

**INSTITUTO POTOSINO DE INVESTIGACIÓN
CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA, A.C.**

POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

**SÍNTESIS QUÍMICA DE NANORODS DE Au
ASISTIDA POR IONES DE Ag⁺**

Tesis que presenta

Iván Daniel Martínez Reyes

Para obtener el grado de

Maestro en Nanociencias y Materiales

**Director de la Tesis:
Dr. José Luis Rodríguez López**

San Luis Potosí, S.L.P., 14 de Diciembre de 2015



IPICYT

Constancia de aprobación de la tesis

La tesis "*Síntesis química de nanorods de Au asistida por iones de Ag⁺*" presentada para obtener el Grado de Maestro en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Iván Daniel Martínez Reyes** y aprobada el **catorce de diciembre de dos mil quince** por los suscritos, designados por el Colegio de Profesores de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

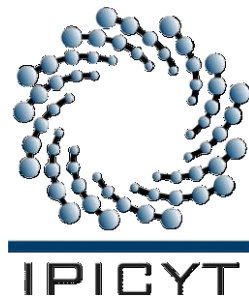
Dr. José Luis Rodríguez López
Director de la tesis

Dr. Román López Sandoval
Miembro del Comité Tutorial

Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo
Miembro del Comité Tutorial

Dr. Gerardo Ortega Zarzosa
Miembro del Comité Tutorial

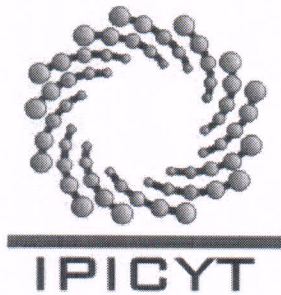
Dr. Jose Luis Sánchez García
Miembro del Comité Tutorial



Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el Laboratorio de Nanoestructuras 2 de la División de Materiales Avanzados del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., bajo la dirección del Dr. José Luis Rodríguez López.

Durante la realización del trabajo el autor recibió una beca académica del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología **560376** y del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A. C.



Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.

Acta de Examen de Grado

El Secretario Académico del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., certifica que en el Acta 018 del Libro Primero de Actas de Exámenes de Grado del Programa de Maestría en Nanociencias y Materiales está asentado lo siguiente:

En la ciudad de San Luis Potosí a los 14 días del mes de diciembre del año 2015, se reunió a las 10:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

Dr. José Luis Rodríguez López	Presidente	IPICYT
Dr. Román López Sandoval	Secretario	IPICYT
Dra. Alma Gabriela Palestino Escobedo	Sinodal externo	UASLP
Dr. Gerardo Ortega Zarzosa	Sinodal externo	UASLP
Dr. Jose Luis Sánchez García	Sinodal	IPICYT

a fin de efectuar el examen, que para obtener el Grado de:

MAESTRO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES

sustentó el C.

Iván Daniel Martínez Reyes

sobre la Tesis intitulada:

Síntesis química de nanorods de Au asistida por iones de Ag⁺

que se desarrolló bajo la dirección de

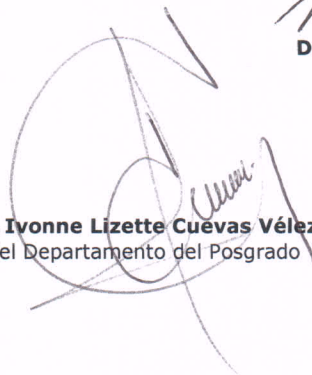
Dr. José Luis Rodríguez López

El Jurado, después de deliberar, determinó

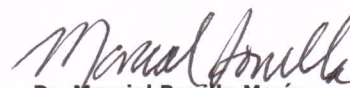
APROBARLO

Dándose por terminado el acto a las 11:30 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición del interesado y para los fines que al mismo convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 14 días del mes de diciembre de 2015.



Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez
Jefa del Departamento del Posgrado



Dr. Marcial Bonilla Marín
Secretario Académico



Dedicatorias

A mi hermosa Elizabeth, gracias por ser mi norte, mi musa, por acompañarme en cada paso, en cada tarea, en cada presentación.

A mi Madre, por siempre estar presente, por ese jalón de orejas cada vez que se necesita, por enseñarme que en la vida uno llega hasta donde se propone, si se esfuerza lo suficiente.

A mi Padre, por ser ejemplo de paciencia, porque aún sin decir una palabra, demostrar cuanto me apoyas.

A mi hija, para que algún día puedas compartir conmigo éstos logros.

Agradecimientos

Me gustaría agradecer en gran medida a la Dra. Remita Hynd por todas sus atenciones, por su apoyo y paciencia durante mi estancia en Francia.

Al Dr. José Luis Sánchez García por todo su apoyo en el laboratorio, por su paciencia y guía durante los experimentos.

Al IPICyT, por los apoyos institucionales: LINAN (Dra. Gladis Labrada, Dr. Héctor) y al LAMBAMA (Dulce Partida) por su apoyo durante las caracterizaciones.

Al programa ECOS-NORD, y ANUIES-CONACYT por la beca proporcionada para la estancia en Francia.

A CONACYT por la beca **560376** proporcionada.

Y por último pero no menos importante, a mis amigos y compañeros de maestría y doctorado, por hacer de esta experiencia algo inolvidable.

Contenido

Lista de Figuras	viii
Lista de Gráficas	xii
Resumen	xiv
Abstract	xv
1. Introducción.	1
2. Hipótesis y Justificación.	11
3. Objetivo.	12
4. Meta.	12
5. Técnicas de Caracterización.	13
5.1. ICP (Plasma Acoplado Inductivamente).	13
5.2. SEM (Microscopía Electrónica de Barrido).	15
5.3. TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión).	20
6. Metodología	23
6.1. Solución de semillas.	23
6.2. Solución de Crecimiento.	23
7. Resultados.	24
7.1. Uv-Vis	24
7.1.1. Semillas	24
7.1.2. Solución de Crecimiento	25
7.1.3. Análisis de estabilidad física de los NRs	27
7.1.4. Análisis de los NRs con mayor cantidad de Ag	31
7.2. SEM	33
7.2.1. NR Ag50	33
7.2.2. NR Ag100	34
7.2.3. NR 150Ag	36
7.2.4. NR 200Ag	37
7.2.5. NR 250Ag	39
7.2.6. NR 300Ag	40
7.2.7. NR 350Ag	42
7.2.8. NR 400Ag	43
7.3. Razón de aspecto	44
7.3.1. Antecedentes teóricos	45
7.4. TEM	47
7.4.1. Semillas	47
7.4.2. NR 150Ag	50
7.5. ICP	51
8. Discusión de Resultados	52
9. Conclusiones	57
10. Perspectivas	58
11. Referencias.	59

Lista de Figuras

- FIGURA 1. BRONCE CON INCRUSTACIONES EN ORO Y PLATA REINOS COMBATIENTES DINASTÍA ZHOU, CHINA 400 - 230 A.C. 1
- FIGURA 2. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE LOS DIFERENTES PASOS EN EL CRECIMIENTO POR VLS DE GAAs NW. [HTTP://WWW.IET.NTNU.NO/PROJECTS/NANORDSUN/NANORDSUN_ACHIEVEMENTS](http://www.i.et.ntnu.no/projects/nanordsun/nanordsun_achievements). 2
- FIGURA 3. (A) ESQUEMÁTICO DE UN SPR PARA UNA NANOESFERA. (B) ESPECTRO DE ABSORBANCIA MEDIDA DE UNA SOLUCIÓN CON AUNRS. DONDE SE MUESTRAN LOS 2 MODOS DE SPR (LONGITUDINAL Y TRANSVERSAL), QUE CORRESPONDEN A DOS PICOS DE ABSORCIÓN, RESPECTIVAMENTE. (C) IMÁGENES DE TEM DE AUNRS SINTETIZADOS DENOTADOS CON DIFERENTES SPR LONGITUDINALES (LONGITUD DE ONDA) [19]. (D) ESPECTRO DE ABSORBANCIA MEDIDA DE NANOESFERAS DE AU Y AUNRS DE LAS IMÁGENES DE SEM ANTERIORES. 3
- FIGURA 4. A) IMAGEN EN DONDE SE PRESENTAN SOLUCIONES DE AUNRS DE DIFERENTE RAZÓN DE ASPECTO, B) ESPECTRO DE ABSORBANCIA MEDIDA DE LAS SOLUCIONES DE AUNRS DE LA PRIMERA IMAGEN, C) IMÁGENES DE TEM DE LAS SOLUCIONES DE AUNRS PRESENTADAS ANTERIORMENTE. 4
- FIGURA 5. ESPECTRO DE LA EXTINCIÓN (LA SUMA DE LA DISPERSIÓN Y LA ABSORCIÓN) DE NPs DE AU DE NANOXACT CON DIÁMETROS DESDE 10 HASTA 100 NM Y UNA CONCENTRACIÓN DE MASA DE 0.05 MG/ML. NPs BiOPURE TIENEN DENSIDADES ÓPTICAS QUE SON 20 VECES MÁS GRANDES. [HTTP://NANOCOMPOSIX.COM/PAGES/GOLD-NANOPARTICLES-OPTICAL-PROPERTIES](http://nanocomposix.com/pages/gold-nanoparticles-optical-properties). 4
- FIGURA 6. LA FORMACIÓN MICELAR DEL CTAB COMIENZA AL SOBREPASAR LA CONCENTRACIÓN MICELAR CRÍTICA (CMC), EN DONDE LAS PARTES HIDROFÍLICAS E HIDROFÓBICAS DE LAS MOLÉCULAS SE ALINEAN PARA FORMAR MICELAS ESFÉRICAS. 5
- FIGURA 7. IMÁGENES DE SEM DE NANOPARTÍCULAS DE ORO CON DIFERENTES MORFOLOGÍAS: ESFERAS, BARRAS, CUBOS, PLACAS Y PRISMAS. [HTTP://WWW.UWO.CA/FAB/RESOURCES/IMAGES/SEM/GOLD_NANOPARTICLES.JPG](http://www.uwo.ca/fab/resources/images/sem/gold_nanoparticles.jpg). 6
- FIGURA 8. A) ESQUEMÁTICO DE NRS PENTAGONALES DE AU MOSTRANDO SU DIRECCIÓN DE CRECIMIENTO, B) IMÁGENES DE SEM, C) HRTEM DONDE SE MUESTRA EL ESPACIAMIENTO DE RED PARA LAS CARAS PENTAGONALES. D) FFT DEL NR. ADITI HALDER, A PAROMITA KUNDU, A B. VISWANATHA AND N. RAVISHANKAR* A SHOW AFFILIATIONS J. MATER. CHEM., 2010, 20, 4763-4772 DOI: 10.1039/B925996A. 7
- FIGURA 9. A) TERAPIA FOTOTÉRMICA PARA EL TRATAMIENTO DE CÁNCER EN RATONES, USANDO NRS DE AU Y UN LASER DE DIODO EXTERNO PARA CALENDAR Y DESTRUIR LAS CÉLULAS CANCERÍGENAS (CORTESÍA DE NANOPARTZ, INC.). B)

ABLACIÓN DE CÉLULAS CANCERÍGENAS USANDO UN LASER NIR PULSADO Y NRS DE AU (CORTESÍA NANOPARTZ, INC.).	10
FIGURA 10. ESQUEMA DE UNA MICELA DE CTAB Y EL EFECTO QUE PODRÍA TENER LA PRESENCIA DE IONES DE AG EN EL CRECIMIENTO DE NRS DE AU.	11
FIGURA 11. TIPO DE ÁREAS DE APLICACIÓN PARA LA DETECCIÓN DE ELEMENTOS MEDIANTE ICP/OES.	13
FIGURA 12. DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DE UN EQUIPO DE ICP.	14
FIGURA 13. PATRONES O DISCOS DE AIRY.	16
FIGURA 14. DIAGRAMA DE DIFRACCIÓN DE FRAUNHOFER DE UNA ABERTURA CIRCULAR TIENE IMPORTANTES APLICACIONES PARA EL ESTUDIO DE LA RESOLUCIÓN DE MUCHOS INSTRUMENTOS ÓPTICOS. AQUÍ UN EJEMPLO DE CUANDO 2 IMÁGENES SE SOLAPAN. HTTP://RABFIS15.UCO.ES/LVCT/TUTORIAL/31/DIFRACCION_Y_RESOLUCION.HTML .	16
FIGURA 15. DIBUJO ESQUEMÁTICO DE UN EQUIPO DE SEM. HTTP://SERC.CARLETON.EDU/RESEARCH_EDUCATION/GEOCHEMSHEETS/TECHNIQUES/SEM.HTML .	18
FIGURA 16. DIBUJO ESQUEMÁTICO DE LOS DIFERENTES TIPOS DE SEÑALES REFLEJADAS EN UN SEM. HTTP://ENCYCLOPEDIA2.THEFREEDICTIONARY.COM/ELECTRON+MICROSCOPE .	19
FIGURA 17. DIBUJO ESQUEMÁTICO DE UN EQUIPO DE TEM. HTTPS://EN.WIKIPEDIA.ORG/WIKI/ELECTRON_MICROSCOPE .	20
FIGURA 18 SECUENCIA DE SÍNTESIS DE NANORODS.	23
FIGURA 19. PROTOCOLO PROPUESTO PARA ANALIZAR LA ESTABILIDAD DE LOS NRS CON RESPECTO A LA TEMPERATURA DE ALMACENAJE.	27
FIGURA 20. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 50 ML DE $AgNO_3$ ALMACENADOS POR UNA SEMANA EN UNA TEMPERATURA DE $33^{\circ}C$.	33
FIGURA 21. PROMEDIO DE TAMAÑO DE LOS NRS CON UNA CANTIDAD DE 50 ML DE $AgNO_3$ AL MOMENTO DE SER SINTETIZADOS A UNA TEMPERATURA DE $25^{\circ}C$.	33
FIGURA 22. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 100 ML DE $AgNO_3$ ALMACENADOS POR UNA SEMANA EN UNA TEMPERATURA DE $4^{\circ}C$.	34
FIGURA 23. PROMEDIO DE TAMAÑO DE LOS NRS CON UNA CANTIDAD DE 100 ML DE $AgNO_3$ ALMACENADOS DURANTE 1 SEMANA A $4^{\circ}C$.	34
FIGURA 24. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 100 ML DE $AgNO_3$ ALMACENADOS POR UNA SEMANA EN UNA TEMPERATURA DE $33^{\circ}C$.	35
FIGURA 25. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 100 ML DE $AgNO_3$ ALMACENADOS POR 2 SEMANAS EN UNA TEMPERATURA DE $33^{\circ}C$.	35
FIGURA 26. PROMEDIO DE TAMAÑO DE LOS NRS CON UNA CANTIDAD DE 100 ML DE $AgNO_3$ DONDE SE MUESTRA SU EVOLUCIÓN EN TAMAÑO AL SER ALMACENADOS DURANTE 2 SEMANAS A $33^{\circ}C$.	36

