

UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
POSGRADO EN NANOTECNOLOGÍA

**SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA POR
IRRADIACIÓN LÁSER DE ONDA CONTINUA**

TESIS

Que para obtener el grado de:

MAESTRO EN NANOTECNOLOGÍA

Presenta

Francisco Félix Domínguez

Director

Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos

Co-director

M. C. Roberto Carlos Carrillo Torres

Hermosillo, Sonora.

Octubre, 2015.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

DEDICATORIA

*A mi amada esposa, Alejandra, que con su amor me inspira a salir
adelante, a perseguir mis sueños.*

AGRADECIMIENTOS

“Todo hombre que conozco, es superior a mí en algún sentido. En ese sentido aprendo de él”... R. W. Emerson.

Mi **mayor agradecimiento Dr. Mario Enrique Álvarez Ramos** por sus enseñanzas depositadas en mí. Su apoyo y confianza en mi trabajo y su capacidad para guiarme y sus ideas han sido un aporte invaluable, no solamente en el desarrollo de esta tesis, sino también en mi formación como investigador.

A **mis amigos y compañeros**, por su apoyo y asesorarme cuando lo he necesitado, David, Eulises, Francisco, Jaime, Mario, Patricia, Roberto y además por permitirme ser parte de su día a día.

Un especial agradecimiento a **Roberto C. Carillo** quien ha compartido tanto conocimiento y horas de trabajo para poder realizar esta tesis.

RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados de las síntesis de nanopartículas de plata por el método de irradiación láser, llevadas a cabo a dos longitudes de onda y con dos potencias del láser distintas utilizando nitrato de plata como precursor metálico y citrato trisódico como agente estabilizador, a temperatura de cuarto a ($\sim 20^{\circ}\text{C}$). Las partículas obtenidas fueron caracterizadas mediante espectroscopía de UV-VIS y dispersión dinámica de luz.

INDICE

| | |
|--|------|
| LISTA DE FIGURAS..... | V |
| LISTA DE TABLAS..... | VIII |
| INTRODUCCIÓN..... | 1 |
| <i>Objetivo General</i> | 3 |
| <i>Objetivos Específicos</i> | 3 |
| <i>Hipótesis</i> | 4 |
| Capítulo I. Nanopartículas de plata y sus generalidades..... | 5 |
| I.1 Teoría de Mie..... | 11 |
| I.2 Métodos de síntesis. | 14 |
| Capítulo II. Materiales y métodos. | 21 |
| II.1 Preparación de las muestras. | 21 |
| II.2 Síntesis de AgNP's mediante irradiación láser. | 21 |
| II.4 Métodos de caracterización. | 23 |
| II.4.1 Espectroscopía de UV-VIS. | 23 |
| II.4.2 Dispersión Dinámica de Luz. | 26 |
| III. Resultados y discusiones..... | 31 |
| III.1 Síntesis AgNP's irradiando a 488nm..... | 31 |
| III.1.1 Resultados de espectroscopía UV-VIS..... | 31 |
| III.1.3 Resultados de tamaños por DLS..... | 40 |
| III.2 Síntesis AgNP's irradiando a 514nm Laser CW..... | 54 |
| III.2.1 Resultados de espectroscopía UV-VIS..... | 54 |
| III.2.1 Resultados de tamaños por DLS..... | 61 |
| III.3 Síntesis de AgNP's variando el tiempo de exposición..... | 74 |
| REFERENCIAS..... | 80 |

LISTA DE FIGURAS.

| | |
|---|----|
| Fig. 1 Figura mostrando el punto intermedio de la nanoquímica, entre el estado sólido y la química molecular. ----- | 5 |
| Fig. 2 Modificación de los estados electrónicos desde un átomo metálico aislado hasta el metal sólido (bulk). ----- | 7 |
| Fig. 3 Propiedades de nanopartículas de plata siguiendo el fotodesarrollo fotoablación. Espectros de absorción registrados de soluciones de AgNP's fotodesarrolladas a diferentes longitudes de onda de excitación: a) 445nm; d) 503nm; y g) 593nm. El espectro UV-VIS de la nanopartículas "semilla" (azul), los nanoprismas de plata fotodesarrollados (rojo) y los nanodiscos de plata fotoerosionados (verde) son presentados. También se muestran micrografías TEM de las respectivas AgNP's fotodesarrolladas y fotoerosionadas. (Todas las barras de escala en las imágenes de TEM corresponden a 100nm.) (Lee, Shi et al. 2013).----- | 9 |
| Fig. 4 Espectros de extinción (negro), absorción (rojo) y dispersado (azul) calculados para AgNP's de diferentes formas: a) una esfera mostrando un solo pico del dipolo de resonancia; b) un cubo; c) un tetraedro; d) un octaedro; y e) una lamina triangular. f) Espectro de extinción de barras rectangulares con proporciones de 2:1 (negro), 3:1 (rojo) y 4:1 (azul) (Lu, Rycenga et al. 2009).----- | 10 |
| Fig. 5 Esquema de la interacción de la luz con una nanopartícula metálica. El campo eléctrico de la luz induce el movimiento de los electrones de conducción que se acumulan en la superficie de la nanopartícula creando un dipolo eléctrico. Esta acumulación de carga crea un campo eléctrico opuesto al de la luz. ----- | 11 |
| Fig. 6 Métodos de preparación de nanopartículas. ----- | 15 |
| Fig. 7 Formación de coloides metálicos nanoestructurados por el método de "reducción de sal" (Bönnemann and Richards 2001). ----- | 19 |
| Fig. 8 Diagrama que representa el proceso de trabajo experimental. ----- | 22 |
| Fig. 9 Configuración experimental del proceso de síntesis de nanopartículas plata mediado por láser. ----- | 23 |
| Fig. 10 Arreglo experimental para espectroscopía de UV-VIS----- | 25 |
| Fig. 11 Diagrama esquemático de un equipo de dispersión de luz dinámica.----- | 27 |
| Fig. 12 Espectros de extinción de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO ₃ y 3mM de Citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua a una longitud de onda de 488nm a 130mW y 80mW de potencia.----- | 33 |
| Fig. 13 Espectros de absorción normalizados de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO ₃ y 3mM de Citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua a una longitud de onda de 488nm a 130mW y 80mW de potencia. ----- | 34 |
| Fig. 14 Espectros de absorción de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm a 130mW y 80mW de potencia.----- | 35 |
| Fig. 15 Espectros de absorción normalizados de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO ₃ y 3mM de Citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm a 130mW y 80mW de potencia. ----- | 36 |
| Fig. 16 Espectros de absorción de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO ₃ y 3mM de Citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm a 130mW y 80mW de potencia. ----- | 38 |
| Fig. 17 Espectros de absorción normalizados de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm a 130mW y 80mW de potencia. ----- | 39 |
| Fig. 18 Mecanismo de formación de AgNP's a partir de la oxidación del citrato.----- | 40 |

| | |
|--|----|
| Fig. 19 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 130 mW de potencia.----- | 41 |
| Fig. 20 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO ₃ y 3mM citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 130 mW de potencia.----- | 42 |
| Fig. 21 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 80 mW de potencia.----- | 43 |
| Fig. 22 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 80 mW de potencia.----- | 44 |
| Fig. 23 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 130 mW de potencia.----- | 45 |
| Fig. 24 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 130 mW de potencia.----- | 46 |
| Fig. 25 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 80 mW de potencia.----- | 47 |
| Fig. 26 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 80 mW de potencia.----- | 48 |
| Fig. 27 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 130 mW de potencia.----- | 49 |
| Fig. 28 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 130 mW de potencia.----- | 50 |
| Fig. 29 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 80 mW de potencia.----- | 51 |
| Fig. 30 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 80 mW de potencia.----- | 52 |
| Fig. 31 Comparación de los índices de polidispersidad (PDI) extraídos de la tabla 1.----- | 53 |
| Fig. 32 Espectros de absorción de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm a 130mW y 80mW de potencia.----- | 55 |
| Fig. 33 Espectros de absorción normalizados de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm a 130mW y 80mW de potencia.----- | 56 |
| Fig. 34 Espectros de absorción de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO ₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm a 130mW y 80mW de potencia.----- | 57 |

| | |
|---|----|
| <i>Fig. 35 Espectros de absorción normalizados de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm a 130mW y 80mW de potencia.</i> | 58 |
| <i>Fig. 36 Espectros de absorción de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm a 130mW y 80mW de potencia.</i> | 59 |
| <i>Fig. 37 Espectros de absorción normalizados de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm a 130mW y 80mW de potencia.</i> | 60 |
| <i>Fig. 38 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia.</i> | 61 |
| <i>Fig. 39 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia.</i> | 62 |
| <i>Fig. 40 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 80 mW de potencia.</i> | 63 |
| <i>Fig. 41 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 80 mW de potencia.</i> | 64 |
| <i>Fig. 42 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia.</i> | 65 |
| <i>Fig. 43 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia.</i> | 66 |
| <i>Fig. 44 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 80 mW de potencia.</i> | 67 |
| <i>Fig. 45 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 80 mW de potencia.</i> | 68 |
| <i>Fig. 46 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia.</i> | 69 |
| <i>Fig. 47 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia.</i> | 70 |
| <i>Fig. 48 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 80 mW de potencia.</i> | 71 |
| <i>Fig. 49 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 80 mW de potencia.</i> | 72 |

| | |
|---|-----------|
| <i>Fig. 50 Grafica que muestra los índices de polidispersidad (PDI) para las síntesis llevadas a cabo con una longitud de onda de 514 nm y distintas concentraciones y potencias de salida del láser. -----</i> | <i>73</i> |
| <i>Fig. 51 Espectros de absorción de UV-VIS variando el tiempo de exposición sobre una solución de AgNO₃ 0.5 mM y citrato de sodio 3mM irradiando con un láser con una longitud de onda de 514 nm y 80 mW de potencia.-----</i> | <i>75</i> |
| <i>Fig. 52 Distribución de tamaños de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia, variando el tiempo de exposición. -----</i> | <i>76</i> |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|-----------|
| <i>Tabla 1 Distribución de tamaños de AgNP's irradiando a 488nm Láser de onda continua a distintas potencias y concentraciones de nitrato de plata.</i> | <i>53</i> |
| <i>Tabla 2 Distribución de tamaños de AgNP's irradiando a 514nm Láser de onda continua a distintas potencias y concentraciones de nitrato de plata.</i> | <i>73</i> |
| <i>Tabla 3 Distribución de tamaños de AgNP's sintetizados a distintos tiempos de irradiación y concentración, longitud de onda y potencia de salida del láser fijos (0.5 mM nitrato de plata, 514 nm y 130 mW, respectivamente).....</i> | <i>77</i> |

INTRODUCCIÓN

Actualmente las nanopartículas metálicas engloban un área de estudio de mucho interés científico debido a una amplia gama de posibles aplicaciones que van desde la nanomedicina hasta sensores ópticos, entre muchas otras (Jain, Huang et al. 2007). En las últimas décadas se han desarrollado muchos métodos de síntesis de nanopartículas metálicas incluyendo métodos químicos, térmicos, fotoquímicos, ablación laser, entre otros. Entre éstas, predominan dos rutas sintéticas: la reducción química de sales metálicas (Canamares, Garcia-Ramos et al. 2004; Power, Betts et al. 2011) y la agregación fotoinducida de nanopartículas “semilla” (Kamat 2002; Zhang, Langille et al. 2011).

Desde el punto de vista químico, la síntesis de nanopartículas de plata en disolución se lleva a cabo mediante el empleo de al menos un precursor metálico, un agente reductor y un agente estabilizante. El mecanismo de formación de las disoluciones coloidales a partir de la reducción de iones plata consta de dos etapas diferentes, estas son nucleación y crecimiento. El proceso de nucleación requiere una alta energía de activación mientras que el proceso de crecimiento requiere una baja energía de activación. El tamaño y la forma de las nanopartículas dependerá de las velocidades relativas de estos procesos que pueden ser controladas a través de la modificación de los parámetros de reacción (concentración, temperatura, pH, poder reductor, etc.).

La agregación fotoinducida de nanopartículas “semilla” consiste de una síntesis química previa, normalmente por el método de Creighton, que es el más popular. En este método se reduce AgNO_3 con el agente reductor NaBH_4 , dando lugar a la obtención de nanopartículas de plata de aproximadamente 10 nm de diámetro y con una distribución de tamaños estrecha. Una vez obtenidas las “semillas” de plata, se procede a la posterior irradiación con la posibilidad de emplear luz láser (Zheng, Xu et al. 2007) o el empleo de una lámpara con determinados filtros para seleccionar distintas longitudes de onda (Jin, Cao et al.

2001; Jin, Cao et al. 2003) excitando así el plasmón de superficie localizado de las nanopartículas semilla y generando un posterior crecimiento y/o transformación de las nanopartículas esféricas a nanoprismas.

Un enfoque diferente de las estrategias de síntesis fotoquímicas, es la fotorreducción directa de sales metálicas (Yonezawa, Sato et al. 1987); la cual ha atraído gran atención por parte de muchos investigadores al ser síntesis más “limpia”, es decir, libres de agentes reductores, de recubrimiento para la generación de formas características y/o de estabilizadores para mantener las nanopartículas en suspensión (Dahl, Maddux et al. 2007).

Las principales ventajas de la síntesis por fotorreducción directa son su alta resolución espacial y, como ya se mencionó anteriormente, la limpieza del proceso. Además, es posible controlar in-situ la formación de agentes reductores que desencadenen la formación de nanopartículas tras su irradiación.

Otra ventaja es su gran versatilidad, ya que, la reacción se puede llevar a cabo en distintos medios. tales como vidrios, películas poliméricas, emulsiones, entre otros (Sakamoto, Fujistuka et al. 2009).

En este proyecto de investigación se estudió la fotorreducción directa de nitrato de plata para la síntesis de nanopartículas (AgNP's), mediante la irradiación con luz láser de onda continua y así poder establecer una tendencia con respecto la formación de las AgNP's estudiando la resonancia del plasmón de superficie y los tamaños de partículas, cuando se varían la concentración de la sal precursora, la longitud de onda y la potencia del láser.

Objetivo General

Sintetizar nanopartículas de plata mediante fotorreducción directa de nitrato de plata en solución acuosa, utilizando luz láser de onda continua, variando la longitud de onda y la potencia de ésta, así como la concentración del precursor metálico.

Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de plata utilizando luz láser de dos longitudes de onda distintas.
- Estudiar el efecto de la concentración del precursor metálico y la potencia de la luz láser utilizada.
- Caracterizar las propiedades ópticas de las nanopartículas obtenidas, mediante espectroscopía de UV-VIS.
- Obtener la distribución de tamaños de las nanopartículas utilizando la técnica dispersión dinámica de luz.

Hipótesis

Es posible irradiar directamente con luz láser una solución de nitrato de plata y citrato de sodio para sintetizar nanopartículas de plata y controlar su producción variando la longitud de onda y la potencia del láser utilizado.

Capítulo I. Nanopartículas de plata y sus generalidades.

Por nanopartículas inorgánicas en solución o suspensión se puede entender como agregados de tamaño comprendido entre 1 y 100 nm, rodeadas de una capa estabilizadora o protectora. Cuando son compatibles con sistemas acuosos, se les denomina hidrofílicas, en cambio, cuando se dispersan en un disolvente orgánico reciben el nombre de hidrofóbicas, y si se dispersan tanto en agua como en solventes orgánicos, se denominan anfifílicas.

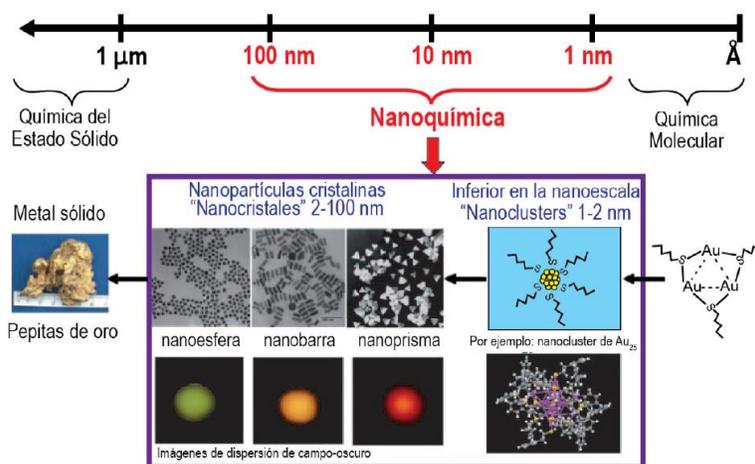


Fig. 1 Figura mostrando el punto intermedio de la nanoquímica, entre el estado sólido y la química molecular.

Los coloides se definen como suspensiones de partículas finamente divididas de un material en un medio dispersante que no se separa en el tiempo, mientras que un clúster puede ser definido como una molécula con dos o más enlaces metal-metal. Podríamos decir que las nanopartículas metálicas que pueden dispersarse en un medio determinado a través de la capa estabilizadora que las protege; este aspecto las hace muy similar a los coloides. A diferencia de los clúster propiamente dichos, las nanopartículas metálicas no son entidades moleculares pero tienen en común que están constituidas por un número determinado de átomos metálicos, es decir poseen nuclearidad.

En el caso de las nanopartículas de Ag estabilizadas por moléculas, se denominan nanoclusters protegidos por monocapas. Este término fue introducido por Murray y colaboradores, para diferenciar este tipo de nanopartículas de las partículas coloidales y clusters más convencionales que exhiben menos estabilidad. Las nanopartículas metálicas protegidas por monocapas de ligandos son ensamblajes supramoleculares, formadas por un núcleo metálico cubierto con una monocapa autoensamblada y compuesta de uno o más tipos de ligandos. En este tipo de nanopartículas existe una sinergia entre la química de los clusters y de las monocapas autoensambladas, que posibilita la pasivación superficial de las nanopartículas. Las monocapas autoensambladas permiten la estabilización simultánea tanto en la superficie reactiva de la nanopartícula como en la interface partícula-disolvente, a través de los grupos funcionales que presenta. La gran estabilidad que presentan los nanoclusters protegidos por monocapas, tanto en disolución como en estado sólido, facilita el proceso de caracterización de estos nanomateriales.

Una de las características más notables de las nanopartículas es su área superficial extremadamente grande, es decir que el número de átomos sobre la superficie es comparable o aún mayor que el número localizado en el interior del núcleo, cuestión que se aprovecha en muchas aplicaciones. Otro rasgo característico es el efecto de tamaño cuántico que está determinado por su pequeño tamaño, lo cual posibilita la modelización de los niveles de energía mediante un tratamiento mecánico cuántico a partir del modelo de la partícula en la caja. Según este modelo, los electrones están atrapados en tales cajas metálicas, moviéndose libremente y mostrando una frecuencia de oscilación colectiva, surgiendo la llamada banda de resonancia plasmónica, observada cerca de los 410 nm para nanopartículas de plata con un diámetro aproximado a los 10 nm. La energía de la banda de resonancia plasmónica de superficie depende tanto de la densidad electrónica libre como de la constante dieléctrica de medio que rodea la nanopartícula.

Las nanopartículas metálicas presentan propiedades físicas y químicas específicas, las cuales difieren de manera considerable del metal sólido (*bulk*) del cual se forman. En la figura 2 se muestra la evolución de los estados electrónicos desde el átomo metálico hasta el metal sólido pasando por las nanopartículas metálicas. Se puede observar que a nivel nanométrico los estados electrónicos son discretos; por lo tanto, las propiedades físicas de las nanopartículas que dependen de los electrones, como son las ópticas, magnéticas o de conducción, se ven alteradas. Las propiedades físicas muestran una fuerte dependencia con el tamaño, la geometría, la distancia entre las partículas, y con la naturaleza de la capa orgánica estabilizadora.

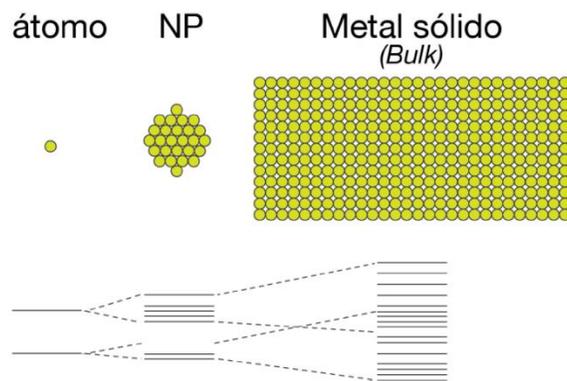


Fig. 2 Modificación de los estados electrónicos desde un átomo metálico aislado hasta el metal sólido (*bulk*).

La determinación de la estructura atómica de las nanopartículas protegidas por moléculas de ligando es un punto crítico para la comprensión de las propiedades físicas y químicas de estos materiales.

Entre las propiedades más estudiadas de las nanopartículas están las electrónicas, las ópticas y las magnéticas. La singularidad de estas propiedades se debe básicamente a efectos del tamaño finito, el cual resulta del confinamiento cuántico de los electrones en el interior del material, y a los efectos de superficie, causado por la rotura de simetría de la estructura cristalina en los límites de las partículas.

En el caso de nanopartículas muy pequeñas hay un incremento considerable de la fracción de átomos superficiales. Estos presentan diferentes características con respecto a los del interior de la nanopartícula, al tener menos coordinación y estar más expuestos al medio. Además, las propiedades de los átomos superficiales pueden ser moduladas a través del enlace con otras especies moleculares, que pueden alterar la estructura electrónica de las nanopartículas y por ende, las propiedades físicas que dependen de los estados electrónicos.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas están dominadas por los efectos de superficie y se deben a la interacción entre la luz y la materia a nivel macroscópico. Estas propiedades se pueden modular a través del control del tamaño de las nanopartículas. Éstas también dependen de la naturaleza de la capa de ligando estabilizadora.

Dependiendo de la interacción entre la señal óptica y las nanopartículas, éstas pueden ser de tres tipos: semiconductoras, dieléctricas y metálicas. Cada una de ellas produce fenómenos de especial interés, los cuales son aprovechados en diferentes campos de aplicación, como biología y medicina.

Las nanopartículas metálicas tienen la particularidad de generar bandas de resonancia conocidas como plasmones de superficie localizados cuando interactúan con una señal óptica, como ya hemos mencionado antes. La longitud de onda o color al que se obtiene dicha resonancia se le conoce como banda de absorción o resonancia plasmónica y depende, tanto del tamaño como de la forma de las nanopartículas, tal como se puede apreciar en las figuras 3 y 4, y es lo que da lugar a las diferentes coloraciones de las dispersiones de las mismas. Las nanopartículas metálicas más conocidas son partículas esféricas, barras y películas con núcleo dieléctrico. Más recientemente se han reportado otras estructuras como cubos, triángulos, estrellas y ovoides.

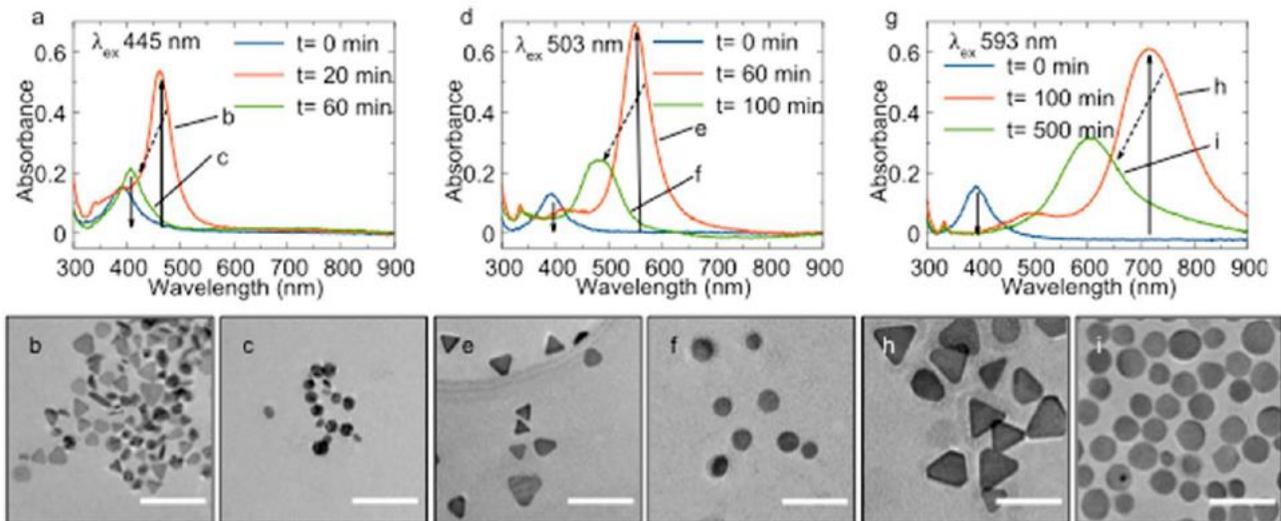


Fig. 3 Propiedades de nanopartículas de plata siguiendo el fotodesarrollo fotoablación. Espectros de absorción registrados de soluciones de AgNP's fotodesarrolladas a diferentes longitudes de onda de excitación: a) 445nm; d) 503nm; y g) 593nm. El espectro UV-VIS de la nanopartículas "semilla" (azul), los nanoprismas de plata fotodesarrollados (rojo) y los nanodiscos de plata fotoerosionados (verde) son presentados. También se muestran micrografías TEM de las respectivas AgNP's fotodesarrolladas y fotoerosionadas. (Todas las barras de escala en las imágenes de TEM corresponden a 100nm.) (Lee, Shi et al. 2013).

Los plasmones de superficie son la propiedad óptica más destacable de las nanopartículas metálicas y son el resultado de la interacción entre estas y una señal óptica, con la particularidad que la longitud del nanomaterial es menor que la radiación incidente. Se definen como oscilaciones colectivas de la densidad de carga electrónica superficial que se da en la interfase metal/dieléctrico. Asociado a estos existe un campo electromagnético que se propaga a lo largo de la interfase, cuya amplitud decae exponencialmente en la dirección normal a la superficie. Los plasmones de superficie obedecen a las ecuaciones de Maxwell, y desde el punto de vista de la teoría de electromagnética son un tipo de ondas cuasi bidimensionales.

