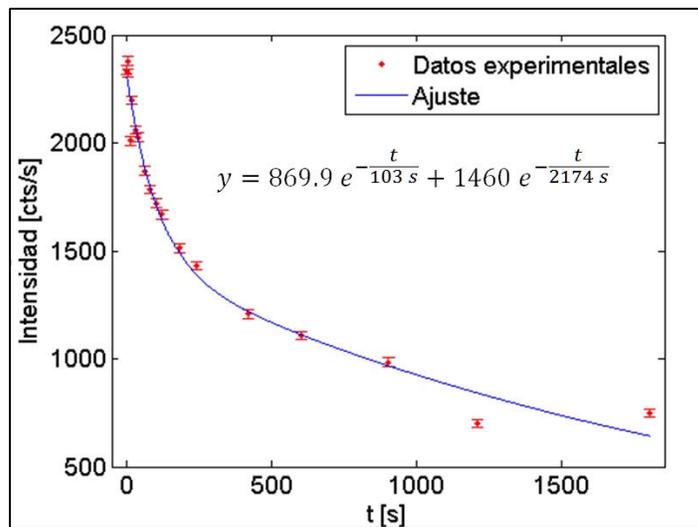
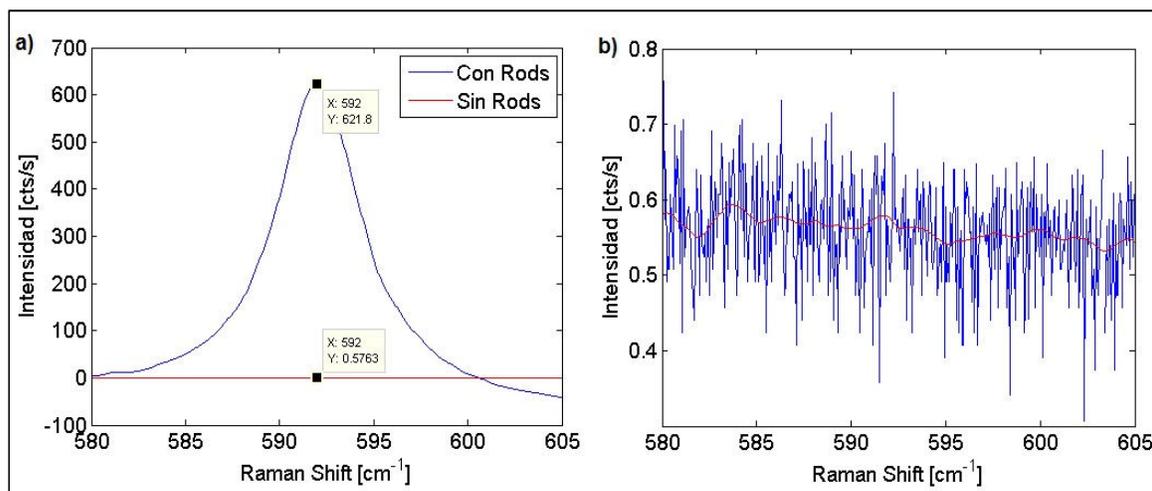


Figura 4.2.7- Desnaturalización de la muestra de Nile Blue en función del tiempo. El ajuste se realizó por una biexponencial decreciente. Las mediciones siguientes se realizaron a tiempos grandes y con tiempos de integración cortos.

En el gráfico se observa el decaimiento de la curva con ajuste biexponencial debido a la exposición de la muestra al laser, si se realizan mediciones de corta duración exponiendo la muestra a tiempos largos se podrá aproximar una constante. Por lo que se dejó la muestra expuesta al laser durante 30 min. y se realizaron mediciones de 10seg de tiempo de integración con el objetivo de disminuir al mínimo este decaimiento.

#### 4.2.3.4 Intensificación Raman

Para realizar las mediciones Raman se recubrieron dos sustratos con la solución  $635\mu\text{M}$ , de los cuales uno contenía Nbos y otro sin Nbos. Como se muestra en la figura 4.2.8-a la intensidad de la señal Raman del sustrato con Nbos es mayor, en la figura 4.2.8-b se puede apreciar una ampliación de la medición para el sustrato sin Nbos, esta señal está contenida dentro del ruido por lo que se aproxima, siendo de una intensidad de  $0,6\text{cts/s}$ . En contraste con la señal del sustrato con Nbos con un valor de  $660\text{cts/s}$ . Por lo tanto la intensificación de las cuentas debido a la presencia de Nbos es de al menos 1000.



**Figura 4.2.8- Medición Raman sobre el sustrato recubierto con  $C1 = 635\mu\text{M}$ . De la aproximación de intensidad de ambas figuras se calculó la intensificación Raman. a- Cantidad de cuentas para dos sustratos uno con y otro sin Nbos. b- Espectro Raman obtenido para el sustrato sin Nbos.**

Para realizar los cálculos del factor de intensificación Raman se tuvo en cuenta que la intensificación de los Nbos está confinado a los entornos de las mismas por lo que se tuvo en cuenta dos factores para normalizar la intensificación obtenida, uno fue el cociente entre el área que ocupa el spot del laser y el área que ocupan los Nbos, el segundo factor fue el cociente entre la altura del film y la altura de intensificación de los Nbos.

El área que ocupa el spot del laser está dada por:

$$A_{spot} = \pi \cdot r_{spot}^2 = 3,1 \times 10^{-10} m^2$$

(ec. 4.2.1)

y el área total que ocupan los Nbos en un spot es de:

$$A_{total} = \#_{Nbos} \cdot A_{Nbos} = 38,6 \frac{Nbos}{\mu^2} \cdot A_{spot} \cdot A_{Nbos}$$

(ec.4.2.2)

Por lo tanto, el primer factor es el cociente entre lo obtenido entre (4.2.1) y (4.2.2)

$$f_1 = \frac{A_{spot}}{A_{total}} = \frac{1}{38,6 \frac{Nbos}{\mu^2} \cdot 20nm \cdot 50nm} = 26$$

(ec.4.2.3)

El otro factor de normalización está dado por:

$$f_2 = \frac{h_{film}}{h_{intensificación}} = \frac{15\mu m}{20nm} = 750$$

(ec.4.2.4)

entonces, el mínimo factor de intensificación Raman es:

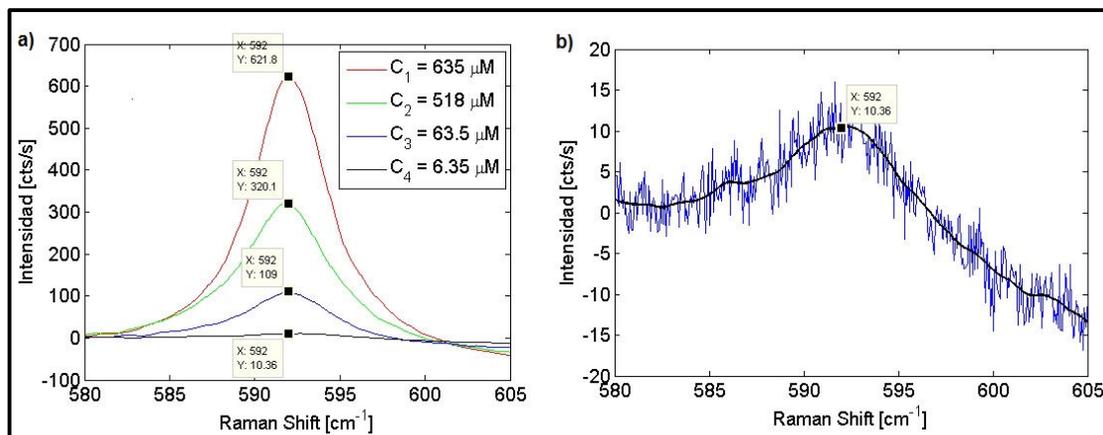
$$f_{Raman} = 1000 \cdot 26 \cdot 750 \cong 2 \cdot 10^7$$

(ec.4.2.5)

#### 4.2.3.5 Límite mínimo de intensificación Raman

Para determinar la sensibilidad de los sustratos cubiertos con Nbos se realizaron 7 concentraciones de Nile Blue dadas en la tabla 4.2.1, al realizar las mediciones de intensificación se puede observar señal solo en las muestras 1 a 4 (fig.4.2.9-a), no se obtuvieron señal en las muestras 5 a 7. Esto determina el límite mínimo de detección de los sustratos

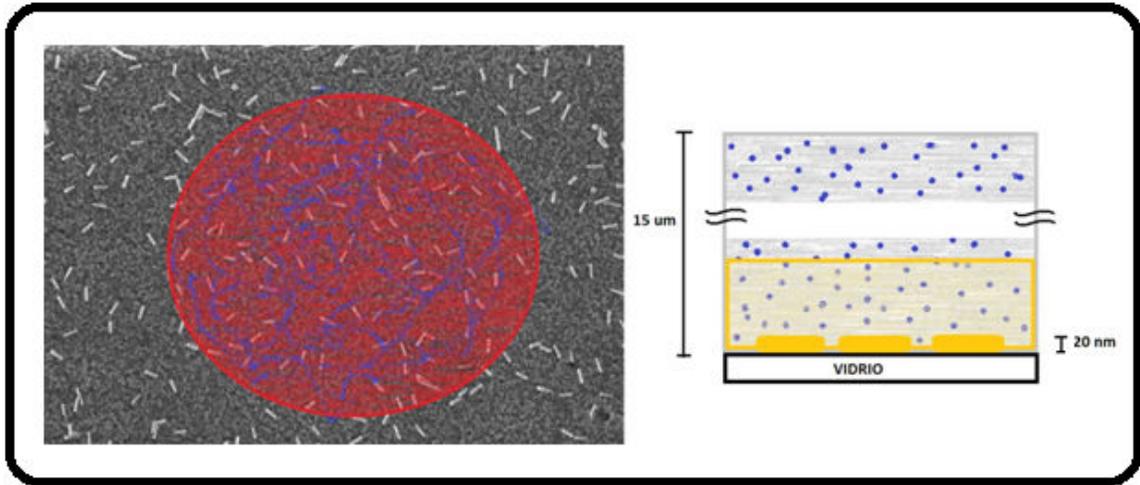
intensificados. En la figura 4.2.9-b se muestra una ampliación de la señal de la muestra 4, siendo esta la concentración mínima de detección.



**Figura 4.2.9: a- Gráfico de la variación de la cantidad de cuentas en función de la concentración. b- Gráfico expandido de la muestra C4 -a, donde se muestra la cantidad de cuentas para la muestra menos concentrada. Este es el límite de resolución de nuestros sustratos.**

Una vez establecido el valor mínimo de detección se procedió a calcular la cantidad de moléculas que son detectadas por unidad de Nbos. El número de Nbos por área de spot del laser es de  $1,2 \cdot 10^4$ , siendo el ancho de un Nbo de 20nm, se considera que se va a intensificar en una altura del mismo valor. El radio de spot del laser enfocado es de 10μm.

En la figura 4.2.10 se puede ver un esquema del procedimiento de cálculo de moléculas intensificadas por Nbos, al calcular el número de moléculas en el volumen contenido, teniendo en cuenta la concentración, se puede obtener la relación entre moléculas por Nbos.



**Figura 4.2.10-** Se puede observar en este esquema cómo se calculan las moléculas que son intensificadas por los Nbos. Las mismas quedan contenidas dentro de un cilindro de 20 nm de alto y una base circular de 10  $\mu\text{m}$  de radio. Los contenidos de las imágenes se encuentran fuera de escala.

La hipótesis es asumir que se va a perder tanto PMMA como moléculas de Nile Blue, de tal manera que la concentración contenida dentro del cilindro sea constante. En la tabla 4.2.2 se pueden observar los valores calculados bajo cada aproximación de la concentración de moléculas por cada Nbo, para las 4 muestras que se obtuvo señal al medir sus espectros Raman.

Concentración Nile blue	Cantidad de moléculas por nanobastón
C1- 635 $\mu\text{M}$	6
C2-518 $\mu\text{M}$	5
C3-63,25 $\mu\text{M}$	0,6
C4-6,35 $\mu\text{M}$	0,06

**Tabla 4.2.2-** Cantidad de moléculas por Nbo para distintas concentraciones bajo las dos aproximaciones propuestas.

#### **4.2.4 Conclusiones**

Se logró idear un set-up experimental para su utilización en espectroscopia Raman, utilizando sustratos intensificadores de la señal, diseñados específicamente para el sensado con una determinada línea láser.

Gracias al factor mínimo de intensificación Raman de  $2 \cdot 10^7$ , se logró obtener una resolución de aproximadamente 0,06 moléculas por Nbo, es decir, uno de cada 17 Nbos en promedio participa en la intensificación de la señal Raman, lo que implicaría un sistema de sensado ultra sensible de moléculas a muy bajas concentraciones.

Los sustratos SERS fabricados en nuestro laboratorio, basados en Nbos monodispersos sintetizados químicamente, mostraron ser de distribución homogénea, logrando así tener un control predecible en su densidad de cubrimiento y repetitividad en cada uno de ellos, siendo el factor de intensificación el mismo para cada sustrato ensayado con la molécula Nile Blue. El control preciso de los recubrimientos nos garantiza un control del rendimiento Raman en los sustratos.

El trabajo final fue presentado en el XVII Encuentro de Superficies y Materiales Nanoestructurados (NANO2017).



## 5 Películas delgadas de oro recubiertas con nanobastones de oro

### 5.1 Introducción

El objetivo de este trabajo fue diseñar, fabricar y caracterizar sustratos plasmónicos nanoestructurados de mayor complejidad, basándose en una superficie de una fina película de oro sobre vidrio como soporte, depositando sobre ella una monocapa autoensamblada de grupos tioles (Gole A. C., 2004), luego por inmersión en solución coloidal se adsorbieron Nbos de dimensiones conocidas sintetizados para tal fin. Se evalúa el grado de cubrimiento, para distintos tiempos, empleando espectros de extinción e imágenes de microscopía electrónica. Mediante el empleo de superficies metálicas nanoestructuradas es posible amplificar la señal óptica emitida por moléculas individuales en diversas técnicas espectroscópicas, por ejemplo en la denominada espectroscopia Raman intensificada por superficie (SERS) (Nikoobakht B. J.-S., 2002), como se ha presentado en la sección 2 del *capítulo 4*. Y permite explorar nuevas resonancias que surgen del acoplamiento entre los nanobastones y la superficie metálica.

Las moléculas que estabilizan las nanopartículas y la monocapa de tioles sobre la superficie actúan como espaciadores, definiendo nanocavidades dieléctricas entre dos metales. Estas estructuras generan modos acoplados dipolares a longitudes de ondas mayores respecto de nanobastones aislados.