FIGURA 27. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 150 ML DE AgNO_3 .	36
FIGURA 28. PROMEDIO DE TAMAÑO DE LOS NRS CON UNA CANTIDAD DE 50 ML DE AgNO_3 AL MOMENTO DE SER SINTETIZADOS A UNA TEMPERATURA DE 25°C .	37
FIGURA 29. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 200 ML DE AgNO_3 ALMACENADOS POR UNA SEMANA EN UNA TEMPERATURA DE 4°C .	37
FIGURA 30. PROMEDIO DE TAMAÑO DE LOS NRS CON UNA CANTIDAD DE 100 ML DE AgNO_3 DONDE SE MUESTRA SU EVOLUCIÓN EN TAMAÑO AL SER ALMACENADOS DURANTE 1 SEMANA A 4°C .	38
FIGURA 31. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 200 ML DE AgNO_3 ALMACENADOS POR UNA SEMANA EN UNA TEMPERATURA DE 33°C .	38
FIGURA 32. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 200 ML DE AgNO_3 ALMACENADOS POR 2 SEMANAS EN UNA TEMPERATURA DE 33°C .	39
FIGURA 33. PROMEDIO DE TAMAÑO DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 150 ML DE AgNO_3 ALMACENADOS POR 1 SEMANA EN UNA TEMPERATURA DE 33°C .	39
FIGURA 34. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 250 ML DE AgNO_3 .	40
FIGURA 35. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 300 ML DE AgNO_3 .	40
FIGURA 36. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 300 ML DE AgNO_3 ALMACENADOS POR UNA SEMANA EN UNA TEMPERATURA DE 15°C .	41
FIGURA 37. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 300 ML DE AgNO_3 ALMACENADOS POR UNA SEMANA EN UNA TEMPERATURA DE 15°C .	41
FIGURA 38. PROMEDIO DE TAMAÑO DE LOS NRS CON UNA CANTIDAD DE 300 ML DE AgNO_3 ALMACENADOS POR 1 SEMANA EN UNA TEMPERATURA DE 33°C .	42
FIGURA 39. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 350 ML DE AgNO_3 .	42
FIGURA 40. PROMEDIO DE TAMAÑO DE LOS NRS CON UNA CANTIDAD DE 350 ML DE AgNO_3 AL MOMENTO DE SER SINTETIZADOS A UNA TEMPERATURA DE 25°C .	43
FIGURA 41. MICROGRAFÍAS DE SEM DE NRS CON UN VOLÚMEN DE 400 ML DE AgNO_3 .	43
FIGURA 42. PROMEDIO DE TAMAÑO DE LOS NRS CON UNA CANTIDAD DE 400 ML DE AgNO_3 AL MOMENTO DE SER SINTETIZADOS A UNA TEMPERATURA DE 25°C .	44
FIGURA 43. RAZONES DE ASPECTO DE NRS SINTETIZADOS, CON RESPECTO AL VOLUMEN DE Ag AGREGADA A LA SOLUCIÓN DE CRECIMIENTO.	44
FIGURA 44. COMPARACIÓN DE LA R (A.R.) CON LA R.SEMI-EMPÍRICA (A.R.T.).	47
FIGURA 45. MICROGRAFÍAS DE TEM (CONTRASTE Z) DE SEMILLAS DE Au , EN DONDE LOS TAMAÑOS OSCILAN ENTRE LOS 2 Y 6 NM.	48

FIGURA 46. MICROGRAFÍAS DE TEM (CONTRASTE Z) DE SEMILLAS DE AU, EN DONDE LOS TAMAÑOS OSCILAN ENTRE LOS 2 Y 6 NM.	48
FIGURA 47. PORCENTAJE DE TAMAÑO DE LAS SEMILLAS, EN DONDE HAY UNA DISTRIBUCIÓN ENTRE 2 Y 6 NM DE TAMAÑO.	49
FIGURA 48. EDX DE LA MUESTRA DE SEMILLAS DONDE SE COMPRUEBA LA PRESENCIA DE AU, LAS TRAZAS DE CU Y SI PUEDEN SER DESCARTADAS POR SER DE LA REJILLA Y DEL TUBO DE ALMACENAMIENTO.	49
FIGURA 49. MICROGRAFÍAS DE TEM (CONTRASTE Z) Y EDX DE NRs DE AU CON UN VOLÚMEN DE 150 ML DE AgNO_3 .	50
FIGURA 50. A) MICROGRAFÍA DE HR-TEM DE NRs DE AU CON UN VOLÚMEN DE 400 ML DE AgNO_3 DONDE SE MUESTRAN LAS DIRECCIONES DE CRISTALOGRÁFICAS DEL NRs CON BASE EN B) SU TRANSFORMADA DE FOURIER.	51
FIGURA 51. DETERMINACIÓN DEL ÁREA OPTIMA DE CABEZA A_0 A PARTIR DE LA MINIMIZACIÓN DE LA ENERGÍA LIBRE DE INTERACCIÓN ENTRE MOLÉCULAS DEL SURFACTANTE. SE REPRESENTAN LAS INTERACCIONES DOMINANTES EN LA CONTRIBUCIÓN A LA ENERGÍA LIBRE TOTAL Y LOS PARÁMETROS GEOMÉTRICOS QUE DEFINEN AL PARÁMETRO DE EMPAQUETAMIENTO. JACOB N. ISRAELACHVILLI, INTERMOLECULAR AND SURFACE FORCES, THIRD EDITION, ACADEMIC PRESS, NEW YORK (2010) 710.	52
FIGURA 52. MODELO PROPUESTO PARA LA FORMACIÓN DE SEMILLAS: A) FORMACIÓN MICELAR DEL CTAB, B) AGREGACIÓN DEL HAuCl_4 , C) REDUCCIÓN DEL $\text{Au}^{(III)}$ EN $\text{Au}^{(0)}$ POR ACCIÓN DEL NaBH_4 , D) FORMACIÓN DE LAS SEMILLAS.	53
FIGURA 53. MODELO ESQUEMÁTICO DE LA FORMACIÓN DE LOS NRs, DONDE SE PROPONE LA MECÁNICA DE LA FORMACIÓN DE NRs.	54
FIGURA 54. MODELO ESQUEMÁTICO DE LA FORMACIÓN DE LOS NRs, DONDE SE PROPONE LA MECÁNICA DE LA FORMACIÓN DE NRs.	55
FIGURA 55. MODELO ESQUEMÁTICO DE LA FORMACIÓN DE LOS NRs, DONDE SE PROPONE LA MECÁNICA DE LA FORMACIÓN DE NRs.	55
FIGURA 56. FORMACIÓN DEL NANOROD, RODEADO POR UNA MICELA BICAPA.	56
FIGURA 57. FORMACIÓN DEL NANOROD, RODEADO POR UNA MICELA SENCILLA.	56

Lista de Gráficas

GRÁFICA 1. CARACTERIZACIÓN UV-VIS DE LAS SEMILLAS UTILIZADAS PARA LA SÍNTESIS DE NANORODS DE AU (IZQUIERDA), EN COMPARACIÓN CON LAS SEMILLAS OBTENIDAS POR NIKOOBATH & EL-SAYED (DERECHA).	24
GRÁFICA 2. ESPECTROS DE UV-VIS DE LAS DIFERENTES ETAPAS DE LA SÍNTESIS DE LA SOLUCIÓN DE CRECIMIENTO, A) CTAB DONDE LA ABSORBANCIA ES CASI NULA POR PARTE DE LA MUESTRA, B) CTAB + AgNO_3 , C) CTAB + AgNO_3 + HAuCl_4 , D) CTAB + AgNO_3 + HAuCl_4 + AA.	25
GRÁFICA 3. ESPECTRO DE UV-VIS DE UNA MUESTRA DE LA SOLUCIÓN DE CRECIMIENTO SIN SEMILLAS (NEGRO) Y UNA MUESTRA DE SOLUCIÓN DE CRECIMIENTO CON SEMILLAS (ROJO) A LOS 10 MINUTOS DE REACCIÓN, DONDE LA SOLUCIÓN CON SEMILLAS MUESTRA LAS BANDAS CARACTERÍSTICAS DE LOS PLASMONES DE UN NR.	26
GRÁFICA 4. ESPECTRO DE UV-VIS DE SÍNTESIS DE NRS A 25°C , CARACTERIZADAS AL MOMENTO DE SER SINTETIZADAS.	26
GRÁFICA 5. ESPECTROS DE UV-VIS DE SÍNTESIS DE NRS A 25°C (IZQUIERDA), Y UNA SEMANA DESPUÉS (DERECHA) NOTE EL CORRIMIENTO DEL SPR-L Y EL AUMENTO EN LA INTENSIDAD DE LA SEÑAL DEL SPR-T.	27
GRÁFICA 6. ESPECTRO DE UV-VIS DE LAS MUESTRAS CON 50ML DE AgNO_3 , NÓTESE LA APARICIÓN DE UNA BANDA ALREDEDOR DE LOS 300NM EN LAS MUESTRAS ALMACENADAS A 15°C (VERDE) Y A 33°C (ROJO).	28
GRÁFICA 7. ESPECTRO DE UV-VIS DE LAS MUESTRAS CON 100ML DE AgNO_3 .	28
GRÁFICA 8. ESPECTRO DE UV-VIS DE LAS MUESTRAS CON 150ML DE AgNO_3 .	29
GRÁFICA 9. ESPECTRO DE UV-VIS DE LAS MUESTRAS CON 200ML DE AgNO_3 .	29
GRÁFICA 10. ESPECTROS DE UV-VIS EN DONDE SE COMPARA LA EVOLUCIÓN DE LOS NRS SINTETIZADOS CON 100ML DE AgNO_3 EN EL TIEMPO, A) TEMPERATURA DE 4°C , B) TEMPERATURA 15°C , C) TEMPERATURA DE 33°C .	30
GRÁFICA 11. ESPECTROS DE UV-VIS EN DONDE SE COMPARA LA EVOLUCIÓN DE LOS NRS SINTETIZADOS CON 150ML DE AgNO_3 EN EL TIEMPO, A) TEMPERATURA DE 4°C , B) TEMPERATURA 15°C , C) TEMPERATURA DE 33°C .	31
GRÁFICA 12. ESPECTROS DE UV-VIS EN DONDE SE COMPARA LA EVOLUCIÓN DE LOS NRS SINTETIZADOS CON 200ML DE AgNO_3 EN EL TIEMPO, A) TEMPERATURA DE 4°C , B) TEMPERATURA DE 33°C .	31
GRÁFICA 13. ESPECTROS DE UV-VIS EN DONDE SE COMPARA LA BANDA DEL SPR-L DE LOS NRS CON RESPECTO AL VOLUMEN AGREGADO DE AgNO_3 , 300ML (NEGRO), 350ML (ROJO) Y 400ML (AZUL).	32

Abreviaturas

NRs	Nanorods
AuNPs	Nanopartículas de Au
CMC	Concentración Micelar Crítica
μl	Microlitros
Nm	Nanómetros
NW	Nanowires
VLS	Vapor - Líquido – Sólido
SPR	Resonancia del Plasmón Superficial

Resumen

SÍNTESIS QUÍMICA DE NANORODS DE Au ASISTIDA POR IONES DE Ag⁺

La preparación de nanopartículas metálicas, *e.g.*, Au y Ag, tienen una importancia relevante en aplicaciones biomédicas y catalíticas, y el control en la forma y el tamaño son los objetivos buscados por muchos grupos de investigación activos en todo el mundo. Con el objetivo de controlar el tamaño y la forma, presentaré resultados de reducción química de sales metálicas en presencia de CTAB como surfactante, donde la variación de volumen de iones de Ag⁺ nos proporciona elementos para predecir el tamaño y la forma de las NPs. Se pretende también entender el rol que juegan los iones de plata en el crecimiento anisotrópico de NPs.

Se sintetizaron nanorods de Au (AuNRs) mediante una reducción química asistida por semillas, en la cual se utilizó ácido ascórbico como reductor y variando la cantidad de AgNO₃ agregado, se obtuvieron AuNRs con una razón de aspecto (R) entre 2 y 5. Se hizo un análisis de la estabilidad física de los AuNRs como función de la temperatura y el tiempo, obteniendo los mejores resultados de estabilidad física a bajas temperaturas. Se caracterizaron las muestras mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y de Alta Resolución (HRTEM), Espectroscopía Ultravioleta – Visible (UV-Vis) y Inductively Coupled Plasma (ICP).

Los resultados obtenidos en esta investigación demuestran que la cantidad de iones de Ag⁺ agregados modifican la R de los AuNRs. También que la modificación al protocolo de síntesis de NRs de Au (Nikoobath & El Sayed), resolvió el problema de reproducibilidad y homogeneidad en los NRs sintetizados. Fue posible determinar las condiciones de almacenamiento (temperatura) que aseguran la estabilidad física o estructural de los NRs en función del tiempo.

Palabras Clave: Nanorods, iones, síntesis.

Abstract

CHEMICAL Au NANORODS SYNTHESIS ASSISTED BY Ag⁺ IONS.

The preparations of metal nanoparticles such as Au and Ag have a significant importance in biomedical and catalytic applications, and control the shape and size of NPs are objectives sought by many active research groups worldwide. In order to control the size and shape, I will present results of chemical reduction of metallic salts in presence of CTAB as a surfactant, where the change in the volume of Ag⁺ ions, provides elements in order to predict the size and shape of the NPs. Also, we are seeking the understanding of the role played by silver ions in the anisotropic growth of NPs.

AuNRs were synthesized by chemical seed-assisted reduction, in which ascorbic acid was used as a reducing agent. The AuNRs with an aspect ratio (R) between 2 and 5 were obtained by varying the amount of AgNO₃ added. A physical stability analysis of AuNRs was performed, as a function of temperature and time, obtaining better results at low temperatures. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and high resolution (HRTEM), Ultraviolet - Visible Spectroscopy (UV-Vis) and Inductively Coupled Plasma (ICP).

The results obtained in this study show that the amount added of Ag⁺ ions modify the aspect ratio (R) of the AuNRs. Also the amendment to the synthesis protocol of AuNRs (Nikoobath & El Sayed), solved the problem of reproducibility and uniformity in the synthesized AuNRs. It was also possible to determine the storage conditions (temperature) for securing the physical or structural stability versus time NRs.

Keywords: Nanorods, ions, synthesis

1. Introducción.

Las propiedades ópticas de los metales nobles ha sido apreciada desde tiempos antiguos, y algunos métodos empíricos para la síntesis de partículas esféricas de coloides de oro y plata datan desde el periodo del imperio Romano y de las primeras dinastías Chinas (**Figura 1**) [1-3]. Sin embargo, en las últimas décadas los científicos han ganado la habilidad de sintetizar nanopartículas (NPs) anisotrópicas de metales nobles en una forma controlada y reproducible. Esto ha demostrado que las propiedades ópticas de las NPs depende de su tamaño y forma [2-9].



Figura 1. Bronce con incrustaciones en oro y plata
Reinos combatientes dinastía Zhou, china 400 -
230 A.c.

Excepcional rostro de un camello de bronce con oxidación negra Hei Xi Gu detalle en oro y plata, este camello puede estar realizado para la vigilancia de la tumba de un emperador chino de la época anteriormente descrita, Está totalmente recubierto de filigranas con patrones y espirales geométricos, todo ello ejecutado con una gran técnica de trabajo artesanal. Recubierto en su totalidad de una muy fina capa de oxidación negra causada por la corrosión química del mismo bronce y del entorno funerario donde se encontraba, lo cual ha logrado que dicha oxidación halla protegido de otras corrosiones más severas a dicho bronce.

<http://www.subastasdarley.com/es/conoce-darley-museo-darley-15>.

La síntesis de cables metálicos y semiconductores con escala nanométrica por la técnica de vapor-líquido-sólido (VLS) fue demostrada en la década de 1960 (**Figura 2**), pero no fue sino hasta mediados de la década de 1990 que los científicos desarrollaron síntesis definidas para nanorods (NRs) de coloides metálicos. Dentro de las diferentes NPs anisotrópicas que han sido sintetizadas, los NRs de oro (AuNRs) han sido enfocados por la comunidad científica [5-18].

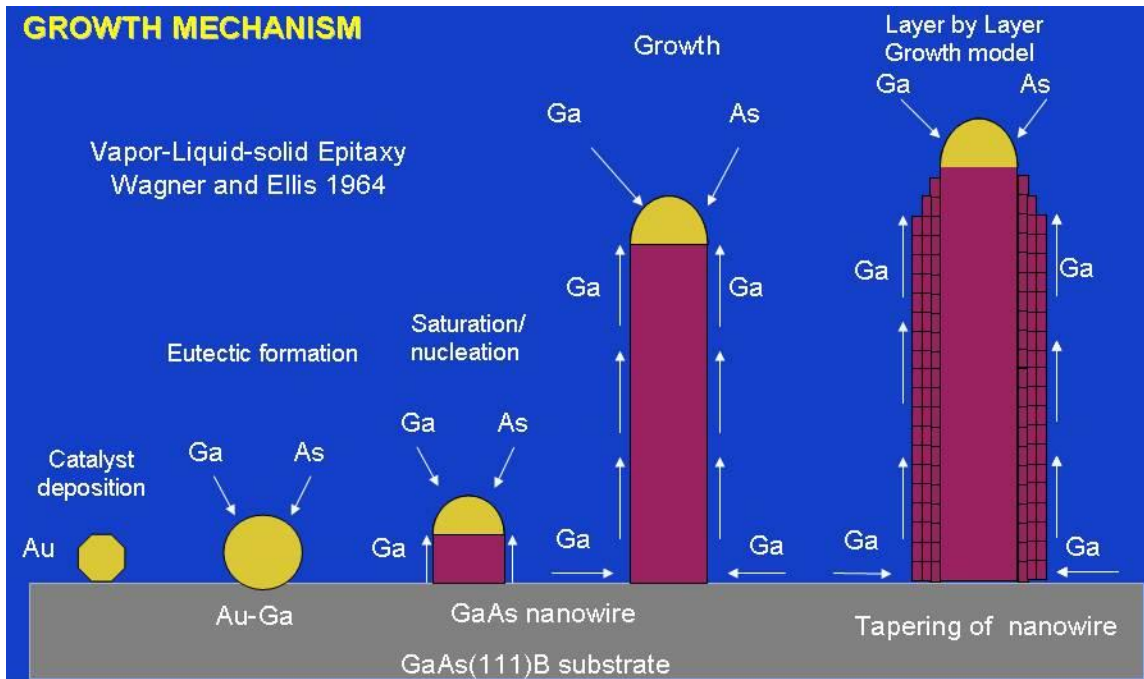


Figura 2. Diagrama esquemático de los diferentes pasos en el crecimiento por VLS de GaAs NW. http://www.iet.ntnu.no/projects/nanordsun/NaNordSun_Achievements.