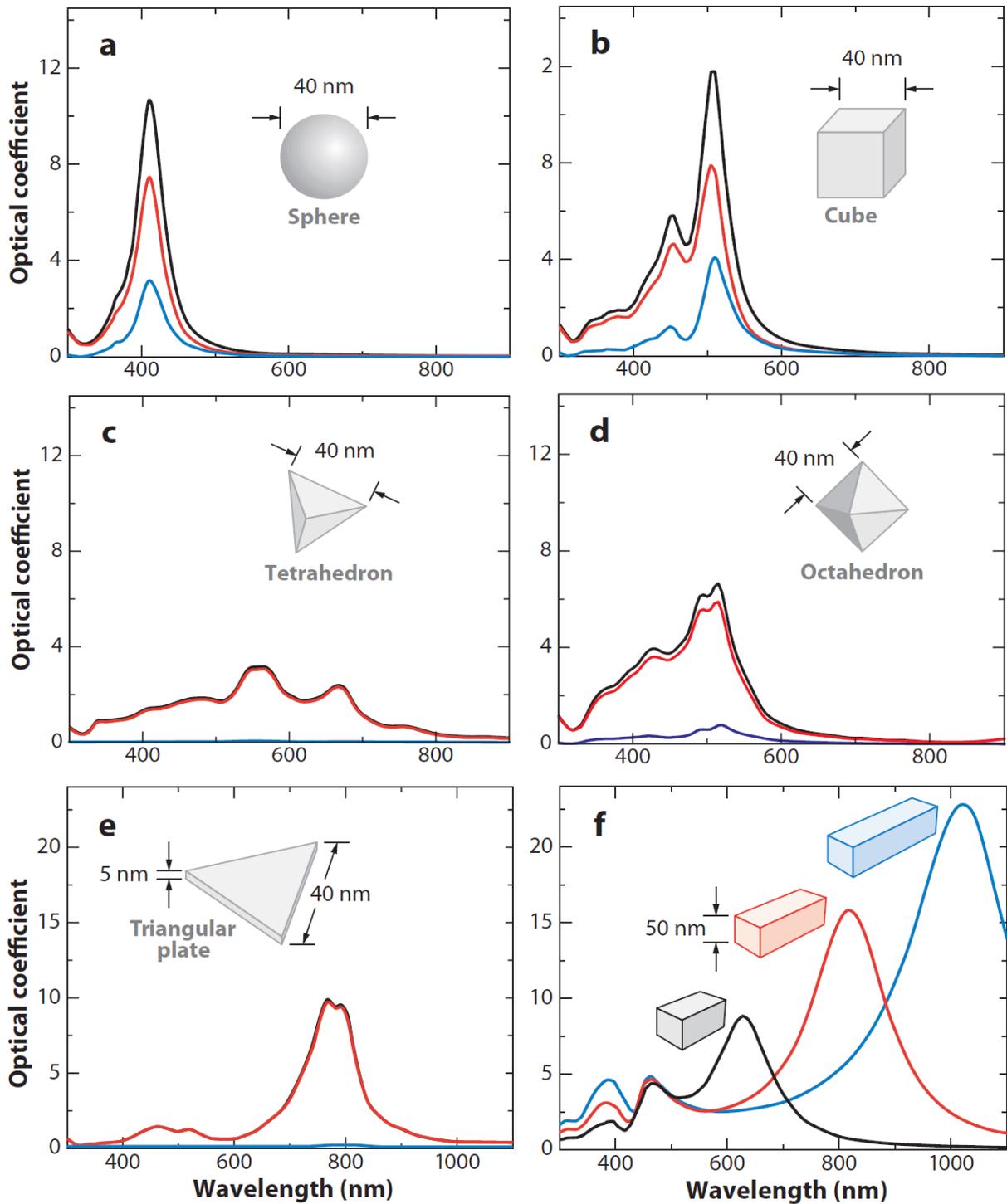


Fig. 4 Espectros de extinción (negro), absorción (rojo) y dispersado (azul) calculados para AgNP's de diferentes formas: a) una esfera mostrando un solo pico del dipolo de resonancia; b) un cubo; c) un tetraedro; d) un octaedro; y e) una lamina triangular. f) Espectro de extinción de barras rectangulares con proporciones de 2:1 (negro), 3:1 (rojo) y 4:1 (azul) (Lu, Rycenga et al. 2009).

En la figura 5 se explica en forma esquemática la producción de la banda de resonancia del plasmón de superficie para el caso de las nanopartículas metálicas. Cuando se aplica un campo electromagnético externo se produce un exceso de carga sobre la superficie de la nanopartícula debido al movimiento de los electrones, que actúa como fuerza restauradora. Este movimiento está amortiguado no solo por la interacción con los núcleos atómicos, sino también por la superficie de las nanopartículas. En definitiva, este sistema se comporta como un oscilador amortiguado, caracterizado por una frecuencia de resonancia, que para la mayoría de los metales de transición se encuentra en la región de UV-VIS del espectro electromagnético.

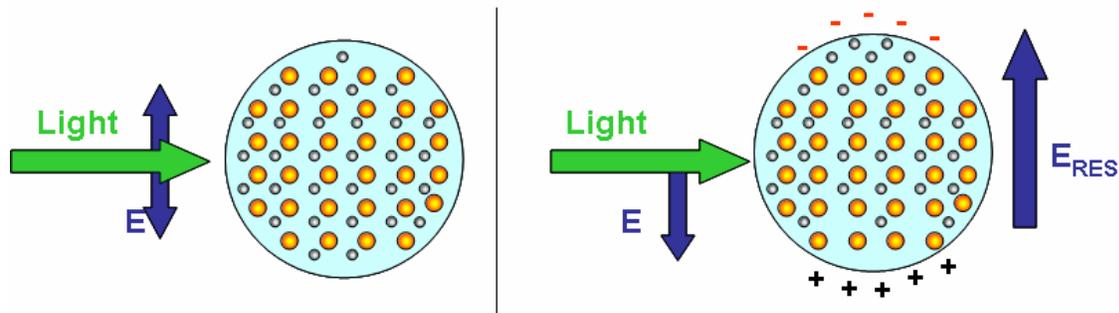


Fig. 5 Esquema de la interacción de la luz con una nanopartícula metálica. El campo eléctrico de la luz induce el movimiento de los electrones de conducción que se acumulan en la superficie de la nanopartícula creando un dipolo eléctrico. Esta acumulación de carga crea un campo eléctrico opuesto al de la luz.

I.1 Teoría de Mie.

A inicios del siglo XX Gustav Mie desarrollo una solución analítica a las ecuaciones de Maxwell, que describen la dispersión y la absorción de la luz por partículas esféricas (Mie 1976). Un haz de luz que incide sobre una esfera homogénea conductora resulta en las siguientes secciones eficaces de dispersión, absorción y extinción:

$$\sigma_{disp} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) (|a_L|^2 + |b_L|^2) \quad (1)$$

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L + 1) [Re(a_L + b_L)] \quad (2)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{disp} \quad (3)$$

Donde k es el vector de onda entrante y L son los números enteros que representan el dipolo, cuadrupolos y multipolos más grandes de la dispersión. En las expresiones anteriores, a_L y b_L son los parámetros siguientes, compuestos de las funciones de Riccati-Bessel ψ_L y χ_L :

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\chi'_L(x) - \psi'_L(mx)\chi_L(x)} \quad (4)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L}{\psi_L(mx)\chi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\chi_L(x)} \quad (5)$$

Aquí, $m = \tilde{n}/n_m$, donde $\tilde{n} = n_R + in_I$ es el índice de refracción complejo del metal, y n_m es el índice de refracción real del medio que lo rodea. También, $x = k_m r$, donde r es el radio de la partícula. Nótese que $k_m = 2\pi/\lambda_m$ está definida como el número de onda en el medio en lugar del número de onda en el vacío.

Para mayor comprensión del fenómeno de resonancia del plasmón de superficie se requiere de expresiones más simples que las 5 anteriores. Si asumimos que la nanopartícula es muy pequeña comparada con la longitud de onda, $x \ll 1$, en este caso las funciones de Riccati-Bessel pueden ser aproximadas por series de potencia. Siguiendo a Bohren y Huffman (Bohren and Huffman

2008), y manteniendo solamente los términos de orden x^3 , las ecuaciones 4 y 5 se simplifican a:

$$a_1 \approx -\frac{i2x^3 m^2 - 1}{3 m^2 + 2} \quad (6)$$

$$b_1 \approx 0 \quad (7)$$

Y a_L y b_L de mayor orden son igual a cero (solamente cuando se mantienen los términos hasta x^3). Para encontrar la parte real de a_1 como se requiere en la ecuación 2, se substituye $m = (n_R + in_I)/n_m$ en la ecuación 6:

$$a_1 = -i \frac{2x^3}{3} \frac{n_R^2 - n_I^2 + i2n_R n_I - n_m^2}{n_R^2 - n_I^2 + i2n_R n_I + 2n_m^2} \quad (8)$$

A continuación se cambia la función dieléctrica complementaria $\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ con las siguientes relaciones:

$$\epsilon_1 = n_R^2 - n_I^2 \quad (9)$$

$$\epsilon_2 = 2n_R n_I \quad (10)$$

Y cambiar la función dieléctrica del medio: $\epsilon_m = n_m^2$. Esta sustitución lleva a:

$$a_1 = \frac{2x^3}{3} \frac{-i\epsilon_1^2 - i\epsilon_1 \epsilon_m + 3\epsilon_2 \epsilon_m - i\epsilon_2^2 + i2\epsilon_m^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \quad (11)$$

La sustitución de la ecuación 11 en la ecuación 2 y tomando el término dipolar solamente, se obtiene la expresión ampliamente citada para la resonancia del plasmón de nanopartículas:

$$\sigma_{ext} = \frac{18\pi\epsilon_m^{3/2}V}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\lambda)}{[\epsilon_1(\lambda) + 2\epsilon_m]^2 + \epsilon_2(\lambda)^2} \quad (12)$$

Donde V es el volumen de la partícula. Un proceso similar da la siguiente sección eficaz de dispersión:

$$\sigma_{disp} = \frac{32\pi^4\epsilon_m^2V^2}{\lambda^4} \frac{(\epsilon_1 - \epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)^2 + (\epsilon_2)^2} \quad (13)$$

Si bien estas aproximaciones solo se aplican, estrictamente, a partículas muy pequeñas, menores a 10 nm de diámetro, sus predicciones de la sensibilidad dieléctrica siguen siendo precisas para partículas más grandes. La sección eficaz de extinción será mayor cuando el denominador en la ecuación 12 sea minimizado, condición que se cumple cuando $\epsilon_1 = -2\epsilon_m$. Lo que explica la dependencia del pico de la resonancia del plasmón de superficie con respecto al medio dieléctrico que lo rodea.

I.2 Métodos de síntesis.

Las nanopartículas metálicas se pueden preparar por diferentes métodos (ver fig. 7), tanto físicos como químicos, cada uno con sus ventajas e inconvenientes.

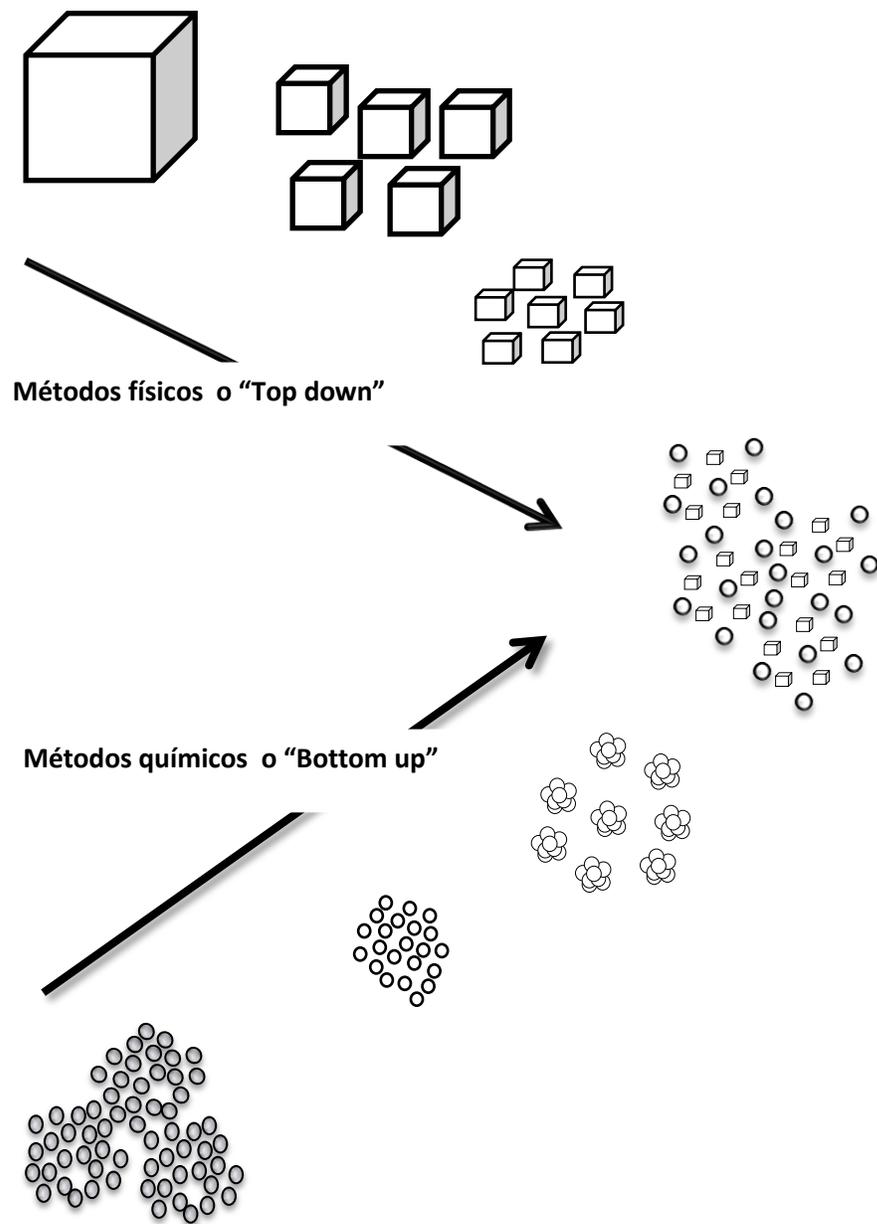


Fig. 6 Métodos de preparación de nanopartículas.

Los métodos físicos (*top-down*) consisten en la subdivisión de los metales sólidos (*bulk*) para la obtención de las nanopartículas. El mayor inconveniente que presentan es la imperfección de la estructura en la superficie. Además, la distribución de tamaño de partículas es muy amplia y las partículas obtenidas son, en general, mayores a 10 nm y no son reproducibles.

En cambio, los métodos químicos (*bottom-up*) consisten en la construcción del nanomaterial átomo por átomo, molécula por molécula o cluster por cluster. En esta aproximación sintética en su vertiente más común, se parte de la reducción de los iones metálicos a sus correspondientes átomos, seguido por la agregación controlada de los átomos. Desde el punto de vista de la producción en masa de las nanopartículas metálicas, los procedimientos químicos son más efectivos que los físicos. Además, los métodos químicos son más adecuados para obtener las nanopartículas uniformes y pequeñas, y esto se logra controlando la agregación de los átomos en el proceso de síntesis.

En la literatura se han reportado un sinnúmero de métodos químicos para la preparación de nanopartículas de metales de transición, los cuales los podemos agrupar en cuatro métodos sintéticos generales. El punto clave en cada uno de ellos es que conllevan a un depósito fácil del “precipitado metálico” (Aiken, Lin et al. 1996). Estos son:

- Reducción química de una sal metálica (Vargaftik, Zagorodnikov et al. 1985; Schmid, Harms et al. 1993).
- Descomposición térmica, fotoquímica o sonoquímica de complejos metálicos (Giorgio, Chapon et al. 1997; Dhas, Raj et al. 1998; Narayan, Landström et al. 2003; Tuchscherer, Schaarschmidt et al. 2011).
- Reducción y desplazamiento del ligando en compuestos organometálicos (Pachón and Rothenberg 2008).
- Deposición del metal en fase de vapor (Pachón and Rothenberg 2008).

Otro método muy versátil para la preparación de nanopartículas mono y bimetalicas es las síntesis electroquímica desarrollada por Reetz et al, el cual es utilizado cada vez más por distintos grupos de investigación (Reetz and Helbig 1994). Las ventajas que presenta la ruta electroquímica para la síntesis de

nanopartículas son que evita la contaminación con subproductos provenientes de los agentes de reducción química y que la nanopartícula se aísla fácilmente como un precipitado. Además, este método permite la formación de nanopartículas de un tamaño controlado.

La reducción química de sales de metales de transición en presencia de moléculas estabilizadoras es quizás el método químico más popular para la preparación de nanopartículas metálicas. Las principales ventajas del método de reducción de sales son:

- Es muy simple y reproducible.
- Las partículas obtenidas son nanométricas y homogéneas.
- Permite preparar nanopartículas a gran escala y con una distribución de tamaño estrecha.
- La estructura, el tamaño y la forma de las partículas pueden ser controlados variando simplemente las condiciones de preparación como el tipo de reductor, el contenido de los iones metálicos, la temperatura, la velocidad de agitación, etc.
- Las soluciones de las nanopartículas son estables por meses y presentan extraordinarias propiedades para diversas aplicaciones.
- Se pueden preparar nanopartículas monometálicas y multimetálicas.

El mecanismo consiste básicamente en la reducción de iones metálicos a átomos cerivalentes que inmediatamente actúan como centros de nucleación para dar lugar a la formación de clusters cuyo crecimiento continuara a medida que sigan agregando más átomos. Sin embargo, es primordial estabilizar las partículas así formadas a través de una capa de moléculas o agentes estabilizadores que se adsorben en la superficie e inhiben el proceso de aglomeración. Esta estabilización es primordial, ya que las partículas metálicas en solución tienden a aglomerarse debido a las interacciones de Van der Waals.

En muchas síntesis de nanopartículas a través del método de reducción se adicionan surfactantes, los cuales controlan la velocidad de crecimiento y limitan la agregación. Esto se explica por la adsorción de los surfactantes a la superficie de la nanopartícula, disminuyendo su energía libre superficial y con ello también su reactividad. Los surfactantes interactúan con la superficie de la nanopartículas a través de interacciones Van der Waals o electrónicas débiles. Debido a que estas son lo suficientemente débiles, los surfactantes pueden adsorberse y resorberse con facilidad en los procesos de nucleación y crecimiento. Este proceso dinámico posibilita el control en el tamaño y la forma de las nanopartículas (Quiros, Yamada et al. 2002).

Históricamente, Faraday en el año 1857 fue el primero en publicar la síntesis de nanopartículas por el método de reproducción química de una sal. No obstante, Turkevich fue el que estableció por primera vez, protocolos para la preparación de nanopartículas por este método y quien propuso un mecanismo por etapas para la formación de los nanoclusters basado en los siguientes fenómenos: nucleación, desarrollo y aglomeración (Turkevich, Stevenson et al. 1951). Los datos suministrados por técnicas analíticas modernas y más recientemente, estudios termodinámicos y cinéticos se han utilizado para refinar este modelo, como se ilustra en la figura 6:

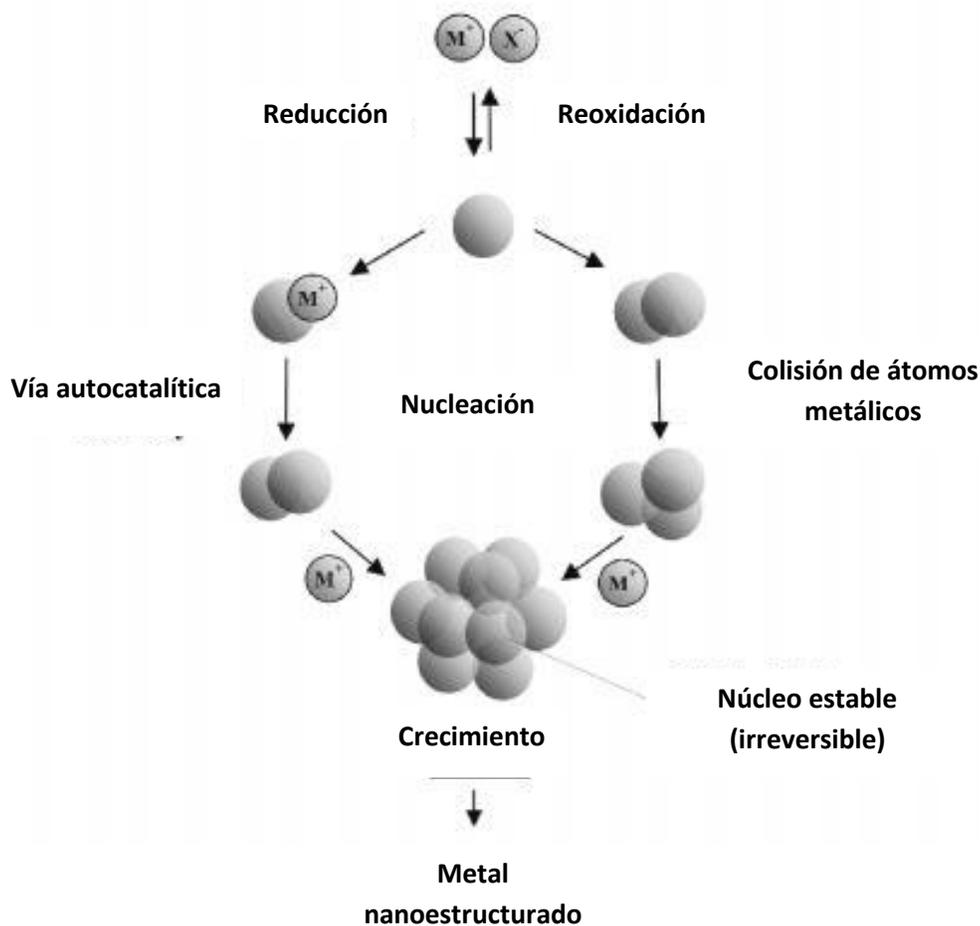


Fig. 7 Formación de coloides metálicos nanoestructurados por el método de "reducción de sal" (Bönnemann and Richards 2001).

Las dispersiones de nanopartículas se consideran "monodispersas" cuando el tamaño de la partícula se desvía como máximo un 15 % del valor medio (Bönnemann and Richards 2001). Estudio realizados por LaMer y Dinegar han revelado que para la producción de nanopartículas monodispersas se requiere separar cuidadosamente la etapa de nucleación de la de desarrollo o crecimiento, que es posterior (Murray, Kagan et al. 2000). En definitiva primero es necesaria una nucleación temporalmente discreta, seguida por un proceso de desarrollo más lento de los núcleos existentes. Esto se logra mediante la rápida adición de reactivos al medio de reacción, aumentando la concentración del precursor metálico por encima de umbral de nucleación. Muchos sistemas exhiben una

segunda fase de desarrollo distinta llamada periodo de maduración de Ostwald, durante el cual la alta energía superficial de las nanopartículas pequeñas promueve su disolución, mientras sobre las nanopartículas más grandes se redeposita material.

Capítulo II. Materiales y métodos.

Los reactivos utilizados para la síntesis de nanopartículas de plata fueron, nitrato de plata (AgNO_3 , pureza >99.0%) y citrato trisódico dihidratado ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pureza >99.0%), ambos de la marca Sigma Aldrich (St. Louis, MO, USA). Para la preparación de las soluciones se utilizó agua ultrapura tipo I, con una resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$. El equipo utilizado para irradiar las muestras fue un láser ión Ar^+ de onda continua de la marca Omnicrome Modelo 543-AP-A01 de potencia variable. Los espectros de extinción se obtuvieron con un espectrómetro UV-VIS-NIR marca Ocean Optics modelo USB2000+XR1-ES, utilizando una fuente de luz de la misma marca y modelo DH-200-BAL con dos lámparas: halógeno y deuterio. La distribución de tamaños se obtuvo mediante dispersión dinámica de luz utilizando el equipo Zetasizer Nano ZS de la marca Malvern, equipado con un láser de He-Ne con una potencia de 3mW, utilizando celdas de poliestireno.

II.1 Preparación de las muestras.

Las reacciones fueron llevadas a cabo a temperatura de cuarto ($\sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$) en celdas de poliestireno, mismas que fueron utilizadas para las mediciones de tamaño y del espectro de extinción. Se prepararon soluciones acuosas a tres concentraciones distintas de AgNO_3 (0.5, 1.0 y 5.0 mM), con una concentración fija de citrato de 3.0mM.

II.2 Síntesis de AgNP's mediante irradiación láser.

La técnica conocida como síntesis fotoquímica de nanopartículas de plata es un método de síntesis ventajoso, ya que, es un método simple, limpio y además muy conveniente de usar, debido la generación *in situ* de las mismas nanopartículas, es controlable mediante el tiempo de irradiación y la potencia del

láser empleado. Debido a su versatilidad esta técnica ha sido empleada para sintetizar nanopartículas en diferentes medios como nanocompositos poliméricos (Mustatea, Calinescu et al. 2014), micelas de surfactantes (Abid, Wark et al. 2002), vidrios (Murakoshi, Tanaka et al. 2002), sol-gel (Mennig, Spanhel et al. 1992), por mencionar algunos.