La estabilización de nanopartículas de oro con alcanotioles fue dado a conocer en un principio por Mulvaney y Giersig en 1993, quienes mostraron la posibilidad de usar tioles de diferentes longitudes de cadenas y realizaron sus análisis (Daniel, 2004).

Algunos trabajos han reportado la inmovilización de Nbos de oro auto ensamblados sobre monocapas de ácido 16-mercaptohexanoico (16-MHA) adsorbidos a un sustrato de vidrio con una delgada capa de baño de oro sobre su superficie (Gole A. C., 2004). Los Nbos se encuentran estabilizados en solución coloidal por la molécula de CTAB. A través de interacciones electrostáticas atractivas entre el grupo ácido carboxílico de la superficie del sustrato y las cargas positivas de la molécula de CTAB se produce la inmovilización de los Nbos.

Por otro lado, la molécula de ácido 11-mercaptoundecanoico (MUA) ha sido utilizada para estabilizar nanopartículas de oro (Cao J. E., 2012), y al igual que el MHA, forma monocapas autoensambladas sobre el vidrio.

A partir de estos precedentes, se plantea la deposición de una monocapa autoensamblada molecular de MUA sobre la película delgada de oro del sustrato de vidrio, por enlace del grupo

tiol a la superficie de oro, para luego adsorber por inmersión en solución coloidal los Nbos mediante la interacción electrostática del grupo carboxílico y del surfactante catiónico CTAB.

## 5.2 Experimental

La fabricación de sustratos fue a partir de portaobjetos cortados obteniendo rectángulos de tamaños 10mmx20mm. Para la deposición del baño de oro se utilizó un equipo de sputtering, proporcionado por la Universidad de Buenos Aires (Exactas), equipo basado en la pulverización catódica en alto vacío, que consigue la deposición del metal en fase vapor sobre un sustrato de vidrio. En esta técnica los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma está formado en este caso por argón, ionizado por el fuerte campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ion golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce una colisión en cascada, esto hace posible que algunos de los átomos del material adquieran suficiente energía para abandonar la superficie alcanzar el sustrato y adherirse a él.

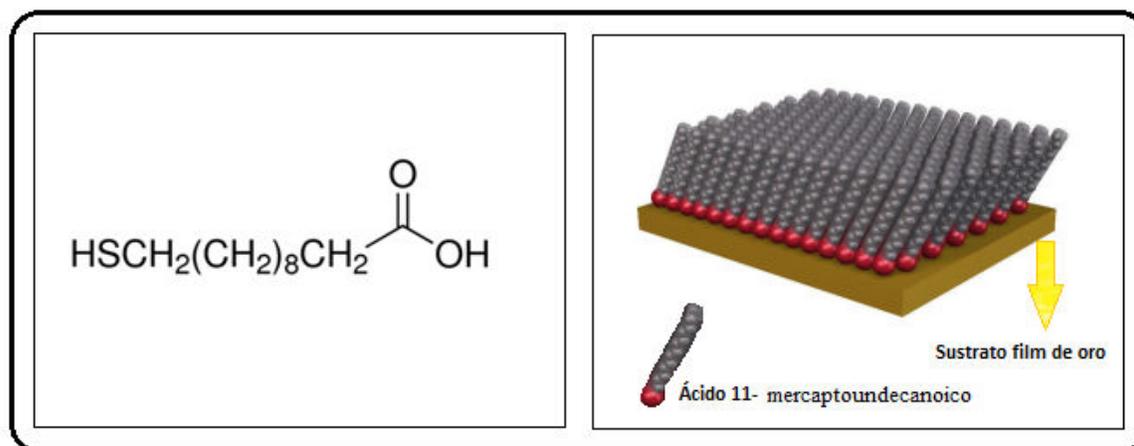
Se trabajó con un disco de oro puro. La presión de argón de trabajo fue de 0,07 mbar, que desplaza el aire que se encuentra en la cámara de vacío y el tiempo de pulverización catódica fue de 250 segundos.

El siguiente paso fue modificar químicamente la superficie del film de oro para lograr una monocapa con carga negativa que cumpla la función de enlazarse con las micelas que rodean a los Nbos, las cuales están cargadas positivamente.

La técnica utilizada para la adsorción de nanobastones de oro es la de dipping, en el cual se sumerge el sustrato de oro con modificación química superficial, en forma vertical durante un tiempo determinado en una solución coloidal de Nbos de oro, a temperatura ambiente (25°C) y bajo oscuridad para evitar deterioro de los reactivos orgánicos. La caracterización de la muestra fue por espectros de extinción y por imágenes de microscopía electrónica (SEM).

Para lograr enlaces estables entre la capa delgada de oro de la superficie y los Nbos se utilizó ácido mercaptoundecanoico (MUA) (figura 5.1.a), el cual se ensambla a la superficie de oro a través de los grupos alquiltioles. Las interacciones azufre-oro son lo suficientemente fuertes (45kcal/mol) lo que permite relativamente una fuerte unión de las moléculas formadoras de la película superficial. Además, las interacciones hidrofóbicas entre los átomos de hidrogeno y

carbono en las moléculas de tiol alquilo pueden reducir significativamente la energía superficial global promoviendo así la formación de una capa mono molecular auto ensamblada, especialmente si la cadena alquilo contiene al menos diez átomos de carbono. En la figura 5.1.b- se muestra un esquema ilustrativo de la formación de monocapa ensamblada de MUA sobre el sustrato de vidrio recubierto con una fina capa de oro.



**Figura5.1. a- Estructura molecular del acido 11- mercaptoundecanoico. b- Ilustración esquemática de la formación de la monocapa autoensamblada del MUA sobre la fina película de oro del sustrato de vidrio.**

Con el propósito de generar monocapas homogéneas auto ensambladas de MUA, donde se enlacen Nbos de oro con gran eficiencia, el trabajo comenzó con la evaluación del solvente óptimo para la dilución de MUA realizando tres ensayos, en los cuales en el ensayo (a) se utiliza como solvente agua mili-Q , en el ensayo (b) agua mili-Q e hidróxido de sodio 0,1M, resultando pH 10, favoreciendo la desprotonación de la cadena carbonada y por último el ensayo (c) donde se utiliza como solvente etanol. En los tres casos se sonica la solución para asegurar una disolución homogénea.

Una vez determinado el solvente óptimo que forma una monocapa homogénea de MUA sobre el sustrato, se estudió la densidad de cubrimiento para los tiempos de 2h, 4h y 24h de inmersión de los sustratos en la solución coloidal de Nbos de oro, a través de la toma de espectros de extinción en cada etapa y el conteo de Nbos en imágenes de microscopia electrónica (SEM).

### 5.2.1 Procedimiento

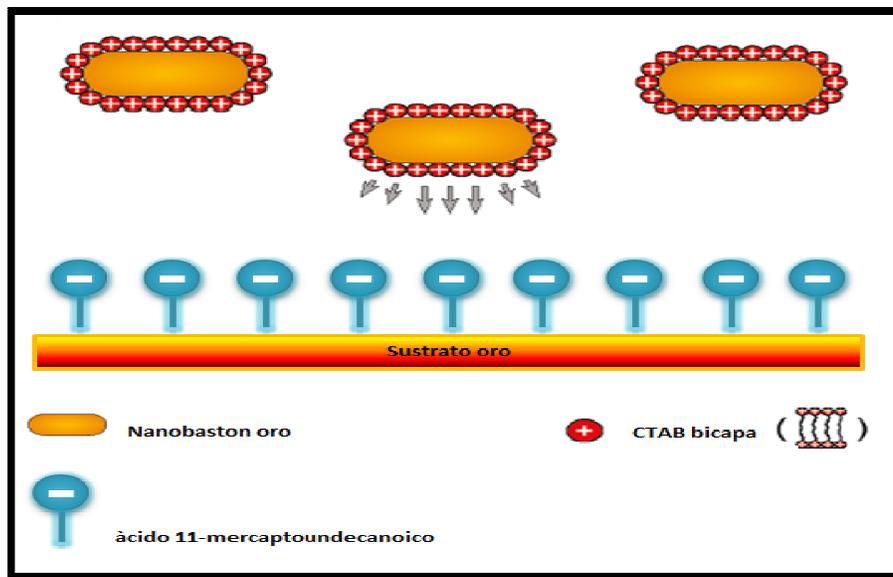
Se corta un portaobjetos para tener sustratos de 10mmx 20mm, los cuales se sumergen en una solución de HF 5% durante 30 segundos para decapar la superficie de vidrio, luego se sonica durante 10 minutos para asegurar una superficie libre de suciedad. Se realiza un baño de film de

oro sobre la superficie de vidrio utilizando un equipo de sputtering (pulverización catódica en alto vacío), realizado en la Universidad de Buenos Aires Exactas, con una presión de 0,07 mbar y durante un tiempo de 250 segundos.

Se prepara la dilución de MUA para cada ensayo, la concentración recomendada es de  $10^{-3}M$  (Gole A. C., 2004).

Los sustratos con baño de oro son sumergidos en la solución MUA durante una hora para formar una mono capa homogénea del polímero. Una vez retirado se enjuaga con abundante agua mili-Q para asegurar que no queden restos de MUA libres.

Se sumergen durante 2h los sustratos con superficie modificada en la solución coloidal de Nbos previamente purificada. Es importante extraer el exceso de CTAB libre en la solución coloidal para que los tioles que se encuentran expuestos de la cadena carbonada del MUA se enlacen con las micelas de CTAB que rodea a los Nbos. El proceso de adsorción de Nbos sobre la película de oro fue esquematizado en la ilustración de la figura 5.2.



**Figura 5.2. Esquema ilustrativo de la adsorción de Nbos rodeados por cargas positivas debido al CTAB, atraídos por el auto ensamblado con terminal negativo de MUA, sobre la superficie de oro del sustrato de vidrio.**

Los sustratos son retirados de la solución coloidal, lavados con abundante agua mili-Q - favoreciendo así que el recubrimiento sea solo por unión de enlaces y no por deposición y secado.

## 5.3 Resultados

### 5.3.1 Factibilidad de adsorción de nanobastones de oro sobre una superficie de oro modificada.

Los Nbos utilizados en los tres ensayos tienen dimensiones  $(56,0 \pm 3,5)$  nm de largo y  $(23,0 \pm 2,6)$  nm de diámetro, A.R.  $2,44 \pm 0,28$ , estas dimensiones fueron determinadas por imágenes SEM, como se muestra en la figura 5.3.b. La resonancia plasmónica longitudinal es de 675nm, su espectro de extinción en solución acuosa coloidal se puede observar en la figura 5.3.a, la eficiencia de síntesis obtenida fue del 95%.

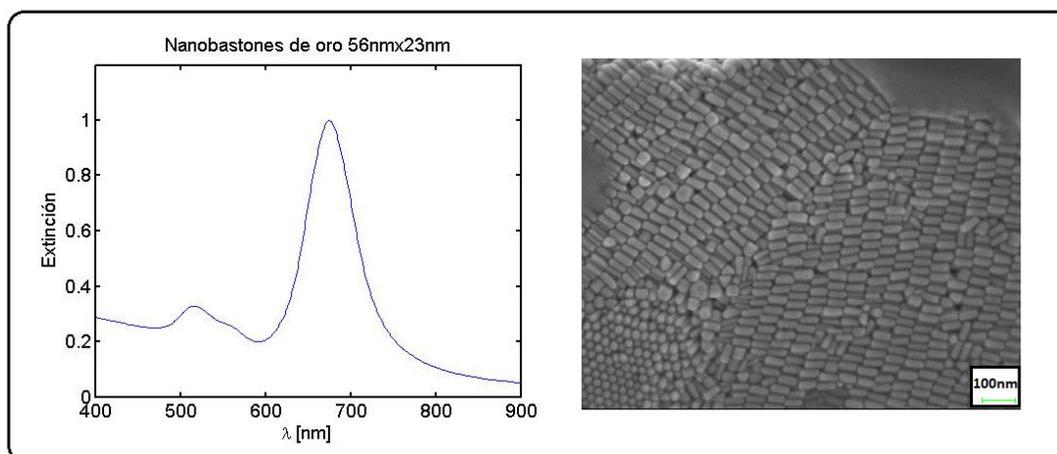


Figura 5.3.a- Espectro de extinción de Nbos con resonancia plasmónica longitudinal en 675nm. b-Imagen de microscopía electrónica SEM de Nbos de 56nm de largo y 23nm de diámetro.

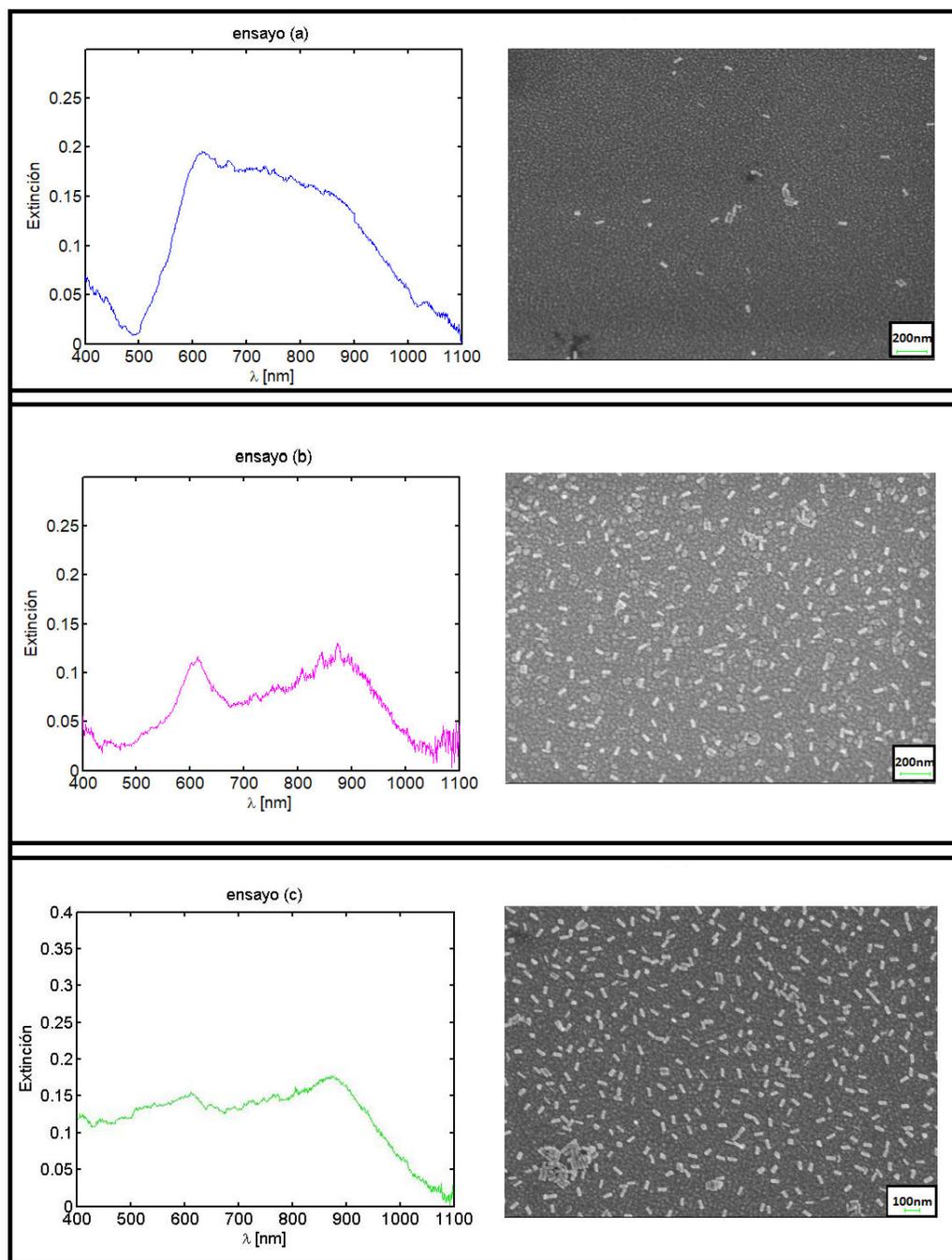
Los espectros de extinción tomados para los sustratos de oro con Nbos adsorbidos (a partir de diferentes solventes) sobre su superficie muestran rápidamente cual fue el comportamiento para cada caso. En la figura 5.4. a, b y c se presentan los espectros de extinción tomados para cada muestra con una exposición de 2h en la solución coloidal de Nbos en solventes agua (a), agua e hidróxido de sodio (b) y etanol (c), también se muestran sus correspondientes imágenes SEM.