En éstas síntesis, se obtenían cables de oro con dimensiones micrométricas (100nm x 100-200 micras) [3,4]. Y aunque estos cables tenían propiedades ópticas de interés, no presentaban las propiedades plasmónicas que han hecho hasta ahora a los AuNRs muy buscados.

La resonancia del plasmón superficial es un fenómeno óptico que ocurre cuando una nanopartícula metálica de un tamaño apropiado interactúa con los fotones incidentes de tal manera como para confinar el fotón resonante dentro de las dimensiones de la NP (**Figura 3**). Esto induce una oscilación de la banda de conducción de la superficie de la nanopartícula. Las AuNP esféricas con diámetros entre 3 y 200 nm poseen una resonancia de plasmón con una intensidad máxima centrada en 520nm, aproximadamente.

Como consecuencia de su respuesta plasmónica, las AuNPs poseen grandes propiedades de absorción y dispersión. Una vez que la simetría de las AuNPs deformada (por ejemplo, elongando la NP esférica a NR), la AuNPs presenta ahora múltiples modos de resonancia de plasmón superficial (SPR), correspondientes a los ejes y vértices presentes en la superficie de la AuNP [1-3].

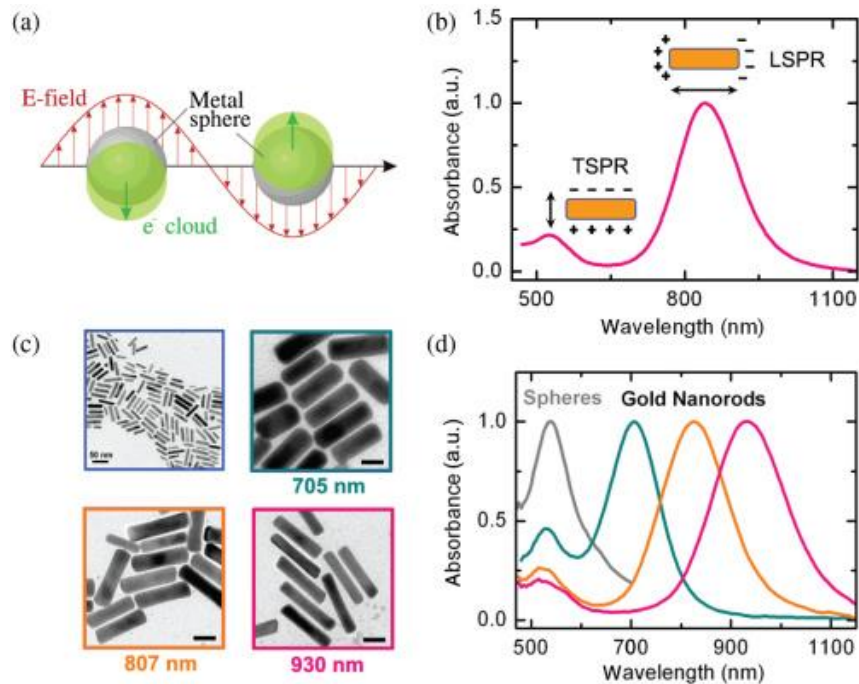


Figura 3. (a) Esquemático de un SPR para una nanoesfera. (b) Espectro de absorbancia medida de una solución con AuNRs. Donde se muestran los 2 modos de SPR (longitudinal y transversal), que corresponden a dos picos de absorción, respectivamente. (c) Imágenes de TEM de AuNRs sintetizados denotados con diferentes SPR longitudinales (longitud de onda) [19]. (d) Espectro de absorbancia medida de Nanoesferas de Au y AuNRs de las imágenes de SEM anteriores.

Como resultado los AuNRs poseen 2 distintos modos de SPR; uno transversal, que corresponde al eje corto del NR, y un SPR longitudinal, correspondiente al eje largo del NR [20,21]. Aunque la energía del SPR para AuNPs esféricas cambia relativamente poco con respecto a los cambios del diámetro de la AuNP, la energía del SPR longitudinal de los AuNRs depende de su razón de aspecto (**Figura 4**) [19].

La energía del SPR longitudinal puede ser manipulada desde la región media visible del espectro electromagnético (aprox. 600 nm) hasta la región infrarroja (aprox. 1800 nm), simplemente cambiando la razón de aspecto del AuNR [35-38]. Aunque la energía del SPR longitudinal depende más de la razón de aspecto que de su longitud, las dimensiones del AuNR tienen una fuerte influencia en las propiedades ópticas del AuNR, primariamente su eficiencia de absorción contra dispersión. En el 2006, Link y otros investigadores, calcularon y demostraron que la eficiencia de la dispersión de AuNPs depende de su volumen y por ende, de sus dimensiones absolutas [22].

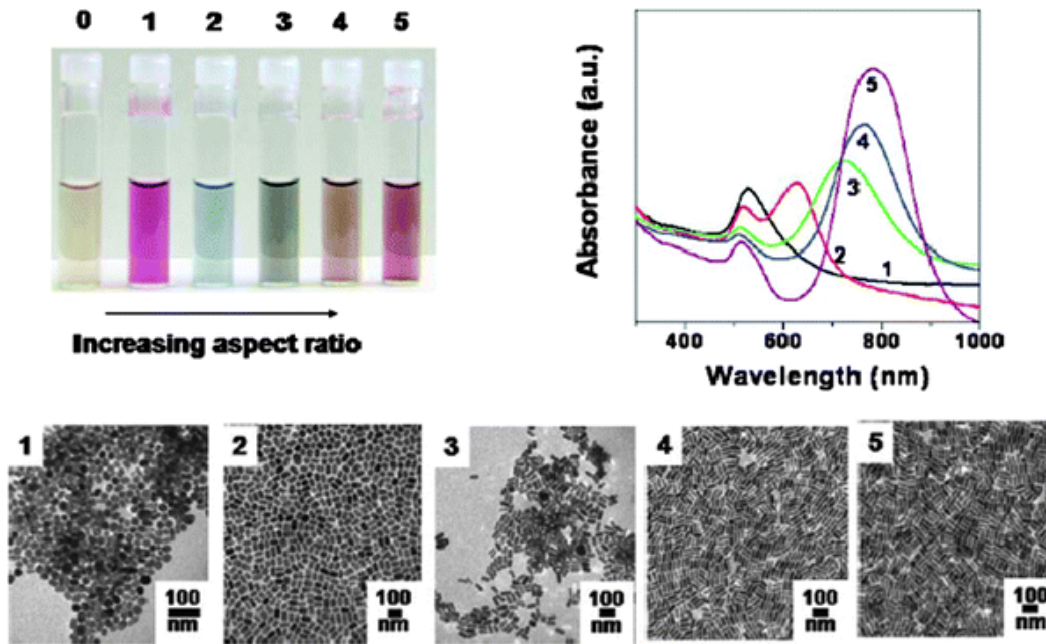


Figura 4. a) Imagen en donde se presentan soluciones de AuNRs de diferente razón de aspecto, b) Espectro de absorbancia medida de las soluciones de AuNRs de la primera imagen, c) Imágenes de TEM de las soluciones de AuNRs presentadas anteriormente.

Hasta hace poco no era posible la síntesis de AuNRs con razones de aspecto idénticos pero diámetros transversales diferentes, y las propiedades ópticas de los diferentes tipos de AuNRs pudo ser comparada (**Figura 5**) [23]. Inicialmente, éstos AuNRs eran sintetizados por métodos electroquímicos, teniendo control en morfología mediante el uso de alúmina porosa o templados de membranas de policarbonatos, en la presencia de un surfactante (generalmente bromuro de cetyltrimetilamonio, CTAB) (**Figura 6**) [3,9,17,18].

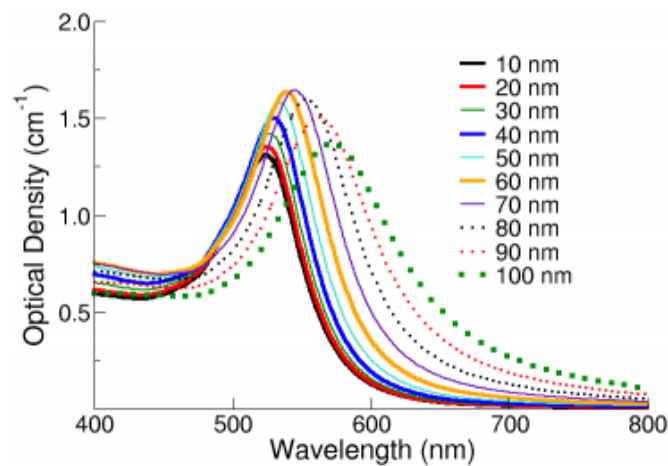


Figura 5. Espectro de la Extinción (la suma de la dispersión y la absorción) de NPs de Au de NanoXact con diámetros desde 10 hasta 100 nm y una concentración de masa de 0.05 mg/mL. NPs BioPure tienen densidades ópticas que son 20 veces más grandes. <http://nanocomposix.com/pages/gold-nanoparticles-optical-properties>.

Éstos tipos de sales de bromuro de alquilo fueron escogidos originalmente porque son electrolitos efectivos, sin embargo, es conocido que el CTAB forma micelas cilíndricas cuando su concentración rebasa su segunda concentración micelar crítica [3,24,25]. Por esto, se creía que el CTAB estuviera influenciando en la dirección de crecimiento de AuNRs [1-3]. Estos materiales proveyeron la primera oportunidad para los investigadores de estudiar las propiedades ópticas de los AuNRs en detalle [1-4].

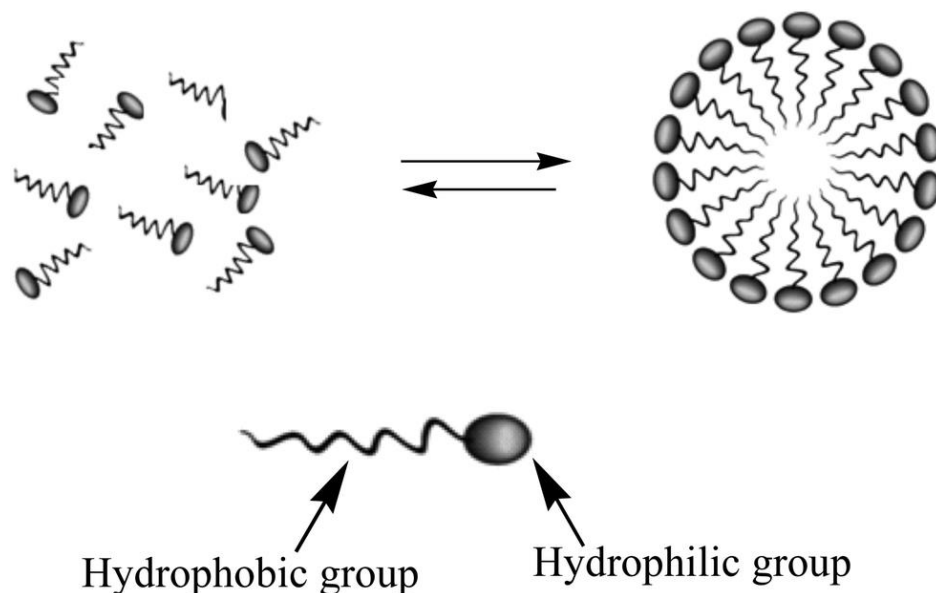


Figura 6. La formación micelar del CTAB comienza al sobrepasar la concentración micelar crítica (CMC), en donde las partes hidrofílicas e hidrofóbicas de las moléculas se alinean para formar micelas esféricas.

Yu y colaboradores (1997), modificaron este método de síntesis para obtener AuNRs por medio de una reducción electroquímica [24,25]. En éste método una pequeña placa de oro era sumergida en una solución de CTAB y varios cosurfactantes. El metal de oro se oxida en el ánodo, y se reconstituye como AuNRs en el cátodo. El control de la morfología se pensó que sería provista por las micelas cilíndricas formadas por el surfactante. Con éste método se obtuvieron AuNRs con dimensiones aproximadamente de 12 x 60 nm [24,25].

Casi al mismo tiempo, diversos métodos de foto-reducción fueron desarrollados para la síntesis de AuNRs [1-3,26]. En éstas síntesis, ácido cloroáurico (HAuCl_4) era disuelto en una solución de CTAB concentrado, y la síntesis de AuNRs se generaba a partir de iluminación por luz ultravioleta (235 nm) [26]. De igual manera, se pensaba que la estructura de la micela del surfactante en la solución mantenía un control en la morfología de los AuNRs actuando como una plantilla.

Aunque las síntesis electroquímicas con plantillas suaves y los métodos de fotorreducción proporcionaron los primeros ejemplos de verdaderos AuNRs con propiedades plasmónicas forma dependiente, estas síntesis también consumían mucha energía, eran difíciles de escalar, y dieron lugar a una mezcla de AuNPs (esferas, barras, cubos, placas y prismas).

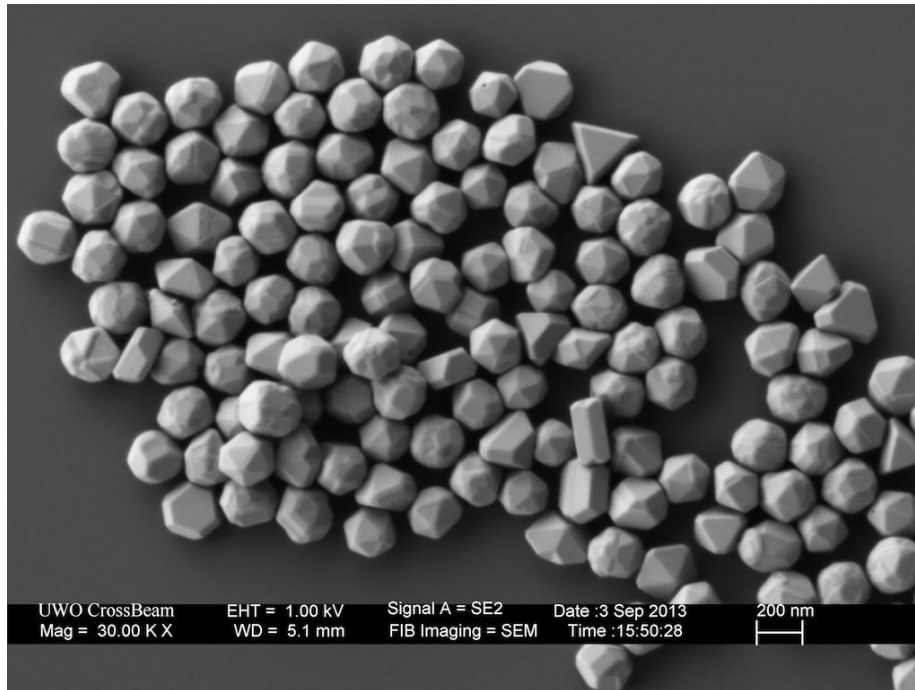


Figura 7. Imágenes de SEM de Nanopartículas de Oro con diferentes morfologías: esferas, barras, cubos, placas y prismas. http://www.uwo.ca/fab/resources/Images/SEM/gold_nanoparticles.jpg.