En este caso, el método de síntesis foto-inducido, consistió en la fotorreducción directa de las sales precursoras de plata mediante la irradiación con luz láser, las cuales fueron estabilizadas utilizando citrato de sodio, tal y como se describe en el siguiente diagrama:

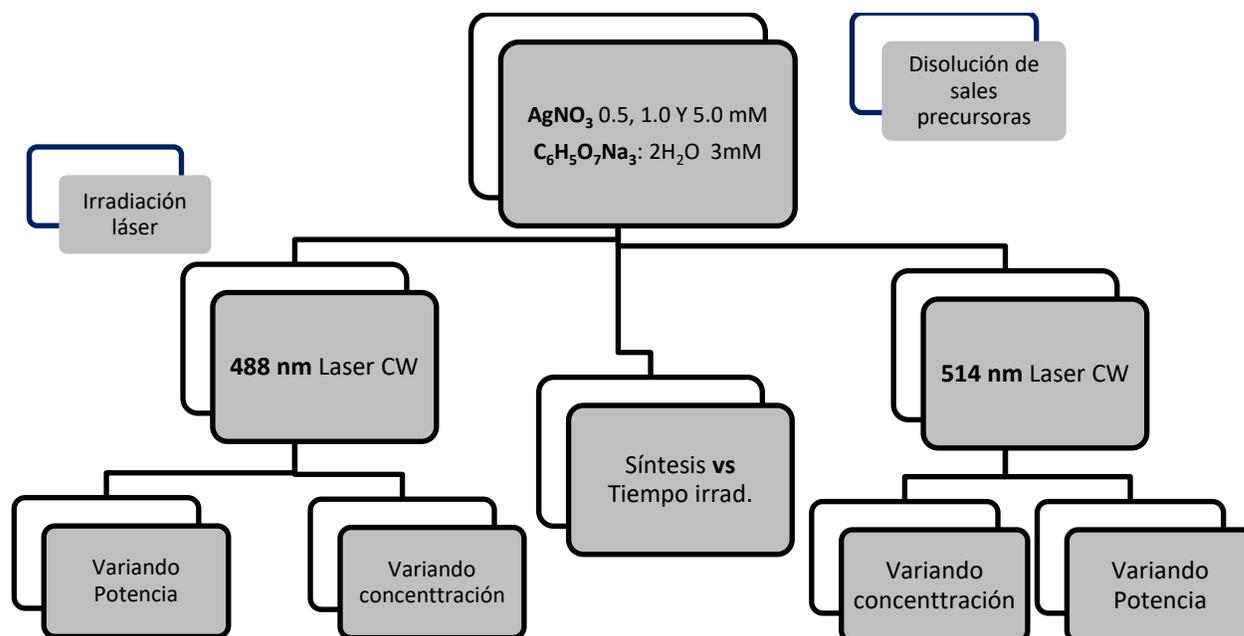


Fig. 8 Diagrama que representa el proceso de trabajo experimental.

Para la realización del experimento se prepararon soluciones acuosas de nitrato de plata (AgNO_3) en tres concentraciones diferentes: 0.5, 1.0 y 5.0 mM; conteniendo citrato trisódico dihidratado, como agente estabilizador, a una concentración fija de 3.0 mM. Cada uno de los experimentos fue llevado a cabo en celdas de poliestireno, tomando alícuotas de 1 mL (ver fig. 9). Las muestras fueron

expuestas a irradiación a diferentes longitudes de onda (488nm y 514nm) variando la potencia de salida del láser (80 mW y 130 mW).

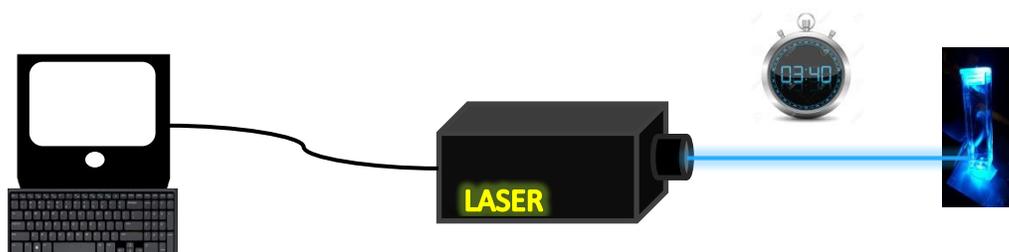


Fig. 9 Configuración experimental del proceso de síntesis de nanopartículas plata mediado por láser.

II.4 Métodos de caracterización.

La caracterización de las muestras fue llevada a cabo por espectroscopía de UV-VIS como método de estudio del plasmón de superficie de las nanopartículas de plata; además, se estudió su distribución de tamaños por el método de dispersión dinámica de luz.

II.4.1 Espectroscopía de UV-VIS.

La ciencia conocida como espectroscopía trata con el estudio de la radiación absorbida, reflejada, emitida o dispersada por una sustancia. Existe una gran variedad de espectroscopías, tantas como el número de clasificaciones posibles de acuerdo a la radiación usada y/o el estado de la materia interactuando con esta radiación.

Para el caso que nos atañe, los niveles de energía electrónicos están separados por un amplio rango de valores de energía. Los electrones localizados en niveles de energía exteriores involucran transiciones en un rango de alrededor

de 1-6 eV. Estos electrones son comúnmente llamados electrones de valencia y pueden ser excitados con la apropiada radiación ultravioleta (UV), visible (VIS), o incluso infrarrojo cercano (IR) en un rango de longitud de onda de 200 nm hasta 3000 nm, aproximadamente. Este rango de longitud de onda es llamado el rango óptico, y da origen a la espectroscopía óptica.

Si una muestra sólida es iluminada por una luz de intensidad I_0 , percibimos que, en general, la intensidad de este haz es atenuada después de atravesar la muestra; esto es, la intensidad I_t del haz transmitido es menor que I_0 . Los procesos que contribuyen a esta atenuación son los siguientes:

- *Absorción*, si la frecuencia del haz es resonante con una transición del estado base a un estado excitado de los átomos en el sólido. Una fracción de esta intensidad es generalmente emitida (usualmente a menores frecuencias que aquellas del haz incidente), dando lugar a una *emisión* de intensidad I_e . La otra fracción de la intensidad absorbida se pierde por procesos no radiativos (calor).
- Reflexión con una intensidad I_R de las superficies externas e internas.
- Dispersión, con una intensidad de luz I_S propagada en distintas direcciones, debido a procesos elásticos (en la misma frecuencia que el haz incidente) o inelásticos (a frecuencias más bajas que aquellas del haz incidente – Dispersión Raman).

Los espectros de absorción son usualmente registrados por instrumentos conocidos como *espectrofotómetros*. La Figura 10 muestra un diagrama esquemático con los elementos principales del espectrofotómetro compacto CCD (como el utilizado en este trabajo). Básicamente, consiste de los siguientes elementos: una fuente de luz (usualmente una lámpara de deuterio para el rango espectral UV y una lámpara de tungsteno para el rango espectral VIS e IR) que está enfocada en la entrada a una fibra óptica, que es usada para irradiar la muestra; un soporte para muestra, seguido de otra fibra óptica recolectora para medir la intensidad del haz después de atravesar la muestra; y finalmente una

computadora para visualizar y grabar el espectro de absorción. Se empleó espectrómetro USB2000+XR que utiliza un detector CCD de (dispositivo de carga acoplada, por sus siglas en inglés) 2048 elementos altamente sensible y que evita la necesidad de implementar un monocromador para discernir las diferentes longitudes de onda.

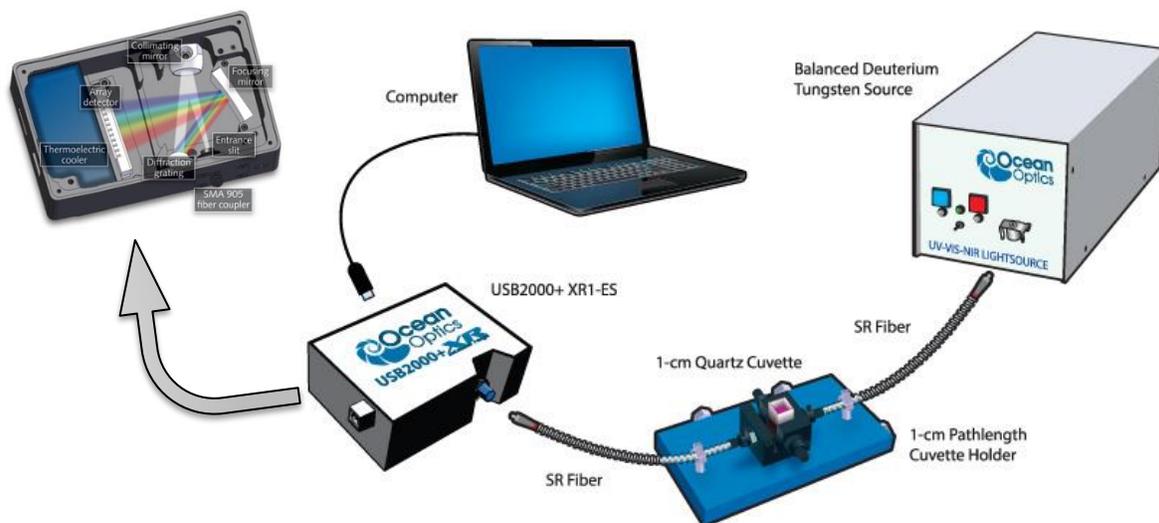


Fig. 10 Arreglo experimental para espectroscopía de UV-VIS

La espectroscopía UV-VIS ha sido ampliamente utilizada para la caracterización de nanomateriales, mide la absorción de la luz debido a la interacción con las moléculas de una muestra. Las nanopartículas metálicas exhiben una intensa banda de absorción en la región del ultravioleta al visible, conocida como banda de absorción del plasmón de superficie. Esta técnica mide la intensidad de la luz que pasa a través de una muestra (I), y la compara con la intensidad de la luz antes de pasar a través de la muestra (I_0). Aunque, en este caso utilizamos la espectroscopía de absorción de UV-VIS para identificar la banda de absorción del plasmón de superficie de las nanopartículas de plata, este método es más a menudo utilizado de manera cuantitativa para determinar la concentración de una especie absorbente en solución, usando la ley de Lambert-Beer:

$$A = -\log T = \epsilon \times b \times c \quad (14)$$

Siendo ϵ el coeficiente de absorción, donde su magnitud dependerá de las unidades empleadas para b y c , longitud del paso de luz y concentración de muestra, respectivamente.

Como ya se mencionó anteriormente, las oscilaciones electrónicas del plasmón de superficie implican un incremento de la energía cinética y electrostática asociada a los campos eléctricos del dipolo y la luz del haz incidente se extingue parcialmente cuando este excita el plasmón de superficie de la nanopartícula. Cuanto mayor sean las oscilaciones electrónicas mayor será la extinción de luz, así el espectro de absorción óptica nos permite detectar la excitación del plasmón de superficie.

II.4.2 Dispersión Dinámica de Luz.

La técnica de dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés) es una herramienta muy útil para la determinación de tamaños de partícula. A diferencia de la dispersión de luz estática, para determinar el tamaño de las partículas la dispersión de luz dinámica no tiene en cuenta la dependencia del ángulo, sino la variación de la intensidad de dispersión en el tiempo. El término "dinámica" no se refiere al movimiento de la muestra como un conjunto, sino a la "vibración" de las partículas que la componen. La dispersión dinámica de luz es una técnica físico-química empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión o macromoléculas en solución tales como proteínas o polímeros. La luz láser, al alcanzar las numerosas partículas que hay en una suspensión, se dispersa en todas las direcciones posibles. Si se separa una dirección, los haces de luz dispersados por distintas partículas interfieren entre sí y se obtiene una intensidad de dispersión determinada (ver fig. 11).

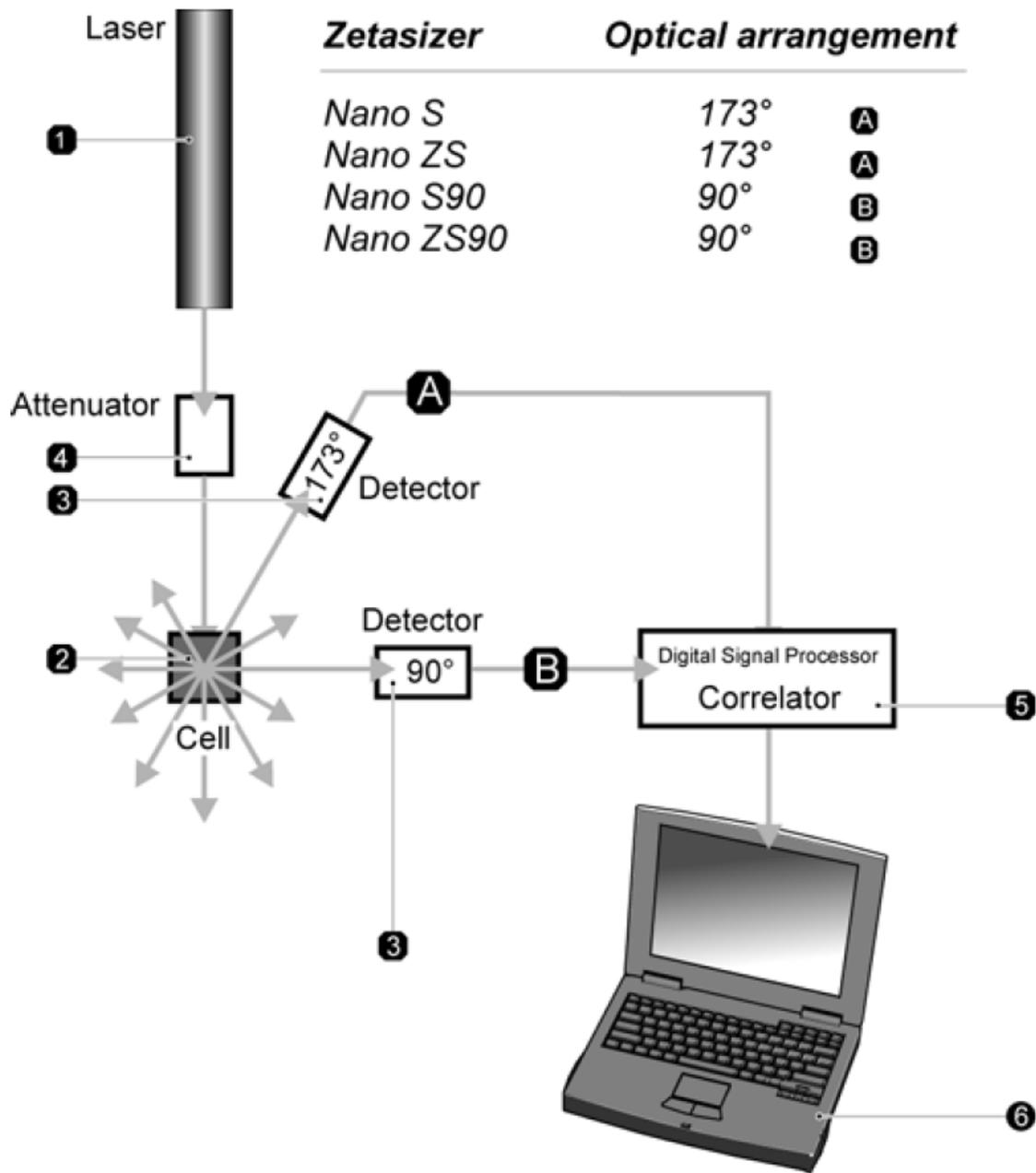


Fig. 11 Diagrama esquemático de un equipo de dispersión de luz dinámica.

Esta técnica, mide el movimiento Browniano y lo relaciona con el tamaño de las partículas. Este movimiento es aleatorio en las partículas debido al bombardeo, a escala atómica, por el solvente que las rodea. En este sentido, la velocidad de dicho movimiento para partículas más pequeñas es mayor debido a que son

bombardeadas más fuertemente, comparadas con partículas más grandes que tienen una velocidad de movimiento Browniano menor. Como consecuencia del movimiento browniano las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí, lo que provoca cambios en las condiciones de interferencia y en la propia intensidad de dispersión. Si las partículas se mueven rápidamente, también se acelera la variación de la intensidad de dispersión. Por el contrario, las partículas lentas conducen a variaciones más lentas. Por norma general, en la dispersión de luz dinámica la suspensión de la muestra permanece en reposo, además de que la temperatura debe permanecer estable para evitar corrientes de convección dentro de la muestra que ocasionen movimientos no aleatorios e incorrectas interpretaciones.

La velocidad del movimiento Browniano está definida por una propiedad conocida como coeficiente de difusión traslacional (D), a partir del cual se calcula el tamaño de una partícula, usando la ecuación de Stokes-Einstein:

$$d(H) = \frac{kT}{3\pi\eta D} \quad (15)$$

Donde, $d(H)$ el diámetro hidrodinámico, es un valor que se refiere a como la partícula se difunde en un fluido. D , es el coeficiente de difusión traslacional de una partícula, el cual, depende del tamaño de partícula y también de estructuras superficiales que afecten la velocidad de difusión, además de la concentración de iones presentes en el medio. k , es la constante de Boltzmann, que relaciona la temperatura absoluta y la energía. T , es la temperatura absoluta y η que es la viscosidad del medio.

La velocidad con la que se difunden las nanopartículas debido al movimiento Browniano, se mide determinando la tasa a la cual la intensidad de la luz dispersada fluctúa durante la detección usando el arreglo óptico apropiado. Cuando una superficie difusora es irradiada con luz coherente (láser) produce la

interferencia mutua entre frentes de onda coherentes que son sujetos a diferencias de fase o fluctuaciones de intensidad, conocido como *patrón de speckle*, en el que las manchas brillantes de luz pertenecen a la luz dispersada por las partículas que llegan en fase y con interferencia constructiva; por otro lado, las manchas oscuras son las adiciones de fase de la luz dispersada con interferencia destructiva y que se cancelan mutuamente. Al igual que el sistema completo es estacionario, el patrón de speckle es estacionario en posición y tamaño.

En sistemas de partículas bajo movimiento Browniano, la adición de fases de las partículas en movimiento se encuentra en constante evolución y forma nuevos patrones. Así, la tasa a la que ocurren las fluctuaciones de intensidad depende de la velocidad del movimiento y del tamaño de las partículas. Este proceso es analizado por un autocorrelador que compara la intensidad de la luz consigo misma y su variación en el tiempo hasta llegar a un punto en el que ya no exista correlación con la señal original, donde, el tiempo para que esta correlación decaiga es característico de la velocidad de difusión y por lo tanto, del tamaño de las partículas. En este sentido, el correlador utilizado en DLS construye la función de correlación $G(\tau)$ de la intensidad dispersada:

$$G(\tau) = \langle I(t) \cdot I(t + \tau) \rangle \quad (16)$$

Donde τ es la diferencia de tiempo del correlador. Para un gran número de partículas monodispersas en movimiento Browniano, la función de correlación es una función exponencial en decaimiento del retraso del tiempo t del correlador:

$$G(\tau) = A[1 + Be^{(-2\Gamma\tau)}] \quad (17)$$

Donde A es la línea base de la función de correlación, B es la intersección de la función de correlación.

$$\Gamma = Dq^2 \quad (18)$$

Donde D es el coeficiente de difusión traslacional.

$$q = \left(4\pi n / \lambda_0\right) \sin(\theta/2) \quad (19)$$

Donde n es el índice de refracción del dispersante, λ_0 es la longitud de onda del láser y θ es el ángulo de dispersión. Para muestras polidispersas, la ecuación puede ser escrita como sigue:

$$G(\tau) = A[1 + Bg_1(\tau)^2] \quad (20)$$

Donde $g_1(\tau)$ es la suma de todos los decaimientos exponenciales contenidos en la función de correlación.

El tamaño es obtenido de la función de correlación usando varios algoritmos. Existen dos aproximaciones básicas diferentes que son utilizadas a menudo, la primera ajustando una simple exponencial a la función de correlación para obtener el tamaño promedio y la amplitud de la distribución de tamaños, que es el índice de polidispersidad; por otro lado, se ajusta una exponencial múltiple a la función de correlación para obtener la distribución de tamaños. Donde el primero es usado para análisis de distribuciones monodispersas y este último, para distribuciones de tamaño más amplias.

III. Resultados y discusiones.

A continuación son presentados los resultados de los distintos experimentos de síntesis de nanopartículas de plata por fotorreducción directa de la sal precursora, nitrato de plata, mediante irradiación láser.

La síntesis de AgNP's mediada por láser de onda continua (LASER CW, por sus siglas en inglés), fue llevada a cabo irradiando con dos longitudes de onda distintas, 488 y 514 nm, así como, dos potencias de salida del haz de luz láser de 80 y 130 mW, para ambas longitudes de onda. Además, cabe mencionar las tres concentraciones de AgNO₃ empleadas, de 0.5, 1.0 y 5.0 mM.

III.1 Síntesis AgNP's irradiando a 488nm.

Para este apartado se escogió 488 nm, como longitud de onda láser, las tres concentraciones mencionadas de la sal de plata y las dos distintas potencias de salida del haz, 80 y 130 mW. A excepción del experimento cuya variante principal es el tiempo, la totalidad de estos se realizó irradiando la muestra por 2 horas.

III.1.1 Resultados de espectroscopía UV-VIS.

El primer experimento a describir se efectuó variando la potencia del láser y fijando longitud de onda y concentración, en 488 nm y 5mM de AgNO₃, respectivamente, en los cuales se pueden observar una amplia banda de absorción con un máximo de intensidad en 470nm, tanto en la figura 12 como en la figura 13, posición que corresponde a la resonancia del cuadrupolo en el plano (Jin, Cao et al. 2003); donde la gran amplitud de la banda es indicativo, ya sea, de una gran distribución de tamaños de partículas esféricas o una posible

combinación de distintas morfologías. Además, en una longitud de onda próxima a 350nm se puede apreciar un débil hombro correspondiente a la resonancia del cuadrupolo fuera de plano, indicando una posible forma de prisma triangular, muy probablemente en menor proporción a partículas esféricas (Jin, Cao et al. 2001). Aunque no se aprecia un pico a 410nm que corresponde a nanopartículas esféricas, así como en prismas triangulares pero de una forma más débil, podemos decir que éste pudiera estar presente y verse opacado por la amplitud de la banda. También, cabe señalar una gran similitud en la amplitud de ambos espectros, puesto que las potencias de síntesis fueron diferentes, 130 y 80mW, respectivamente; lo anterior, puede ser atribuido a la alta concentración de la sal de plata (Xue, Métraux et al. 2008), provocando una gran formación de nanopartículas de diferentes tamaños y formas, resultando por igual en una amplitud de banda que no permita discriminar otros picos.

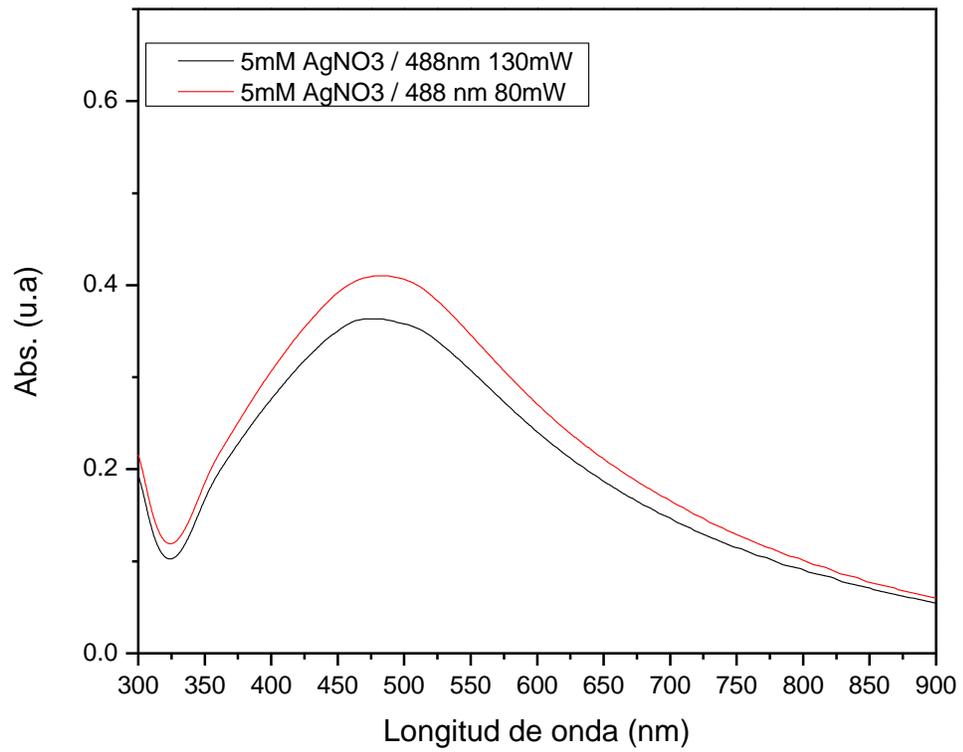


Fig. 12 Espectros de extinción de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM de Citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua a una longitud de onda de 488nm a 130mW y 80mW de potencia.