El ensayo (a) no resultó debido a que la dilución del MUA en agua no se produjo en su totalidad. En los ensayos (b) y (c) se observa un buen recubrimiento de Nbos y en los espectros se pueden apreciar dos picos, uno en 620nm y otro en 870nm, el primero debido al plasmón longitudinal de

los Nbos, donde se observa un corrimiento hacia menores longitudes de onda debido al menor índice de refracción efectivo del medio de soporte de los Nbos, que es mayoritariamente aire. A la derecha de este pico, aparece claramente un nuevo pico más ancho que corresponde al acople plasmónico entre la resonancia longitudinal y la capa de oro superficial. Este acople depende del espaciamiento entre los Nbos y la película de oro (Porto, 2003). Como esta distancia está determinada por la monocapa de tioles y la bicapa de surfactante que rodea las nanopartículas, la baja fluctuación de esta separación ocasiona este segundo pico bien definido.

En los dos casos se puede decir que las amplitudes de los espectros de extinción son comparables. Con las imágenes de microscopía SEM se pudo determinar la densidad de población de Nbos adsorbidos sobre el sustrato con film de oro para cada caso ensayado. Al analizar las imágenes de microscopía electrónica se tiene que para el ensayo (a) la población de Nbos sobre el sustrato de oro es ínfima ( $6,45 \pm 0,5 \text{ Nbos}/\mu\text{m}^2$ ), en el ensayo (b) se tiene una densidad de  $38 \pm 7,3 \text{ Nbos}/\mu\text{m}^2$  y en el ensayo (c) de  $60,8 \pm 13 \text{ Nbos}/\mu\text{m}^2$ , considerando un área de imagen de  $6,35 \mu\text{m}^2$ .

Con estos resultados, se puede decir que la muestra que mostró mayor adsorción de Nbos sobre la superficie delgada de oro fue la preparada a partir de una dilución de MUA  $10^{-3} \text{ M}$  con etanol (muestra c), con una eficiencia de 9,4 veces más recubierto comparando con la muestras (a) y 1,6 veces más recubierto comparando con (b).

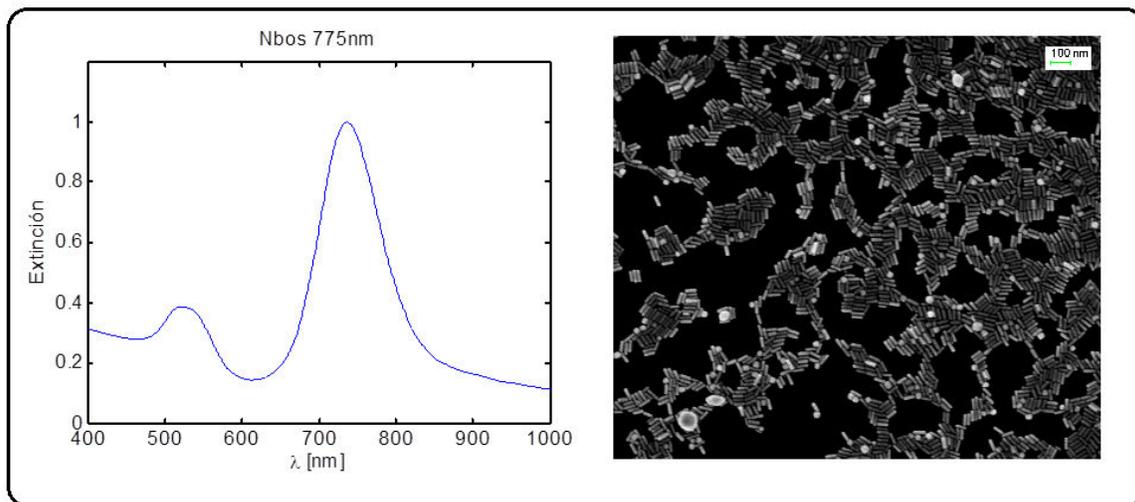


**Figura 5.4.** Espectro de extinción e imagen de microscopia electrónica para a- ensayo (a) en la cual no se presentan cantidad apreciable de Nbos adsorbidos sobre la superficie. b- ensayo (b) donde se puede observar adsorción de Nbos sobre la superficie de oro. c- ensayo (c) donde se observa mayor densidad de Nbos sobre la superficie de oro. Como solvente del MUA se emplea para el ensayo (a) agua mili-Q, ensayo (b) agua mili-Q e hidróxido de sodio y ensayo (c) etanol.

### 5.3.2 Estudio de cubrimiento a mayores tiempos de sustratos de oro con nanobastones de oro

Teniendo en cuenta que el ensayo (c) es el óptimo para fabricar sustratos de oro recubiertos con Nbos, se estudia la evolución de cubrimiento para tiempos largos.

Los Nbos de oro empleados para este estudio tienen dimensiones  $55\pm 9\text{nm}$  de largo y  $13\pm 1\text{nm}$  de diámetro, relación de aspecto 4,26 y resonancia longitudinal en  $775\text{nm}$  (figura 5.5.a), la solución coloidal utilizada tiene una eficiencia del 87%, presentando un pequeño porcentaje de esferas y cubos, como se puede ver en la figura 5.5.b.



**Figura 5. 5. a- Espectro de extinción Nbos con resonancia plasmónica longitudinal en 775nm. b- Imagen de microscopia electrónica SEM correspondiente a los Nbos de oro (LSPR 775nm) de largo 55nm y 13nm de diámetro.**

Los tiempos seleccionados para el estudio fue de 2h, 4h y 24h de inmersión del sustrato de film de oro en la solución coloidal de Nbos. Como se puede ver en la figura 5.6.a la amplitud del pico de extinción nos muestra como es la evolución de adsorción de los Nbos sobre el sustrato. A medida que el tiempo de inmersión es superior, la densidad de cubrimiento sobre la superficie de oro se va incrementando. Si observamos las imágenes de microscopia electrónica, podemos verificar la dinámica de cubrimiento prevista por los espectros. Realizando el conteo de Nbos sobre un área de  $6,35\ \mu\text{m}^2$  se tiene una densidad de  $29,5\pm 1,7$  Nbos/ $\mu\text{m}^2$  para 2h de inmersión,  $30,2\pm 0,8$  Nbos/ $\mu\text{m}^2$  para 4h y  $40,6\pm 1,1$  Nbos/ $\mu\text{m}^2$  para 24h.

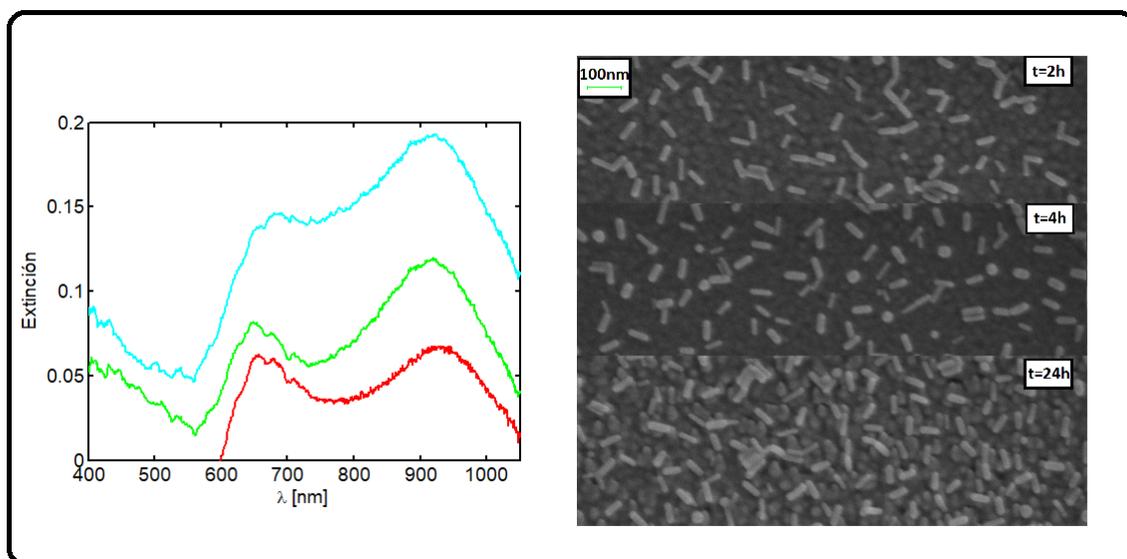


Figura 5.6. a- Espectro de extinción para Nbos adsorbidos sobre la película delgada de oro para tiempos de inmersión de 2h (curva roja), 4h (curva verde) y 24h (curva cian). b-Imagen de microscopia electrónica de los sustratos de oro recubierto con Nbos para los 3 tiempos (2h, 4h y 24h).

También se puede observar que el plasmón longitudinal del Nbo en 775nm se desplazó hacia 680nm, y el plasmón que se distingue en 930nm corresponde al acople plasmónico entre la resonancia longitudinal y la capa de oro superficial, como se describió en la sección anterior.

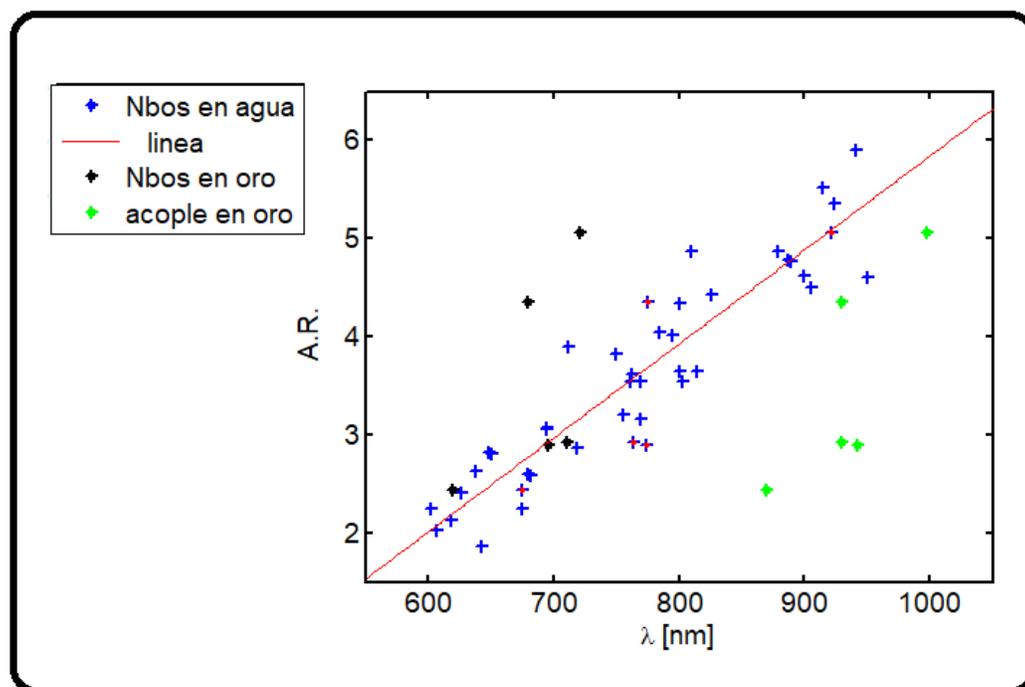
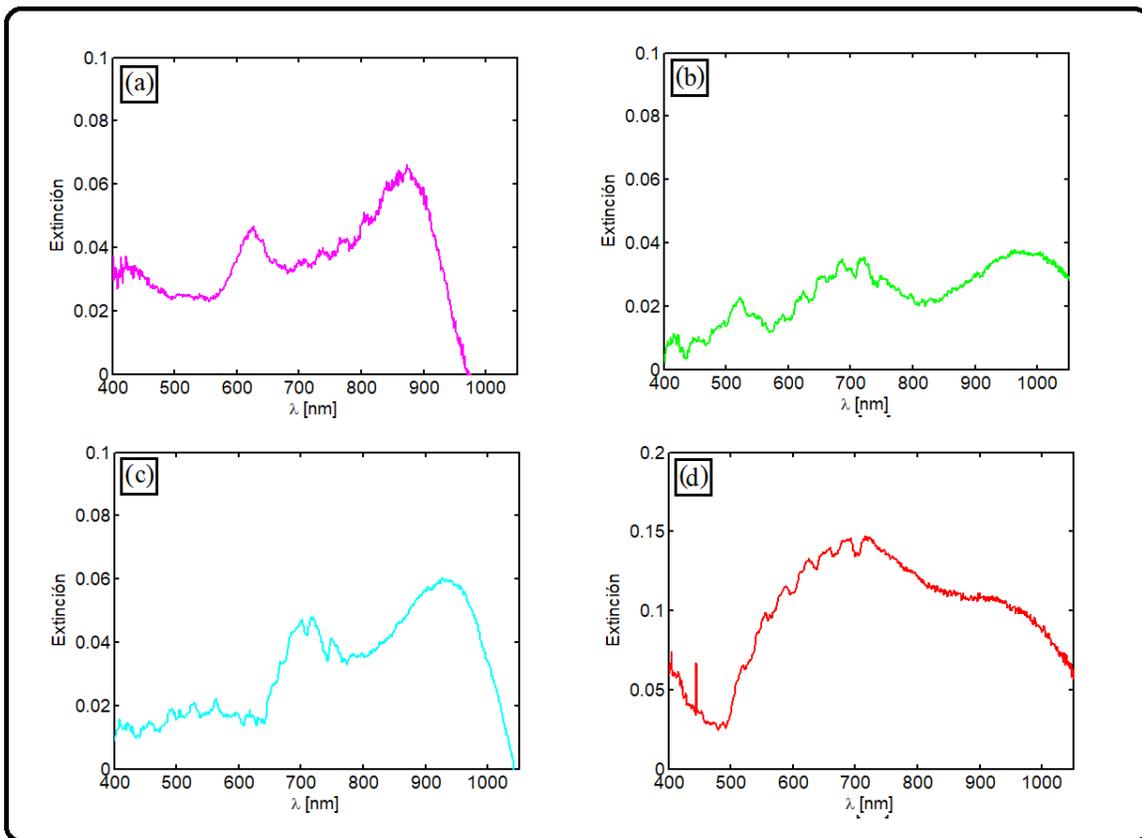


Figura 5.7 Gráfico de relación entre la LSPR y relación de aspecto de Nbos en agua (azul), marcándose con puntos rojos a los Nbos que fueron adsorbidos sobre superficies de oro, con LSPR sobre oro indicado con puntos negros y su acople (ptos. verdes).