Entre 1999 – 2001 se comenzaron a desarrollar técnicas muy convenientes para la síntesis de AuNRs, un método de 3 pasos mediado por semillas que fue usado para sintetizar AuNRs con una razón de aspecto (longitud / diámetro) entre 8 y 20, y dimensiones de 150 – 1800 nm x 25 nm aproximadamente con soluciones conteniendo Au(I) y CTAB [1,3,17,18]. En éste método la nucleación de nuevas partículas fue temporal y físicamente separada del crecimiento de las semillas en AuNRs [1-3]. En la última década, han surgido un gran número de métodos que son efectivos en la síntesis de AuNRs mediante semillas, y éstos permitido a los investigadores sintetizar una gran variedad de AuNRs y explorar a fondo la aplicación de sus propiedades ópticas en biomedicina, sensores y aplicaciones ópticas [2-4,7].

Las nanopartículas anisotrópicas de metales nobles presentan fenómenos ópticos dependientes de la forma, que no se observan en nanopartículas esféricas [1,3,4]. Uno de los aspectos más interesantes de éstas propiedades ópticas en el espectro de absorción Uv-Vis-NIR de una solución de AuNRs, es la aparición de múltiples bandas de SPR (una banda para el plasmón transversal y otra banda para el plasmón longitudinal) [1-4].

A diferencia de las nanopartículas esféricas, cuya absorbancia de los plasmones, tienen energías similares en tamaños desde 4 a 200 nm de diámetro. La energía del plasmón longitudinal de AuNRs depende de la razón de aspecto del nanorod. Estas propiedades dependientes de la morfología han sido utilizadas en las últimas décadas para aplicaciones de sensores, espectroscopías “plasmon-enhanced”, imagenología biomédica, y terapias hipertérmicas para tratar el cáncer [1-3].

Para maximizar el uso de los AuNRs en estas aplicaciones se requieren AuNRs que tengan propiedades fisicoquímicas específicas. Para poder conseguir esto, se necesita entender cómo controlar la morfología (razón de aspecto) y las dimensiones de los AuNRs. Por esta razón, la búsqueda de una síntesis en donde se controle la razón de aspecto de los nanorods se ha vuelto un área de gran interés entre los investigadores químicos [10,13,14,27].

El desarrollo de las primeras síntesis de crecimiento asistidas por semillas para AuNRs fue entre 1999 y 2004. Éste desarrollo proveyó, por primera vez, un método químico en solución para la síntesis de AuNRs. Y por esto, investigadores han logrado un acceso sin precedentes a los AuNRs para poder estudiar sus propiedades y aplicaciones [10, 15,16].

En el primer método de síntesis de semillas se involucraba la adición de AuNPs estabilizadas en citrato y con una dimensión de 3.5 nm en una solución de crecimiento conteniendo HAuCl_4 , CTAB, y ácido ascórbico. Después se le agrega una alícuota de esta solución a la solución de crecimiento y, posteriormente, se repite éste paso. Éste método de 3 pasos da como resultado AuNRs con razones de aspecto entre 10 y 25 como dependencia del tiempo, y un promedio de AuNRs de 1800×25 nm [22, 28, 29]. La razón de aspecto de los AuNRs preparados puede ser variada cambiando el número de pasos de crecimiento usados en ésta síntesis o agregando varios aditivos orgánicos y cosurfactantes. Los AuNRs preparados tienen una estructura pentagonal, con las caras $\{111\}$ en los bordes y $\{100\}$ y $\{110\}$ a lo largo de las caras longitudinales [4,5,22, 28, 29].

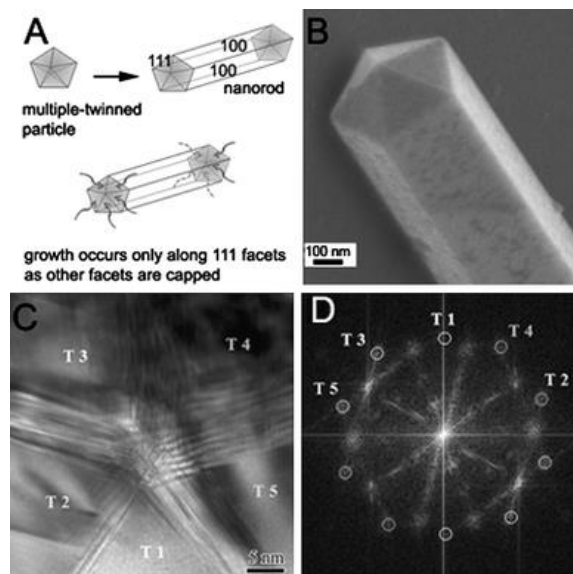


Figura 8. A) esquemático de NRs pentagonales de Au mostrando su dirección de crecimiento, B) Imágenes de SEM, C) HRTEM donde se muestra el espaciamento de red para las caras pentagonales. D) FFT del NR. Aditi Halder,^a Paromita Kundu,^a B. Viswanatha and N. Ravishankar^{*a} Show Affiliations J. Mater. Chem., 2010,20, 4763-4772DOI: 10.1039/B925996A.

Inicialmente, los AuNRs que proveía ésta síntesis eran pocos (aproximadamente 5% relativo a otras formas), y después de una extensa centrifugación se aislaban los AuNRs con alta razón de aspecto. Sin embargo, haciendo algunos ajustes de a las condiciones de los factores de síntesis (como el pH), y a los métodos de purificación, se ha logrado mejorar la cantidad de AuNRs hasta un 90% relativo a otras formas [30,31].

En 2003 se introdujo un método de síntesis de semillas asistida por plata en un solo paso, el cual se volvió un método de síntesis muy popular. Gracias a éste método las investigaciones en AuNRs se dispararon, teniendo más de 4300 publicaciones desde entonces [32]. El nuevo procedimiento utiliza AuNPs más pequeñas (1.5nm) estabilizado con CTAB, en vez de citrato, y una pequeña cantidad de nitrato de plata a la solución de crecimiento [1-5].

Éste método proveía una razón de aspecto en los AuNRs de 2 a 5 y unas dimensiones de 60 x 12 nm, y más del 95% de rendimiento con otras formas. La razón de aspecto puede ser controlada variando la cantidad de nitrato de plata usada en la síntesis [1,5,10]. Los AuNRs obtenidos por este método tienen una estructura monocristalina, a diferencia de los AuNRs preparados anteriormente con el primer procedimiento asistido por semillas, y presentan diferentes fases cristalinas [33-37].

Análisis superficiales de los AuNRs preparados por éste método indican una significativa cantidad de plata presente cerca de la superficie del AuNR, sin embargo, el estado de oxidación y la localización precisa de la plata sigue siendo tema de debate [4,5,10].

Éste método de síntesis provee AuNRs monodispersos en una cantidad muy alta con respecto a otras formas; sin embargo, el promedio general de la síntesis es relativamente bajo comparado con la cantidad de iones de Au usados en la síntesis (aproximadamente 15%). El control preciso de la razón de aspecto con éste método hizo que se convirtiera uno de los métodos más utilizados para fabricar AuNRs.

Desde el 2005, éste método de síntesis ha sido modificado: se han utilizado pequeños aditivos orgánicos para un mejor control de la razón de aspecto de los AuNRs, versiones de síntesis “sin semillas” han sido desarrolladas [30, 31, 38-43]. Jana y colaboradores introdujeron el uso de boro hidruro de sodio (NaBH_4), para generar la semilla *in situ* añadiendo un poco de este compuesto [22].

Éste método de crecimiento produjo AuNRs con razones de aspecto entre 2 y 5 pero, en este caso, el control de la razón de aspecto fue logrado a través de la concentración de NaBH_4 , en vez de la concentración de nitrato de plata. Los AuNRs sintetizados por este método tienen la misma estructura cristalina que aquellos preparados con semillas de 1.5 nm estabilizadas con CTAB [22].

Jana y colaboradores (2005) demostró que con éste método, la síntesis de AuNRs podía extenderse a una escala de gramos, aunque la alta concentración de Au y CTAB puede complicar este escalamiento. Éste método de síntesis se obtienen AuNRs con menores dimensiones (6 x 25 nm²) que aquellos preparados con la anterior síntesis de crecimiento asistida por semillas y plata (15 x 60 nm²) [24,44].

Éstos AuNRs siguen siendo dependientes de su razón de aspecto para la absorbancia del SPR, pero dispersan la luz menos que los AuNRs más largos. Esto podría hacerlos más efectivos en terapias fototérmicas por su reducida dispersión y porque potencialmente son más fácilmente transportados a través de sistemas biológicos [23,45].

Ali y colaboradores (2012) lograron una síntesis para AuNRs con dimensiones promedio de 6 x 25 nm, y compararon sus propiedades ópticas con AuNRs más largos (15 x 60). Su estudio confirmó que los AuNRs más largos poseen un coeficiente de extinción mayor que los AuNRs más pequeños, esto como resultado de su eficiencia relativa de dispersión [23]. También demostraron mejoras a éste método controlando su pH en el cual, bajando el pH de la síntesis, la monodispersión de los AuNRs producidos puede ser mejorada significativamente, proveyendo AuNRs con mayor razón de aspecto [23].

Smith y colaboradores (2008) fueron los primeros en demostrar la importancia de los proveedores de CTAB y cómo influía éste en la síntesis de AuNRs [40]. Postularon que, el crecimiento de AuNRs se ve afectado debido a una impureza presente en el CTAB. Después demostraron que la presencia de **Yodo** (ppm) en algunas muestras de CTAB, y ésta impureza prevenía la formación de AuNRs [41]. Como consecuencia de esto, las publicaciones siguientes sobre síntesis de AuNRs debían de proporcionar la fuente del proveedor de los reagentes usados en el procedimiento.

Zubarev y colaboradores (2011) demostraron una variación de ajustes a la concentración de Au y Ácido ascórbico que podía ayudar a la síntesis a ser escalada fácilmente. Al año siguiente, Murray y otros investigadores demostraron que añadiendo compuestos de salicilato a la solución de crecimiento de AuNRs, el rango de aspectos provisto por la síntesis podía crecer hasta 7, y que la dispersión de razones de aspecto de los AuNRs, se reducía [42, 43].

La excitación de la resonancia superficial del plasmón produce un fuerte campo eléctrico en la superficie del AuNRs que se puede extender a una distancia comparable al diámetro del nanorod, y como resultado, puede interactuar con especies y materiales químicos en las proximidades de la superficie del AuNR [1-3]. Éste campo eléctrico puede ser usado para mejorar el espectro de dispersión de especies químicas adsorbidas en los AuNRs (por ejemplo, en SERS) o para detectar cambios químicos en ambientes locales de analitos específicos [46-50].

O'Neal y colaboradores (2004) demostraron que las AuNPs con absorbancias de plasmón cerca del Infrarrojo cercano podían ser objetivos para tumores *in vivo* y, seguido de una excitación con un láser de NIR, las AuNPs podían liberar calor hacia el tumor, lo que podría causar que las membranas de las células del tumor se hinchen y se rompan [51-53].

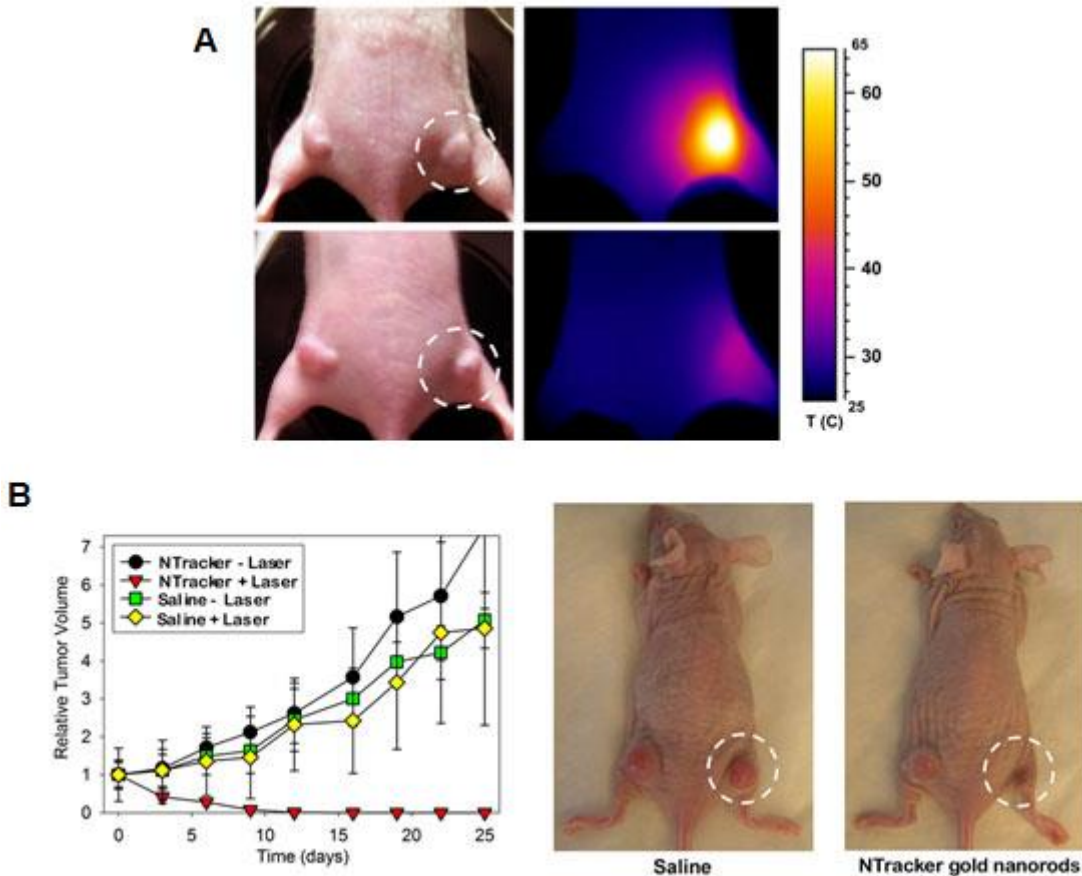


Figura 9. A) Terapia fototérmica para el tratamiento de cáncer en ratones, usando NRs de Au y un láser de diodo externo para calentar y destruir las células cancerígenas (cortesía de Nanopartz, Inc.). B) Ablación de células cancerígenas usando un láser NIR pulsado y NRs de Au (cortesía Nanopartz, Inc.).

<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/nanomaterials/gold-nanostructures.html#sthash.XLz1xFey.dpuf>.

Huang y colaboradores (2005-2006) demostraron que en virtud de sus fuertes propiedades de dispersión y de adsorbancia alrededor del IR cercano, AuNRs con una razón de aspecto pequeña podían ser usados como agentes de terapia y de imagen para facilitar la identificación y extirpación térmica de células cancerígenas *in vitro* [54]. Ésta demostración incrementó de manera importante el interés en AuNRs como agentes anticancerígenos teranósticos (AuNPs que podían asistir tanto en la terapia como en el diagnóstico de ciertos tipos de cáncer). La terapia fototérmica tiene el potencial de ser una efectiva opción de tratamiento comparada a la cirugía y la quimioterapia tradicional puesto que, idealmente la destrucción de células se llevaría a cabo en áreas donde los AuNRs han sido excitados por un láser de una longitud de onda apropiada [55-56].

2. Hipótesis y Justificación.

Los AuNRs han sido usados para síntesis de estructuras anisotrópicas aún más complejas, teniendo un método de síntesis a estructuras que siguen siendo básicamente AuNRs, pero poseen propiedades de absorbanza y dispersión más complejas [57]. Sin embargo, hay un gran número de retos que nos impiden alcanzar todo el potencial de ésta síntesis. En particular, ideas detalladas sobre la mecánica de la reacción no han sido esclarecidas, lo cual hace que la mejora de rendimiento, reproducibilidad, y un control preciso sobre la superficie química de AuNRs, sean desafíos significativos.

Los iones de Ag^+ inducen la deformación de la micela (CTAB), actuando como molde en donde se reducen los iones metálicos de Au, resultando en la formación de NRs.