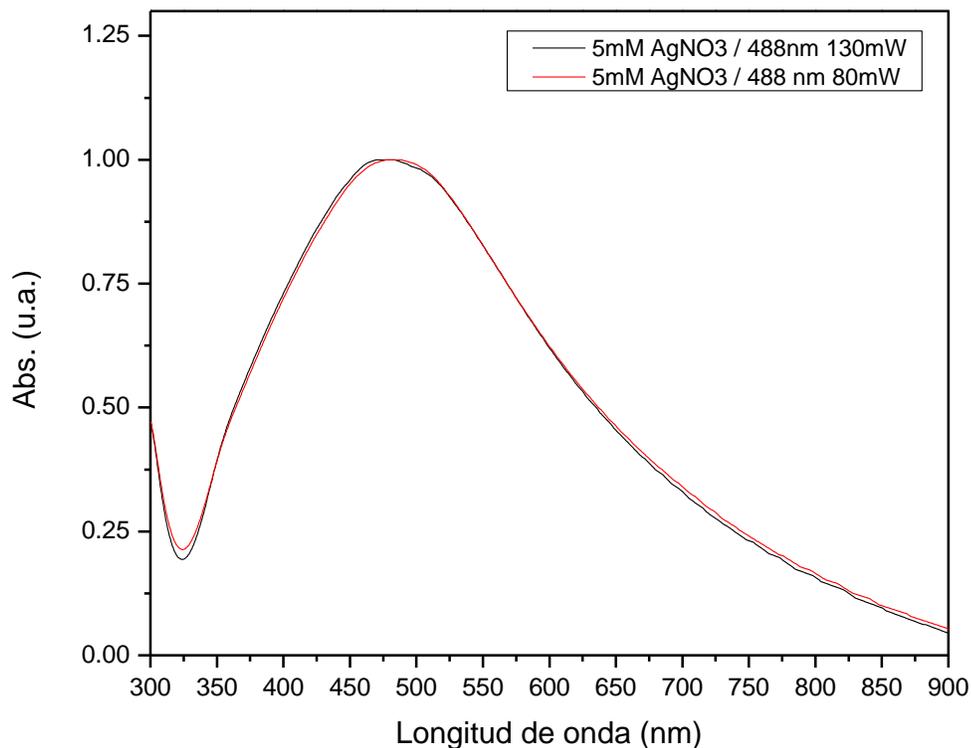


Fig. 13 Espectros de absorción normalizados de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM de Citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua a una longitud de onda de 488nm a 130mW y 80mW de potencia.

En la figura 13 es claramente visible la gran similitud del ancho medio de ambas bandas, casi exacta, en los espectros de absorción de los ensayos realizados con una concentración de 5mM de nitrato de plata.

Las muestras sintetizadas a partir de una concentración de 1.0 mM de nitrato de plata con una longitud de onda laser continuo de 488nm con una potencia de salida de 130 y 80mW (Fig. 14), siguen apreciándose espectros de absorción con bandas muy amplias, sin embargo, con estructura distinta, respecto a las obtenidas con una concentración 5.0 mM de plata. Dichas bandas presentan grandes diferencias en la intensidad máxima de sus espectros de extinción que se le puede conferir a la diferencia de potencias del haz de luz. Para la síntesis a

130mW, suponiendo la formación de partículas con forma de placas triangulares, la banda de mayor intensidad localizada a una longitud de onda de 610nm podría asignarse a la resonancia del dipolo en el plano; así como, el hombro alrededor de los 420nm podría corresponder a la resonancia del dipolo fuera de plano, que suele aparecer, tanto en AgNP's esféricas como en nanoprismas; por último, el hombro débil a 350nm puede atribuirse a la resonancia del cuadrupolo fuera de plano, presente en prismas triangulares y nanodiscos de plata (Jin, Cao et al. 2003). No obstante, el ancho de la banda es un fuerte indicativo de distintas poblaciones y sus respectivas resonancias, además de contar con un posible traslape de la banda de absorción de nanopartículas esféricas, cuya presencia no se descarta.

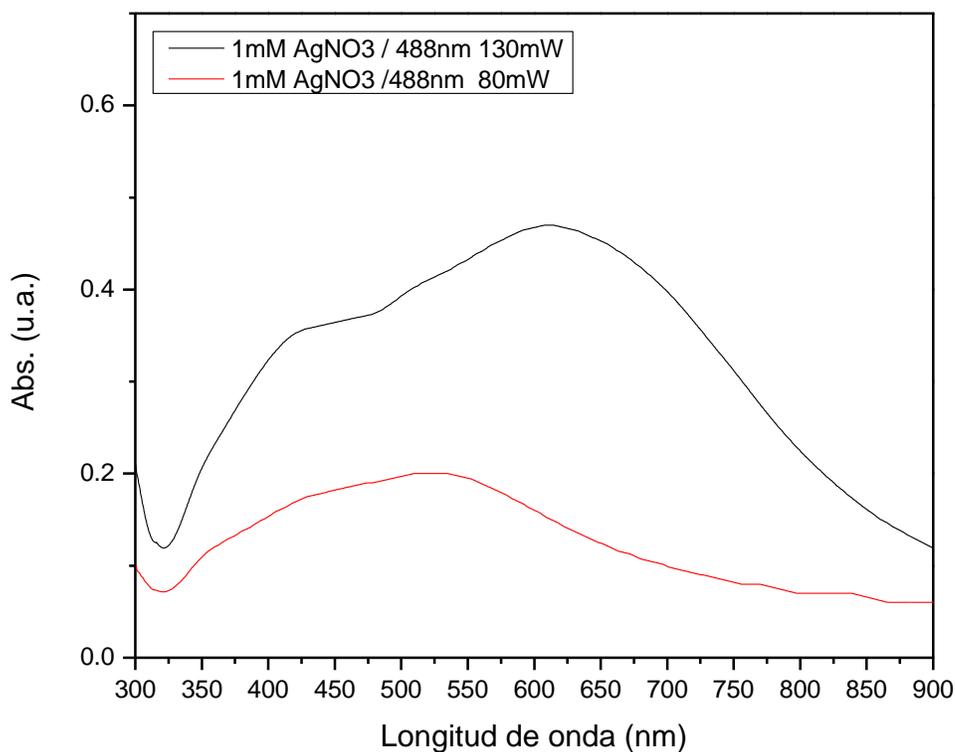


Fig. 14 Espectros de absorción de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm a 130mW y 80mW de potencia.

La normalización (fig. 15) de los espectros anteriores hace fehaciente la diferencia en la absorción de las dos síntesis a concentración fija de AgNO_3 1mM y dos potencias de salida de 80 y 130mW, donde a mayor potencia del láser se puede observar una mayor intensidad en la absorción, además, de un desplazamiento de la banda hacia longitudes de onda mayores; así, podemos inferir que una menor concentración de plata permite un control mayor sobre las propiedades ópticas de las nanopartículas obtenidas.

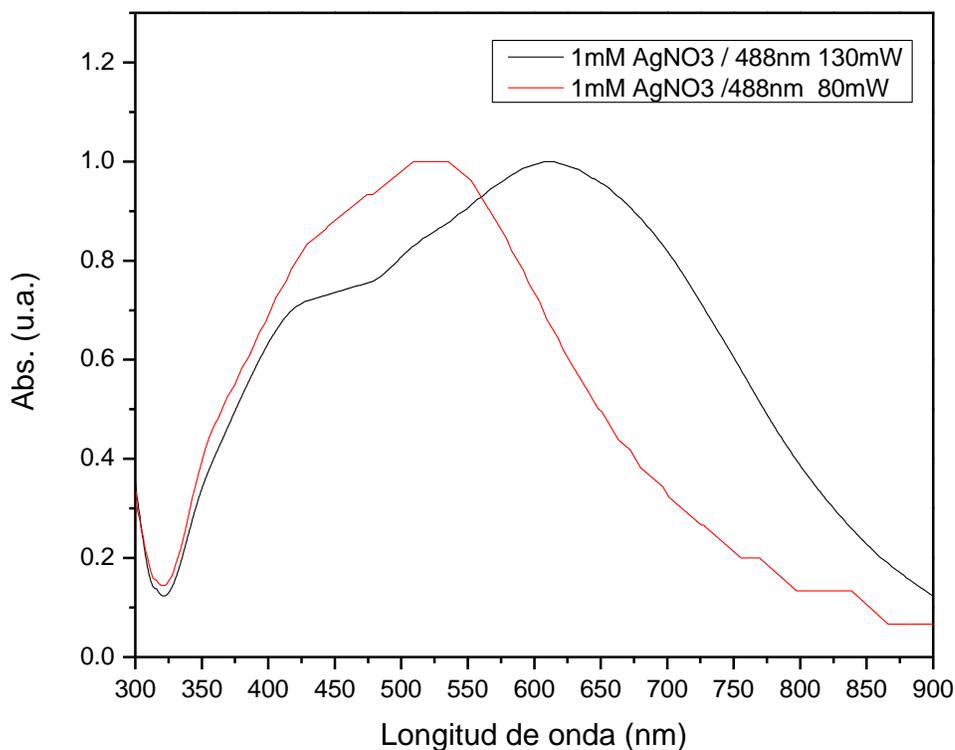


Fig. 15 Espectros de absorción normalizados de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO_3 y 3mM de Citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm a 130mW y 80mW de potencia.

La figura 16 muestra los espectros de absorción de las nanopartículas obtenidas al irradiar la muestra de menor concentración de plata, 0.5 mM, dichas síntesis realizadas al igual que las concentraciones anteriores con dos diferentes potencias del haz de luz, 80 y 130mW. La absorción de la síntesis realizada con

130mW presenta una serie de picos con uno de mayor intensidad localizado alrededor de los 422 nm (resonancia del dipolo fuera de plano), un hombro localizado aproximadamente en 500 nm (muy cercano a la resonancia del cuadrupolo en el plano), otro más situado en 590 nm (resonancia del cuadrupolo en el plano) y por último, un último hombro en los 730 nm (resonancia del dipolo en el plano) conformando así, una muy amplia banda que al igual que las anteriores inicia en los 320 nm, pero ahora esta concluye hasta los 850 nm, reforzando la hipótesis de que a menor concentración ocurre un mayor cambio en la síntesis de las AgNP's, en el entendido de diferentes tamaños y variedad de morfologías.

La síntesis realizada con 80 mW de potencia de salida se muestra un tanto diferente a la anterior, iniciando la absorción desde los 320 nm, con una caída de la absorción menos pronunciada y mucho antes de alcanzar los 850 nm. Por igual, presenta un máximo de absorbancia en 422 nm (resonancia del dipolo fuera de plano) y una segunda banda en 565 nm. A razón de una baja concentración de plata la síntesis resultante tiende a producir distintos modos de resonancia, como lo hemos venido observando; aunado a esto, el incremento en la potencia del láser tiende a generar poblaciones de AgNP's con espectros de absorción desplazados hacia el infrarrojo, además de que las bajas concentraciones de plata permiten una mayor diversidad de bandas de absorción.

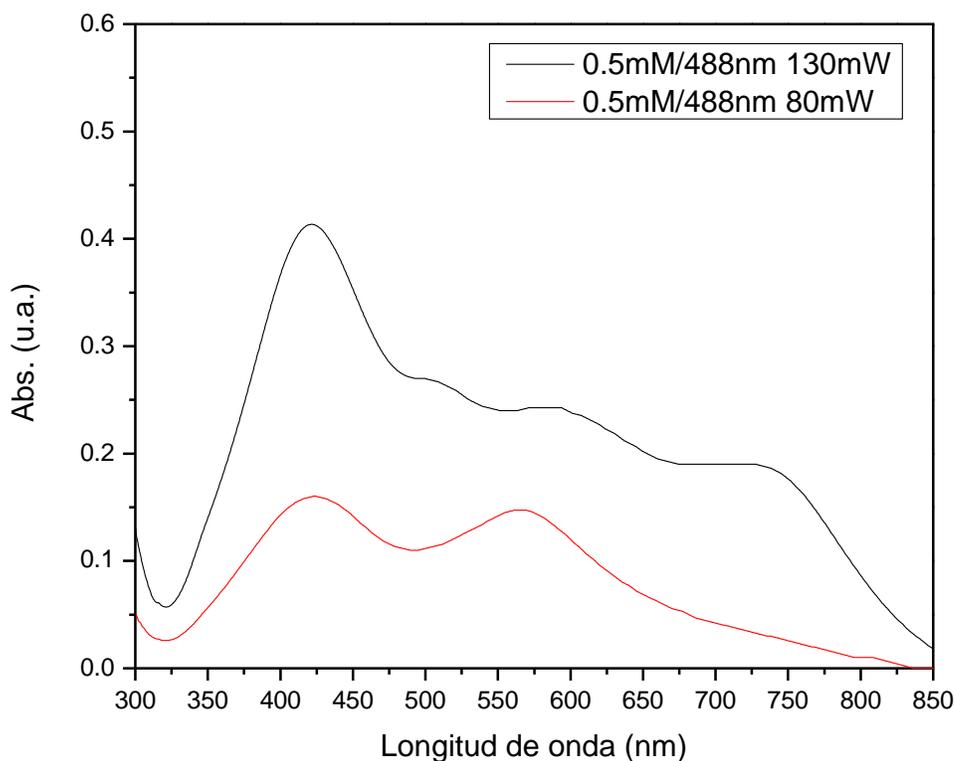


Fig. 16 Espectros de absorción de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO_3 y 3mM de Citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm a 130mW y 80mW de potencia.

En la figura 18 queda enmarcada la similitud que genera la misma concentración de AgNO_3 (0.5mM) para esta síntesis a 488 nm de longitud de onda de excitación láser, donde ahora es palpable el hecho de que ambos espectros presentan un máximo en la absorbancia en 422 nm; sin embargo, existen diferencias, entre los mismos, que son atribuibles a la variación de la potencia de salida del haz de luz que irradió directamente la solución de nitrato de plata y citrato de sodio. También es posible observar que conforme disminuye la concentración de nitrato de plata, la banda localizada alrededor de los 420 nm va incrementando su tamaño en relación al resto del espectro, lo cual podría ser un incremento de la población de nanoesferas comparada con las poblaciones de otro tipo de morfologías.

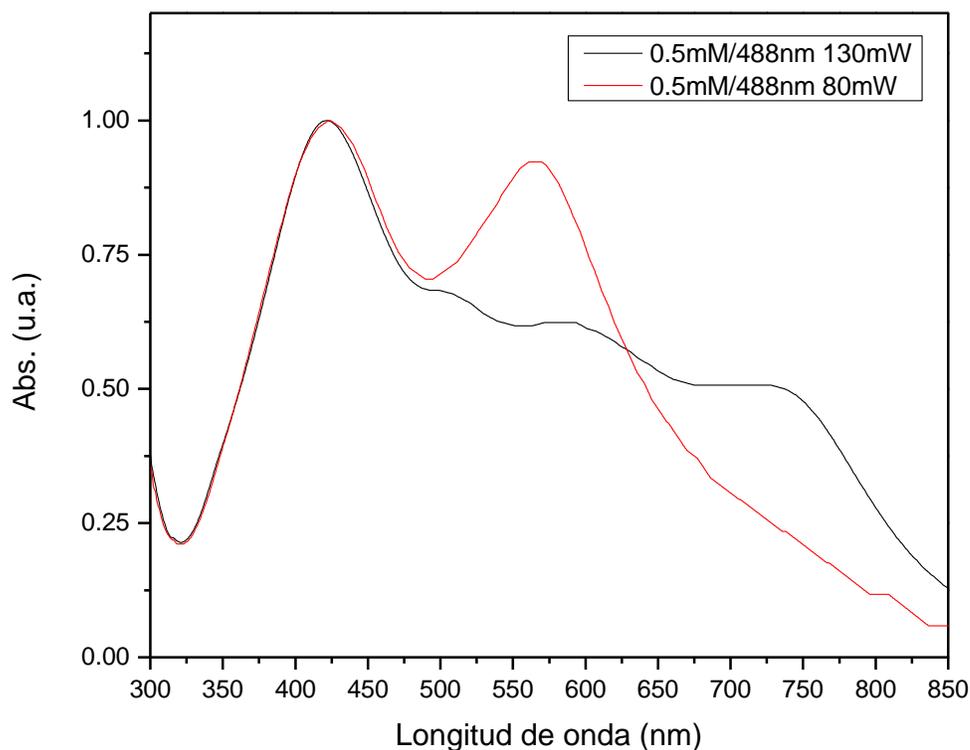


Fig. 17 Espectros de absorción normalizados de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm a 130mW y 80mW de potencia.

III.1.2 Mecanismo de formación de las nanopartículas.

El mecanismo de formación de las nanopartículas de plata (fig. 19) puede ser explicado de la siguiente manera: el citrato de sodio, que tiene tres grupos carboxílicos y, tal como fue demostrado por Munro y colaboradores, que principalmente dos de estos grupos carboxílicos se unen a la plata, dejando un tercero unido a la superficie de la nanopartícula de plata para estabilizar el sistema por repulsión electrostática (Munro, Smith et al. 1995). Además, el citrato es un agente reductor que puede ser foto-oxidado a acetona-1,3-dicarboxilato, así también como dióxido de carbono (Ahern and Garrell 1987; Yonezawa, Sato et al. 1987) y su adsorción en la superficie de la nanopartícula induce una transferencia de electrones (Maillard, Huang et al. 2003). En este sentido la oxidación del citrato

favorece la formación de plata cerivalente, además de hacer las veces de agente estabilizante, promueve la formación de la nanopartícula. Asimismo, el hecho de que el citrato realice ésta doble función, permite que tengamos una síntesis más limpia libre los subproductos de otros agentes reductores.

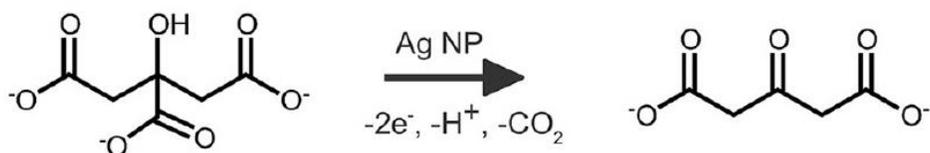


Fig. 18 Mecanismo de formación de AgNP's a partir de la oxidación del citrato.

III.1.3 Resultados de tamaños por DLS.

La medición de tamaño realizada por el método de dispersión dinámica de luz para la síntesis llevada a cabo con una concentración de plata de 5.0 mM (fig. 19), arrojó como resultado un tamaño de partícula de 59 nm, por volumen, lo que denota una mayor proporción de la población para este tamaño de AgNP's. En cambio, la medición de la misma por intensidad (fig. 20), indica una población de AgNP's cercana a los 106 nm como producto de la mayor intensidad de dispersión por parte de partículas más grandes. No obstante, las distintas poblaciones de nanopartículas, ya sea por intensidad o por volumen, son relativamente cercanas, por lo que, presentan un índice de polidispersidad (PDI, por sus siglas en inglés) de 0.194, además de un tamaño promedio de 86 nm.

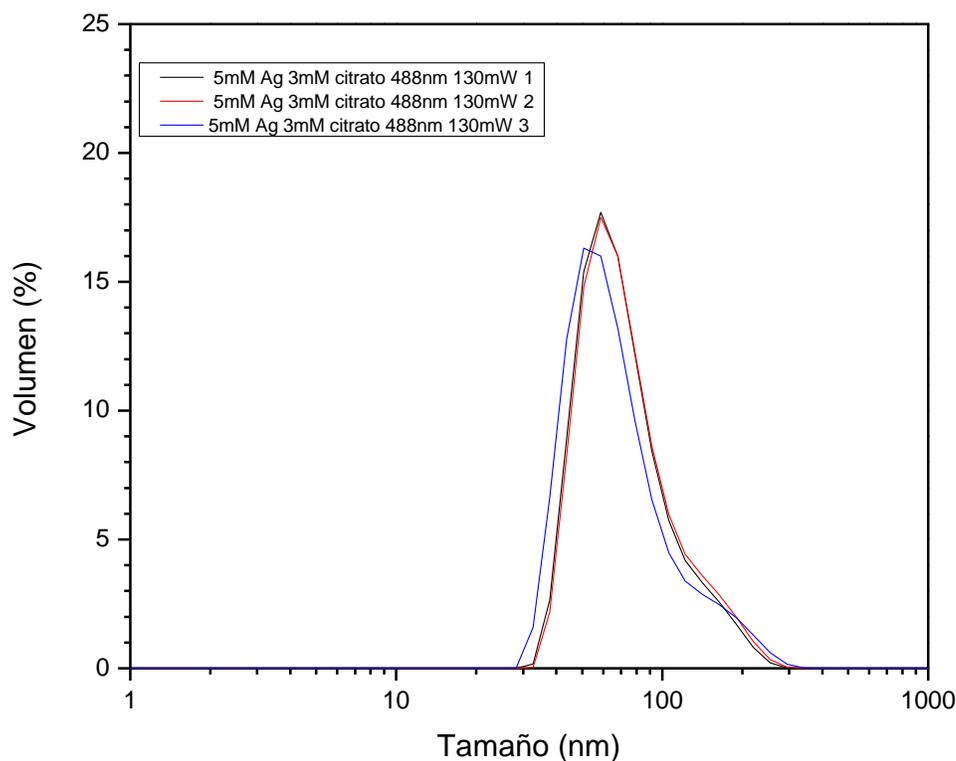


Fig. 19 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO_3 y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 130 mW de potencia.

En lo que concierne a esta concentración y potencia laser (5.0 mM y 130mW), no presentan tamaños inferiores a 30 nm, como se puede apreciar en ambas figuras 19 y 20, lo que es un indicio de que altas concentraciones de AgNO_3 conducen a una mayor interacción de las poblaciones iniciales de AgNP's que al iniciar su formación y con la gran cantidad de plata disponible en la solución, se reconvonan en nanopartículas de mayor tamaño y que continúan embebiendo a aquellas que se siguen produciendo por la alta disponibilidad de iones Ag^+ , de modo se desarrollan de manera más rápida que a menores concentraciones y un mismo tiempo de reacción, y esto hace no se encuentren partículas inferiores a 30nm al realizar el análisis por DLS.

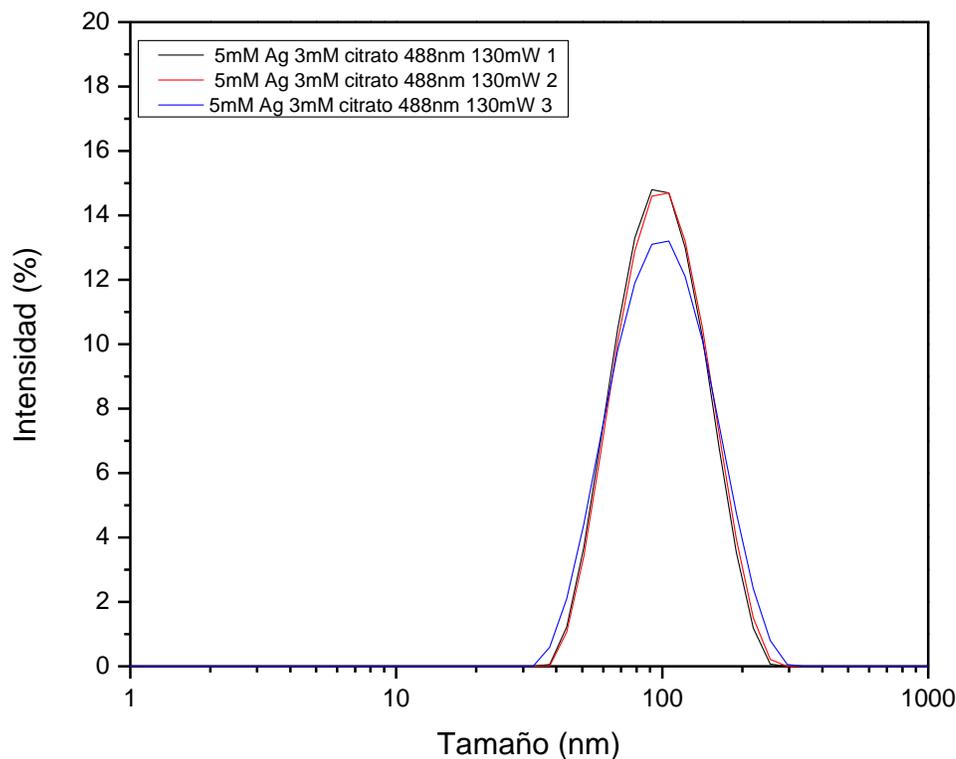


Fig. 20 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 130 mW de potencia.

En las figuras 21 y 22, se ilustra la distribución de tamaños para la misma concentración anterior, con una potencia laser de 80mW, ahora menor, por volumen e intensidad respectivamente. La distribución de tamaños por volumen se observa una gran semejanza con la síntesis previa (5mM AgNO₃ y 130mW de potencia) con una población de 51 nm, cercana a la ya mencionada, aunque con un PDI de 0.224 y un tamaño promedio de 82 nm. De igual modo, la distribución de tamaños por intensidad indica una población con tamaño de 91 nm que nos indica ser bastante cercana, aunque levemente menores a las síntesis de esta misma concentración, mas a 130 mW, asumiendo la implicación de la variación de potencia y como afecta de manera directa el tamaño de partícula, de modo que al disminuir la potencia de salida del láser el índice de polidispersidad tiende a aumentar y el tamaño de partícula a disminuir. La similitud en la distribución de tamaños de las AgNP's preparadas con una misma concentración (5.0 mM de la sal de plata), aunque a diferentes potencias del láser, nos lleva a continuar

reforzando la idea de la dependencia del tamaño y la forma de las partículas, con respecto a la concentración y la potencia del láser.

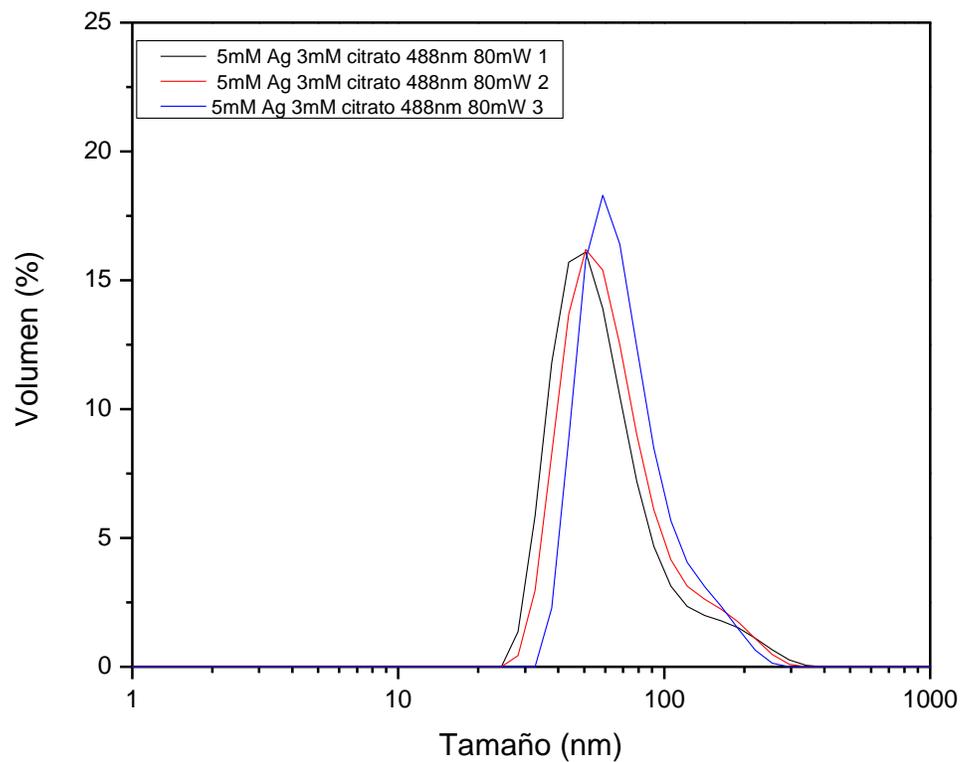


Fig. 21 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM deAgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 80 mW de potencia.