En la figura 5.7 se muestra la resonancia plasmónica longitudinal en función de la relación de aspecto de Nbos en medio agua (cruces azules), y la resonancia plasmónica longitudinal de 5 lotes de Nbos (puntos rojos), que fueron adsorbidos sobre sustratos de film de oro (indicado con puntos negros) y su correspondiente acople plasmónico con la capa de oro (puntos verdes). En la figura 5.8 se encuentran los espectros de extinción de 4 sustratos de oro adsorbidos con Nbos de distinta relación de aspecto, con duración de inmersión de 2h. En todos los casos se puede observar un corrimiento del plasmón longitudinal hacia la izquierda y su correspondiente acople plasmónico entre la resonancia longitudinal y la capa de oro superficial.



**Figura 5.8- Espectros de extinción de Nbos de distinto A.R. adsorbidos sobre sustratos de oro (durante inmersión de 2h) con LSPR de (a) 620nm y acople en 870nm, (b) 720nm y acople en 990nm, (c) 710nm y acople en 930nm, (d) 695nm y acople en 940nm.**

## 5.4 Conclusiones

Mediante la utilización del grupo carboxílico seleccionado para estos ensayos (MUA), que ha permitido generar un enlace entre los Nbos y la superficie de oro, y la evaluación del solvente óptimo empleado, se lograron obtener superficies homogéneas de gran densidad de población de Nbos. En una segunda etapa del trabajo se monitoreó la densidad de cubrimiento para tiempos más largos, partiendo de 2h de inmersión del sustrato en la solución coloidal de Nbos , hasta 24h mostrándose una densidad de Nbos de  $40,6 \pm 1,1$  Nbos/ $\mu\text{m}^2$  para 24h.

Este estudio nos permitió generar una colaboración donde se emplean los sustratos de oro con nuestros Nbos, combinando la configuración de Krestchmann para la técnica de plasmón resonante superficial (SPR). La idea general es generar modos de acoplamiento entre el plasmón superficial propagante en el film de oro y el plasmón superficial localizado en los Nbos (M. Sarkar, 2015). De esta forma, se busca incrementar la eficiencia de detección molecular formando un híbrido entre ambas técnicas, evitando así los costos y complicaciones de fabricación que implica las técnicas litográficas para arreglos ordenados. Este estudio se está realizando en colaboración con el Laboratorio de Propiedades Ópticas del Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, donde se realizan los ensayos de estas técnicas.



## 6 Nanobastones de oro encapsulados con sílice

### 6.1 Introducción

Este capítulo trata sobre la técnica que se ha utilizado para la encapsulación dieléctrica de nanobastones de oro (Nbos) a partir de un alcóxido de silicio. Los protocolos vigentes (Chia-Chi Huang, 2012) (Gorelikov, 2008) fueron reproducidos en nuestro laboratorio con pequeñas modificaciones en las concentraciones de los reactivos para lograr encapsulados homogéneos, controlando su espesor y con bajo porcentaje de exceso de alcóxidos de silicio.

La encapsulación de nanobastones de oro puede ser de interés para mantener estable térmicamente los Nbos que se encuentran en forma coloidal en solución acuosa. (Shen, 2013)

Nuestros estudios muestran que se presenta inestabilidad en la forma del bastón debido al reajuste fototérmico por difusión atómica superficial, a temperaturas muy por debajo del punto de fusión (*Capítulo 4*) (Della Picca, 2019). Encapsulando el bastón se podría preservar la forma del bastón como así también la resonancia plasmónica superficial longitudinal LSPR.

Los encapsulamientos con alcóxidos de silicio son bio-compatibles (Wu W.-C. a., 2015) (Shen, 2013), ya que bajan la toxicidad debido a que se tendrá un porcentaje inferior de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) necesario para estabilizar una solución coloidal de Nbos. Así como también, si se buscaría funcionalizar con silanos, este proceso sería facilitador para ello.

De esta manera, los encapsulados meso porosos de sílice de Nbos tienen un gran potencial en tratamiento foto térmico contra el cáncer y en la administración de medicamentos.

En este trabajo se buscó, como objetivo principal, la encapsulación de Nbos con SiO<sub>2</sub> para obtener una distancia controlada entre cada bastón para la fabricación de sustratos plasmónicos ensamblados y poder controlar así las interacciones entre ellos y con el sustrato.

#### 6.1.1 Proceso sol-gel:

El proceso sol-gel puede definirse como la elaboración de materiales cerámicos, geles o vidrios, a partir de la preparación de un sol y remoción del solvente empleado, partiendo de un precursor químico, por ejemplo alcóxidos de silicio.

Un sol es la suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido, en donde el tamaño de las partículas varía de uno a 1000nm de diámetro. El sol puede prepararse a partir de un compuesto

orgánico o inorgánico (por ejemplo alcóxidos y nitratos) y puede consistir de partículas de óxidos o cúmulos de polímeros.

Los precursores empleados en la preparación de un coloide consisten de un elemento metálico o metaloide rodeado de varios ligandos. Los ligandos más ampliamente utilizados son los alcóxidos de cadenas carbonadas cortas, por ejemplo el precursor de silicio es tetraetoxisilano, también conocido como tetraetil ortosilicato (TEOS), de formula molecular  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . Este es el precursor más empleado por su rápida reacción con el agua, produciéndose la hidrólisis:

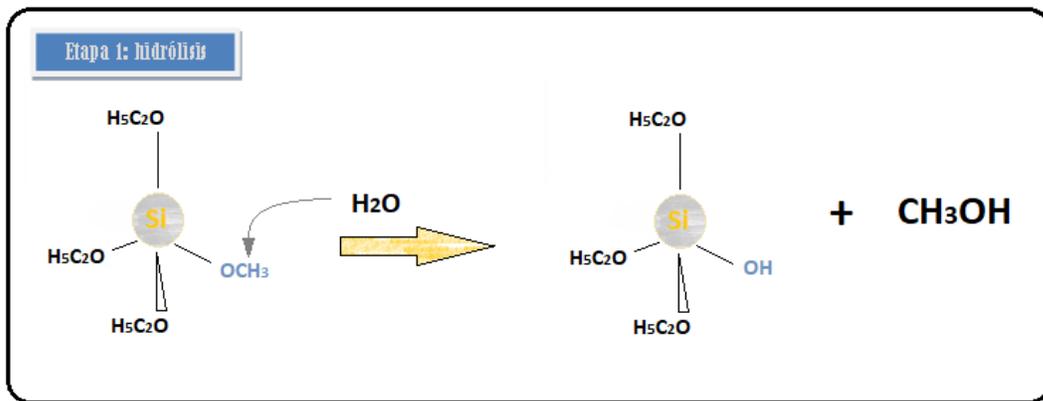


Figura 6.1. Ilustración de la hidrólisis del precursor TEOS

El agua actúa como nucleófilo en la sustitución de un grupo alcóxido  $\text{OC}_2\text{H}_5$ - por un grupo  $\text{OH}$ - (alcohol).

Dependiendo de la cantidad de agua y del catalizador, la reacción puede completarse. Es decir que todos los grupos  $\text{OC}_2\text{H}_5$  son reemplazados por  $\text{OH}$  o están parcialmente hidrolizados. Cuando existe hidrólisis parcial las partículas se unen mediante la reacción de condensación:

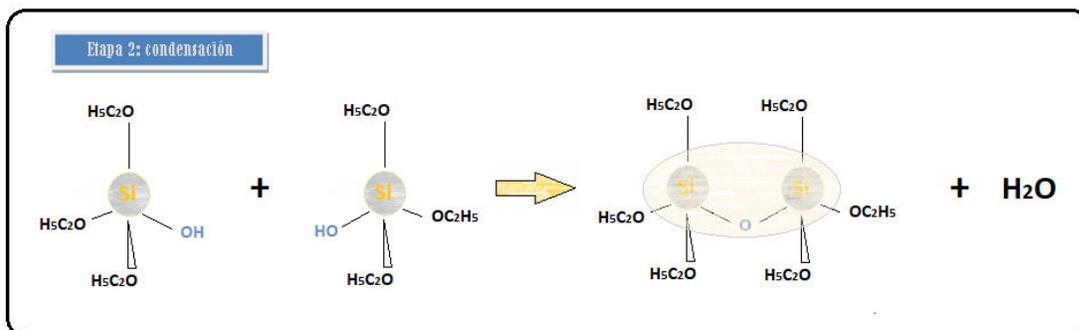


Figura 6.2. Ilustración de la etapa de condensación

En la primera reacción se liberan moléculas de alcohol y en la segunda de agua. Estas reacciones pueden continuar hasta formar grandes moléculas mediante un proceso de polimerización. La combinación de las reacciones de hidrólisis y de condensación determinan la estructura del polímero (Chaudhuri, 2012).

Un parámetro a tener en cuenta es el pH del medio donde ocurre el proceso de hidrólisis y condensación de precursores de sílice, el cual influye en la cinética de reacción y en la estructura del producto. Pueden ser catalizadores los ácidos o bases, empleando comúnmente ácido clorhídrico, ácido nítrico como catalizadores ácidos y amoníaco e hidróxido de sodio como catalizadores básicos. El rango de pH del medio para que se produzca la hidrólisis y condensación se encuentra entre los valores 10 y 11.

El protocolo más utilizado para síntesis de sílice es el de (Stöber, 1968), en el cual se controla el tamaño de nanopartículas esféricas de sílice monodispersas, empleando disolventes alcohólicos, alcóxidos como precursores y catalizadores como el hidróxido de amonio.

## 6.2 Experimental

### 6.2.1 Materiales e instrumentos

Tetraethyl ortosilicato marca Sigma Aldrich (TEOS > 99,999%) , Alcohol Metílico marca J.T. Baker ( $\text{CH}_3\text{OH}$  > 99,94%), etanol absoluto Merck ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ), hidróxido de amonio Merck ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ), Sodio Hidróxido marca Biopack ( $\text{NaOH}$ ).

Se utilizó agua pura milli-Q desionizada con una resistividad eléctrica de 18.2 M $\Omega$  cm.

Para obtener los espectros de las síntesis coloidales y de los encapsulados de Nbos con sílice se utilizó un espectrofotómetro UV-visible Optizen Pop de Mecasys.

Para la caracterización de las soluciones coloidales y los sustratos recubiertos con Nbos se utilizaron imágenes obtenidas por un microscopio electrónico de barrido (SEM) Zeiss Supra 40, con valores de tensión entre 3 a 5 kV.

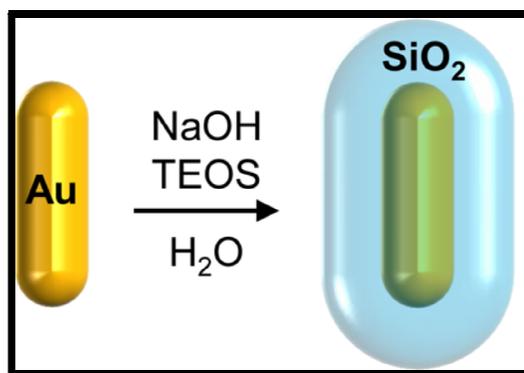
### 6.2.2 Procedimientos

Los Nbos seleccionados tienen un tamaño de 46nm x 17nm y relación de aspecto 3, con resonancia plasmónica superficial longitudinal en 708nm y han sido sintetizados a partir del método de crecimiento mediado por semillas (*Capítulo 2*), la eficiencia de la síntesis de Nbos fue

de 85%. En el caso de síntesis de núcleo-coraza ( $\text{Au}@\text{SiO}_2$ ) el protocolo establecido es el de (Gorelikov, 2008), el cual contempla que existe una interacción con el surfactante catiónico CTAB, que produce sílice mesoporosa. Como precursor de sílice se utiliza tetraetil ortosilicato (TEOS), metanol como diluyente e hidróxido de sodio como catalizador básico para llevar la solución a pH 10.

Como se ha visto en (Chia-Chi Huang, 2012), se debe tener en cuenta el pH en que transcurre la hidrólisis y la condensación del silicato, obteniendo como producto final encapsulados con una nanoestructura determinada por el catalizador empleado. El pH del medio para que el proceso ocurra debe ser de 10-11, lo cual produce una carga negativa en el sol de sílice el cual se une con la carga positiva de los Nbos rodeados de las micelas de CTAB.

En este trabajo se ha contemplado dos técnicas para la síntesis de  $\text{SiO}_2$  que forman una coraza sobre los Nbos, en las cuales en la primera se utiliza etanol como solvente del TEOS e hidróxido de amonio y en el segundo caso metanol e hidróxido de sodio, en los dos casos se trabaja en medio básico.