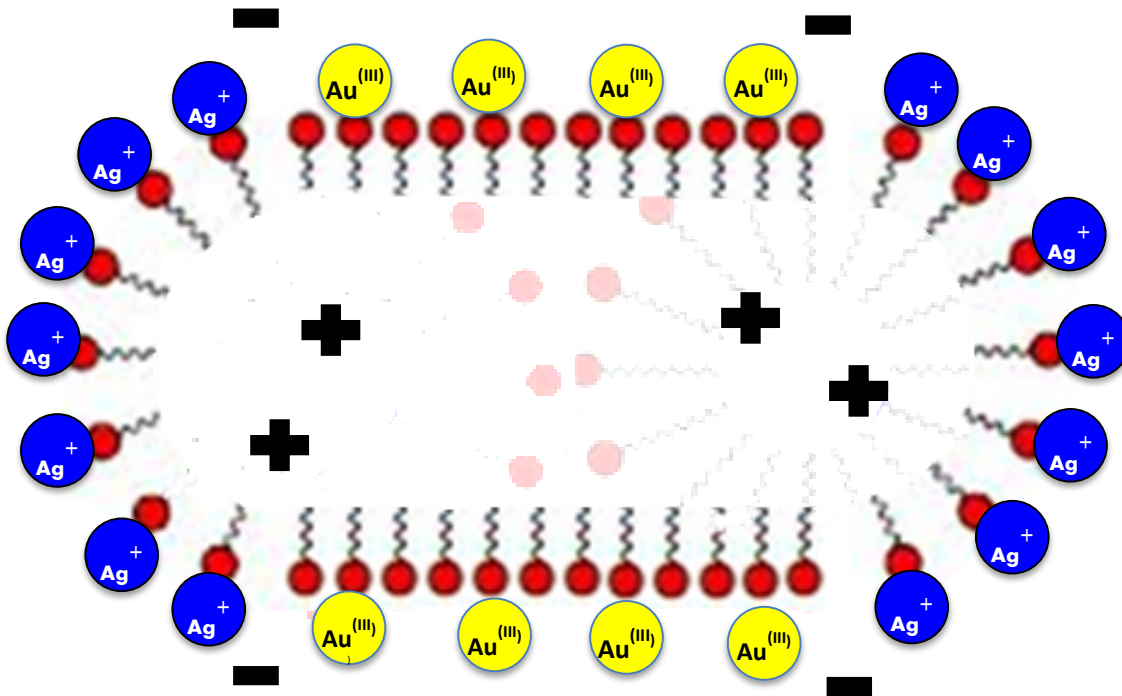


Figura 10. Esquema de una micela de CTAB y el efecto que podría tener la presencia de iones de Ag en el crecimiento de NRs de Au.

3. Objetivo.

- Desarrollar un protocolo de síntesis que permita obtener NRs para estudiar la relación entre la razón de aspecto ($R=L/T$) y la cantidad de Ag^+ .
- Analizar el efecto del tiempo y la temperatura en R (estabilidad física) de los NRs.
- Comparar los resultados experimentales de R contra un modelo teórico.

4. Meta.

- Investigar el papel de los iones de plata Ag^+ en la formación de nanorods de Au.

5. Técnicas de Caracterización.

5.1. ICP (Plasma Acoplado Inductivamente).

ICP es una de las técnicas de caracterización más poderosa y popular para determinar trazas de elementos en una miríada de tipos de muestras. Ésta técnica está basada en la emisión espontánea de fotones de átomos e iones que han sido excitados en una descarga de radiofrecuencia (RF) inducida por un plasma de Argón.

Table 1 Survey of elemental application areas of ICP/OES⁽¹⁻³⁾

Categories	Examples of samples
Agricultural and food	Animal tissues, beverages, feeds, fertilizers, garlic, nutrients, pesticides, plant materials, rice flour, soils, vegetables, wheat flour
Biological and clinical	Brain tissue, blood, bone, bovine liver, feces, fishes, milk powder, orchard leaves, pharmaceuticals, pollen, serum, urine
Geological	Coal, minerals, fossils, fossil fuel, ore, rocks, sediments, soils, water
Environmental and water	Brines, coal fly ash, drinking water, dust, mineral water, municipal wastewater, plating bath, sewage sludge, slags, seawater, soil
Metals	Alloys, aluminum, high-purity metals, iron, precious metals, solders, steel, tin
Organic	Adhesives, amino acids, antifreeze, combustion materials, cosmetics, cotton cellulose, dried wood, dyes, elastomers, epoxy, lubricant, organometallic, organophosphates, oils, organic solvent, polymers, sugars
Other materials	Acids, carbon, catalytic materials, electronics, fiber, film, packaging materials, paints and coatings, phosphates, semiconductors, superconducting materials

Figura 11. Tipo de áreas de aplicación para la detección de elementos mediante ICP/OES.

Los líquidos y gases pueden ser inyectados directamente en el instrumento, mientras que las muestras sólidas requieren una extracción o disolverse en ácido para que los analitos estén presentes en una solución. La solución muestra es convertida en aerosol y dirigida al canal central del plasma. En el núcleo del ICP se sostiene una temperatura de aproximadamente 1000K, para que el aerosol sea rápidamente vaporizado.

Los elementos analizados son liberados como átomos libres en un estado gaseoso. Las colisiones posteriores con el plasma proporcionan energía adicional a los átomos, promoviéndolos a estados excitados. Frecuentemente hay energía suficiente para convertir los átomos en iones y promover éstos a un estado excitado. Ambos, átomo e iones, en su estado excitado pueden entonces regresar a su estado base, emitiendo un fotón.

Estos fotones tienen energías características que están determinadas por una estructura de energía cuantizada para los átomos e iones. De aquí que la longitud de onda pueda ser utilizada para identificar los elementos que originaron los fotones. El número total de fotones es directamente proporcional a la concentración de los elementos en la muestra.

La instrumentación relacionada con un sistema ICP /OES es relativamente simple. Una porción de los fotones emitidos por el ICP son recolectados por una lente o un espejo cóncavo. Este sistema de enfoque óptico forma una imagen del ICP en la apertura de entrada un dispositivo de selección de longitud de onda, como lo es un monocromador.

La longitud de onda excitando el monocromador es convertida en una señal eléctrica por medio de un fotodetector. La señal es amplificada y procesada por un detector electrónico, y posteriormente mostrado y almacenado en una computadora.

El ICP es generado por un poder de RF, típicamente entre 700 – 1500 W, que es aplicado a una bobina de carga y una corriente alterna oscila dentro de la bobina a una velocidad correspondiente a la frecuencia del generador de RF. En general, para un ICP/OES, el generador de RF tiene una frecuencia de 27 o 40 MHz.

La oscilación de corriente a una frecuencia tan alta como ésta causa una oscilación de los campos magnéticos y eléctricos dentro cerca de la antorcha, con la misma frecuencia. Por esta antorcha fluye gas argón y, con ayuda de arcos generados por una bobina Tesla, se producen electrones “semilla” así como iones en el gas de Argón en la región de la bobina de carga.

Estos iones y átomos son acelerados por el campo magnético, de manera que colisionan con otros átomos, causando una mayor ionización como una reacción encadenada. Este proceso continúa hasta que se ha formado un plasma de alta temperatura. Al agregar energía al plasma por medio de las colisiones inducidas por RF, se le conoce como *acoplamiento inductivo*, que es lo que le da el nombre al ICP (**Figura11**).

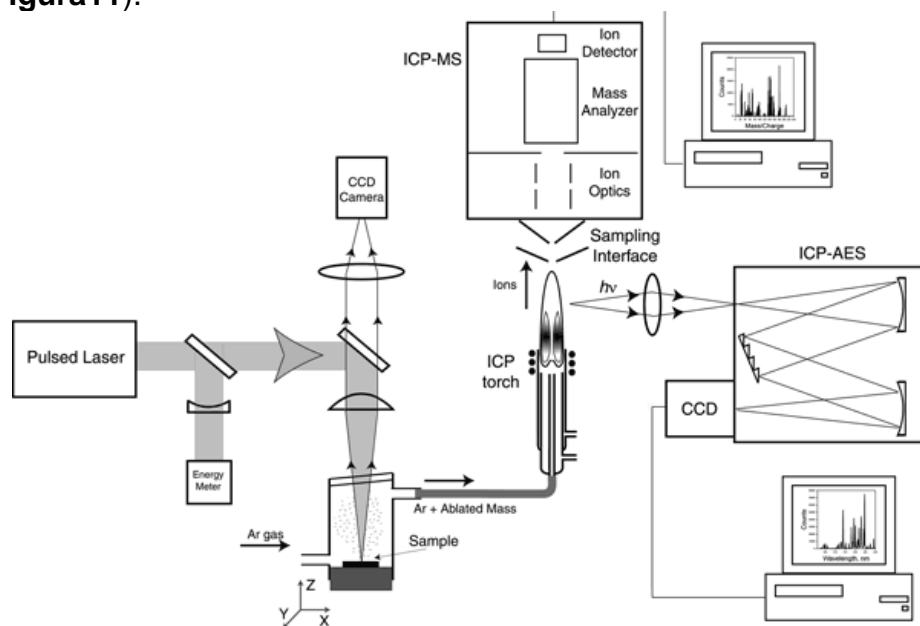


Figura 12. Diagrama Esquemático de un equipo de ICP.

Las principales ventajas analíticas del ICP de otras fuentes de excitación es su eficiencia y capacidad de reproducibilidad en vaporización, atomización, excitación, y ionización para un amplio rango de elementos en diferentes matrices de muestra. Esto se debe principalmente a la alta temperatura, 6000 – 7000 K, en las zonas de observación del ICP. Esta temperatura es mucho más alta que la máxima temperatura de los hornos de fuego (3000 K).

La alta temperatura del ICP también hace que sea capaz de excitar elementos refractarios, y lo hace menos propenso a interferencias con la matriz. Además, el ICP es un método sin electrodos, por lo que no existe contaminación de las impurezas presentes en los electrodos.

5.2. SEM (Microscopía Electrónica de Barrido).

El primer microscopio óptico fue diseñado por Anton Van Leeuwenhok en 1675 y fue considerado como un juguete científico al que se le dio el nombre de “vidrio de mosca” ya que primariamente se usaba para observar insectos. Posteriormente el microscopio óptico fue recibiendo notables mejoras. El microscopio electrónico es el resultado de diversos experimentos y concepciones teóricas. Tiene su origen en los experimentos de Sir J. J. Thomson quien estudió los rayos catódicos en tubos con gases enrarecidos. En el año 1924 de Broglie propuso su teoría de la naturaleza ondulatoria de las partículas materiales.

Después de unos años Busch demostró que un rayo de electrones, atravesando un campo magnético o eléctrico, converge al foco y, basándose en esto, construyó la primera lente magnética en 1926. Davisson y Thomson compartieron el premio Nobel por el descubrimiento de la difracción del electrón. J-J. Thomson e hijo jugaron un papel fundamental en la historia del desarrollo del microscopio electrónico.

Las propiedades de una partícula cargada con electrones fueron explotadas por Knoll y Ruska y así construyeron el primer microscopio electrónico de lente magnética, utilizando un rayo de 60 kV y obteniendo imágenes sobre una pantalla fluorescente. Las primeras microfotografías de materiales biológicos fueron conseguidas por Marton en 1934. El primer microscopio electrónico de transmisión que operó en Estados Unidos en 1939 fue construido en la Universidad de Toronto por A. Prebus y J. Hiller bajo la dirección de E. Burton. Este microscopio era muy similar al tipo desarrollado por Van Borries y Ruska como instrumento comercial.

El ojo puede discriminar dos objetos si están situados no más cerca de 0.1 mm, mirando desde na distancia normal de 25 cm. Éste es un factor límite del ojo humano y cualquier otro detalle más pequeño que éste, debe ser aumentado para ser visto. Se puede usar una lupa o un microscopio para aumentar la imagen. El objetivo del microscopio es el de hacer distinguir los detalles estructurales de la muestra a observar.

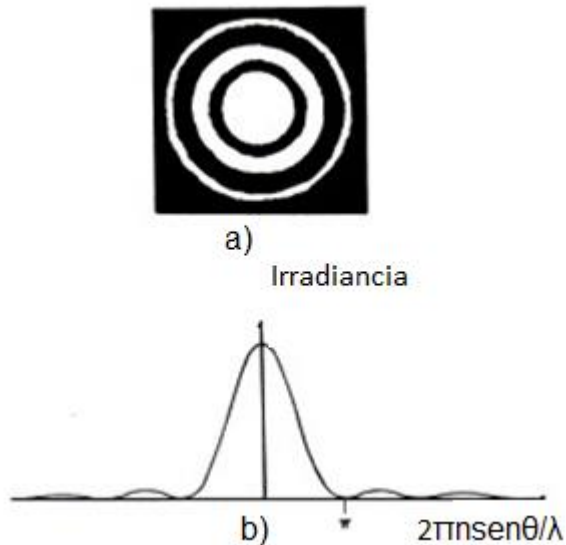


Figura 13. Patrones o discos de Airy.

Cuando los rayos de luz emitidos por un punto pasan a través de una lente de apertura semiangular alfa, se forma una imagen no mayor que un punto pero cuya intensidad se manifiesta en forma de llamado disco de Airy (**Figura 3**). La distancia (D) entre los dos mínimos de dicho anillo situados a ambos lados del pico de máxima intensidad viene dada por la expresión:

$$\frac{1}{D} = \frac{2n \sin \alpha}{1.22\lambda} \quad D = \frac{0.61\lambda}{n \sin \alpha} \quad (1)$$

Donde λ es la longitud de onda de la luz, n el índice de refracción del material donde se encuentra el objeto, y α la semiapertura numérica. Cuando dos puntos emisores se encuentran muy próximos (**Figura 4**) las intensidades de ambos en la imagen final se solapan.

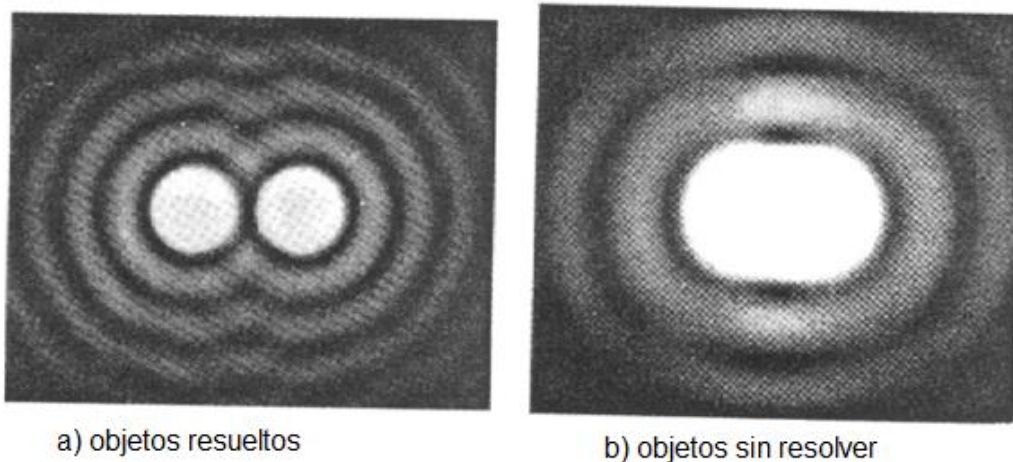


Figura 14. Diagrama de difracción de Fraunhofer de una apertura circular tiene importantes aplicaciones para el estudio de la resolución de muchos instrumentos ópticos. Aquí un ejemplo de cuando 2 imágenes se solapan. http://rabfis15.uco.es/lvct/tutorial/31/difraccion_y_resolucion.html.

Así, la resolución de un sistema óptico se define como la distancia entre los máximos cuando la intensidad máxima de un punto coincide con el primer mínimo del otro punto. Como se puede deducir de la expresión (1), la resolución no depende de ninguna propiedad de la lente a excepción de α .