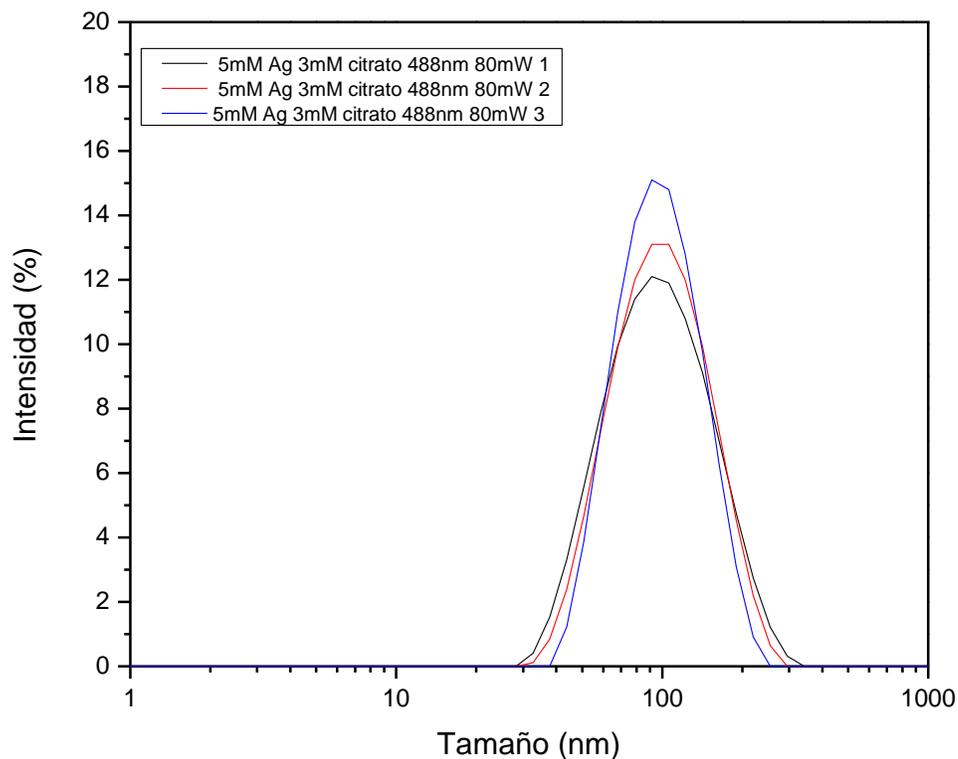


Fig. 22 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 80 mW de potencia.

A continuación se describe la primera parte del segundo conjunto de experimentos de AgNP's efectuado con una concentración de 1.0 mM, y una potencia de 130mW (fig. 23 y 24, por volumen e intensidad, respectivamente), el cual arroja como resultados por volumen una distribución de tamaños con un máximo alrededor de 51 nm, aproximadamente; por intensidad, la distribución de tamaños se muestra con una población máxima con diámetro de 106 nm, además de un tamaño promedio de 82 nm. En este sentido, la distribución de tamaños para este experimento posee un PDI de 0.256 que nos indica una diversidad de tamaños mayor, notándose ahora una tendencia del PDI a aumentar con respecto a la concentración y la potencia empleada.

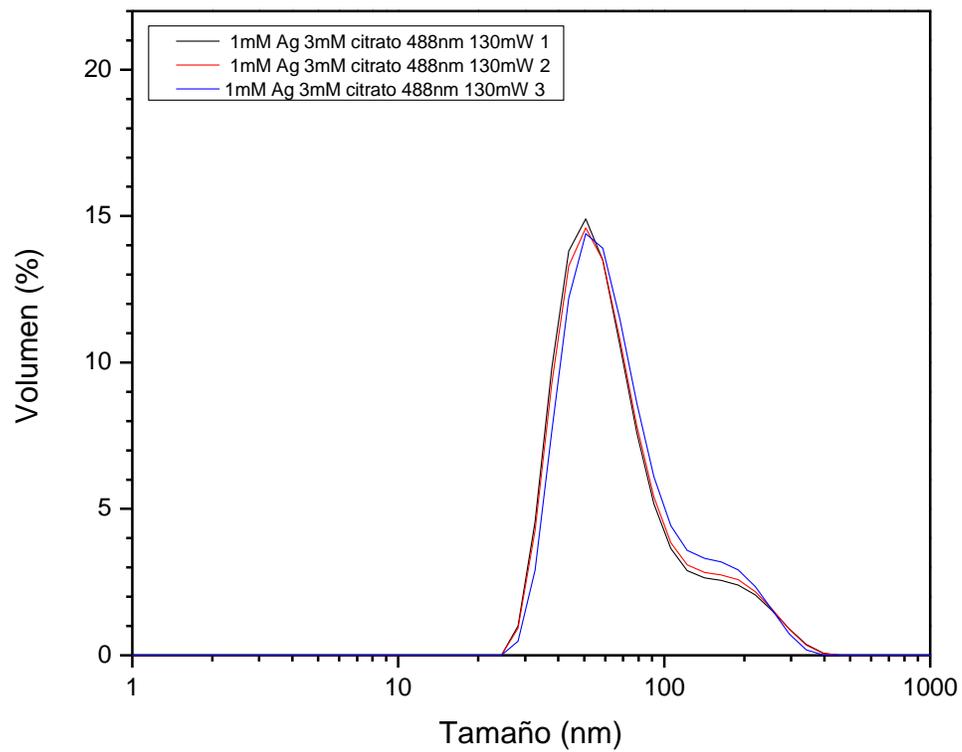


Fig. 23 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 130 mW de potencia.

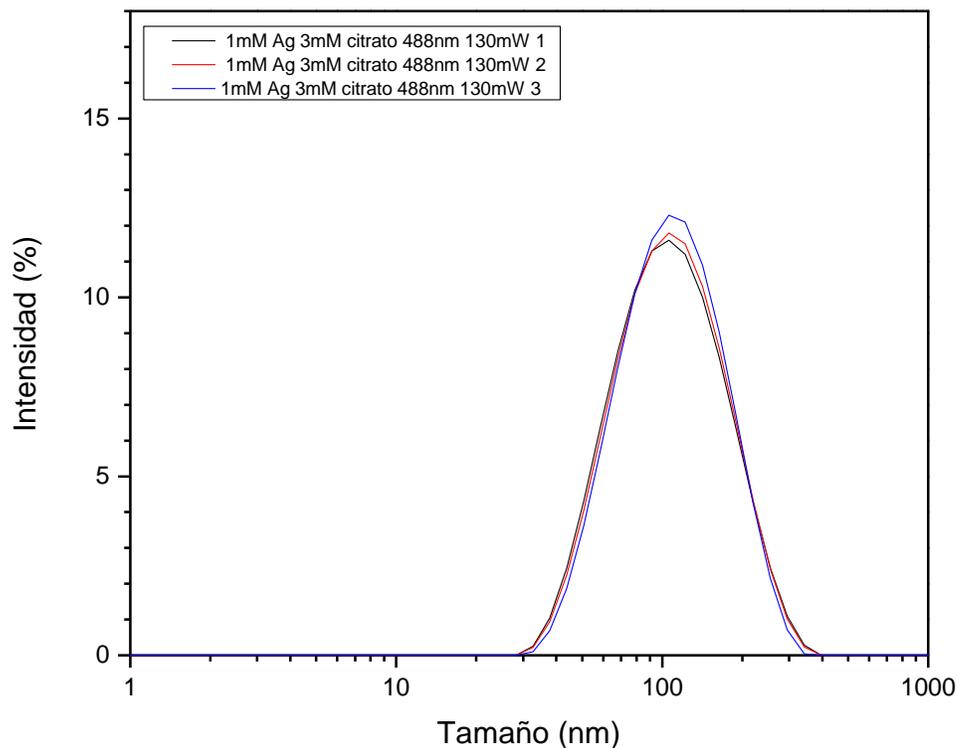


Fig. 24 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 130 mW de potencia.

La figura 25, corresponde al experimento realizado con una concentración 1.0 mM de AgNO₃ y 80mW de potencia, es posible observar una distribución de tamaños por volumen con un máximo alrededor de 44 nm; asimismo, la figura 26 muestra la distribución de tamaños por intensidad, con un pico máximo localizado en 91 nm, aunado a un tamaño promedio de 74 nm y, además de un PDI de 0.265, vemos que este último dato sigue creciendo y las poblaciones de nanopartículas haciéndose de tamaños menores.

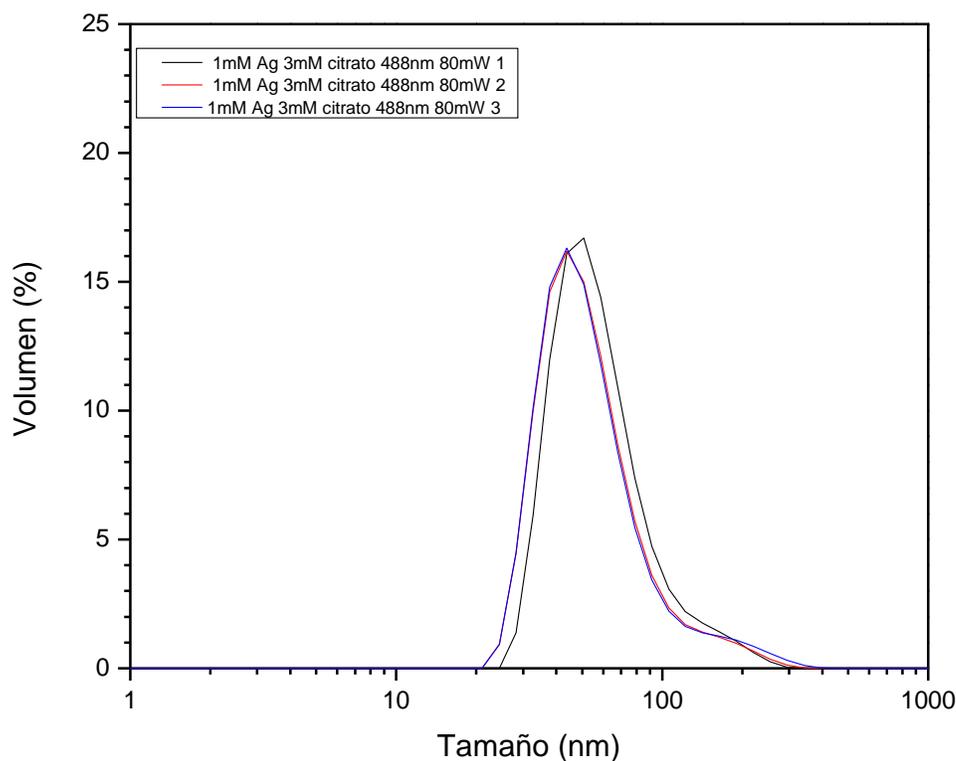


Fig. 25 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO_3 y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 80 mW de potencia.

La información arrojada por las figuras 25 y 26, nos hace suponer que al reducir la concentración y la potencia del láser la reacción se torna más lenta por la baja disponibilidad de plata en el medio de reacción, puesto que como ya se ha mencionado antes, todas las reacciones se han llevado a cabo en un tiempo de dos horas; es así, que a una velocidad de reacción disminuida se presenten poblaciones con tamaños menores y con PDI altos. Lo anterior nos lleva a suponer que al disminuir la concentración de nitrato de plata la nucleación y desarrollo de las nanopartículas para este tiempo no es uniforme por la distancia que pueda existir entre las AgNP's que apenas están iniciando su formación, es decir, es muy probable que se requiera más tiempo para que las pequeñas nanopartículas se encuentren, desarrollen y/o reconformen en otras de mayor tamaño.

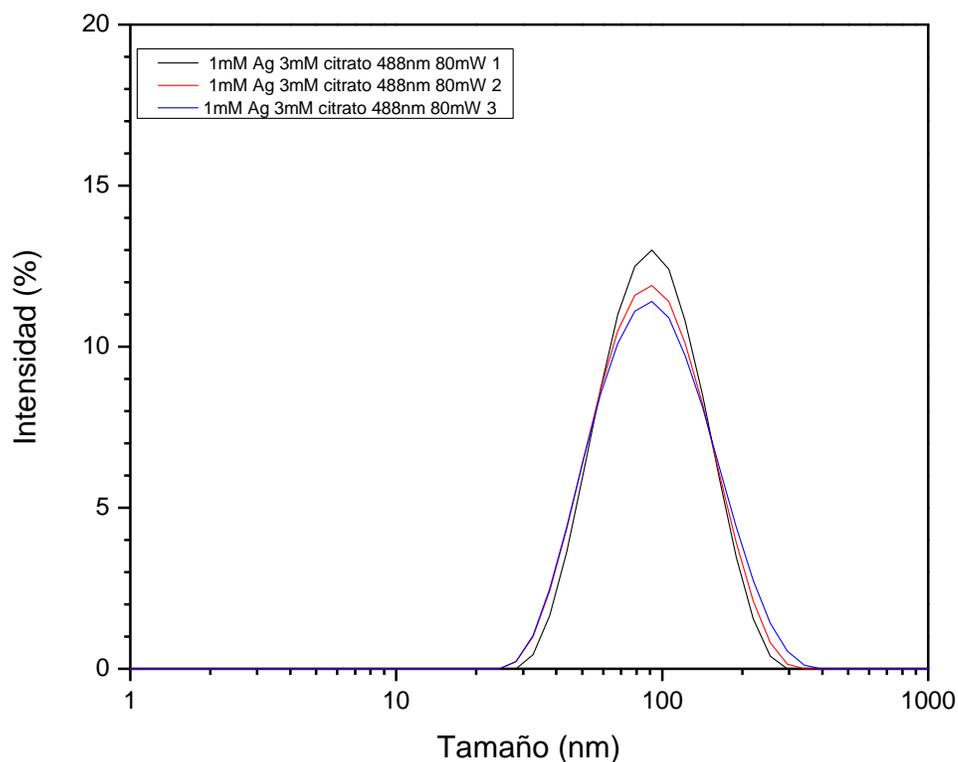


Fig. 26 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 80 mW de potencia.

Por último, se empleó una concentración de 0.5 mM de AgNO₃, y dos potencias de salida de haz de luz láser, como en los casos que preceden. Para el proceso en el que se utilizó una potencia de 130mW la técnica DLS dio como resultado una distribución de tamaños por volumen (fig. 27), un tamaño de 6 nm; de igual manera, por intensidad (fig. 28) arrojó dos picos con poblaciones de tamaños de 9 nm y 79 nm; además de un PDI con valor de 0.496.

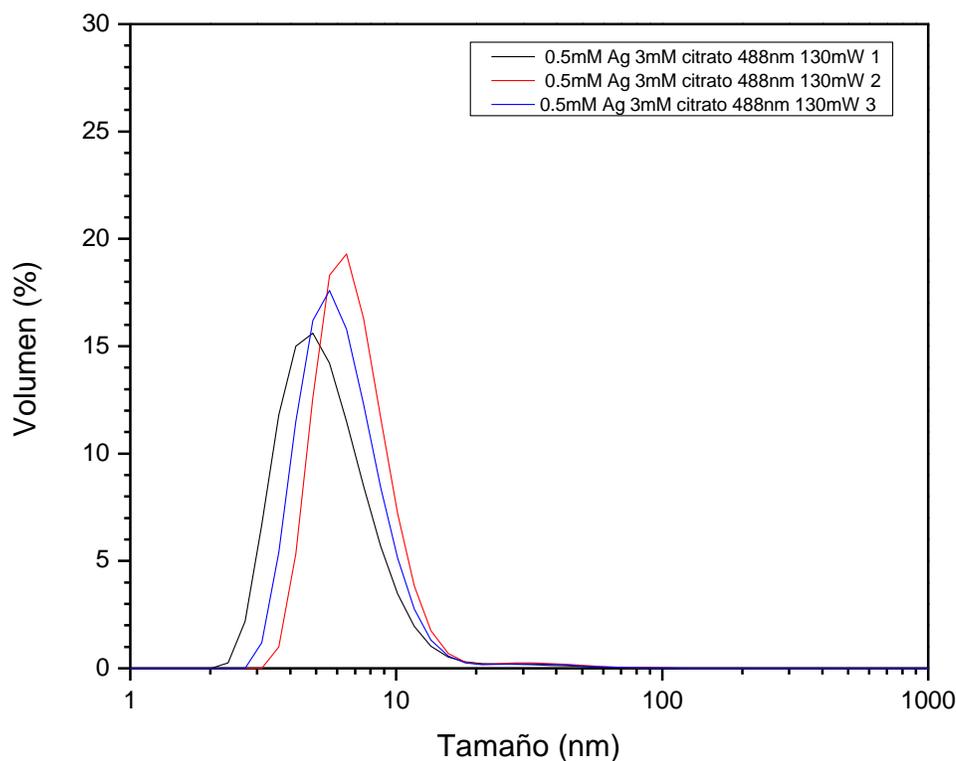


Fig. 27 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO_3 y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 130 mW de potencia.

Las figuras 27 y 28 representan nanopartículas pequeñas cuando se ha disminuido la concentración de AgNO_3 durante un mismo tiempo de reacción para todas las síntesis de nanopartículas de plata, tomando en cuenta que ahora el citrato trisódico se encuentra en exceso con respecto a la concentración de plata; lo que, nos lleva a que la reacción de reducción sea más rápida y por la mínima disponibilidad de plata para que las nanopartículas pequeñas se desarrollen, es que ahora tenemos, principalmente, diámetros de partícula menores a 10nm acentúan la injerencia de la concentración de nitrato de plata sobre la distribución de tamaños.

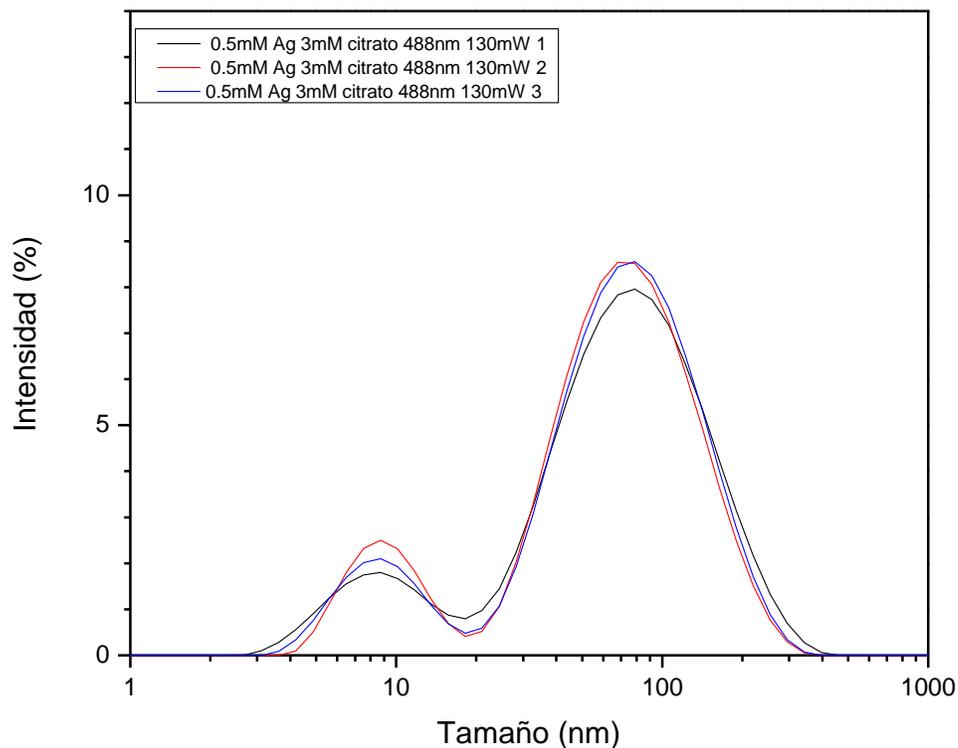


Fig. 28 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 130 mW de potencia.

Las últimas dos figuras de este apartado corresponden a la síntesis a concentración de 0.5 mM y 80mW de potencia láser. La distribución de tamaños por volumen (fig. 29) indica un tamaño de 4 nm y por intensidad (fig. 30) dos poblaciones principales de 8 nm y 68 nm. El tamaño promedio de las AgNP's para este experimento resultó en 34 nm y un PDI con un valor de 0.584, que se suma a la tendencia de aumentar (PDI) con respecto a la disminución de la concentración de plata y la potencia del láser.

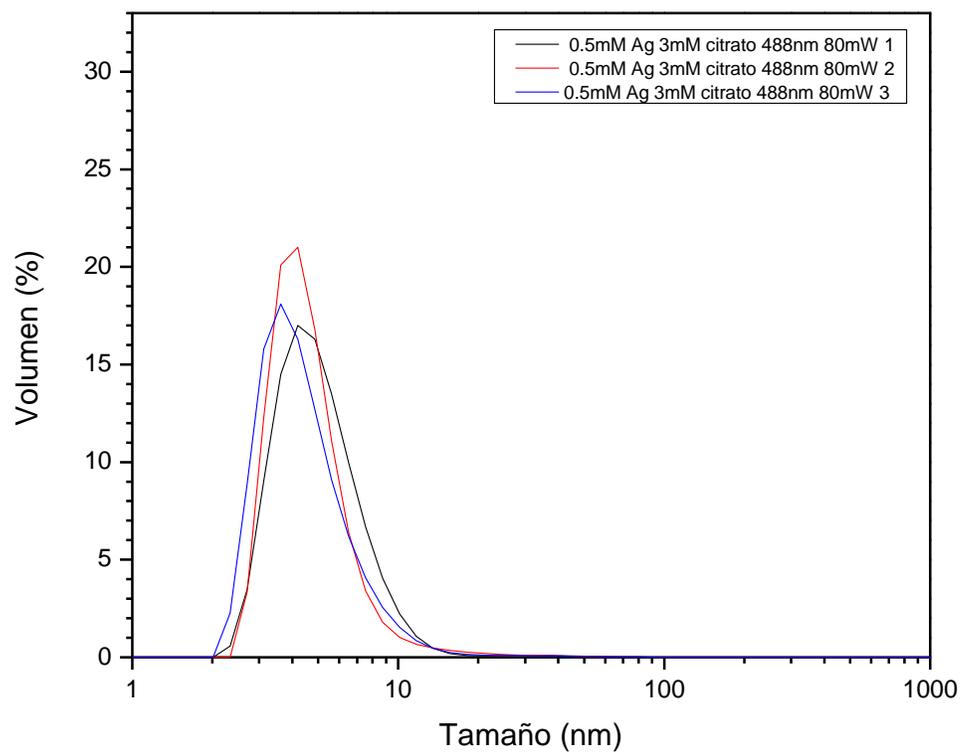


Fig. 29 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 80 mW de potencia.

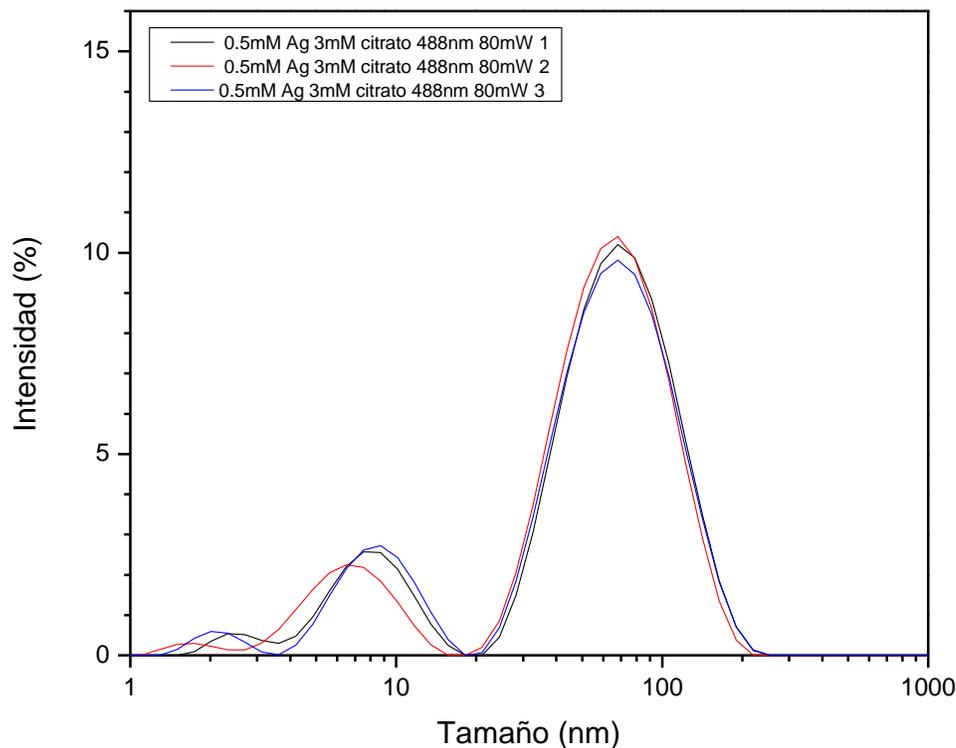


Fig. 30 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 488nm y 80 mW de potencia.