**Figura 6.3.** Imagen ilustrativa del proceso de encapsulación de un nano bastón de oro con sílice en un medio básico.

En el primer caso (Gorelikov, 2008) se utiliza TEOS 20% en metanol y como catalizador básico hidróxido de sodio 0,1M. Para ello se purificó 1,5ml de solución coloidal de Nbos, de dimensiones 47nm de largo por 17nm de ancho, a 8500rpm durante 25 minutos, y se re-dispersó en agua milli-Q obteniendo 1ml de volumen final. La concentración final de Nbos está en el orden de  $7 \cdot 10^{11}$  Nbos/ml y la concentración final de CTAB fue de  $2 \cdot 10^{-3}$  M. La solución coloidal fue llevada a pH 10-11 adicionando NaOH 0,1M, agitando suavemente para homogeneizar la mezcla.

Este rango de pH fue estudiado con el objetivo de obtener recubrimientos con mayor eficiencia y espesores homogéneos. Para un pH 10 se adicionó 20 $\mu$ l de NaOH 0,1M (lote A), para pH 11 se

adicionó 30µl NaOH 0,1M (lote B). Se comprobó que a pH más bajos de 10 y más altos de 11 la síntesis sol gel no se produce, formándose aglomerados de sílice en su totalidad.

Luego se inyecta en 3 alícuotas de 3µl cada una de TEOS 20% en metanol, dejando reposar 30 minutos entre cada inyección.

El volumen de adición de TEOS depende del espesor de sílice que se quiere obtener, y se encuentra en el orden de 1 a 10 µl para espesores de 6 a 20 nm respectivamente.

Para concluir el proceso se dejó reposar durante 24h en ambiente oscuro y temperatura ambiente, por último se purificó la solución coloidal final para retirar el excedente de sílice.

Con el segundo método (Chia-Chi Huang, 2012), nombrado como lote C, se trabaja con una dilución 20% de tetraetil orto-silicato en etanol e hidróxido de amonio (30% en agua) como catalizador básico. La solución de nanobastones de oro coloidal tiene una concentración 0,05 M de CTAB. Para sintetizar una capa de sílice sobre la superficie de los bastones se procedió purificando 12ml de esta solución a 8500rpm durante 25 minutos, extrayendo el sobrenadante y re dispersando el precipitado en 1ml de agua milli-Q. La concentración final de Nbos fue de  $7,5 \cdot 10^{12}$  Nbos/ml y la concentración final de CTAB fue de  $7,9 \cdot 10^{-3}$  M. Se realizó una variación con respecto al protocolo establecido, no adicionando 200µl de solución de CTAB 0,1M, esta decisión se tomó a partir del criterio de haber realizado varios ensayos adicionando CTAB y sin su adición y los resultados generados no tuvieron diferencia visible. Se adicionó 10µl de hidróxido de amonio 30% para alcanzar pH 10. Por último se inyectó 60 µl en alícuotas de TEOS 20% en etanol, dejando reposar durante 30 minutos entre cada una. La solución se dejó reposar en ambiente oscuro y a temperatura ambiente durante 24h, finalmente se purificó 1 vez para extraer la sílice excedente.

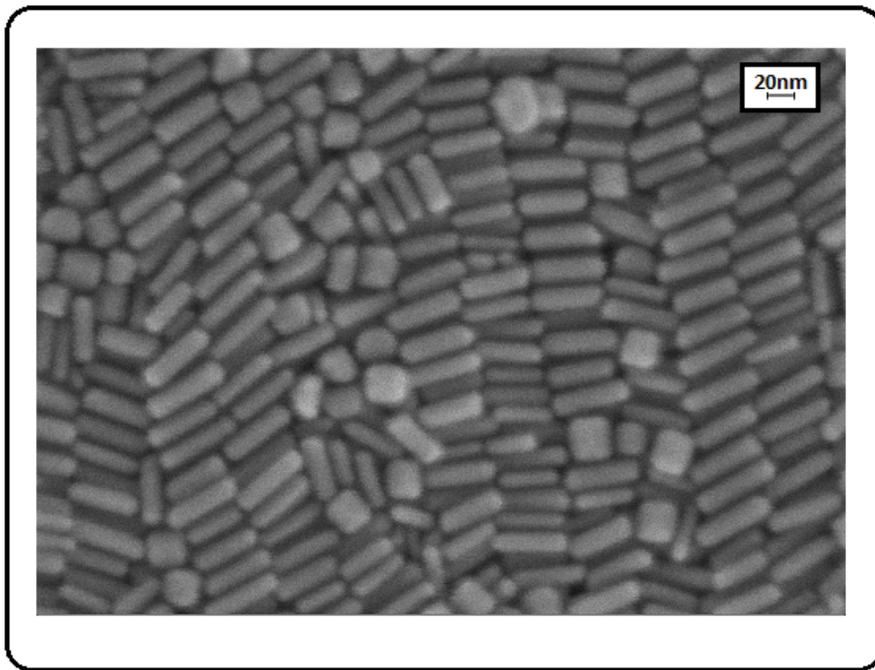
### **6.2.3 Adsorción de nanobastones de oro encapsulados sobre superficies de oro.**

La superficie de sílice de la estructura núcleo-coraza fue funcionalizada con 3-aminopropil trimetoxisilano (APTS). El APTS es diluido en alcohol isopropílico 1:100. Este proceso de funcionalización proporciona un recubrimiento de terminales aminos sobre la superficie exterior de sílice (Jiang, 2003), (Westcott, 1998). Luego se colocan inmersos en la solución coloidal los sustratos de oro previamente lavados con alcohol isopropílico durante una hora, los Nbos encapsulados con sílice y funcionalizados con APTS se unirán a la superficie del sustrato de oro a través de los grupos aminos terminales.

## 6.3 Resultados

### 6.3.1 Estudio del procedimiento empleado para la síntesis de encapsulados de los nanobastones de oro a partir de sílice.

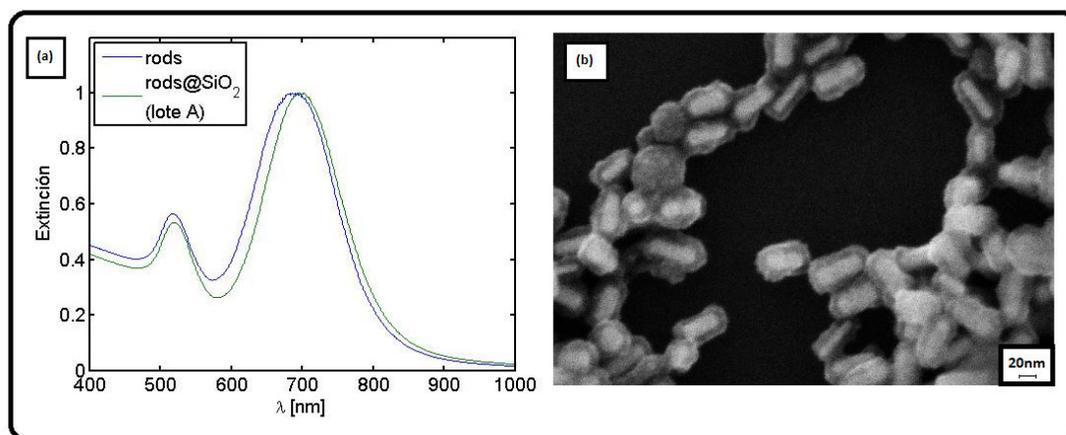
Se determinó de forma estadística por imágenes de microscopía electrónica, las dimensiones de los Nbos empleados en esta sección, siendo los Nbos del lote A de 48,4nm x 17nm, 46,6nm x 17nm para el lote B y 46nm x 15nm para el lote C, la imagen de la figura 6.4 representa al lote B.



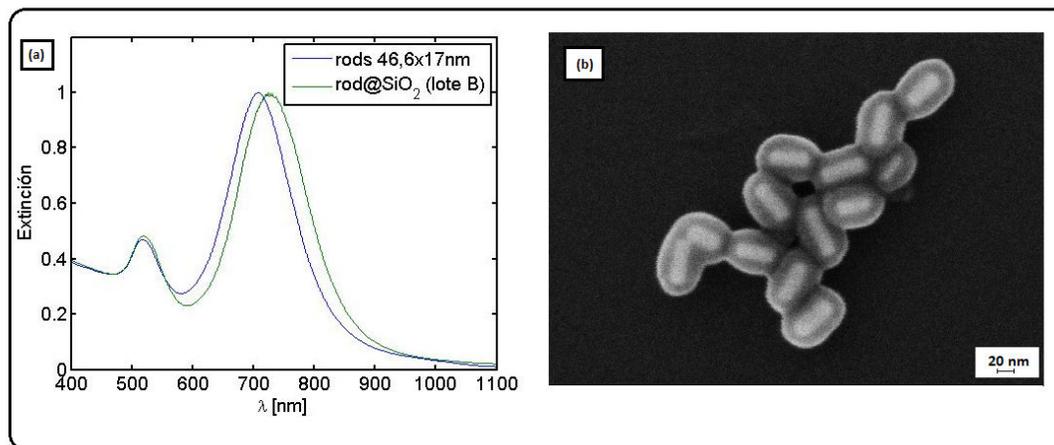
**Figura 6.4. Imagen de microscopía electrónica (SEM) Nbos empleados en el lote B, de dimensiones 46,6nm x 17nm, y resonancia plasmónica longitudinal en 708nm, la eficiencia de la síntesis fue de 85%.**

En primera instancia la caracterización de la síntesis core-shell se realiza a partir de espectros de extinción, al producirse una pared de sílice en el contorno del Nbo se puede identificar un corrimiento del plasmón longitudinal hacia el infrarrojo, con respecto al espectro de los Nbos en solución coloidal, esto es debido al cambio de índice del entorno que rodea al nanobastón. Luego se visualizan imágenes de microscopía electrónica, de la cual se extraen valores promediados estadísticamente de las dimensiones y espesores.

Estudios realizados por (Liz-Marzan, 2012) determinan que el espesor debido a la bicapa de CTAB sobre la superficie del Nbo es de  $3,2 \pm 0,2\text{nm}$ , esta bicapa de CTAB puede ser fácilmente destruida por solventes orgánicos, como el etanol o metanol (Wu C. a.-H., 2009) por lo que no se considera CTAB sobre la superficie de los Nbos.



**Figura 6.5. a- Espectros de extinción. Curva azul correspondiente a espectro de extinción de Nbos 48,4nmx17nm con plasmón longitudinal resonante en 687nm, curva verde correspondiente a espectro de extinción de Nbos encapsulados con sílice con resonancia longitudinal en 698nm. b- Imagen de microscopia electrónica de Nbos de oro encapsulados en sílice correspondiente al lote A.**



**Figura 6.6. a-Espectros de extinción. Curva azul correspondiente a espectro de extinción de Nbos 46,6nmx17nm con plasmón longitudinal resonante en 708nm, curva verde correspondiente a espectro de extinción de Nbos encapsulados con sílice con resonancia longitudinal en 730nm. b- Imagen de microscopia electrónica de los Nbos de oro cubiertos con sílice correspondiente al lote B.**

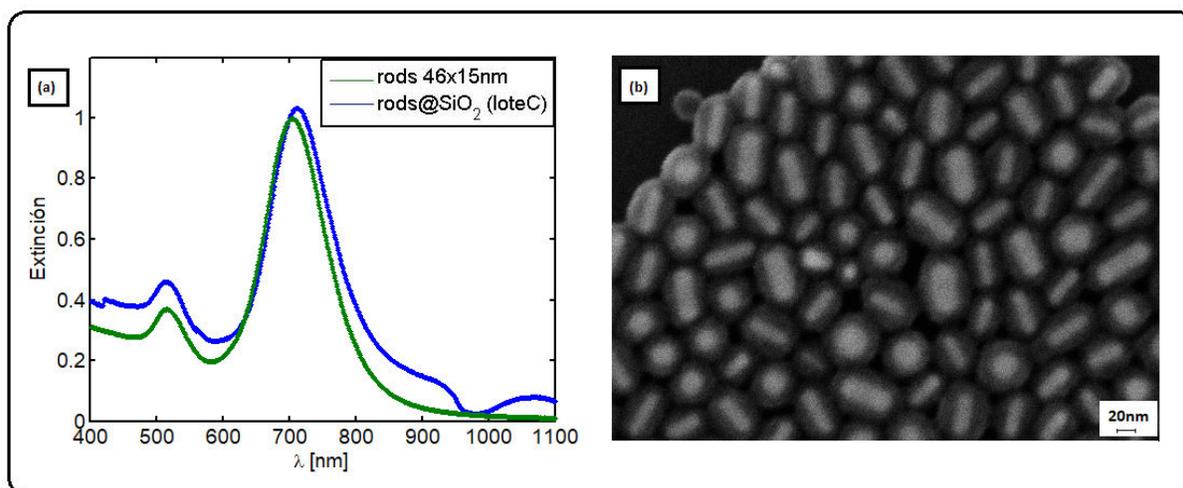


Figura 6.7. a- Espectros de extinción. Curva azul correspondiente a espectro de extinción de Nbos 46nmx15nm con plasmón longitudinal resonante en 705nm, curva verde correspondiente a espectro de extinción de Nbos encapsulados con sílice con resonancia longitudinal en 713nm. b- Nbos encapsulados con sílice correspondiente al lote C.

Se analizaron las imágenes de microscopia electrónica (SEM), donde se puede ver en el lote A encapsulados rugosos e inhomogéneos de espesor promedio  $9,7 \pm 1,4$  nm, en el lote B los encapsulados son bien definidos y de superficie lisa de un espesor promedio de  $17,6 \pm 1,7$  nm. Las imágenes de microscopia del lote C muestran que se ha formado el encapsulado en cada Nbos de espesor promedio de  $12,9 \pm 1,2$  nm.

Lote	concentración de Nbos/ml	Catalizador	Volumen catalizador (μl)	TEOS 20% (μl)	Solvente	μl TEOS 20%/Nbo
A	$7 \cdot 10^{11}$	básico NaOH 0,1M	20	9	metanol	$1,2 \cdot 10^{-11}$
B	$7,26 \cdot 10^{11}$	básico NaOH 0,1M	30	9	metanol	$1,2 \cdot 10^{-11}$
C	$7,52 \cdot 10^{12}$	básico NH <sub>4</sub> OH %30	10	60	etanol	$8 \cdot 10^{-12}$

Lote	$\lambda_{rod}$ (nm)	$\lambda_{rod SiO_2}$ (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	Espesor core-shell (nm)	TEOS 20%(μl) reaccionados	Rendimiento %
A	687	698	11	9,74	2,050	23
B	708	730	22	17,62	5,844	65
C	705	713	8	12,92	31,60	52

Tabla 6.1. Datos experimentales y cálculos teóricos de los protocolos llevados a cabo

Se debe destacar que para los lotes A y B se utiliza como catalizador básico NaOH, en el primer caso con un volumen de 20µl NaOH 0,1M para trabajar a un pH 10, en el segundo 30µl de NaOH logrando un medio de trabajo de pH 11, mientras que para el lote C se emplea como catalizador básico 10µl de NH<sub>4</sub>OH 30% logrando un medio de trabajo de pH 10. Otra diferencia a tener en cuenta es el solvente empleado para el TEOS, en A y B es el metanol mientras que para C es etanol.