Con la demostración de la longitud de onda asociada de De Broglie, tenemos que:

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (2)$$

Donde h es la constante de Plank, m la masa de la partícula y v la velocidad de ésta. Si un haz de electrones se acelera mediante una diferencia de potencial (V), la energía cinética que adquiere es:

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2 = eV \quad (3)$$

de donde:

$$v = \left(\frac{2eV}{m} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Por lo tanto, de (2) y (4):

$$\lambda = \frac{h}{(2eVm)^{1/2}} \quad (5)$$

Si tenemos en cuenta que $h = 6,624 \cdot 10^{-34}$ Joules/s; $m = 9,010 \cdot 10^{-31}$ kg; $e = 1,060 \cdot 10^{-19}$ C, entonces:

$$\lambda = 0.1 \left(\frac{150}{V} \right)^{1/2} \quad (6)$$

Esto quiere decir que, mediante la utilización de un haz de electrones acelerados es posible conseguir longitudes de onda del orden de 10^5 veces menores que cuando se utiliza luz visible. Por último, el poder de resolución (δ_0) dependerá también de la aberración esférica e las lentes electromagnéticas (C_s), de forma que:

$$\delta_0 = BC_s^{0.25} \lambda^{0.75} \quad (7)$$

Donde B es una constante cuyo valor se encuentra comprendido entre 0.43 y 0.56.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna en la que se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas desde unos 50,000 nm hasta unos 10 nm; es decir, su diámetro va disminuyendo hasta hacerse casi puntual.

Al mismo tiempo, la intensidad de corriente se disminuye desde unos 10^{-14} A hasta unos 10^{-12} A. Esta disminución en la intensidad implica una menor cantidad de electrones primarios ya que la intensidad inicial de 10^{-14} supone una emisión de 10^{15} e⁻/seg, mientras que en la definitiva de 10^{-12} es de 6.106 e⁻/seg. El haz electrónico con estas características, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de barrido. Esta motilidad del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.

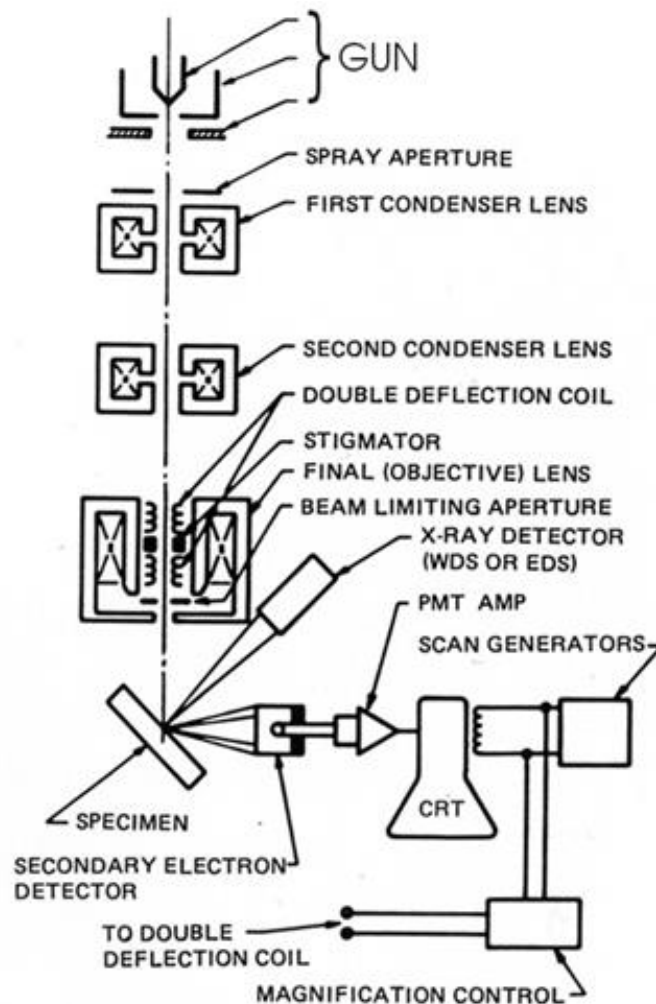


Figura 15. Dibujo esquemático de un equipo de SEM.
http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html.

En la interacción del haz electrónico con la superficie se producen e^- secundarios que, tras ser captados por un detector, son hechos incidir sobre un detector, donde cada e^- dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y, ya en él, cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dinodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran cantidad de e^- secundarios. En definitiva, lo que se ha conseguido ha sido una amplificación de la corriente debida a los e^- secundarios. Éstos son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos (ORC) sobre cuya pantalla se producirá la imagen.

Una de las principales características de éste instrumento es la existencia de una correspondencia biunívoca (punto a punto) establecida entre la muestra a examinar y la imagen formada, correspondencia que se establece al mismo tiempo, de forma que cubriría a la muestra en series de tiempo, quedando la imagen dividida en muchos elementos fotográficos los cuales serían captados por el sistema fotográfico instalado en el instrumento e integrados en una sola imagen que nos da información sobre la apariencia cúbica del material en estudio.

Existen señales que se producen por la interacción entre el haz electrónico y la muestra que son las que darán lugar a la formación de la imagen y se pueden clasificar en 3 grupos de acuerdo a su categoría:

- Señales con carácter de ondas electromagnéticas, tales como rayos X y catodoluminiscencia.
- Señales compuestas por e^- , que incluyen e^- reflejados ("backscattered"), secundarios, transmitidos y absorbidos.
- Solamente en el caso de especímenes semiconductores, señales de fuerza electromotriz.

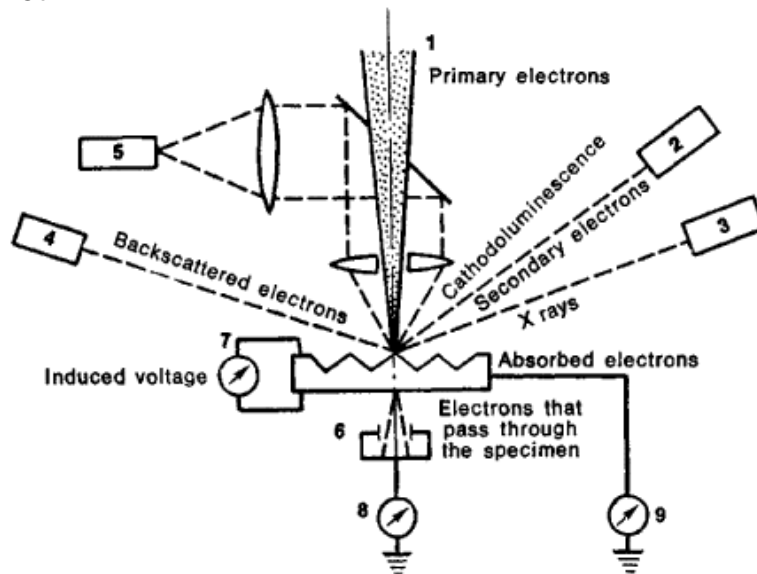


Figura 16. Dibujo esquemático de los diferentes tipos de señales reflejadas en un SEM. <http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/electron+microscope>.

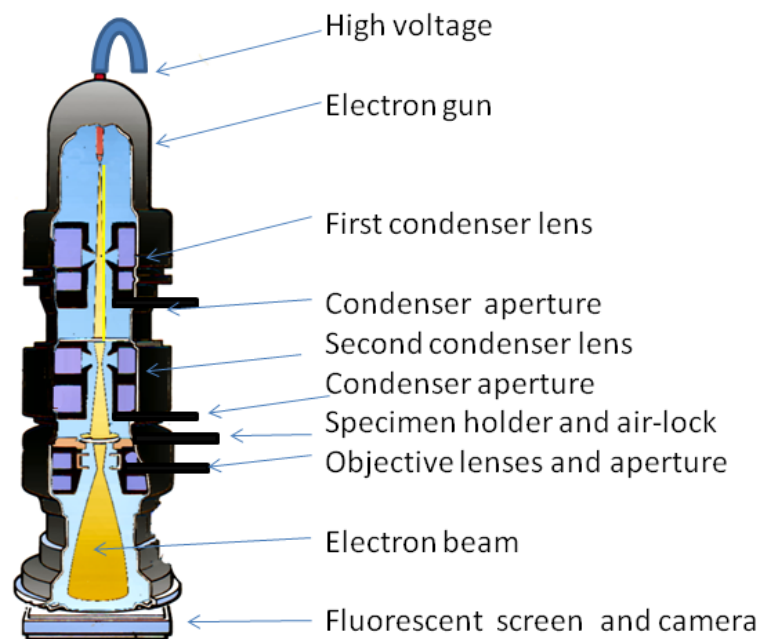
De estos tipos de señales solamente las señales de los e^- secundarios y los reflejados son recogidos por el detector y expresadas en términos de brillos y oscuros sobre la pantalla del ORC.

La procedencia de los e^- varía; algunos e^- del haz pueden penetrar en la muestra perdiendo energía y distribuirse dentro de ella bajo diferentes ángulos. Una parte de éstos pueden, después, emerger siguiendo direcciones relativamente opuestas a la del haz. Son los e^- reflejados (BE). Otros e^- primarios pueden bombardear orbitales electrónicos de átomos de la muestra, los cuales liberan e^- secundarios (SE1) de menor energía que los reflejados. Los e^- reflejados pueden también incidir sobre átomos de la muestra induciendo la producción de e^- secundarios (SE2).

5.3. TEM (Microscopía Electrónica de Transmisión).

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) es la herramienta más importante para entender la microestructura interna de los materiales a un nivel subnanométrico.

Los electrones pueden ser fácilmente concentrados usando lentes electromagnéticas, permitiendo imágenes reales en el espacio de materiales con resoluciones de unas decenas de nanómetros hasta pocos nanómetros, dependiendo de las condiciones de imagen, y simultáneamente obteniendo información de difracción de las regiones subnanométricas de las imágenes.



Transmission Electron Microscope

Figura 17. Dibujo esquemático de un equipo de TEM. https://en.wikipedia.org/wiki/Electron_microscope.

En adición a la difracción e imagen, los electrones de alta energía (usualmente en el rango de 100-400 keV de energía cinética) en TEM causan excitaciones electrónicas de los átomos en la muestra. Dos técnicas importantes de espectroscopía hacen uso de estas excitaciones incorporando detectores en el microscopio:

- En la espectroscopia de rayos X de energía dispersiva (EDS), un espectro de rayos X es colectado de pequeñas regiones de la muestra iluminada con un sonda enfocadora de electrones usando un detector de estado sólido. Rayos X característicos de cada elemento son usados para determinar las concentraciones de diferentes elementos presentes en la muestra (Williams y Carter, 2009).
- En la espectroscopia de pérdida de energía de electrones (EELS), un prisma magnético es usado para separar los electrones de acuerdo a su pérdida de energía después de pasar a través de la muestra (Egerton, 2011). Los mecanismos de pérdida de energía como la excitación de plasmones y la excitación núcleo-electrón causan características distintivas en EELS. Estas pueden ser usadas para cuantificar los elementos presentes así como para proveer información acerca del enlace atómico y una variedad de otros fenómenos de utilidad.

En cuanto a las señales compuestas por e^- primarios que, tras penetrar en la pieza, permanecerían en su interior, mientras que las debidas a los e^- transmitidos estarían compuestas por e^- capaces de atravesar la muestra siempre que ésta sea lo bastante fina. Este último tipo de e^- es el utilizado en TEM.

Para que los electrones puedan ser acelerados hasta la velocidad prefijada, debe trabajarse en condiciones de alto vacío (10^{-4} a 10^{-6} Torr). El sistema central del microscopio electrónico incluyendo la pantalla fluorescente y el equipo fotográfico, lo constituye un tubo hueco.

Un microscopio de transmisión de electrones moderno (TEM) puede ser esquematizado como un sistema de 3 lentes: un lente de objetivo, un lente intermedio y un lente proyector. Cada uno de estos lentes es, en realidad, a menudo una lente compuesta, pero dado que los detalles de esto dependen de cada instrumento en particular esto no será discutido.

Por otra parte, lentes de condensador son usadas como el sistema de iluminación, pero vamos a considerar sólo las trayectorias de los rayos en un sistema de formación de imagen de tres lentes. El sistema permite un fácil cambio de un modo de alta magnificación de imagen a un modo de difracción de un área seleccionada.

Aperturas de selección móviles son puestas en el plano de imagen del lente objetivo y otra cerca del plano focal trasero. La apertura frontal es usada para

seleccionar un área pequeña ($\ll 1 \mu\text{m}$) de la muestra mientras se ve la imagen. El segundo permite seleccionar ya sea un haz simple o un número de haces difractados de formación de imagen.

La resolución de imagen del sistema es determinada en su mayor parte por las características del lente objetivo, en particular por su constante de aberración esférica. Mientras que la estructura del modo de alta resolución, la calidad del lente del objetivo es crucial, este es mucho menos el caso para imágenes de difracción de contraste.

6. Metodología

CTAB (hexadecyltrimetilamonium bromide), Ácido ascórbico L [AA], NaBH_4 (Borohidruro de sodio), AgNO_3 y HAuCl_4 fueron obtenidos de Sigma-Aldrich. Se utilizó agua desionizada en todos los experimentos.

Utilizamos una modificación del protocolo reportado por Nikoobakht & El-Sayed [39], preparando una solución de semillas y soluciones de crecimiento, descritas a continuación.

6.1. Solución de semillas.

- 5ml de CTAB (0.20M) se mezclaron con 5ml de HAuCl_4 ($5 \times 10^{-4}\text{M}$).
- Después de agitar la solución se le agregaron 0.6mL de NaBH_4 (0.010M) con una temperatura de 0°C . El color de la solución se tornó amarillo – café.
- Se agitó vigorosamente durante 5min y se dejó a temperatura ambiente (25°C).

6.2. Solución de Crecimiento.

- A 5mL de CTAB (0.20M) se le agregaron (50, 100, 150, 200, 250, 300) μl de AgNO_3 ($4 \times 10^{-3}\text{M}$) respectivamente a 25°C . Después se le agregó 5mL de HAuCl_4 (1×10^{-3}).
- Después de 5min de agitación, se agregaron 140 μl de ácido ascórbico (0.0788M).
- El ácido ascórbico, como un agente reductor medio, cambió el color de la solución de amarillo-naranja a transparente.
- Finalmente se agregaron 24 μl de la solución de semillas. La solución cambió de color gradualmente entre 10-20 min.

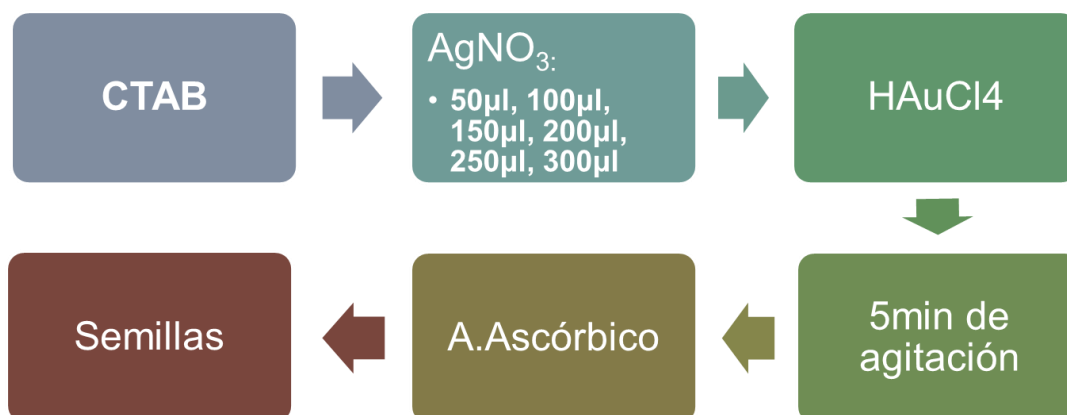


Figura 18 Secuencia de Síntesis de Nanorods.