En la tabla 1, se muestra un resumen de los resultados obtenidos en las reacciones realizadas con una longitud de onda de 488 nm, a distintas concentraciones y potencias. Se puede observar que el índice de polidispersidad de las muestras tiende a aumentar cuando se disminuyen, tanto la concentración de nitrato de plata, como la potencia de salida del láser. Además, es claro que mientras disminuye la disponibilidad de plata debido a una baja concentración de nitrato de plata, el tamaño de las AgNP's es menor, aunado a que el citrato se encuentra en exceso respecto a la plata coadyuvando a la disminución del tamaño; en este sentido, la síntesis inicia con AgNP's más pequeñas que aún no se reconfiguran del todo en otras de tamaños más grandes, lo que nos indica que por la poca presencia de iones de plata en la solución, estas se presentan en diferentes poblaciones de nanopartículas marcadas por dos picos (como es el caso) y más polidispersas (ver fig. 31).

Tabla 1 Distribución de tamaños de AgNP's irradiando con una longitud de onda de 488nm de luz láser de onda continua a distintas potencias y concentraciones de nitrato de plata.

| Concentración (mM) | Potencia (mW) | Tamaño vol. | Tamaño intens. | Tamaño. Prom. | PDI |
|--------------------|---------------|-------------|----------------|---------------|-------|
| 5 | 130 | 59 | 106 | 86 | 0.194 |
| 5 | 80 | 51 | 91 | 82 | 0.224 |
| 1 | 130 | 51 | 106 | 82 | 0.256 |
| 1 | 80 | 44 | 91 | 74 | 0.265 |
| 0.5 | 130 | 6 | 9 y 79 | 43 | 0.496 |
| 0.5 | 80 | 4 | 8 y 68 | 34 | 0.584 |

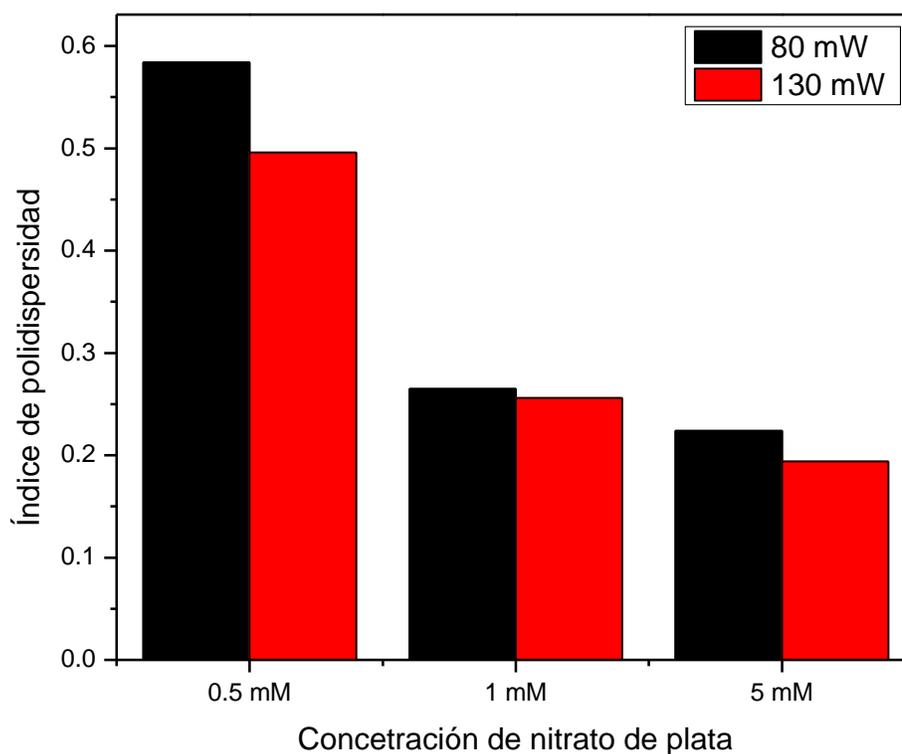


Fig. 31 Comparación de los índices de polidispersidad (PDI) extraídos de la tabla 1.

III.2 Síntesis AgNP's irradiando a 514nm Laser CW.

En este apartado se describen los resultados obtenidos al irradiar la mezcla de reacción, utilizando las mismas condiciones que en la sección anterior, pero esta vez con una longitud de onda de 514 nm. Como ya se ha mencionado antes, a excepción del experimento cuya variante es el tiempo, la totalidad de estos se llevó a cabo irradiando la muestra por 2 horas.

III.2.1 Resultados de espectroscopía UV-VIS.

La figura 32 muestra los resultados correspondientes al primer par de experimentos variando la potencia del láser y fijando la concentración 5mM de AgNO₃, en dicha figura se pueden observar bandas de absorción amplias con una intensidad máxima en 510 nm, tanto en la figura 32 como en la figura 33 (potencias laser de 130 y 80 mW, respectivamente), que corresponde a la resonancia del dipolo en el plano (Jin, Cao et al. 2001), donde la gran amplitud de la banda es indicativo, ya sea, de partículas esféricas con una distribución de tamaños mayor o una posible combinación de distintas morfologías. Además, a una longitud de onda cercana a 340nm se puede apreciar un pequeño hombro correspondiente a la resonancia del cuadrupolo fuera de plano, indicando una posible forma de prisma triangular, muy probablemente en menor proporción a partículas esféricas; sin embargo, tal y como ya lo habíamos observado utilizando la longitud de onda laser de 488 nm, al irradiar con una longitud de onda mayor el máximo de la banda de absorción se desplazó en el mismo sentido (Jin, Cao et al. 2003). También, cabe señalar una gran amplitud de las bandas, para ambas potencias de 130 y 80mW, respectivamente; lo anterior, puede ser atribuido a la alta concentración de la sal de plata (Xue, Métraux et al. 2008), provocando una gran formación de nanopartículas de diferentes tamaños y/o formas, resultando por igual en una amplitud de banda que no permita discriminar otros picos.

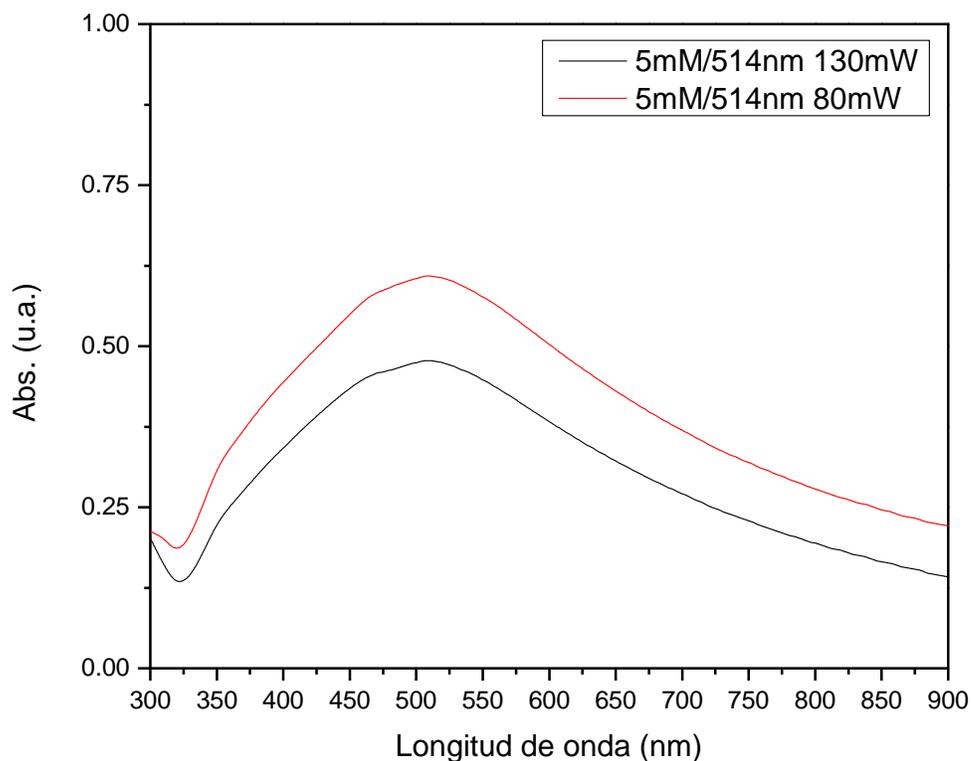


Fig. 32 Espectros de absorción de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm a 130mW y 80mW de potencia.

La normalización de ambos espectros (ver fig. 33) nos permite visualizar una gran similitud entre ellos, resultado similar a lo observado al irradiar con una longitud de onda láser de 488 nm bajo las mismas condiciones, sin diferencias significativas respecto a la potencia del láser; por lo tanto, podemos afirmar una gran dependencia del espectro de absorción resultante con respecto a la concentración y que, además, una vez alcanzado este umbral de concentración de plata la variación de potencia del láser, ya no afecta la síntesis de AgNP's.

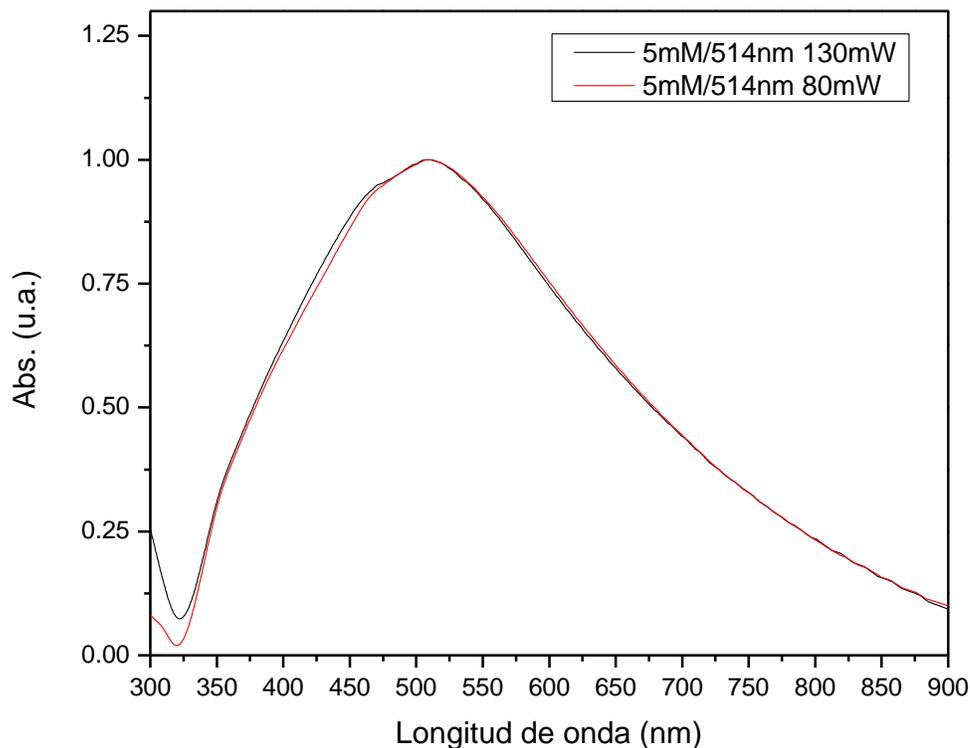


Fig. 33 Espectros de absorción normalizados de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO_3 y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm a 130mW y 80mW de potencia.

A continuación se describe el experimento con una concentración fija de nitrato de plata 1.0mM y las dos potencias respectivas, de 130 y 80mW. En la figura 34 y 35 se muestran los espectros de absorción, los cuales muestran similitudes entre sí, y son bastante diferentes a la síntesis llevada a cabo mediante una longitud de onda laser de 488nm; en este sentido, al disminuir la concentración, el proceso desarrollo de las nanopartículas se ve “liberado” del efecto producido por la alta concentración para ser afectado, ahora también, por la diferencia de potencias del haz utilizadas.

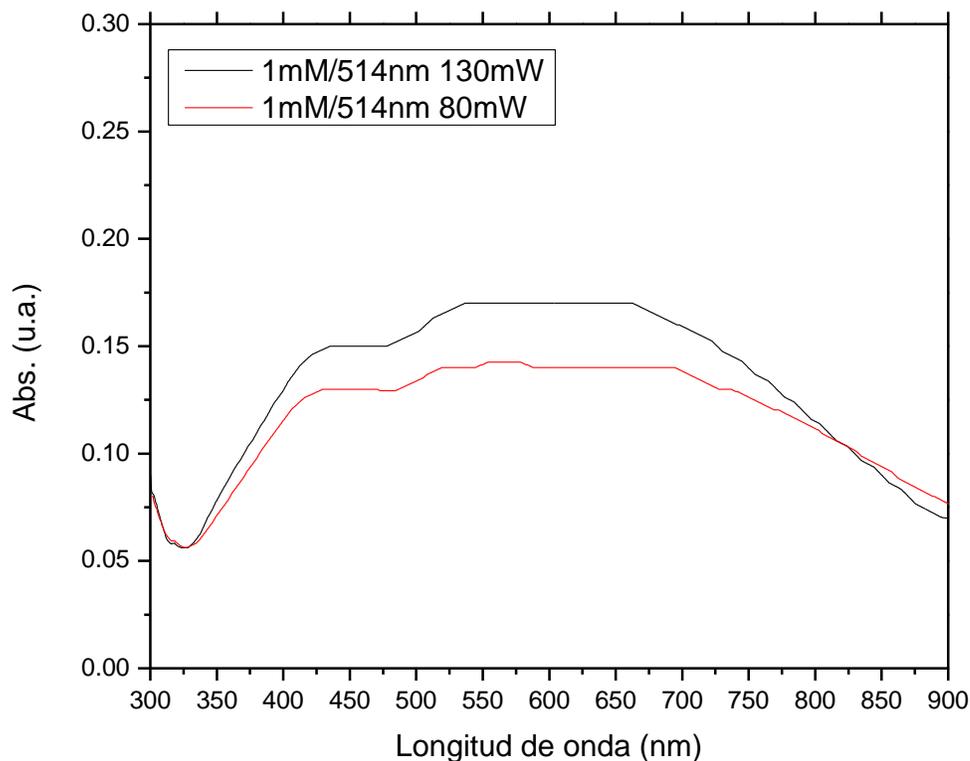


Fig. 34 Espectros de absorción de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm a 130mW y 80mW de potencia.

Al observar estas amplias bandas de absorción (fig. 34 y 35) podemos apreciar un máximo de las bandas en la región de 500 nm a 700 nm, referente a la resonancia del dipolo en el plano (Zheng, Xu et al. 2007); además, hombros similares aproximadamente en 415 nm, correspondiente al dipolo fuera de plano, tanto de nanopartículas esféricas como de nanoprismas triangulares (Xue, Métraux et al. 2008) y un hombro débil, apenas apreciable, cercano a los 340 nm que compete a la resonancia del cuadrupolo fuera de plano y que corresponde, tanto a nanodiscos como a nanoprismas triangulares de plata (Lee, Shi et al. 2013). Sin embargo, la baja apreciación de picos marcados y tal amplitud de banda, podrían ser ocasionados por poblaciones iniciales de AgNP's esféricas, así como de distintas poblaciones de tamaños diferentes de nanoprismas triangulares (Sherry, Jin et al. 2006). Asimismo, Mirkin et al., observaron que cuando se irradia con una longitud de onda mayor, la posición de la banda de absorción de AgNP's tiende a desplazarse hacia longitudes de onda de menor energía, precisamente como sucede al comparar las figuras 34 y 35 con las figuras 14 y 15, donde estas primeras se han desplazado hacia el rojo.

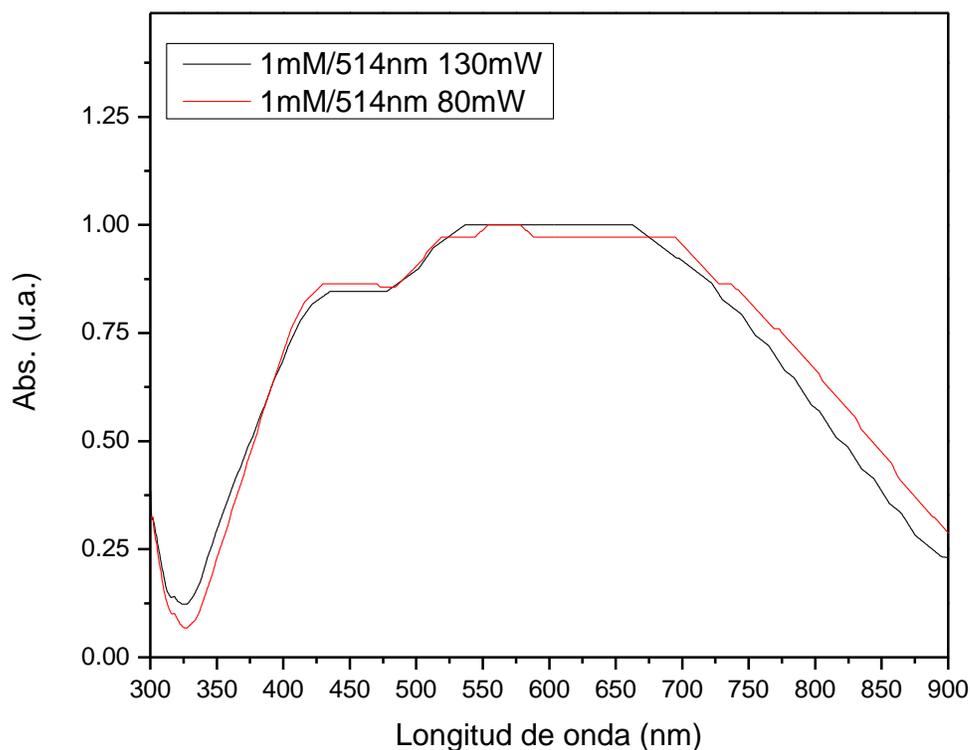


Fig. 35 Espectros de absorción normalizados de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO_3 y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm a 130mW y 80mW de potencia.

El último grupo de reacciones, corresponde a la concentración de 0.5 mM de AgNO_3 y ambas potencias de trabajo. Las figura 36 muestra el espectro de absorción de la síntesis bajo una potencia de 130mW con una banda ancha con unas bandas localizadas aproximadamente en 675 nm que pertenece a la resonancia del dipolo en el plano, así como una más en 423 nm referente a la resonancia en el dipolo fuera de plano (Zhang, Hu et al. 2011). El espectro de absorción de la síntesis a 80mW se presenta un tanto distinto, respecto a la potencia de 130mW, en el sentido que se aprecia una menor amplitud de la banda de absorción y un desplazamiento menor del máximo de absorción hacia longitudes de onda mayores posicionado en 605 nm (resonancia del dipolo en el plano); no obstante, el pico ubicado 423 nm se mantiene a pesar del cambio de potencia para la síntesis.

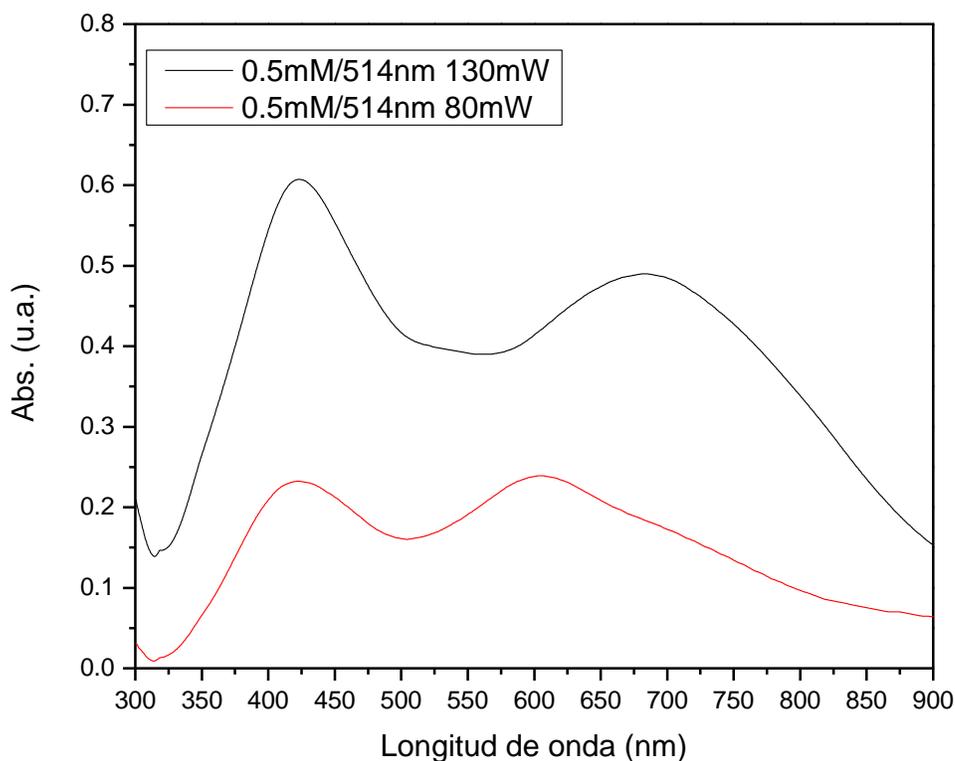


Fig. 36 Espectros de absorción de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO_3 y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm a 130mW y 80mW de potencia.

Como ya se había hecho hincapié, anteriormente, las diferencias en la posición de las bandas muestran cierta dependencia en la variación de potencia del haz de luz al que se somete la solución de nitrato de plata, mientras su concentración permanece constante. Asimismo, al disminuir la concentración de plata es mayor el efecto de la potencia del láser. Otro efecto notorio en la síntesis con ambas longitudes de onda, es el incremento en la banda de absorción localizada alrededor de los 410nm conforme se disminuye la concentración de plata (o se incrementa la relación molar citrato:plata). Es decir, no se descarta un posible efecto debido al incremento relativo de la concentración de citrato en el medio.

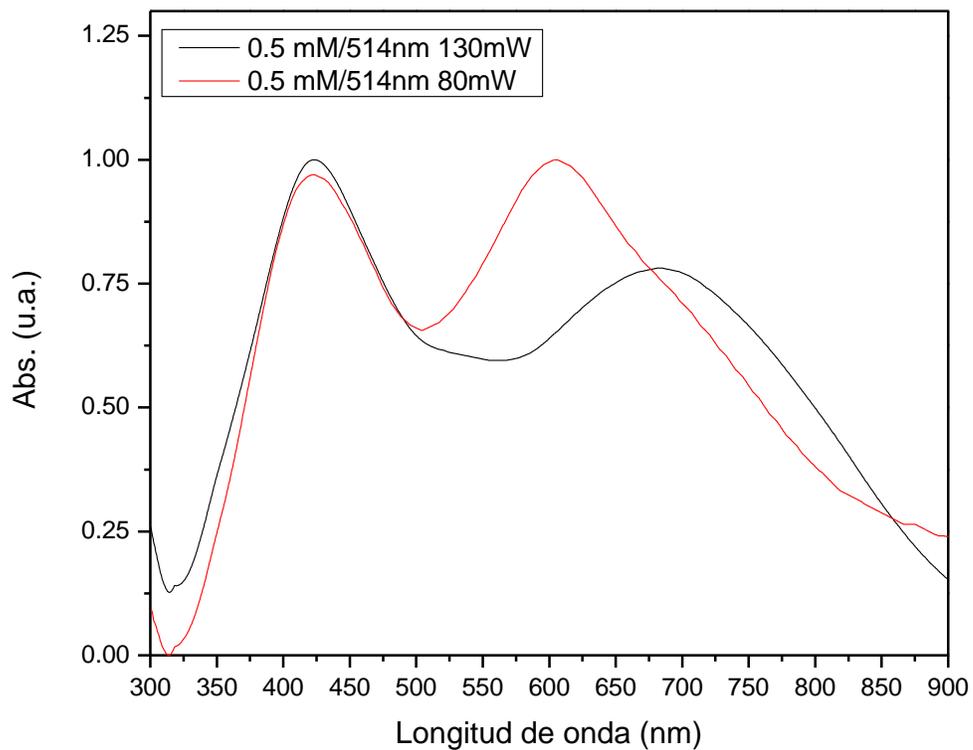


Fig. 37 Espectros de absorción normalizados de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm a 130mW y 80mW de potencia.

III.2.1 Resultados de tamaños por DLS.

El estudio de las distribuciones de tamaños realizada por el método de dispersión dinámica de luz para la síntesis llevada a cabo con una concentración de plata de 5.0 mM (fig. 38) y potencia de salida de 130mW a 514 nm la longitud de onda láser, dio como resultado un tamaño de partícula de 59 nm, por volumen, lo que denota una mayor proporción de la población para este tamaño de AgNP's. Por otro lado, la medición por intensidad (fig. 39), indica una población de AgNP's que alcanza 106 nm como producto de la mayor intensidad de dispersión por parte de partículas más grandes. Sin embargo, las poblaciones de nanopartículas son relativamente cercanas, tanto por volumen como por intensidad; por lo que, presentan un PDI de 0.169, además de un tamaño promedio de 93 nm que es mayor que el tamaño promedio de la síntesis para la misma concentración y potencia, utilizando una longitud de onda de 488 nm.