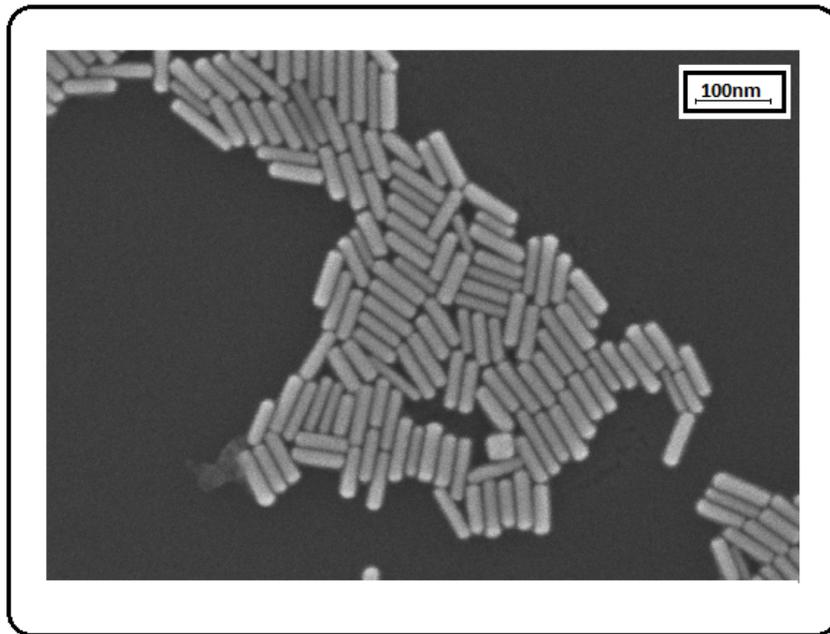
La concentración de CTAB tiene efecto en cuanto a la deposición de sílice sobre el Nbo. Al purificar las soluciones coloidales de Nbos, para luego proceder con la síntesis core-shell obtuvimos en el lote A y B una concentración final de CTAB de  $1,9 \times 10^{-3} \text{M}$  y en el lote C de  $7,9 \times 10^{-3} \text{M}$ , estos valores son muy cercanos a la concentración micelar crítica CMC del CTAB en agua (0,9mM) (Wu W.-C. a., 2015). Si se trabaja con exceso de CTAB se produce la deposición de sílice nucleándose aisladamente. (Murphy, 2014) y (Gorelikov, 2008) han reportado en sus trabajos el control en el espesor de los encapsulados de sílice a partir de la concentración de CTAB. Cuanto mayor es la cantidad de CTAB, los espesores de los encapsulados son más delgados, esto se debe a que el TEOS se deposita en parte sobre los Nbos y en parte sobre las micelas de CTAB libres en la solución, si se incrementa la cantidad de micelas libres el espesor del encapsulamiento del Nbo será menor. Luego el excedente de sílice se extrae purificando la solución a través de centrifugados.

Se debe contemplar que se trabaja con concentraciones de Nbos de un orden mayor en el lote C que en A y B, por lo que la relación de µl de TEOS (20%) inyectados en la reacción cada un Nbo es un factor importante en el momento de calcular el rendimiento que tuvo cada protocolo. Este parámetro tiene un valor del orden de  $1,2 \cdot 10^{-11}$  µl TEOS (20%)/ Nbo para los lotes A y B, y  $8 \cdot 10^{-12}$  µl TEOS (20%)/Nbo para el lote C. Al realizar los cálculos de TEOS que teóricamente se precisan para obtener los espesores producidos en cada lote podemos comparar los datos experimentales y concluir que se tiene un excedente de TEOS que no reacciona, que fue extraído en la purificación final. Este excedente es un porcentaje muy alto en el lote A (77%) donde se ha obtenido un espesor de  $9,7 \pm 1,4 \text{nm}$  de sílice que es inferior al espesor del lote B  $17,6 \pm 1,7 \text{nm}$  en el cual se tiene un excedente menor de TEOS (35%). Este primer resultado nos indica que trabajando a un pH 11 con las mismas proporciones de TEOS la síntesis puede ser optimizada. Para el caso del lote C, el espesor producido en la síntesis fue de  $12,9 \pm 1,2 \text{nm}$ , teniéndose un excedente de TEOS de 48%.

Se ha demostrado que el protocolo utilizado para sintetizar el lote B (Gorelikov, 2008) con modificación de pH 11 arroja resultados óptimos para la producción de encapsulados de sílice homogéneos con un mayor rendimiento, como se muestra en la tabla 6.1 se tiene un rendimiento mayor comparado con los casos A y C. En los siguientes trabajos se utiliza dicho protocolo para sintetizar encapsulados en Nbos.

Con esta impronta se estudió cual es la influencia de disminuir la concentración de TEOS en la formación del espesor de los encapsulados sintetizados sobre la superficie de Nbos del protocolo seleccionado. Se nombran los lotes (a), (b), (c) y (d), a los cuales se le inyectó 3 $\mu$ l, 1 $\mu$ l, 0,25 $\mu$ l, y 0,1 $\mu$ l de TEOS (20% metanol) respectivamente para 1ml de solución coloidal de Nbos concentrada.

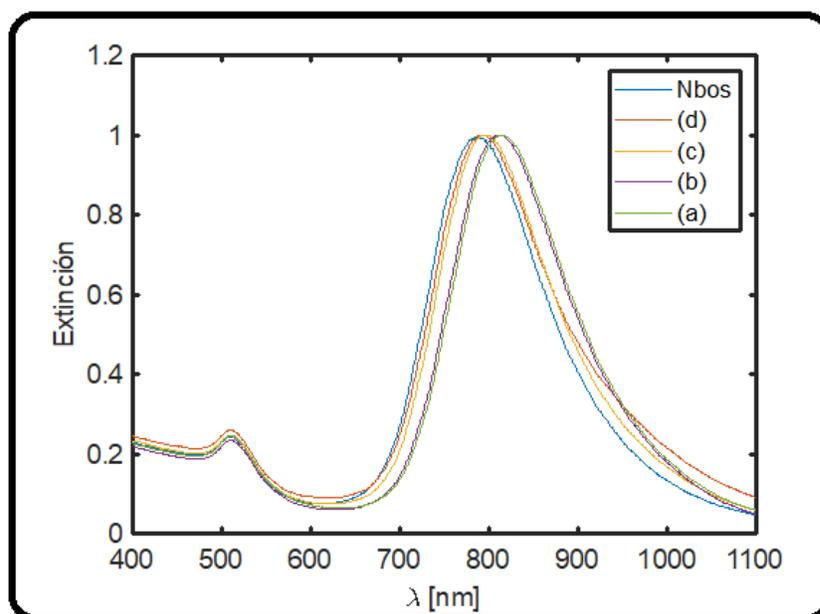
Para la síntesis core-shell se utilizaron Nbos de dimensiones 73,2 $\pm$ 8nm x 17 $\pm$ 2nm y A.R. 4,34 $\pm$ 0,74 con resonancia plasmónica longitudinal en 786nm, de gran monodispersidad y con una eficiencia superior al 99%. La concentración de trabajo fue de 4,5.10<sup>11</sup>Nbos/ml.



**Figura 6.8-** Nbos con LSPR en 786nm, empleados para el análisis de espesor en función de TEOS inyectado.

A medida que el espesor de los encapsulados es mayor, se observa en el espectro de extinción de cada uno el corrimiento del LSPR hacia el rojo. En el lote (a) el LSPR es de 813nm, en (b) 809nm, en (c) 796nm y en (d) 792nm.

Las imágenes de microscopía electrónica determinaron los espesores promedios formados en este proceso. Para el lote de mayor concentración de TEOS (lote (a)) el espesor final del encapsulado de sílice fue de  $17,5 \pm 4,3 \text{ nm}$ , para el caso del lote (b) fue de  $12,8 \pm 2,5 \text{ nm}$ , para (c)  $4,9 \pm 0,7 \text{ nm}$  y para (d)  $2,9 \pm 1,1 \text{ nm}$ .



**Figura 6.9.** Espectros de extinción de Nbos (curva azul), y encapsulados lotes (d) (rojo), (c) (amarillo), (b) (violeta) y (a) (verde). Se puede ver el corrimiento del espectro hacia la derecha a medida que el espesor del encapsulado de sílice se incrementa.

### 6.3.2 Adsorción de nanobastones de oro encapsulados sobre superficies de oro.

Como se vio en el *capítulo 5*, el desarrollo de sustratos de oro recubiertos con Nbos tiene un amplio campo de aplicaciones a futuro. En el trabajo presente se realizó el cubrimiento de sustratos con una capa delgada de oro con Nbos encapsulados con sílice de distintos espesores (lotes (a), (b), (c) y (d)). Por inmersión del sustrato de oro se realizó la adsorción de las nanopartículas funcionalizadas con APTS en su superficie, con el objetivo de tener control en el espaciado entre el Nbo y la superficie de oro, lo cual se espera que genere el pico de acople entre el plasmón longitudinal del Nbo encapsulado y la superficie de oro.

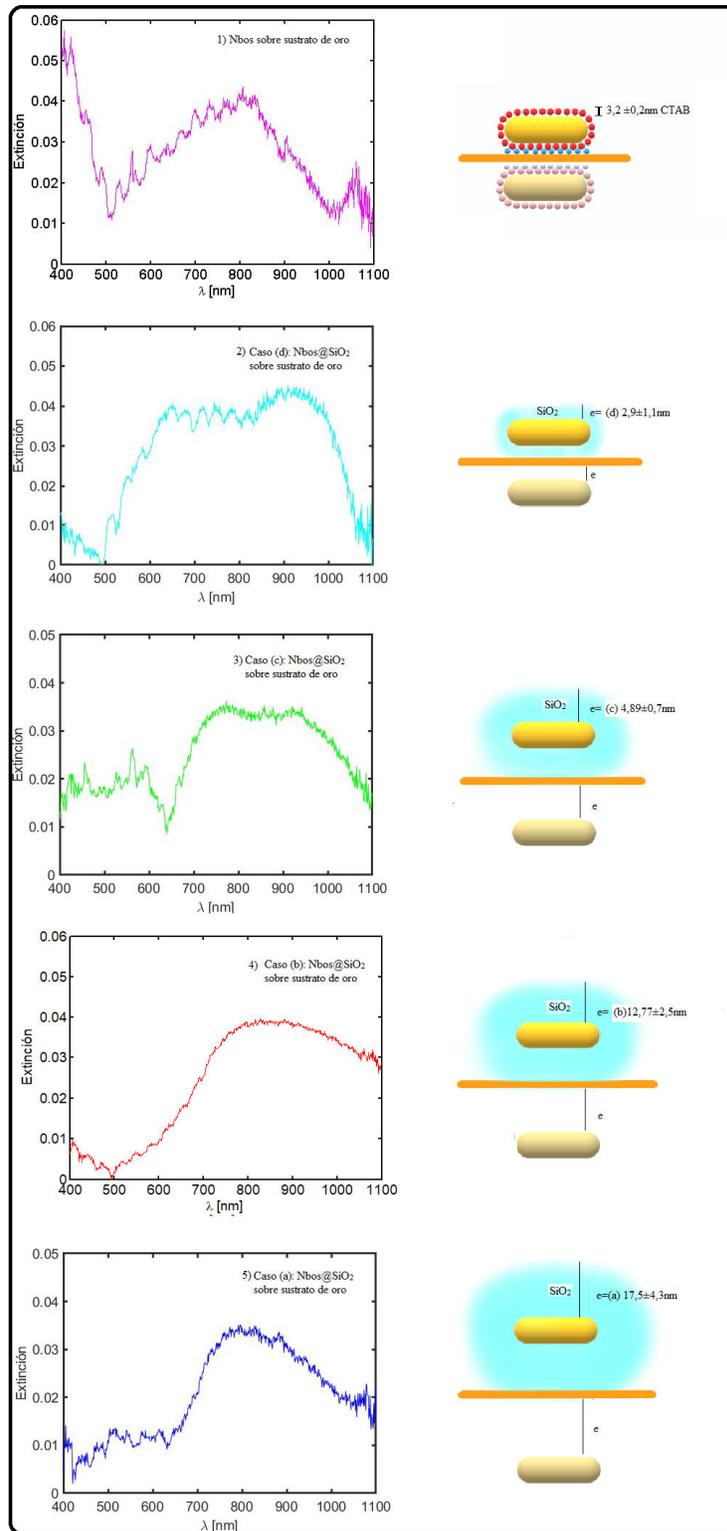


Figura 6.10. Espectros de extinción y respectivo esquema representativo de: 1) Nbos desnudos sobre sustrato de oro, 2) Nbos@SiO<sub>2</sub> (d) con espesor de  $2,9 \pm 1,1$  nm, 3) Nbos@SiO<sub>2</sub> (c) con espesor de  $4,9 \pm 0,7$  nm, 4) Nbos@SiO<sub>2</sub> (b) con espesor de  $12,8 \pm 2,5$  nm y 5) Nbos@SiO<sub>2</sub> (a) con espesor de  $17,5 \pm 4,3$  nm.

En la bibliografía actual no se ha reportado recubrimiento de estos sustratos con Nbos encapsulados con sílice. El encapsulado de sílice sirve como espaciador entre el Nbo y la película de oro, para estudiar el acoplamiento plasmónico entre ambos. Un espesor grande de sílice inhibe el acoplamiento, manteniendo al Nbo suficientemente alejado de la superficie metálica, como se puede ver en la figura 6.10.5) para el caso (a). A medida que se reduce el espesor de sílice, el Nbo interactúa con la superficie metálica, dando origen a un pico adicional de acoplamiento plasmónico.