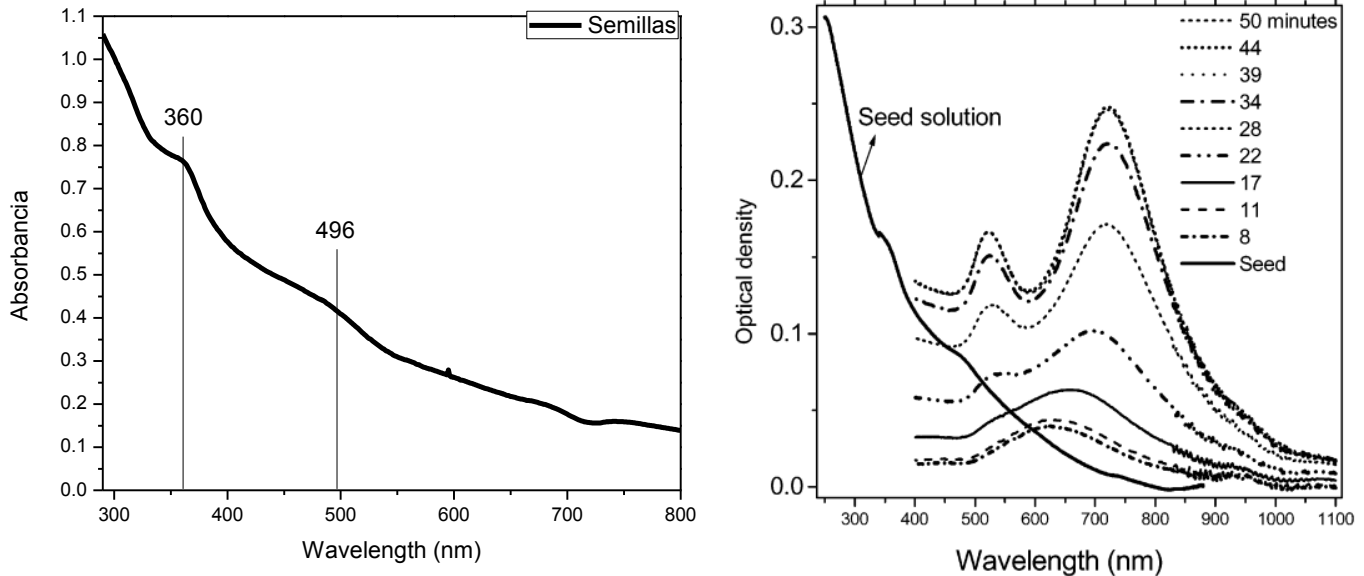
7. Resultados.

7.1. Uv-Vis

Todas las muestras se caracterizaron por UV-Vis en un equipo Agilent Cary 60.

7.1.1. Semillas

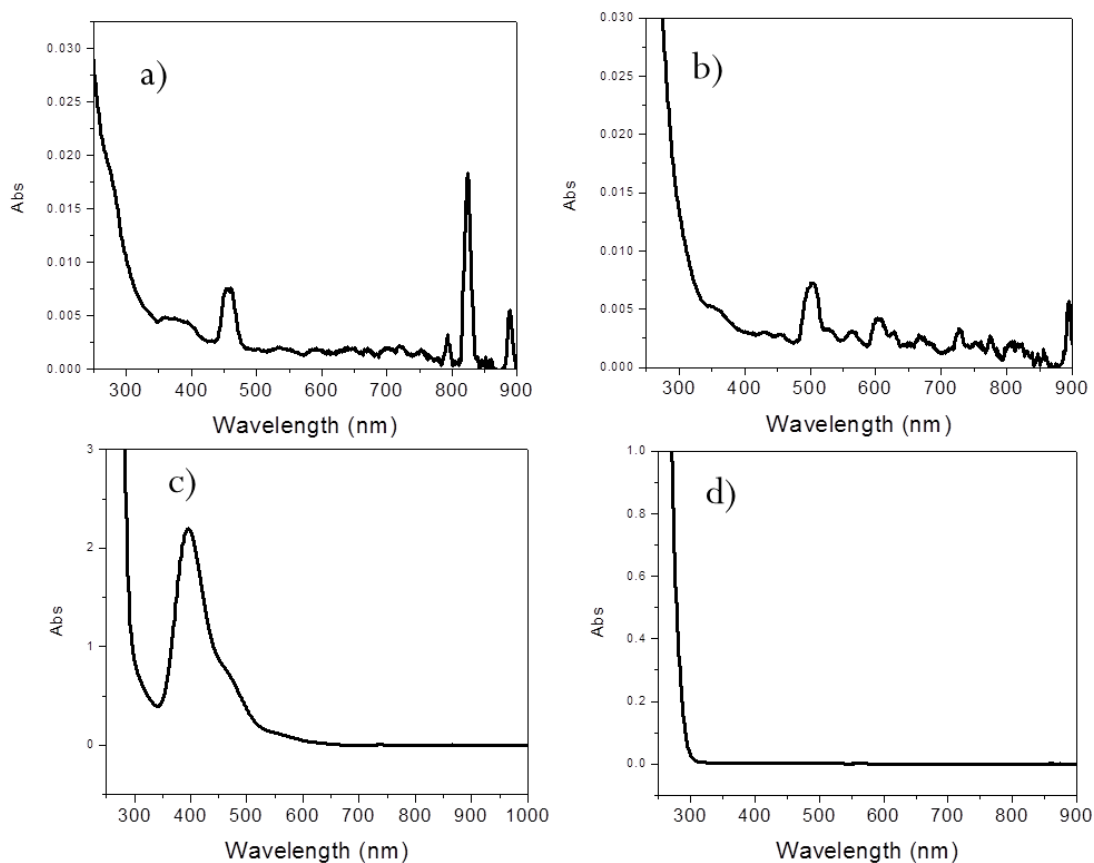
Las semillas usadas para la síntesis de nanorods fueron caracterizadas por Uv-Vis y se comparó el espectro resultante con el publicado por Nikoobath & El-Sayed [39] (**Gráfica 1**), obteniendo las mismas bandas de absorción alrededor de 360 y 500 nm.



Gráfica 1. Caracterización UV-Vis de las semillas utilizadas para la síntesis de Nanorods de Au (izquierda), en comparación con las semillas obtenidas por Nikoobath & El-Sayed (derecha).

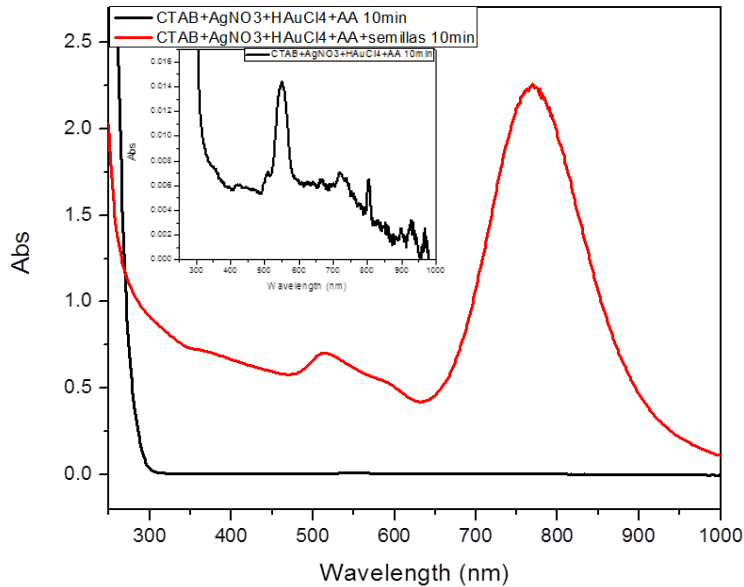
7.1.2. Solución de Crecimiento

De acuerdo al método utilizado para la síntesis, la caracterización de la solución de crecimiento fue paso a paso, para poder ver así los diferentes espectros durante la síntesis de la solución y poder estudiarla. Se muestran los diferentes espectros al ir agregando cada componente de la solución: CTAB + AgNO₃ + HAuCl₄ + A.A. + Solución de Semillas (**Gráfica 2**).



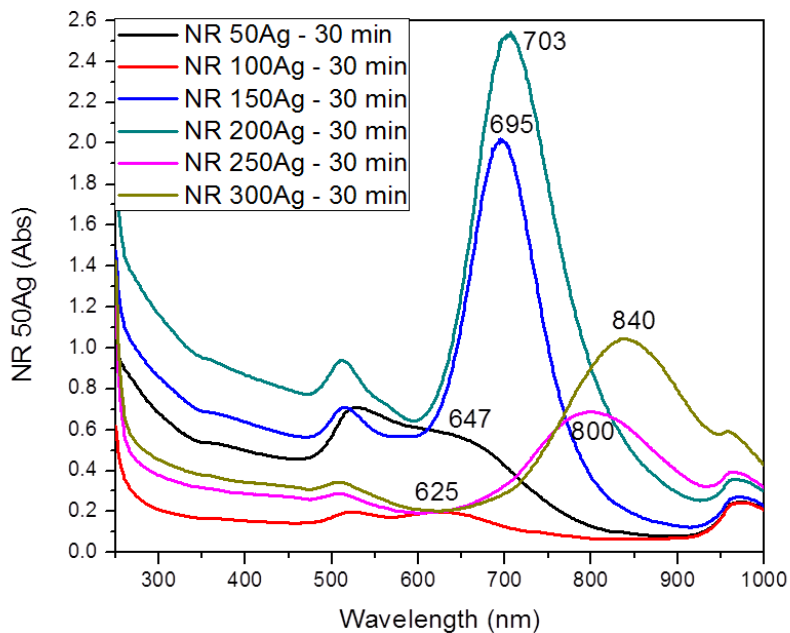
Gráfica 2. Espectros de Uv-Vis de las diferentes etapas de la síntesis de la solución de crecimiento, a) CTAB donde la absorbancia es casi nula por parte de la muestra, b) CTAB + AgNO₃, c) CTAB + AgNO₃ + HAuCl₄, d) CTAB + AgNO₃ + HAuCl₄ + AA.

Se dividió la solución de crecimiento en 2 muestras y a una se le agregó 24µl de la solución de semillas, mientras que a la otra no, y se caracterizaron a los 10 minutos de reacción (**Gráfica 3**), la diferencia de los espectros nos da una idea de la importancia del papel de las semillas en la síntesis de los NRs, ya que sin éstas no hay ninguna señal característica de los SPR (T y L) de los NRs.



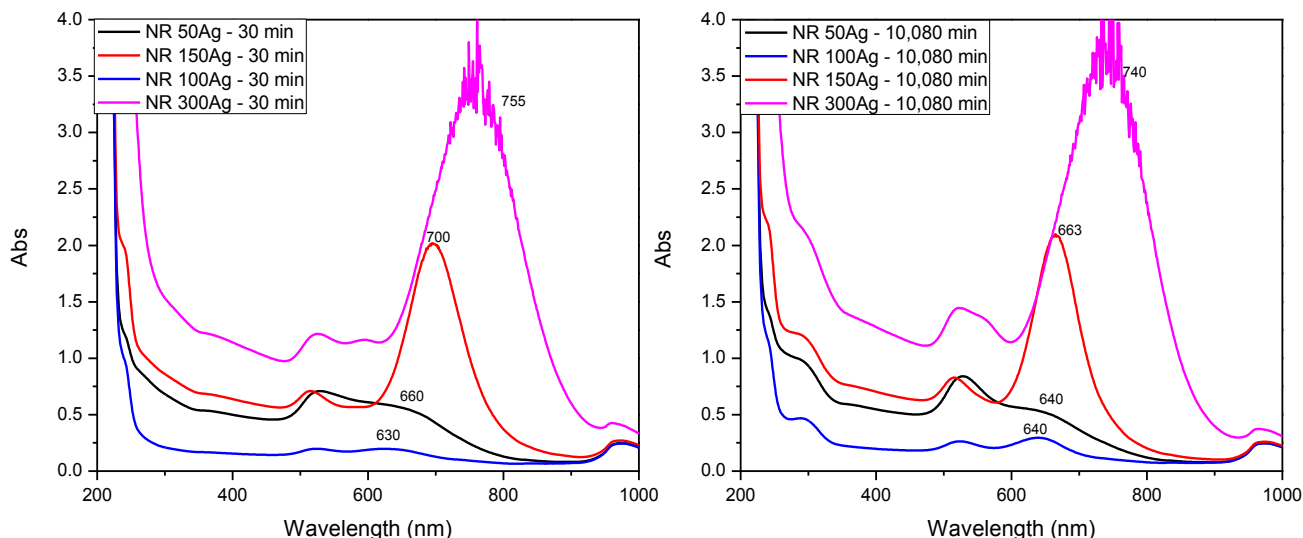
Gráfica 3. Espectro de Uv-Vis de una muestra de la solución de crecimiento sin semillas (negro) y una muestra de solución de crecimiento con semillas (rojo) a los 10 minutos de reacción, donde la solución con semillas muestra las bandas características de los plasmones de un NR.

Se hicieron las soluciones de NR de acuerdo al protocolo establecido y se caracterizaron por Uv-Vis una vez sintetizadas, los espectros nos muestran un patrón en el desplazamiento de las bandas del plasmón de los NRs (**Gráfica 4**), de acuerdo con la cantidad de Ag agregada a cada síntesis.



Gráfica 4. Espectro de Uv-Vis de Síntesis de NRs a 25°C, caracterizadas al momento de ser sintetizadas.

7.1.3. Análisis de estabilidad física de los NRs



Gráfica 5. Espectros de Uv-Vis de Síntesis de NRs a 25°C (izquierda), y una semana después (derecha) note el corrimiento del SPR-L y el aumento en la intensidad de la señal del SPR-T.

Las muestras fueron analizadas 1 semana después, mostraron un corrimiento en la banda del SPR-L hacia la región ultravioleta, así como la aparición de una banda alrededor de 300 nm (**Gráfica 5**), esto sugiere una continuación de reacción larga, de modo que se propuso un protocolo para analizar la estabilidad de los NRs con respecto a la temperatura de almacenaje (**Figura 21**) a 3 diferentes temperaturas:

- 4°C, una temperatura suficientemente baja para poder obtener un CTAB cristalizado sin tener presencia de agua cristalizada.
- 15°C, ya que es la temperatura ambiental que se midió en el laboratorio durante el tiempo de almacenaje.
- 33°C.

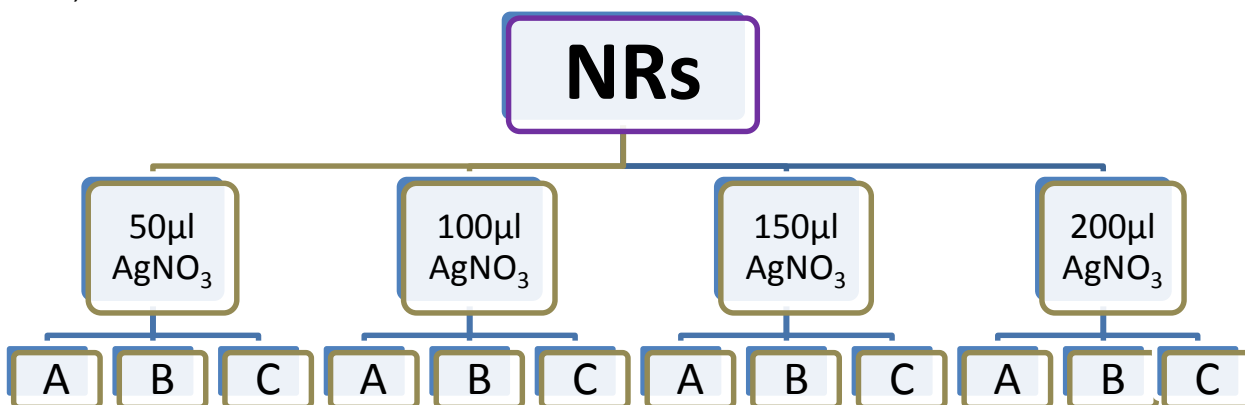
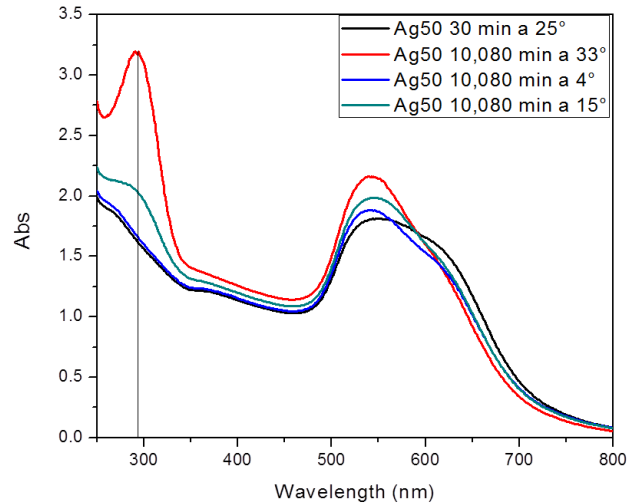


Figura 19. Protocolo propuesto para analizar la estabilidad de los NRS con respecto a la temperatura de almacenaje.