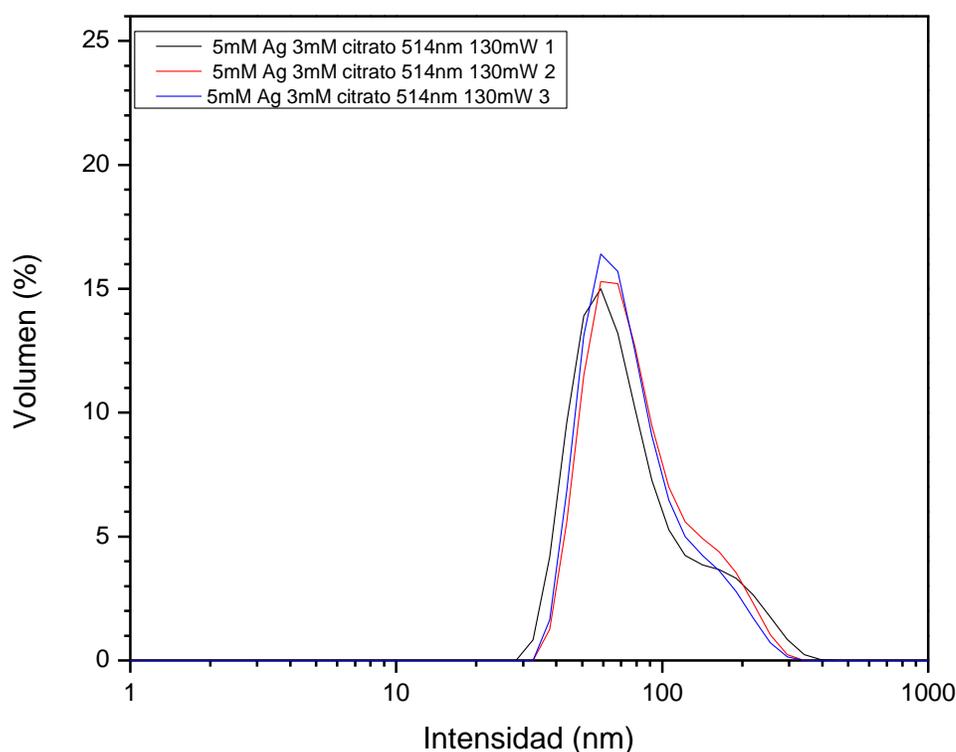


Fig. 38 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia.

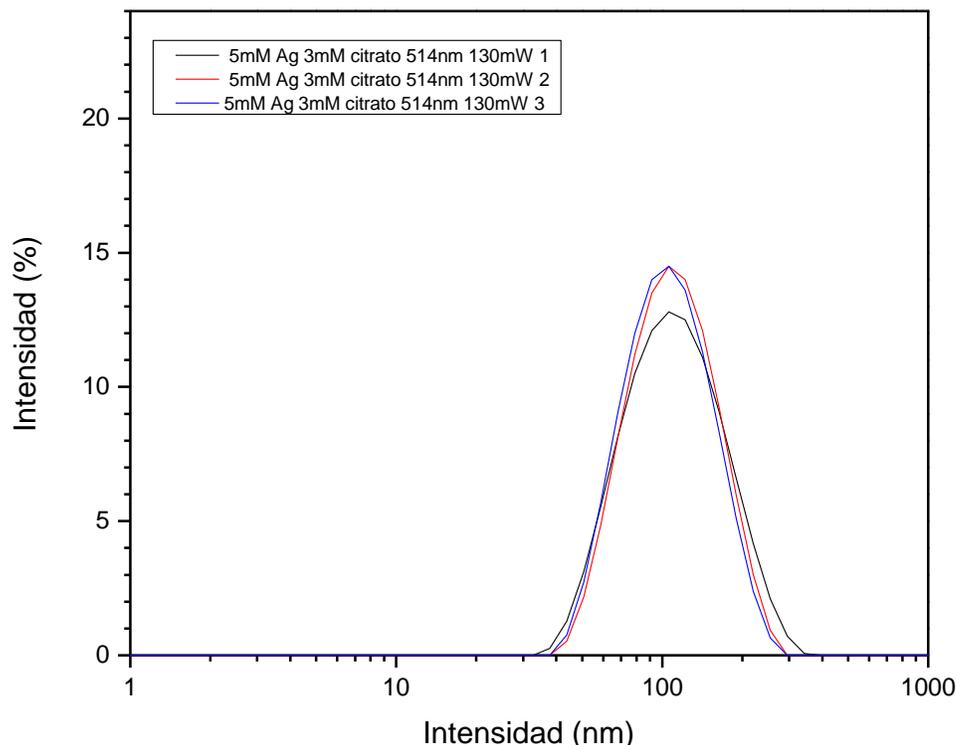


Fig. 39 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia.

El análisis de las distribuciones de tamaños para la síntesis realizada con una misma concentración de plata, 5.0 mM (fig. 40) y ahora, potencia de salida del láser de 80mW, arrojó un resultado de partículas de tamaño de 59 nm, por volumen, lo que igualmente muestra una mayor proporción de la población para este tamaño de AgNP's. Por otra lado, la medición por intensidad (fig. 41), indica una población de AgNP's que alcanza 106 nm como producto de la mayor intensidad de dispersión por parte de partículas más grandes. No obstante, la distribución de tamaños es estrecha, tanto por volumen como por intensidad; por lo que, presentan un PDI de 0.186, además de un tamaño promedio de 91 nm que es mayor que el tamaño promedio de la síntesis para la misma concentración y potencia; sin embargo, bastante semejanza existe con respecto al experimento inmediatamente anterior, como puede observarse en la medición de sus espectros de absorción.

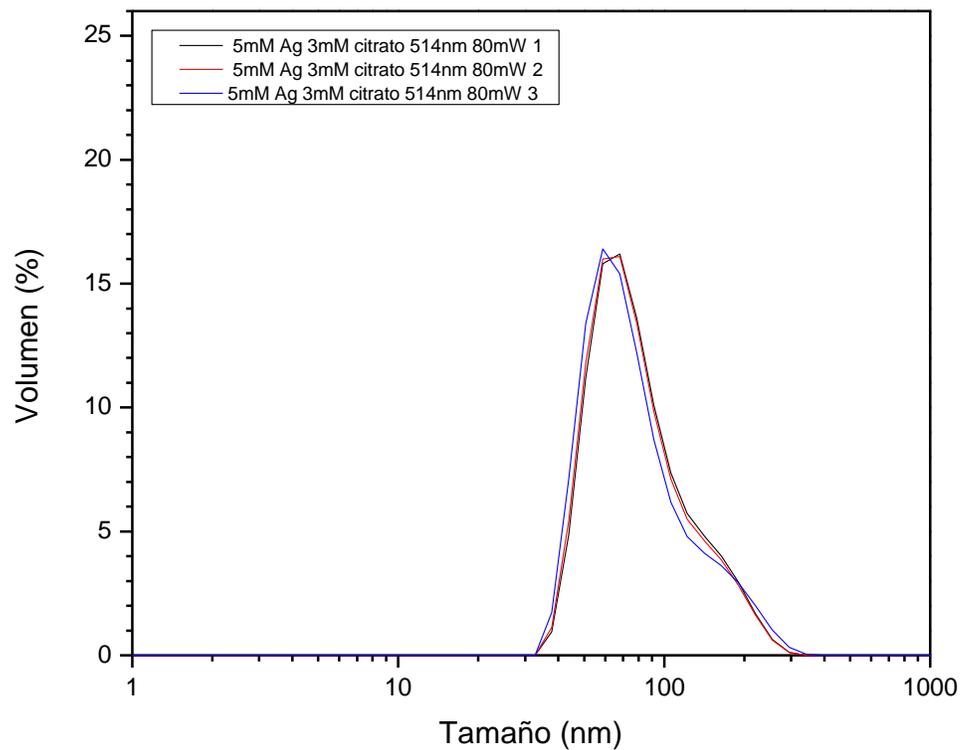


Fig. 40 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 80 mW de potencia.

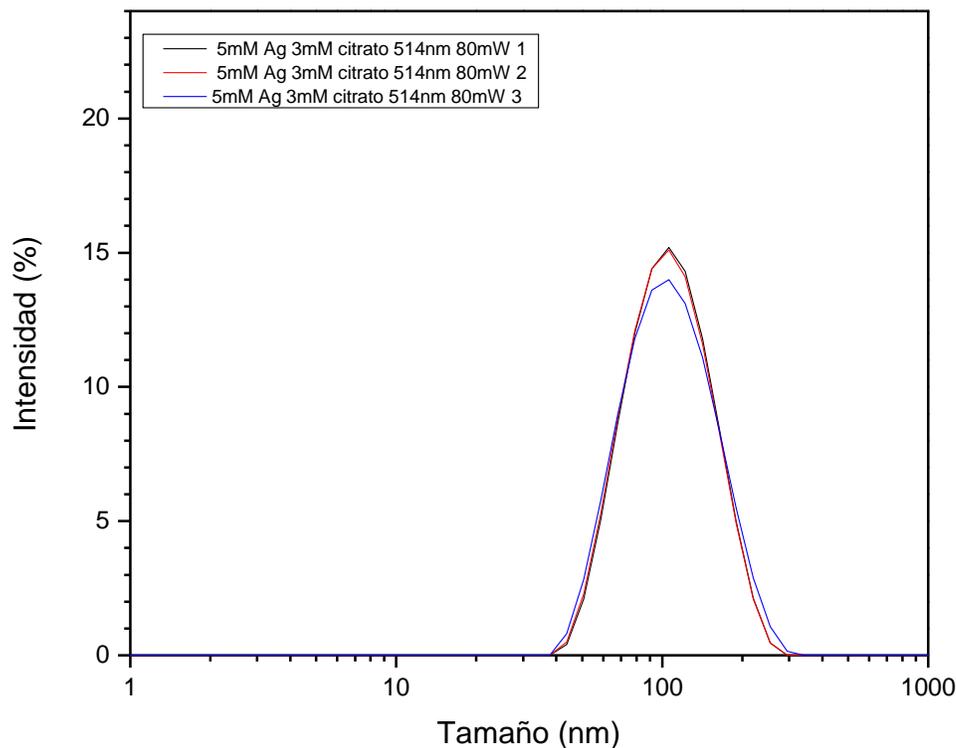


Fig. 41 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 80 mW de potencia.

Las distribuciones de tamaños de la síntesis realizada con una concentración de plata, 1.0 mM y potencia de salida del láser de 130mW, arrojó un resultado de partículas de tamaño de 51 nm, por volumen (fig. 42). Asimismo, la medición por intensidad (fig. 43), indica una población de AgNP's de alrededor de 99 nm por su mayor intensidad de dispersión. Analizando las distintas poblaciones de nanopartículas observamos que, aunque son relativamente cercanas por volumen así como por intensidad, son más separadas que las sintetizadas a mayor concentración; por lo que, presentan un PDI de 0.252, además de un tamaño promedio de 78 nm que es menor que el tamaño promedio de la síntesis anterior para la misma longitud de onda laser, sumándose a la conjetura de que el tamaño dependa directamente de la concentración reactivos (Xue, Métraux et al. 2008).

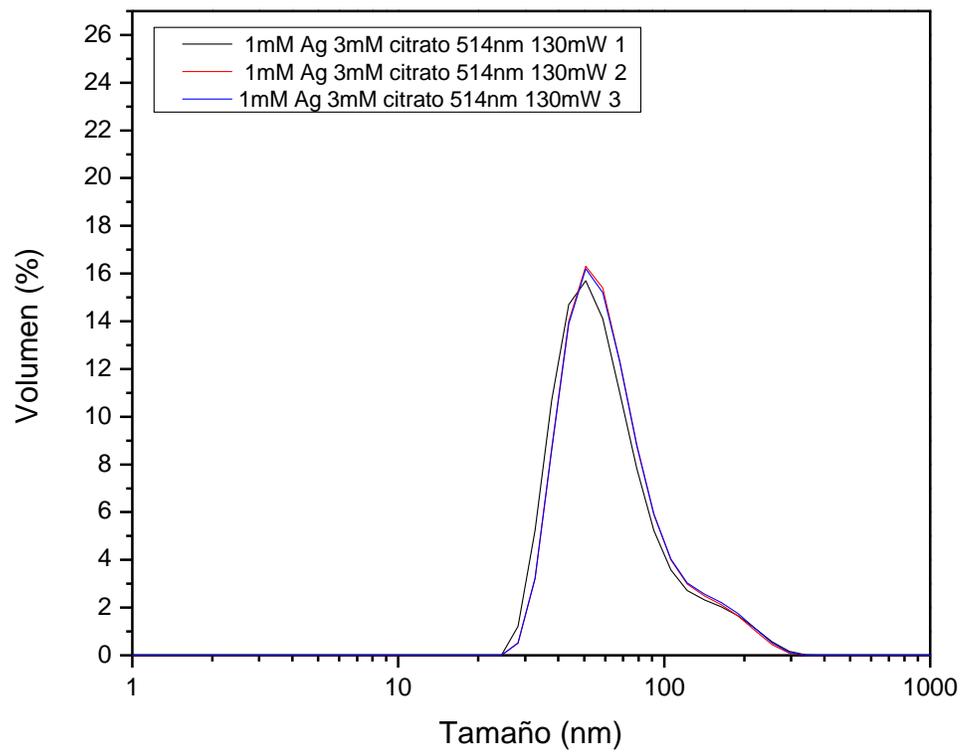


Fig. 42 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO_3 y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia.

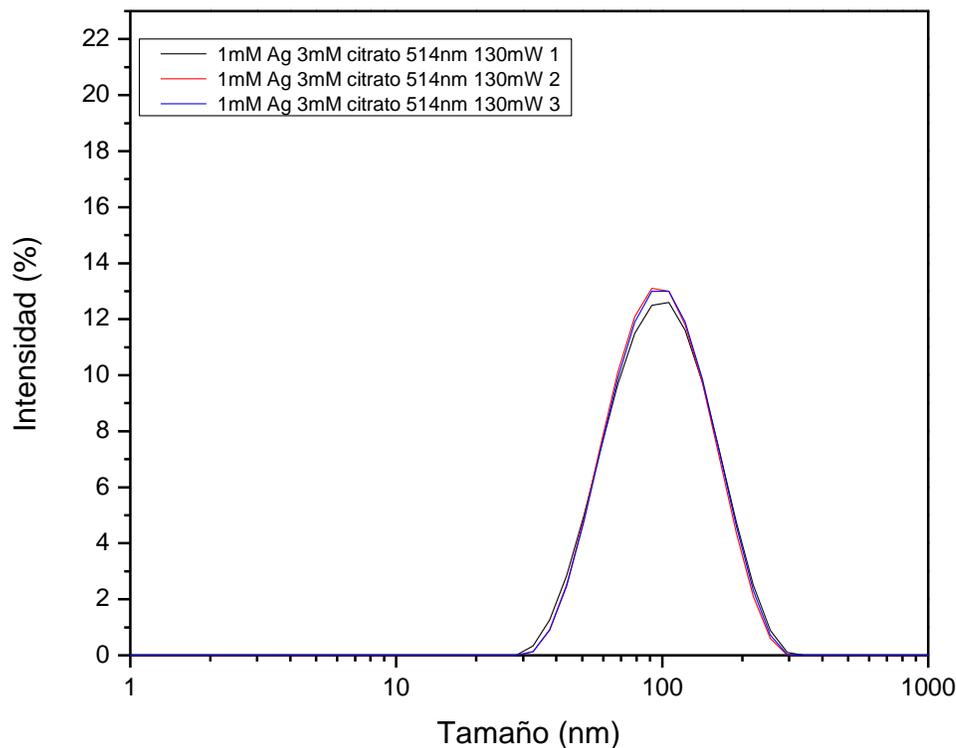


Fig. 43 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia.

Las distribuciones de tamaños para la síntesis realizada a una concentración de plata, 1.0 mM y potencia de salida del láser 80mW, dio como resultado, partículas de 51 nm, por volumen (fig. 44), y por intensidad (fig. 45), indica una población principal de AgNP's de 91 nm. Sin embargo, continúa sucediendo que las poblaciones siguen alejándose entre sí, por volumen e intensidad, presentando un creciente PDI de 0.263, además de un tamaño promedio de 76 nm; con lo cual, existe bastante similitud respecto al experimento inmediatamente anterior, lo que refleja una que paridad en sus espectros de absorción, donde se podría asumir que la concentración no es lo suficientemente baja para permitir que la variación de potencias influya en la síntesis de modo que se generen distintas poblaciones de AgNP's a esta misma concentración de nitrato de plata (1.0 mM) cuando se irradia con luz láser de 514 nm.

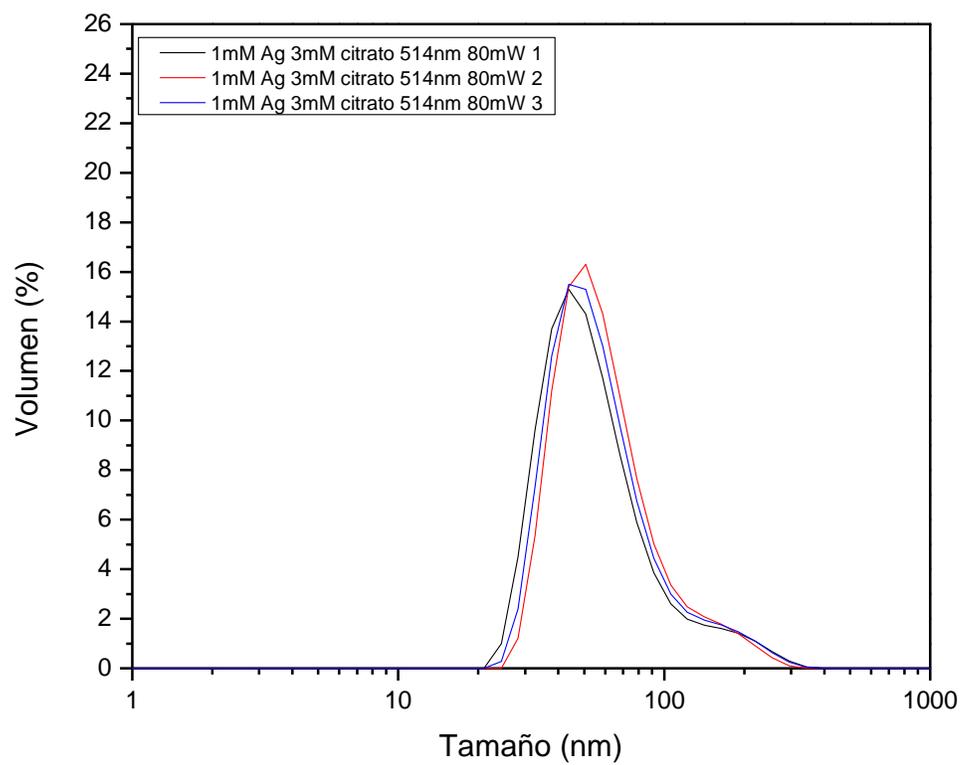


Fig. 44 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO_3 y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 80 mW de potencia.

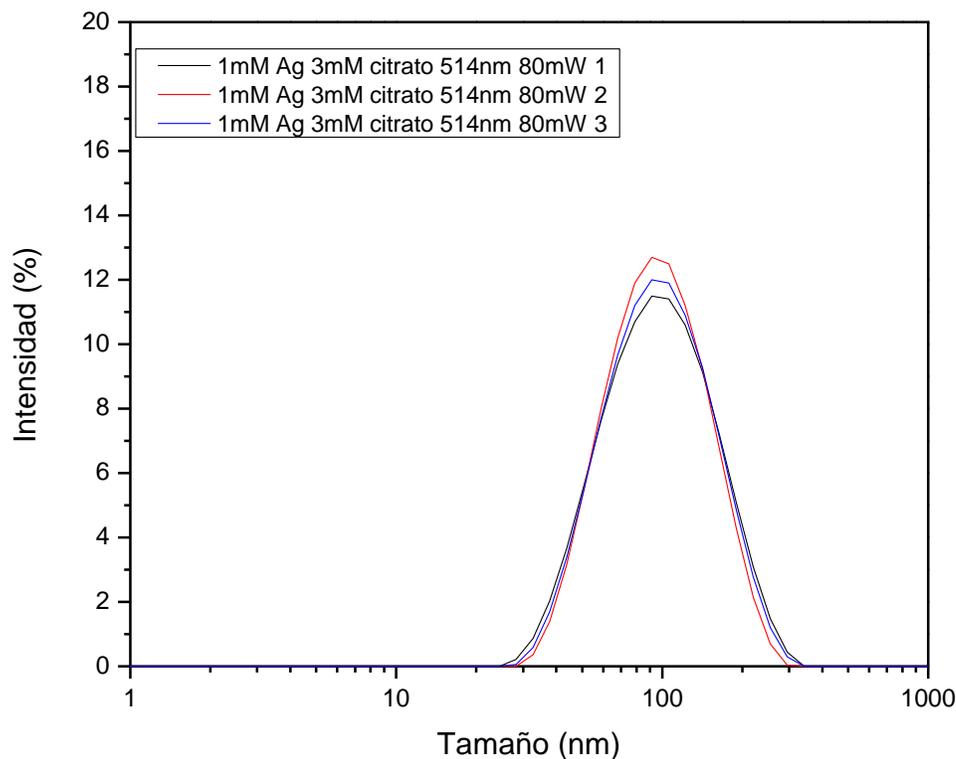


Fig. 45 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 1mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 80 mW de potencia.

El análisis por DLS para la síntesis con concentración de plata de 0.5 mM y potencia de salida de 130mW a 514 nm la longitud de onda, resultó en una distribución de tamaños de partícula de 7 nm, y dos picos, 9 y 91 nm por volumen (fig. 46), e intensidad (fig. 47), respectivamente. De esta manera las poblaciones de nanopartículas tienden a alejarse, tanto por volumen como por intensidad, presentando un PDI de 0.473, al disminuir la concentración de plata; es así, que estos datos nos indican un efecto de la concentración de plata en la solución, sobre la distribución de tamaños se hace más palpable. Sin embargo, si comparamos estos datos con los de la síntesis realizada con las mismas condiciones pero a una longitud de onda de 488 nm, podemos observar como para esta concentración ya se habían presentado nanopartículas menores a 10 nm, donde, según los resultados obtenidos por Jin et al., cuando se utiliza un haz de luz con longitud de onda más larga y conservando condiciones, se espera un

desplazamiento de los espectros de extinción hacia longitudes de onda más largas.

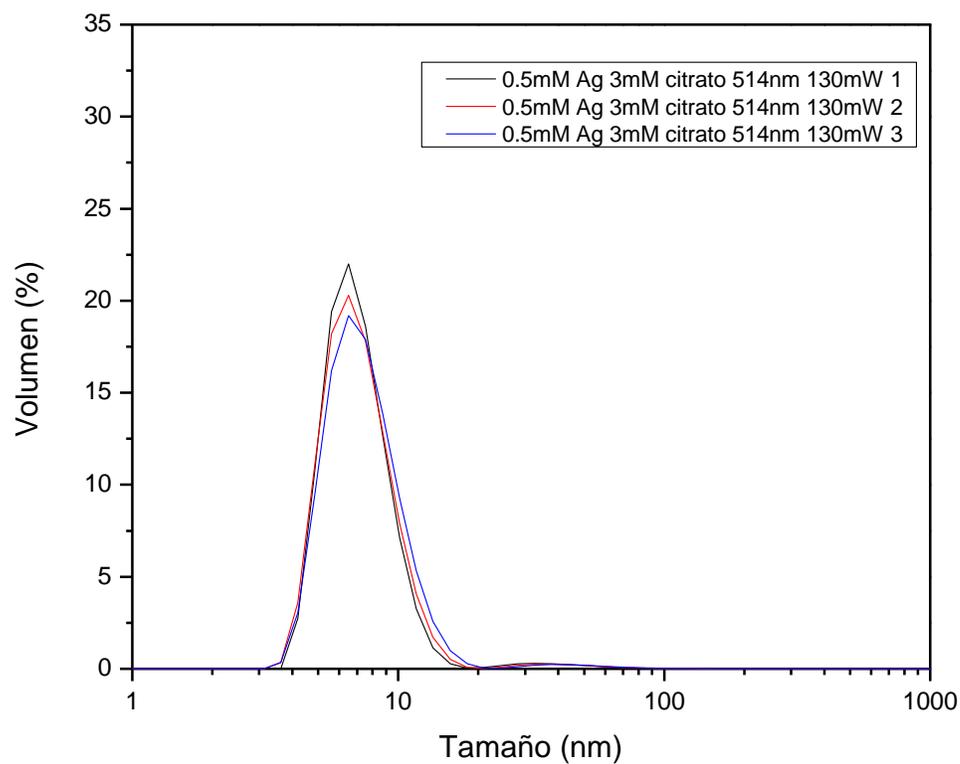


Fig. 46 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia.

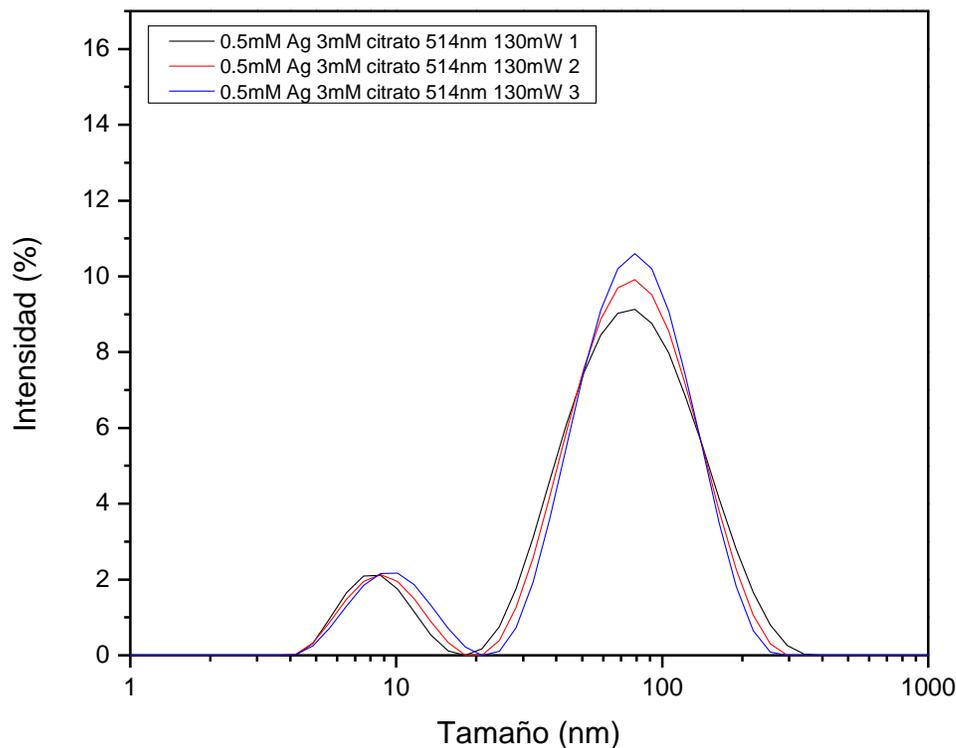


Fig. 47 Distribución de tamaños por intensidad de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia.