En la figura 6.10.4) se puede observar el ensanchamiento del pico longitudinal, lo que nos podría estar indicando la aparición del pico de acoplamiento. En la figura 6.10.3) para el caso de encapsulados (c) con un espesor menor, se puede comprobar la aparición del pico de acoplamiento. Un Nbo a una distancia  $e$  de la superficie es equivalente, por el método de imágenes, a dos Nbos separados una distancia  $2e$ . Esta resonancia de acople se comporta del mismo modo que en el caso de dímeros: a medida que se reduce la distancia, la resonancia se corre al rojo y se intensifica. Por otro lado, el pico LSPR se corre al azul debido al cambio en la permitividad efectiva del medio al reducirse la capa de sílice. Por lo tanto, al reducir el encapsulado debería observarse un desdoblamiento del pico LSPR (caso d, fig. 6.10.2)) y un corrimiento al rojo hasta la posición final alcanzada en Nbos desnudos (separados sólo por la bicapa CTAB) sobre la película de oro, analizados en el capítulo anterior. Este último caso se puede ver en la figura 6.10.1) para el caso de Nbos desnudos depositados sobre el sustrato de oro.

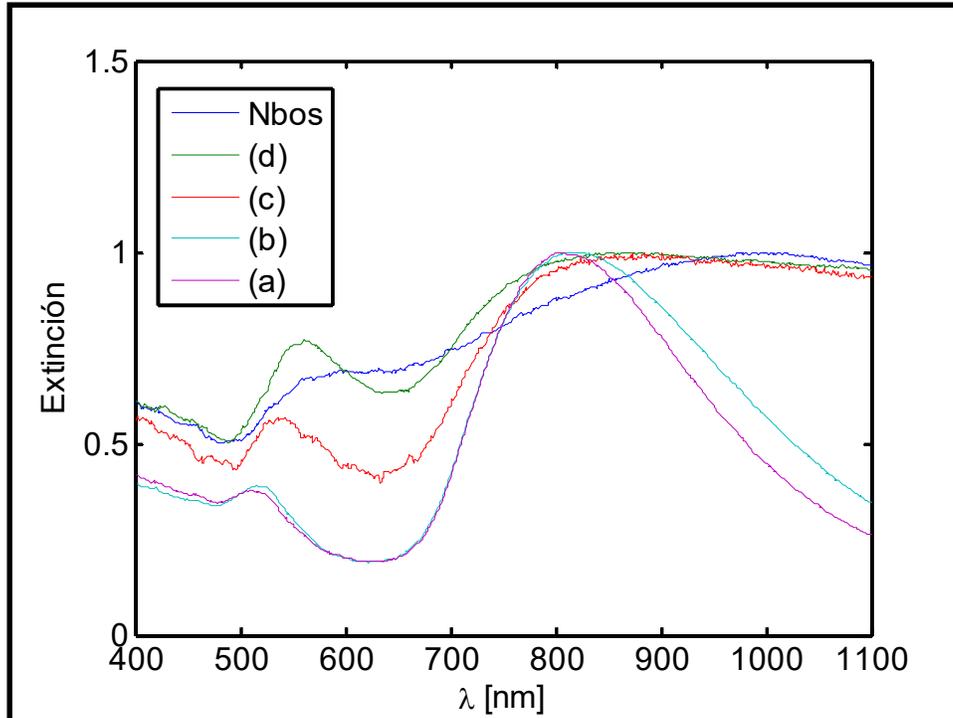
Los espectros de extinción muestran que se genera cubrimiento sobre el sustrato, se espera que la densidad de cubrimiento sea similar, ya que el índice de extinción se encuentra, para todos los casos, en el mismo orden.

### **6.3.3 Formación de autoensamblados basados en nanobastones de oro encapsulados con sílice.**

Se colocó sobre sustratos de vidrio sin modificación superficial gotas de Nbos, encapsulados de Nbos de la serie (a), (b), (c) y (d) concentradas a  $1 \cdot 10^{12}$  Nbos/ml, se dejó a temperatura  $25^\circ\text{C}$  durante dos horas para su secado lento, la técnica se basa en la sección de Autoensamblados del *capítulo 2*. Visualmente se observa que las gotas de las soluciones de Nbos encapsulados mantuvieron su color rojizo, mientras que la gota de Nbos se observa que al secar su color vira a gris azulado.

Para el caso de Nbos los espectros muestran que se tiene un pico con ensanchamiento, no se encuentran definidos los plasmónes transversales y longitudinales, seguramente debido al acoplamiento entre ellos, de manera similar a lo visto en el *capítulo 3* (Nbos agregados).

En el caso de encapsulados se tienen picos bien definidos transversalmente y longitudinalmente y en el caso de (a) es ligeramente más estrecho que en (b), esto podría deberse a que (a) tendría menor acoplamiento entre sus Nbos ya que el espesor de su pared es mayor.



**Figura 6.11.** Espectros de extinción de nanopartículas autoensambladas sobre sustratos de vidrio sin modificación superficial. Nbos (curva azul), Nbos encapsulados: (a) (curva violeta), (b) (cian), (c) (rojo), (d) (verde).

El espesor de los encapsulados de (c) y de (d) en comparación son de un valor menor al de (a) y (b), en el espectro se puede observar los picos de los plasmones resonantes longitudinalmente y transversalmente definidos, con la diferencia que el plasmón longitudinal presenta un ensanchamiento, resultado de un leve acoplamiento debido a que se trata de espesores pequeños en el orden de 2nm, comportándose de manera similar al espectro de los Nbos desnudos.

## 6. 4 Conclusiones

Se han empleado 2 métodos de encapsulamiento de Nbos con sílice (Chia-Chi Huanga, 2012) (Gorelikov, 2008), este último ha sido estudiado profundamente, variando concentraciones y parámetros como el pH.

Mediante los ensayos realizados se ha logrado encontrar el método de cubrimiento de Nbos con sílice de mayor eficiencia, obteniéndose encapsulados homogéneos y con bajo porcentaje de exceso de TEOS.

Posteriormente, se disminuyó la concentración de TEOS inyectada en el proceso para poder generar encapsulados de menor espesor. Con resultados exitosos, estos encapsulados fueron empleados para el estudio de las propiedades ópticas de auto-ensamblados y para el estudio del acoplamiento de nanobastones con sustratos metálicos. Se verificó que existe una relación entre el espaciado que se genera debido al espesor del encapsulado del Nbo depositado sobre el sustrato metálico y la posición del plasmón de acople.

En este capítulo se presenta un innovador dispositivo de sensado basado en sustratos de superficies de oro y Nbos encapsulados con sílice funcionalizada para lograr adsorción, con características ópticas controlables mediante las dimensiones de los Nbos y de los encapsulados.



## 7 Conclusiones y perspectivas

A lo largo de la tesis se logró sintetizar nanobastones de oro en un amplio rango de resonancias plasmónicas longitudinales sintonizables, a través de modificaciones controladas en los parámetros químicos como puede ser concentraciones de reactivos o la variación en el aditivo estabilizante empleado, obteniéndose Nbos monodispersos de tamaños predecibles, con eficiencias superiores al 80%, y en algunos casos hasta el 98%. El conocimiento de la influencia que presenta la variación de concentración de nitrato de plata en la síntesis de Nbos nos permite tener mayor control con lo que respecta a su diseño, pues el nitrato de plata influye crucialmente en la forma final y la estructura de la nanopartícula. La naturaleza del aditivo aromático empleado genera Nbos de largos mayores o menores, según su estructura molecular, este factor fue analizado logrando determinar su utilización según el largo de nanopartícula que se quiere generar.

Estos resultados permitieron fabricar sustratos basados en Nbos con el objetivo de diseñar dispositivos plasmónicos nanoestructurados específicos según las necesidades requeridas. Junto al estudio de la evolución del proceso de adsorción de Nbos sobre los sustratos, se puede predecir la configuración y la densidad de población de nanopartículas que se depositan en su superficie en un determinado tiempo. A través de ensayos experimentales se determinó la concentración óptima de CTAB que debe contener la solución coloidal de Nbos luego de su purificación, logrando de esta forma generar sustratos homogéneos con repetitividad y mayor eficiencia.

Mediante el análisis de imágenes SEM y espectroscopia UV-visible, se obtuvo el tiempo característico de cubrimiento y el tiempo característico de agregación de Nbos sobre sustratos de vidrio y los respectivos valores de saturación, logrando el modelado de la dinámica de cubrimiento y de agregación dependientes de las dimensiones de Nbos y de los tiempos de inmersión, para el desarrollo de dispositivos plasmónicos utilizados en microscopia de alta resolución y espectroscopia ultra-sensible.

Se desarrollaron dispositivos amplificadores de señales Raman para la detección de una única molécula, basados en sustratos cubiertos con Nbos con una específica densidad y una resonancia plasmónica sintonizada en la longitud de onda del laser. Los sustratos brindaron un factor

mínimo de intensificación SERS del orden de  $2 \cdot 10^7$ , logrando obtener una resolución de aproximadamente 0,06 moléculas por Nbo, lo que implicaría un sistema de sensado ultrasensible de moléculas a muy bajas concentraciones. La intensificación obtenida para cada muestra ensayada con las mismas características fue igual para cada caso, empleando la molécula Nile Blue, por lo que se puede decir que la fabricación de sustratos basados en Nbos monodispersos con densidad controlada nos asegura tener repetitividad en las mediciones de espectroscopia Raman. Estas mediciones se realizaron en Laboratorio de Electrónica Cuántica (LEC, Exactas, UBA).

Un segundo trabajo en conjunto con el LEC, abrió las puertas a una publicación en *The Journal of Physical Chemistry*, en el cual se estudiaron las vibraciones mecánicas de Nbos aislados depositados sobre un sustrato de vidrio mediante la técnica *pump-probe*. En este trabajo se observó calentamiento de las nanopartículas generándose reacomodamiento fototérmico por difusión atómica superficial (*reshaping*). Se midió la frecuencia mecánica extensional de Nbos aislados sobre el sustrato de vidrio, durante cientos de segundos, y se monitoreó su evolución temporal, asociada a la variación de la relación de aspecto de cada Nbo. Se calculó la temperatura alcanzada por el Nbo irradiado en función del tiempo y la potencia de irradiación.

Se demostró experimentalmente que la medición del corrimiento de frecuencia del modo extensional permite realizar un seguimiento de la deformación inducida fototérmicamente. Por último, se logró atenuar significativamente el *reshaping* de los Nbos depositando sobre el sustrato una película delgada de polímero (PMMA), debido a su mayor conductividad térmica.

De este trabajo surge la motivación de combinar los Nbos sintetizados químicamente, con la impresión laser para depositarlos de forma controlada mediante fuerzas ópticas sobre un sustrato que contiene un óxido mesoporoso con el objetivo de estudiar sus propiedades mecánicas locales. Posteriormente los parámetros de estos nano-osciladores, como su frecuencia y factor de calidad, se examinan mediante experimentos *pump-probe*, de donde se extraen las propiedades mecánicas del medio circundante, que dependerán, entre otras magnitudes, de la composición, contacto mecánico y grado de porosidad. Este trabajo se encuentra en curso, dentro de una colaboración que incluye 4 centros de investigación del país, con resultados preliminares satisfactorios.

Con el objetivo de estudiar el acoplamiento entre resonancias plasmónicas localizadas y propagantes en superficie, se diseñaron y fabricaron sustratos metálicos de oro, depositando sobre ella una monocapa de grupos tioles para luego adsorber nanobastones de oro. Se estudió la dinámica de adsorción de los Nbos sobre la superficie metálica a través del tiempo. De este trabajo surge una colaboración con el Centro Atómico Bariloche e Instituto Balseiro, donde se realizan los ensayos midiendo la eficiencia del acople de la luz incidente, junto con la magnificación del campo electromagnético en las proximidades de nanopartículas. De esta forma, se busca incrementar la eficiencia de detección molecular formando un híbrido entre ambas técnicas, evitando así los costos y complicaciones de fabricación que implica las técnicas litográficas para arreglos ordenados.

Por último, se buscó encapsular Nbos con sílice mediante el proceso sol-gel de interés para mantener estable térmicamente los Nbos que se encuentran en forma coloidal en solución acuosa, para bajar su toxicidad en aplicaciones médicas, o generar sustratos intensificadores con características ópticas controlables. Se logró obtener un procedimiento de fabricación de Nbos encapsulados homogéneos, con mayor eficiencia y control en su espesor. Estos encapsulados fueron empleados para el estudio de autoensamblados y para la adsorción sobre sustratos, verificando que hay una dependencia del plasmón de acoplamiento con el espaciado entre el Nbo y la superficie.



## 8 Bibliografía

- © 2018 TitanPE Technologies, I. A. (s.f.).
- Atkins, P. D. (2010). Physical Chemistry. En P. Atkins, *Physical Chemistry* (págs. 674-677). New York: W.H. Freeman and Company.
- Baena, J. R. (2004). Raman spectroscopy in chemical bioanalysis. *Elsevier* , 8:534–539.
- Baffou, G., & Rigneault, H. (2011). Femtosecond-Pulsed Optical Heating of Gold Nanoparticles. 84, No. 035415. *Phys. Rev. B* , 84, No. 035415.
- Bernatová, S. M. (2019). Wavelength Dependent Optical Force Aggregation of Gold Nanorods for SERS in a Microfluidic Chip. *The Journal of Physical Chemistry* .
- Bohren, C. F. (2004). Absorption and Scattering of Light by Small Particles. Wiley-VCH.
- Bohren, C. F., & Huffman, D. R. (1983). Absorption and Scattering of Light by Small Particles. *John Wiley: NY* .
- Cao, J. E. (2012). Effective surface modification of gold nanorods for localized surface plasmon resonance-based biosensors. *Elsevier. Sensors and Actuators. Chemical* , 360-367.
- Cao, J. X. (2005). Solvothermal Preparation of Single-crystalline Gold Nanorods in Novel Nonaqueous Microemulsions. *Chemistry Letters* , Volume 34 Issue 5 Pages 730-731.
- Chang, S. ,. (1997). Gold Nanorods: Electrochemical Synthesis and Optical Properties. *Physical Chemistry. American Chemical Society* , 101 (34), 6661–6664.
- Chaudhuri, R. G. (2012). Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chemical Reviews ACS Nano* , 112, 2373–2433.
- Chia-Chi Huang, C.-H. H.-T.-K.-S. (2012). Synthesis of silica-coated gold nanorod as Raman tags by modulating. *Elsevier* , 409,61-68.
- Coronado, A. a. (2007). Resonance Conditions for Multipole Plasmon Excitations in Noble Metal Nanorods. *J- Phys. Chem.* , 16796-16801.
- Crut, A. M. (2015). Acoustic Vibrations of Metal Nano-Objects: Time-Domain Investigations. *Phys. Rep.* , 549, 1–44.
- Daniel, M.-C. a. (2004). Gold Nanoparticles; Assembly, Supramolecular Chemistry. Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology. *Chem Rev. American Chemical Society* , 104, 293-346.

- Della Picca, F., Gutierrez, M. V., Bragas, A. V., & Scarpettini, A. F. (2018). Monitoring the Photothermal Reshaping of Individual Plasmonic Nanorods with Coherent Mechanical Oscillations. *The Journal of Physical Chemistry- ACS*.
- Demirci, U. ., (2013). Nanoplasmonic Quantitative Detection of Intact Viruses from Unprocessed Whole Blood. *American Chemical Society*, 4733-4745.
- El-Sayed, M. A. (2009). Gold Nanorods: From Synthesis and Properties to Biological and Biomedical Applications. *Advance Materials*, 21, 1-31.
- Esumi, K. K. (1995). Preparation of Rodlike Gold Particles by UV Irradiation Using Cationic Micelles as a Template. *Langmuir*, 11 (9), 3285–3287.
- Faraday, M. (1857). The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and other metals) to Light. *Philisophical Transactions of The Royal Society of London*, 145-181.
- Ferhan, A. R.-H. (2010). Influence of Ionic Strength and Surfactant Concentration on Electrostatic Surface Assembly of Cetyltrimethylammonium Bromide-Capped Gold Nanorods on Fully Immersed Glass. *Langmuir*, 12433-12442.
- Fritzsche, W. a. (2014). Molecular Plasmonics. Wiley-VCH.
- Göbel, H., & von Blanckenhagen, P. (1995). A Study of Surface Diffusion on Gold with an Atomic Force Microscope. *Surf. Sci.*, 331–332, 885–890.
- Gole, A. C. (2004). Immobilization of Gold Nanorods onto Acid-Terminated Self-Assembled Monolayers via electrostatic Interactions. *Langmuir*, 20, 7117-7122.
- González-Rubio, G. D.-N.-I. (2017). Femtosecond Laser Reshaping yields Gold Nanorods with Ultranarrow Surface Plasmon Resonances. *Science*, 358, 640–644.
- Gorelikov, I. a. (2008). Single-Step Coating of Mesoporous Silica on CTAB-Capped Nanoparticles. *NANO LETTERS*, Vol.8, No. 1 369-373.
- Grzelczak, M. P.-J.-M. (2008). Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Chemical Society Review*, 37, 1783-1791.
- Gutierrez, M. V. (2017). Fabricacion y caracterizacion de sustratos plasmonicos basados en nanobastones de oro. *Revista Teconologia y Ciencia UTN*.
- Gutierrez, M. V. (2015). Recubrimiento Controlado de sustratos de vidrio con nanobastones metálicos. *Revista Matéria*, v20,n.3, pp.731-738.
- Hadeer Mamdouh, M. G. (2017). Inhalable particulate drug delivery systems for lung cancer therapy: Nanoparticles, microparticles, nanocomposites and nanoaggregates. *Journal of Controlled Release*, 269.
- Hamon, C. S.-D.-M. (2014). Hierarchical Self-Assembly of Gold Nanoparticles into Patterned Plasmonic Nanostructures. *ACS NANO*, 10694–10703.

- Hartland, G. V. ( 2006.). COHERENT EXCITATION OF VIBRATIONAL MODES IN METALLIC NANOPARTICLES. *Rev. Phys. Chem.* , 57:403–30.
- Herring, C. (1951). Some Theorems on the Free Energies of Crystal Surfaces. . *Phys. Rev.* , 82, 87–93.
- Huang, W., Qian, W., & El-Sayed, M. A. ( 2005). Photothermal Reshaping of Prismatic Au Nanoparticles in Periodic Monolayer Arrays by Femtosecond Laser Pulses. *J. Appl. Phys.* , 98, No. 114301.
- Ingram, D. B. (2011). Plasmonic-metal nanostructures for efficient conversion of solar to chemical energy. *Nature Materials* , 911-921.
- Israelsen, N. D. (2016). Rational design of Raman-labeled nanoparticles for a dual-modality, light scattering immunoassay on a polystyrene substrate. *Journal of Biological Engineering* .
- Jana, N. G. (2001). Seed- Mediated Growth Approach for shape-Controlled Synthesis of Spheroidal and Rock-Like Gold Nanoparticles Using a Surfactant Template. *Adv. Materials* , 13, 1389-1393.
- Janne Savolainen, N. D. ( 2008). Ultrafast Energy Transfer Dynamics of a Bioinspired Dyad Molecule. *J. Phys. Chem. B* , 112, 2678-2685.
- Jiang, Z.-j. a.-y. (2003). Seed-Mediated Growth Technique for the Preparation of a Silver Nanoshell on a Silica Sphere. *J. Phys. Chem.* , 12411-12415.
- Khlebtsov, N. V. (2013). Analytical and Theranostic Applications of Gold Nanoparticles and Multifunctional Nanocomposites. *Nanotechnol. in Russia* , 3(3): 167–180.
- Ko, H. S. (2008). Nanostructured Surfaces and Assemblies as SERS Media. *Wiley* , 10, 1576–1599.
- Lawless, M. K. (1992). Excited-state structure and electronic dephasing time of Nile blue from absolute resonance Raman intensities . *The Journal of Chemical Physics* , 8037-8045.
- Levine, I. N. Fisicoquímica- cuarta edición. En I. N. Levine, *Fisicoquímica- cuarta edición* (págs. Vol. 1, 399-402). New York: Mc Graw Hill.
- Link, S. M.-S. (1999). Simulation of the Optical Spectra of Gold Nanorods as a Function of Their Aspect Ratio and the Effect of the Medium Dielectric Constant. *J. Phys. Chem.* , 3017-3077.
- Liz- Marzán, L. M. (2008). Shape control in gold nanoparticle synthesis. *Che. Soc. Rev.* , 1783-1791.

- Liz-Marzan, L. M.-G.-M. (2012). Surfactant (Bi)Layers on Gold Nanorods. *Langmuir* , 28, 1453–1459 .
- M. Sarkar, M. B.-F.-L. (2015). Hybrid Plasmonic Mode by Resonant Coupling of Localized Plasmons to Propagating Plasmons in a Kretschmann Configuration. *ACS Photonics* , 237–245.
- Ming, T. ,.-L.-W. (2008). Ordered Gold Nanostructure Assemblies Formed By Droplet Evaporation. *Wiley InterScience* , 9685 –9690.
- Mingtai Sun, X. Y. (2008). Rapid and visual detection and quantification of ethylene released from ripening fruits: the new use of Grubbs catalyst. *ACS - The Journal Agricultural and Food Chemistry* .
- Mohamed, M. B.-S. (1998). Thermal Reshaping of Gold Nanorods in Micelles. *J. Phys. Chem. B* , 102, 9370–9374.
- Mullins, W. W. (1995). Mass-Transport at Interfaces in Single Component Systems. . *Metall. Mater. Trans. A* , 26, 1917–1929.
- Murphy, C. J. (2008). Chemical sensing and imaging with metallic nanorods. *Che. Commun.*, 544–557.
- Murphy, C. J. (2014). Distance and Plasmon Wavelength Dependent Fluorescence of Molecules Bound to Silica-Coated Gold Nanorods. *ACN Nano* , VOL. 8 NO. 8 8392–8406.
- Murphy, C. J. (2010). The Many Faces of Gold Nanorods. *J. Phys. Chem. Lett.* , 1, 2867–2875.
- Murphy, C. J. (2001). Wet Chemical Synthesis of High Aspect Ratio Cylindrical Gold Nanorods. *Physical Chemistry* , 105, 4065-4067.
- Murphy, C. J.-M. (2013). Anisotropic Noble Metal Nanocrystal Growth: The Role of Halides. *Chemistry of Materials* , 34-43.
- Murray, C. B. (2012). Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods through the Use of Aromatic Additives. *American Chemical Society ACS NANO* , vol. 6 No.3. 2804-2817.
- Nichols, F. A. (1965). Morphological Changes of a Surface of Revolution Due to Capillarity-Induced Surface Diffusion. *J. Appl. Phys.* , 36, 1826–1835.
- Nichols, F. A., & Mullins, W. W. (1965). Morphological Changes of a Surface of Revolution Due to Capillarity-Induced Surface Diffusion. *J. Appl. Phys.* , 36, 1826–1835.
- Nikoobakht, B. E.-S. (2003). Preparation And Growth Mechanism of Gold Nanorods Using Seed-Mediated Growth Method. *Chem. Mater* , 15, 1957-1962.

- Nikoobakht, B. J.-S. (2002). Surface-enhanced Raman scattering of molecules adsorbed on gold nanorods: off-surface plasmon resonance condition. *Elsevier. Chemical Physics Letters*, Vo.366, 17-23.
- Novotny, L. H. (2012). Surface Plasmon. En L. H. Novotny, *Principle of Nano-Optics* (págs. 12,369-413). New York: Cambridge University Press.
- Orendorff, C. J. (2006). Aspect ratio dependence on surface enhanced Raman scattering using silver and gold nanorod substrates. *Physical Chemistry Chemical Physics* , 8, 165–170.
- Orrit, M. ,.-H. (2013). Damping of Acoustic Vibrations of Immobilized Single Gold Nanorods in Different Environments. *American Chemical Society* , 2710-2716.
- Pelton, M. a. (2013). *Introduction to Metal-Nanoparticle Plasmonics*. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc.
- Pelton, M. W. (2011). Mechanical Damping of Longitudinal Acoustic Oscillations of Metal Nanoparticles in Solution. . *J. Phys. Chem. C* , 115, 23732–23740.
- Petry, R. M. (2003). Raman Spectroscopy—A Prospective Tool in the Life Sciences. *CHEMPHYSCHEM* , 4, 14 -30.
- Porto, J. J.-R. (2003). Resonance shift effects in apertureless scanning near-field optical microscopy. . *Physical Review B* , 67, 085409.
- Qin, F. C.-Q. (2016). Role of Shape in Substrate-Induced Plasmonic Shift and Mode. *Nanoscale* , 8, 17645–17657.
- Ramasamy, K. a. (2013). Routes to self- assembly of nanorods. *Journals Material Research Society* , 1761-1776.
- Richardson, H. H. ( 2009). Experimental and Theoretical Studies of Light-to- Heat Conversion and Collective Heating Effects in Metal Nanoparticle Solutions. *Nano Lett.* , 9, 1139–1146.
- Ruijgrok, P. V. ( 2012). Damping of Acoustic Vibrations of Single Gold Nanoparticles Optically Trapped in Water. *Nano Lett.* , 12, 1063–1069.
- Sara Abalde-Cela, P. A.-P.-M.-L.-P.-M. (2010). Surface-enhanced Raman scattering biomedical applications of plasmonic colloidal particles. *J. R. Soc. Interface* , 7, S435–S450.
- Scarabelli, L. ,.-M. (2017). Design and Fabrication of Plasmonic Nanomaterials Based on Gold Nanorod Supercrystals. *Chemistry of Materials* , 15-25.
- Scarpettini, A. F., & Bragas, A. V. (2010). Coverage and Aggregation of Gold Nanoparticles on Silanized Glasses. *Langmuir* , 26, 15948-15953.

- Shabana, A. A. (1997). *Vibration of Discrete and Continuous Systems*. Springer-Verlag: NY.
- Shen, S. H. (2013). Targeting mesoporous silica-encapsulated gold nanorods for chemophotothermal therapy with near-infrared radiation. *Elsevier, Biomaterials* 34, 3150-3158.
- Siligardi, C. G. (2012). Immobilization of monolayer protected lipophilic gold nanorods on a glass surface. *Nanotechnology*, 055605.
- Stöber, W. a. (1968). Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range. *Journal of Colloid and Interface Science*, 26, 62-69.
- Tao, A. R. (2008). Shape Control of Colloidal Metal Nanocrystals. *Small- Willey*, nro.3, 310-325.
- Taylor, A. B. (2014). Below Melting Point Photothermal Reshaping of Single Gold Nanorods Driven by Surface Diffusion. *ACS Nano*, 8, 12071–12079.
- Thai-Hoa Trana, T.-D. N. (2011). Controlled growth of uniform noble metal nanocrystals: Aqueous-based synthesis and some applications in biomedicine. *Elsevier-Colloids and Surface: Biointerface*, 1-22.
- Turkevich, J. H. (1951). *Discuss. Faraday Soc.*, 11,55.
- Wang, L. T. (2014). Coherent Acoustic Phonon Dynamics of Gold Nanorods and Nanospheres in a Poly(vinyl alcohol) Matrix and Their Temperature Dependence by Transient Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, 118, 1674–1681.
- Warren, S. C. (2012). Plasmonic solar water splitting. *Energy and Environmental Science*, 5133- 5146.
- Westcott, S. L. (1998). Formation and Adsorption of Clusters of Gold Nanoparticles onto Functionalized Silica Nanoparticle Surfaces. *Langmuir*, 14, 5396-5401.
- Wu, C. a.-H. (2009). Stable and Functionable Mesoporous Silica-Coated Gold Nanorods as Sensitive Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR) Nanosensors. *Langmuir*, 25(16) 9441-9446.
- Wu, W.-C. a. (2015). Large-Scale Silica Overcoating of Gold Nanorods with Tunable Shell Thicknesses. *Chemistry of Materials- ACS Publications*, 27, 2888-2894.
- Xia, Y. X. (2009). Shape- controlled synthesis of metal nanocrystals: simple chemistry meets complex physics? *Angewandte Chemie*, 48,60-103.
- Xie, Z. J. (2009). Polymer optical fiber SERS sensor with gold nanorods. *Elsevier*, 439–442.
- Yacamán, G. C.-T. (2001). Multiple Twinned Gold Nanorods Grown by Bio-reduction Techniques. *Journal of Nanoparticle Research*, Volume 3, Issue 5–6, pp 475–481.

- Ye, X. C. (2013). Using Binary Surfactant Mixtures to Simultaneously Improve the Dimensional Tunability and Monodispersity in the Seeded Growth of Gold Nanorods. *America Chemical Society* , 13, 765-771.
- Ye, X. L.-N. (2012). Improved Size-Tunable Synthesis of Monodisperse Gold Nanorods Through the Use of Aromatic Additives. *American Chemical Society* , Vol.6 No.3. 2804-2817.
- Ying-Jie Zhu, X.-L. H. (2003). Microwave-polyol Preparation of Single-crystalline Gold Nanorods and Nanowires. *Chemistry Letters* , Vo.32, Issue 12 Pages 1140-1141.
- Yu, K. Z.-H. ( 2013). Damping of Acoustic Vibrations of Immobilized Single Gold Nanorods in Different Environments. *Nano Lett.* , 13, 2710–2716.
- Zijlstra, P. C. (2009). Five-dimensional optical recording mediated by surface plasmons in gold nanorods. *Nature* , 410-3.
- Zijlstra, P. T. (2008). Acoustic Oscillations and Elastic Moduli of Single Gold Nanorods. *Nano Lett.* , 8, 3493–3497.