El estudio de tamaños de la síntesis a una concentración de plata de 0.5 mM y menor potencia de salida (80mW) dio como resultado una distribución de tamaños de partícula de 6 nm por volumen (fig. 48), y por intensidad dos poblaciones marcadas de 7 y 68 nm (fig. 49). De este modo, las poblaciones de nanopartículas ya no son tan cercanas, por lo que presentan un PDI de 0.588. En este sentido, si comparamos estos datos con los de la síntesis anterior, podemos observar el efecto de la disminución de potencia sobre la formación de nanopartículas de menor tamaño, es decir, podría ser que la potencia del haz de luz afecte la velocidad de reacción de tal modo que la conformación de partículas grandes se de en menor proporción permitiendo detectar AgNP's de menor tamaño que hasta ahora se encuentran en mayor proporción.

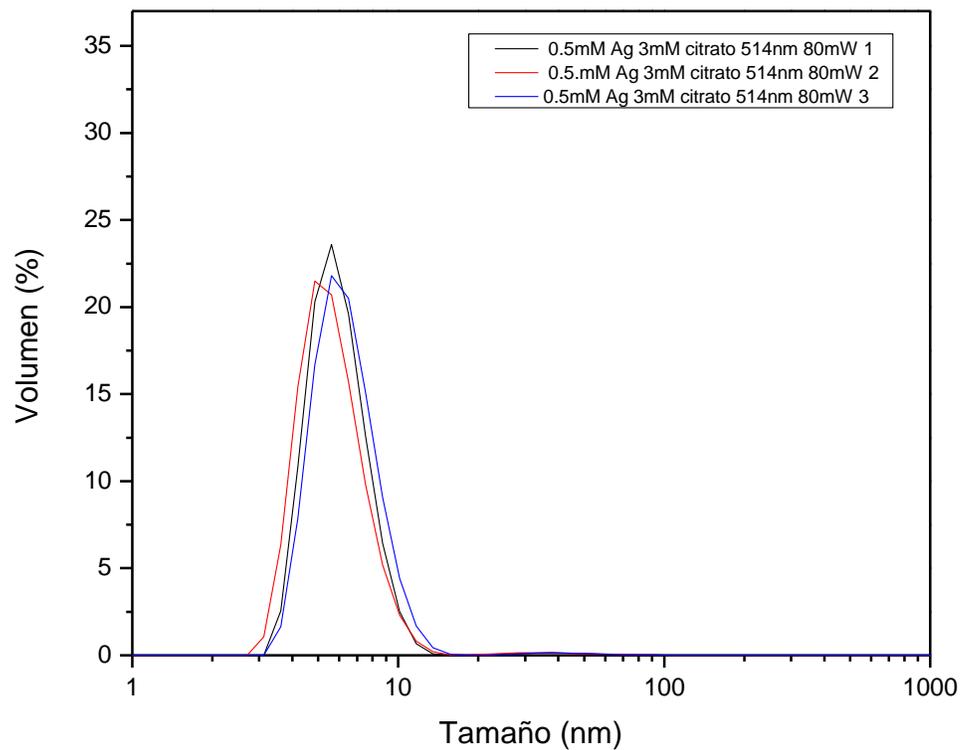


Fig. 48 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 80 mW de potencia.

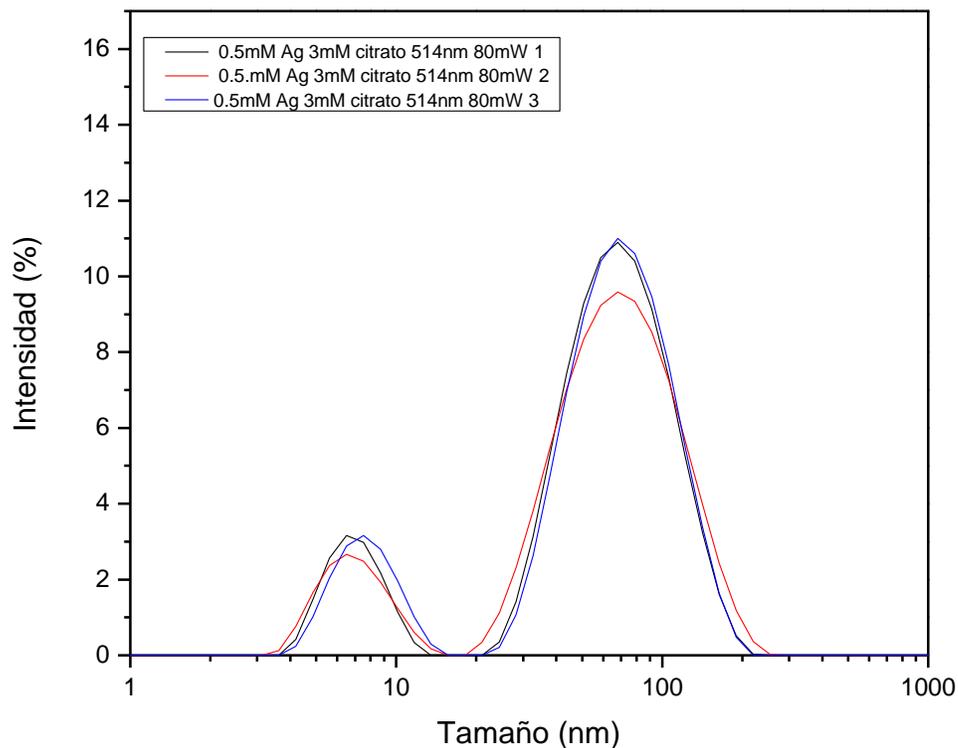


Fig. 49 Distribución de tamaños por volumen de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 80 mW de potencia.

En la tabla 2, se resumen los resultados correspondientes a la síntesis de nanopartículas obtenidas al irradiar la mezcla de reacción con una longitud de onda de 514nm, a distintas concentraciones y potencias. Podemos observar nuevamente una tendencia al aumento en la polidispersidad de nuestras nanopartículas de plata cuando se disminuye la concentración de la sal precursora (AgNO₃) y la potencia de salida del láser. Además, es claro también que mientras disminuye la disponibilidad de plata debido a una baja concentración de nitrato de plata, el tamaño de las AgNP's es menor; como ya se ha mencionado antes, la concentración de citrato es fija para todos los experimentos y en este caso es muy alta con respecto a la concentración de plata lo que hace que se generen partículas de menor tamaño, tal y como se puede apreciar en la tabla 2 y la figura 50.

Tabla 2 Distribución de tamaños de AgNP's irradiando con una longitud de onda 514nm de luz láser de onda continua a distintas potencias y concentraciones de nitrato de plata.

| Concentración (mM) | Potencia (mW) | Tamaño vol. | Tamaño intens. | Tamaño. Prom. | PDI |
|--------------------|---------------|-------------|----------------|---------------|-------|
| 5 | 130 | 59 | 106 | 91 | 0.186 |
| 5 | 80 | 59 | 106 | 93 | 0.169 |
| 1 | 130 | 51 | 99 | 78 | 0.252 |
| 1 | 80 | 51 | 91 | 76 | 0.263 |
| 0.5 | 130 | 7 | 9 y 79 | | 0.473 |
| 0.5 | 80 | 6 | 7 y 68 | | 0.528 |

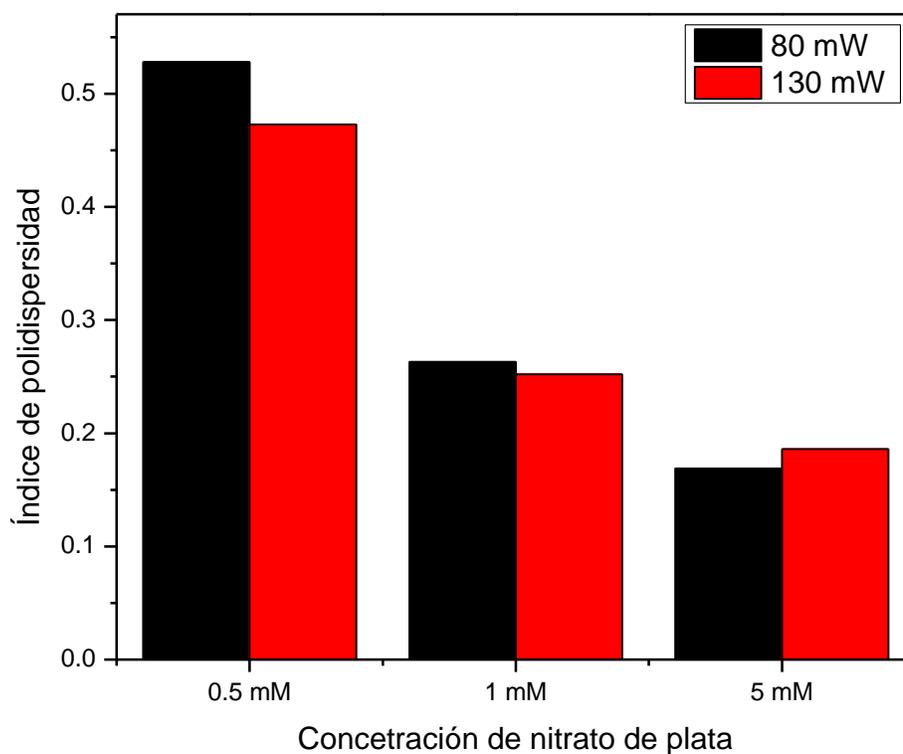


Fig. 50 Grafica que muestra los índices de polidispersidad (PDI) para las síntesis llevadas a cabo con una longitud de onda de 514 nm y distintas concentraciones y potencias de salida del láser.

III.3 Síntesis de AgNP's variando el tiempo de exposición.

Para este experimento se emplearon las condiciones correspondientes al experimento con una concentración de AgNO_3 de 0.5 mM, una longitud de onda de 514 nm y una potencia de salida del láser de 130 mW. La espectroscopía de UV-VIS (fig. 51) presenta una clara tendencia al cambio hacia longitudes de onda más largas (hacia el rojo), en la absorbancia de las AgNP's resultantes. Lo que puede indicar la existencia de nanopartículas de mayor tamaño o muy probablemente un cambio en su morfología. Así, como en los espectros UV-VIS anteriores, aquí se hace evidente un hombro débil alrededor de 340 nm que puede corresponder a la presencia de nanodiscos y/o prismas triangulares de plata (Lee, Shi et al. 2013), indicativo de su probable existencia en esta preparación de AgNP's.

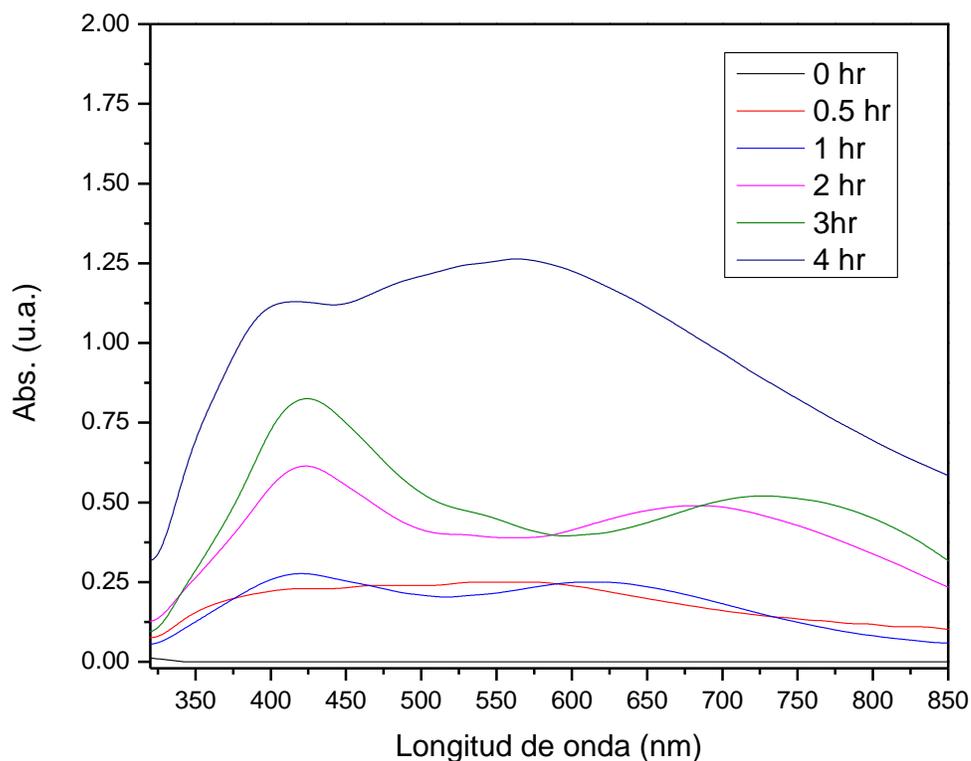


Fig. 51 Espectros de absorción de UV-VIS variando el tiempo de exposición sobre una solución de AgNO_3 0.5 mM y citrato de sodio 3mM irradiando con un láser con una longitud de onda de 514 nm y 80 mW de potencia.

Al analizar la distribución de tamaños podemos observar un desarrollo en el tiempo por parte de una población de mayores tamaños que evolucionan desde la primera media hora de irradiación con tamaños pequeños menores a los 10 nm, y que conforme aumenta el tiempo de reacción van creciendo hasta que, alcanzadas las 4 hr, estas desaparecen de la lectura DLS para dar paso sólo a nanopartículas que alcanzan hasta los 100 nm.

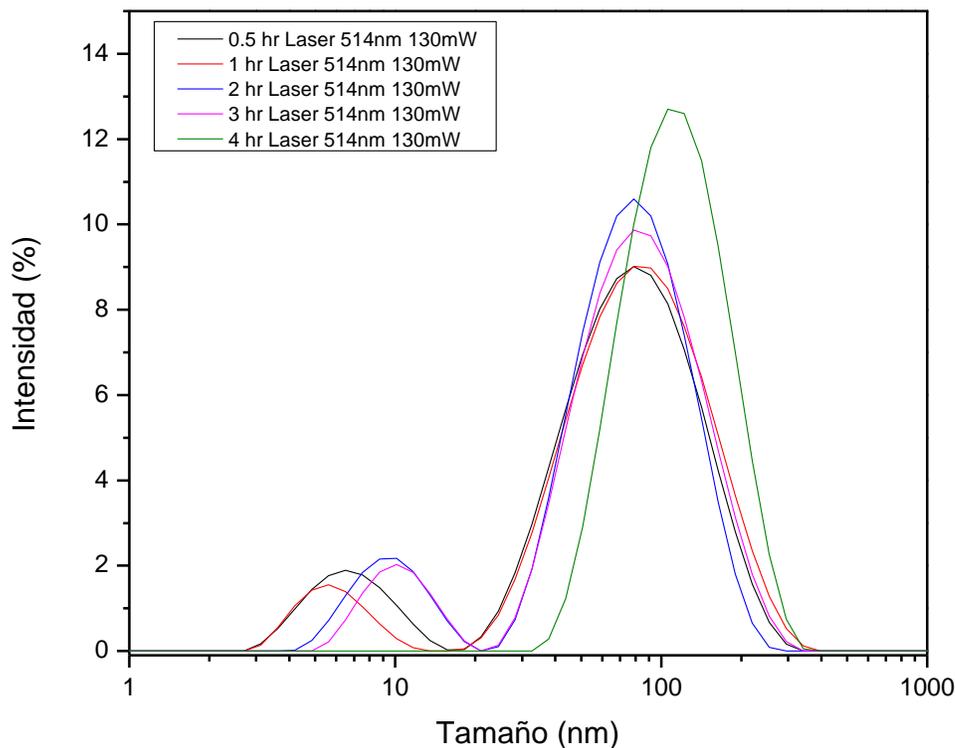


Fig. 52 Distribución de tamaños de la síntesis con una concentración de precursores de 0.5mM de AgNO₃ y 3mM de citrato trisódico, irradiados con luz láser de onda continua con una longitud de onda de 514nm y 130 mW de potencia, variando el tiempo de exposición.

El desarrollo los tamaños de las AgNP's a través del tiempo se registra en la tabla 3, donde se puede apreciar los valores tomados de la distribución de tamaños por volumen e intensidad, que tienden a aumentar como se ve en la fig. 51. Por otro lado, los índices de polidispersidad tienden a decrecer con el aumento del tiempo de irradiación debido las poblaciones de menor tamaño de partícula presentes desde un inicio y que son acompañadas por partículas de tamaños promedio cercanas a los 50 nm, desaparecen. En este sentido, se explica por qué el PDI decrece a razón de que las poblaciones son más cercanas en un inicio y al final permanece un solo pico en los 105 nm, por intensidad, y con un tamaño promedio de 92 nm.

Tabla 3 Distribución de tamaños de AgNP's sintetizados a distintos tiempos de irradiación y con una concentración, longitud de onda y potencia de salida del láser fijos (0.5 mM nitrato de plata, 514 nm y 130 mW, respectivamente)

| Tiempo de Irradiación (hr) | Tamaño vol. | Tamaño intens. | Tamaño. Prom. | PDI |
|----------------------------|-------------|----------------|---------------|-------|
| 0.5 | 4 | 7 y 79 | 43 | 0.581 |
| 1 | 4 | 8 y 79 | 49 | 0.526 |
| 2 | 7 | 9 y 79 | 48 | 0.470 |
| 3 | 9 y 44 | 12 y 91 | 54 | 0.469 |
| 4 | 59 | 105 | 92 | 0.228 |

CONCLUSIONES

El proceso de nucleación y crecimiento de nanopartículas de Ag a tres diferentes concentraciones (0.5, 1.0 y 5.0 mM de AgNO_3 , respectivamente) protegidas por citrato durante la fotorreducción, fueron estudiados mediante espectroscopía de UV-VIS y DLS. Los resultados por DLS nos indican una dependencia del tamaño con respecto a la concentración de nitrato de plata en la solución; además, de un PDI menor a razón de una mayor presencia de plata en el medio de reacción, estrechándose la distribución de poblaciones y aumentando su tamaño, por la misma variante. En este mismo sentido, cuando se aumenta la potencia del láser (diferencia de solo 50 mW) la distribución de tamaños presenta un incremento, aunque leve de unos nanómetros, asimismo como una disminución del índice de polidispersidad de la síntesis. Del mismo modo, cuando se fijan todas las variantes, a excepción del tiempo, y que este transcurre se aprecia también un aumento en el tamaño de las nanopartículas, así como la disminución del PDI. Asimismo, cuando la muestra es irradiada con longitudes de onda mayores se obtienen partículas cuyos espectros se observan desplazados hacia el rojo, respecto a las nanopartículas obtenidas con longitudes de onda más cortas.

REFERENCIAS

- Abid, J.-P., A. Wark, et al. (2002). "Preparation of silver nanoparticles in solution from a silver salt by laser irradiation." Chemical Communications(7): 792-793.
- Ahern, A. M. and R. L. Garrell (1987). "In situ photoreduced silver nitrate as a substrate for surface-enhanced Raman spectroscopy." Analytical Chemistry **59**(23): 2813-2816.
- Aiken, J. D., Y. Lin, et al. (1996). "A perspective on nanocluster catalysis: polyoxoanion and (n-C 4 H 9) 4 N+ stabilized Ir (0)~ 300 nanocluster 'soluble heterogeneous catalysts'." Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **114**(1): 29-51.
- Bohren, C. F. and D. R. Huffman (2008). Absorption and scattering of light by small particles, John Wiley & Sons.
- Bönnemann, H. and R. M. Richards (2001). "Nanosopic metal particles– synthetic methods and potential applications." European Journal of Inorganic Chemistry **2001**(10): 2455-2480.
- Canamares, M., J. Garcia-Ramos, et al. (2004). "Surface-enhanced Raman scattering study of the adsorption of the anthraquinone pigment alizarin on Ag nanoparticles." Journal of Raman Spectroscopy **35**(11): 921-927.
- Dahl, J. A., B. L. Maddux, et al. (2007). "Toward greener nanosynthesis." Chemical reviews **107**(6): 2228-2269.
- Dhas, N. A., C. P. Raj, et al. (1998). "Synthesis, characterization, and properties of metallic copper nanoparticles." Chemistry of materials **10**(5): 1446-1452.
- Giorgio, S., C. Chapon, et al. (1997). "Pd and Pd-Cu bimetallic particles prepared by decomposition of organic precursors on clean MgO microcrystals." Langmuir **13**(8): 2279-2284.
- Jain, P. K., X. Huang, et al. (2007). "Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems." Plasmonics **2**(3): 107-118.
- Jin, R., Y. Cao, et al. (2001). "Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms." Science **294**(5548): 1901-1903.
- Jin, R., Y. C. Cao, et al. (2003). "Controlling anisotropic nanoparticle growth through plasmon excitation." Nature **425**.
- Kamat, P. V. (2002). "Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles." The Journal of Physical Chemistry B **106**(32): 7729-7744.
- Lee, G. P., Y. Shi, et al. (2013). "Light-driven transformation processes of anisotropic silver nanoparticles." ACS nano **7**(7): 5911-5921.
- Lu, X., M. Rycenga, et al. (2009). "Chemical synthesis of novel plasmonic nanoparticles." Annual review of physical chemistry **60**: 167-192.
- Maillard, M., P. Huang, et al. (2003). "Silver nanodisk growth by surface plasmon enhanced photoreduction of adsorbed [Ag+]." Nano letters **3**(11): 1611-1615.
- Mennig, M., J. Spanhel, et al. (1992). "Photoinduced formation of silver colloids in a borosilicate sol-gel system." Journal of Non-Crystalline Solids **147**: 326-330.
- Mie, G. (1976). "Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions." Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions Transl. into ENGLISH from Ann. Phys.(Leipzig), v. 25, no. 3, 1908 p 377-445 **1**: 377-445.
- Munro, C., W. Smith, et al. (1995). "Characterization of the surface of a citrate-reduced colloid optimized for use as a substrate for surface-enhanced resonance Raman scattering." Langmuir **11**(10): 3712-3720.

- Murakoshi, K., H. Tanaka, et al. (2002). "Photoinduced structural changes of silver nanoparticles on glass substrate in solution under an electric field." The Journal of Physical Chemistry B **106**(12): 3041-3045.
- Murray, C. B., C. Kagan, et al. (2000). "Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies." Annual Review of Materials Science **30**(1): 545-610.
- Mustatea, G., I. Calinescu, et al. (2014). "Photoinduced synthesis of silver/polymer nanocomposites." Revista de Materiale Plastice **51**(1).
- Narayan, A., L. Landström, et al. (2003). "Laser-assisted synthesis of ultra small metal nanoparticles." Applied Surface Science **208**: 137-141.
- Pachón, L. D. and G. Rothenberg (2008). "Transition-metal nanoparticles: synthesis, stability and the leaching issue." Applied Organometallic Chemistry **22**(6): 288-299.
- Power, A. C., A. J. Betts, et al. (2011). "Non aggregated colloidal silver nanoparticles for surface enhanced resonance Raman spectroscopy." Analyst **136**(13): 2794-2801.
- Quiros, I., M. Yamada, et al. (2002). "Preparation of alkanethiolate-protected palladium nanoparticles and their size dependence on synthetic conditions." Langmuir **18**(4): 1413-1418.
- Reetz, M. T. and W. Helbig (1994). "Size-selective synthesis of nanostructured transition metal clusters." Journal of the American Chemical Society **116**(16): 7401-7402.
- Sakamoto, M., M. Fujituka, et al. (2009). "Light as a construction tool of metal nanoparticles: synthesis and mechanism." Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews **10**(1): 33-56.
- Schmid, G., M. Harms, et al. (1993). "Ligand-stabilized giant palladium clusters: promising candidates in heterogeneous catalysis." Journal of the American Chemical Society **115**(5): 2046-2048.
- Sherry, L. J., R. Jin, et al. (2006). "Localized surface plasmon resonance spectroscopy of single silver triangular nanoprisms." Nano letters **6**(9): 2060-2065.
- Tuchscherer, A., D. Schaarschmidt, et al. (2011). "Simple and efficient: Gold nanoparticles from triphenylphosphane gold (I) carboxylates without addition of any further stabilizing and reducing agent." Inorganic Chemistry Communications **14**(5): 676-678.
- Turkevich, J., P. C. Stevenson, et al. (1951). "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold." Discussions of the Faraday Society **11**: 55-75.
- Vargaftik, M. N., V. P. Zagorodnikov, et al. (1985). "A novel giant palladium cluster." Journal of the Chemical Society, Chemical Communications(14): 937-939.
- Xue, C., G. S. Métraux, et al. (2008). "Mechanistic study of photomediated triangular silver nanoprism growth." Journal of the American Chemical Society **130**(26): 8337-8344.
- Yonezawa, Y., T. Sato, et al. (1987). "Photochemical formation of colloidal metals." Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases **83**(5): 1559-1567.
- Zhang, J., M. R. Langille, et al. (2011). "Synthesis of silver nanorods by low energy excitation of spherical plasmonic seeds." Nano letters **11**(6): 2495-2498.
- Zhang, X.-Y., A. Hu, et al. (2011). "Self-assembly of large-scale and ultrathin silver nanoplate films with tunable plasmon resonance properties." ACS nano **5**(11): 9082-9092.
- Zheng, X., W. Xu, et al. (2007). "Laser-induced growth of monodisperse silver nanoparticles with tunable surface plasmon resonance properties and a wavelength self-limiting effect." The Journal of Physical Chemistry C **111**(41): 14962-14967.