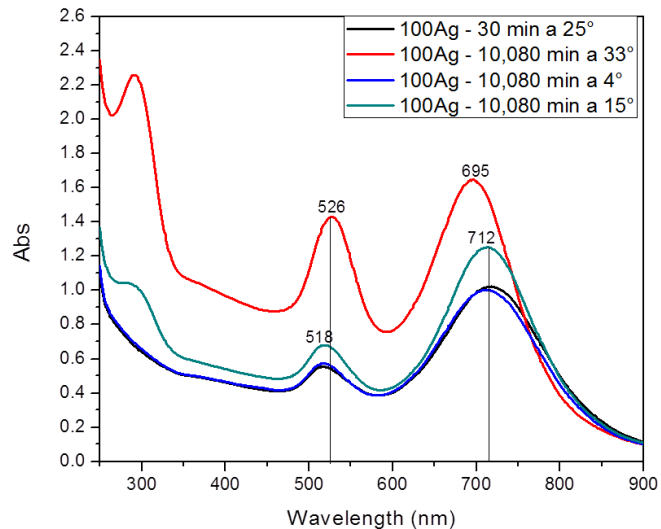
Se caracterizaron las muestras a intervalos de 1 semana. Las muestras almacenadas a 4°C muestran una alta estabilidad dado que no hay cambio significativo en el espectro mostrado después de 2 semanas en comparación con el tomado a los 30 minutos de la síntesis.



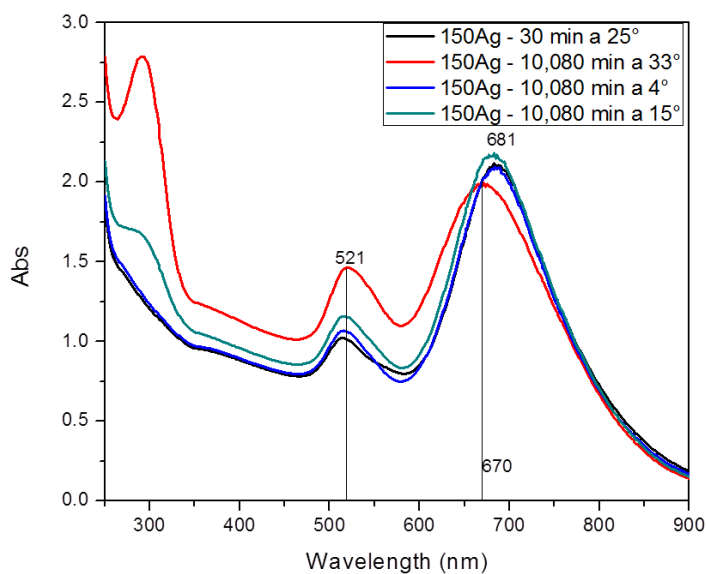
Gráfica 6. Espectro de Uv-Vis de las muestras con 50µl de AgNO₃, nótese la aparición de una banda alrededor de los 300nm en las muestras almacenadas a 15°C (verde) y a 33°C (rojo).

Las muestras almacenadas a 15°C muestran un desplazamiento hacia el ultravioleta del SPR longitudinal significativo, lo cual cambia el tamaño de los nanorods en su longitud, y una aparición de una banda alrededor de los 300 nm.

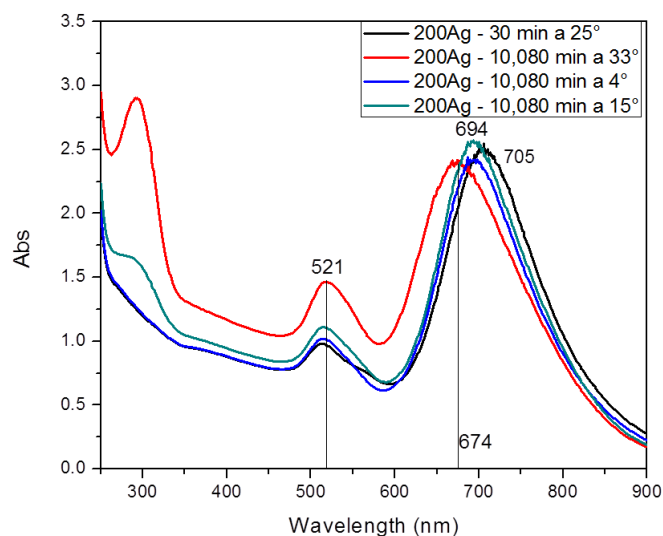
Las muestras almacenadas a 33°C tienen un desplazamiento hacia el ultravioleta del SPR longitudinal significativo, además de un aumento de absorbancia en toda la señal del espectro, con un mayor cambio en los SPR y en la banda alrededor de los 300 nm.



Gráfica 7. Espectro de Uv-Vis de las muestras con 100µl de AgNO₃.

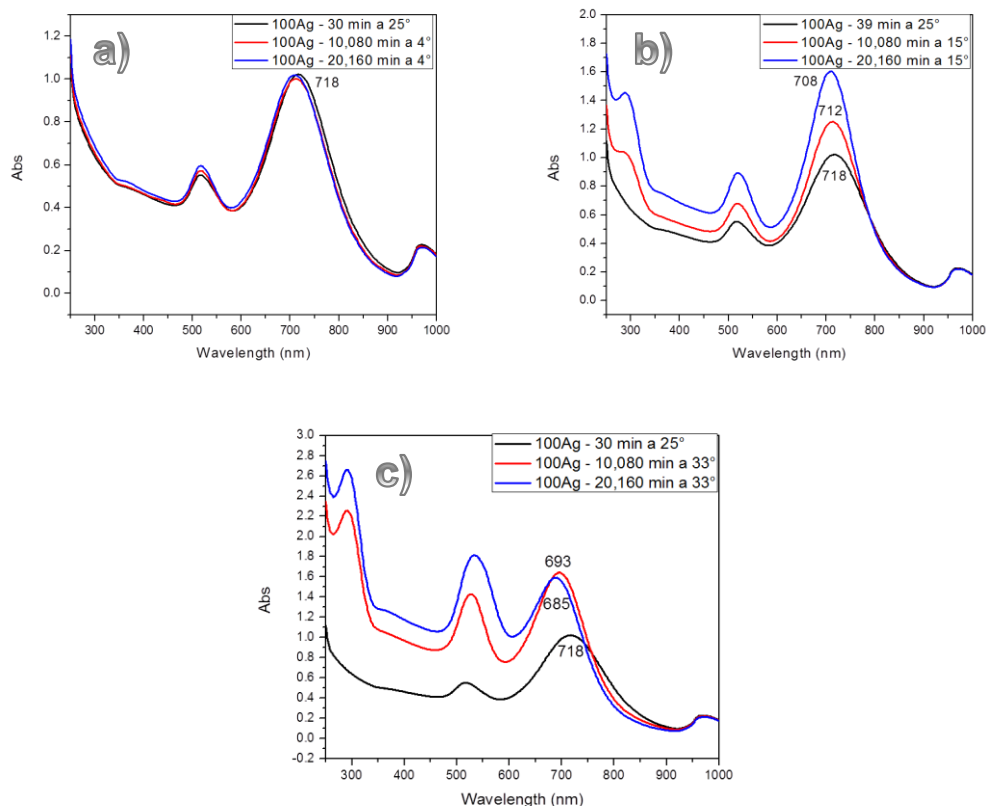


Gráfica 8. Espectro de Uv-Vis de las muestras con 150µl de AgNO₃.



Gráfica 9. Espectro de Uv-Vis de las muestras con 200µl de AgNO₃.

Para enfatizar la comparación de los espectros de las muestras almacenadas a diferentes temperaturas y su efecto en la evolución de la reacción, se les caracterizó 2 semanas después de sintetizadas. Los resultados muestran una alta estabilidad en las soluciones almacenadas a 4°C, mientras que las que estuvieron a 33°C tienen una mayor evolución en la reacción.

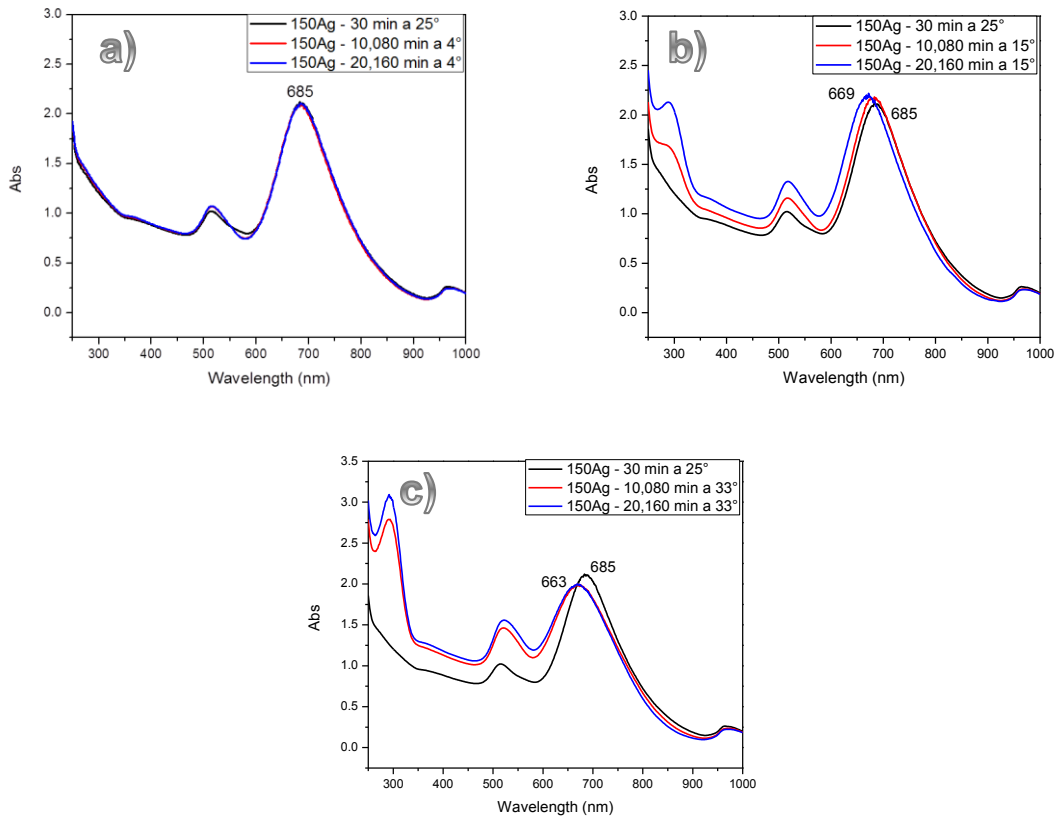


Gráfica 10. Espectros de Uv-Vis en donde se compara la evolución de los NRs sintetizados con 100 μ l de AgNO₃ en el tiempo, a) temperatura de 4°C, b) temperatura 15°C, c) temperatura de 33°C.

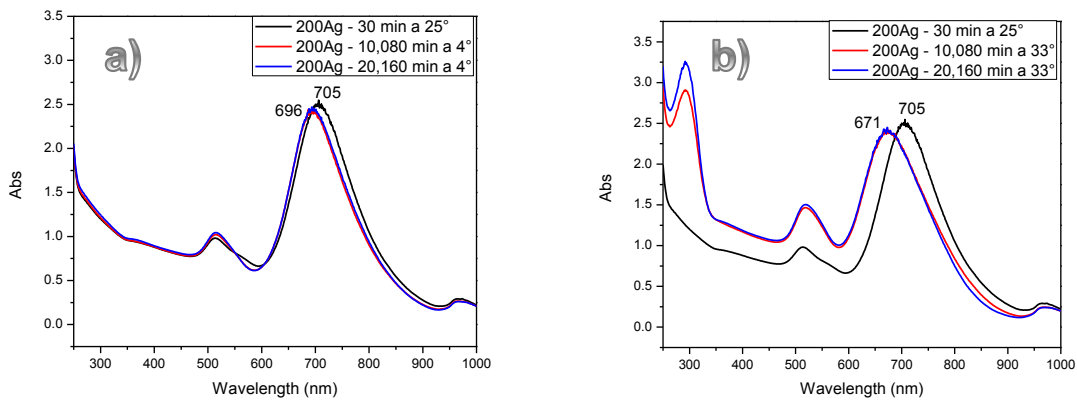
La estabilidad de los NRs almacenados a 4°C permanece incluso después de 2 semanas de almacenamiento. Los que estuvieron a una temperatura de 15°C mostraron una evolución de reacción, con una mayor intensidad en el SPR-L de los NRs y con un leve corrimiento de éste hacia el ultravioleta (alrededor de 10nm); aparece una banda alrededor de los 300 nm.

En las muestras almacenadas a 33°C, la evolución de reacción de los NRs es notable, ya que hay un aumento de la intensidad de absorbancia de ambos SPR (tanto L como T), así como un corrimiento del SPR-L hacia el ultravioleta (aproximadamente 30nm); de igual manera se hace más notable la aparición de la banda alrededor de los 300 nm sobresaliendo ésta con mayor intensidad que ambas bandas de SPR.

Con estos resultados podemos decir que a bajas temperaturas la estabilidad de los NRs es alta, ya que esto se puede deber a la cristalización del CTAB, según su temperatura de Kraft (aprox. 25°C), temperatura por debajo de la cual se cristaliza el surfactante; también que, debido a la baja temperatura, hay una menor difusión en la solución.



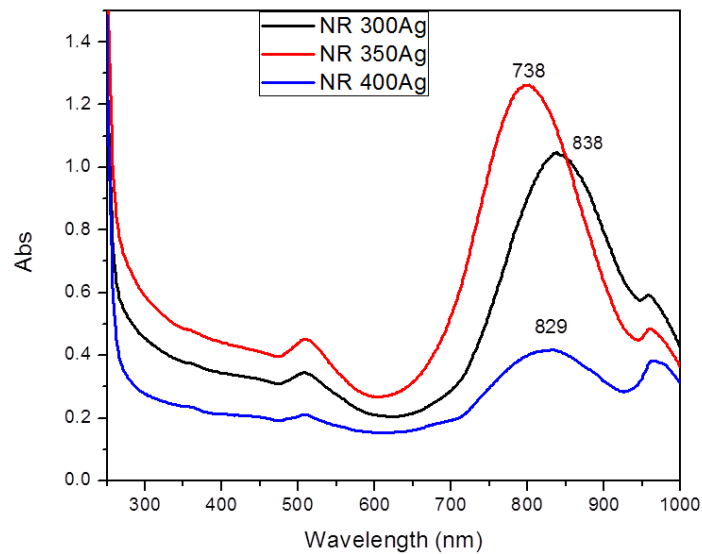
Gráfica 11. Espectros de Uv-Vis en donde se compara la evolución de los NRs sintetizados con 150µl de AgNO₃ en el tiempo, a) temperatura de 4°C, b) temperatura 15°C, c) temperatura de 33°C.



Gráfica 12. Espectros de Uv-Vis en donde se compara la evolución de los NRs sintetizados con 200µl de AgNO₃ en el tiempo, a) temperatura de 4°C, b) temperatura de 33°C.

7.1.4. Análisis de los NRs con mayor cantidad de Ag

Se sintetizaron NRs con un mayor volumen de AgNO₃ agregado (350µl, 400µl) para poder obtener NRs con una respuesta del SPR-L aproximadamente de 900 nm, y se caracterizaron Uv-Vis (**Gráfica 13**) comparando su espectro con el ya obtenido de 300µl, mostrando una respuesta en el SPR-L aproximadamente igual que esta última, sin sobrepasar la respuesta en los 840nm.



Gráfica 13. Espectros de Uv-Vis en donde se compara la banda del SPR-L de los NRs con respecto al volumen agregado de AgNO_3 , 300 μl (negro), 350 μl (rojo) y 400 μl (azul).

Por lo tanto, los resultados muestran que aunque se agregue un volumen mayor a 300 μl de AgNO_3 , la respuesta de SPR-L de los NRs no muestra un patrón de corrimiento hacia el infrarrojo más allá de la respuesta de 300 μl .

7.2. SEM

Las muestras se caracterizaron y se tomaron imágenes de SEM en el equipo Helios Nanolab del LINAN.

7.2.1. NR Ag50

Las muestras de NRs sintetizados con 50 μ l de AgNO₃ muestran una longitud promedio de 35.6 nm y un ancho promedio de 18.2 nm, una semana después de su sintetización, almacenados a 33°C. Con una razón de aspecto [R] ($R = L/T$) poco menor de 2.

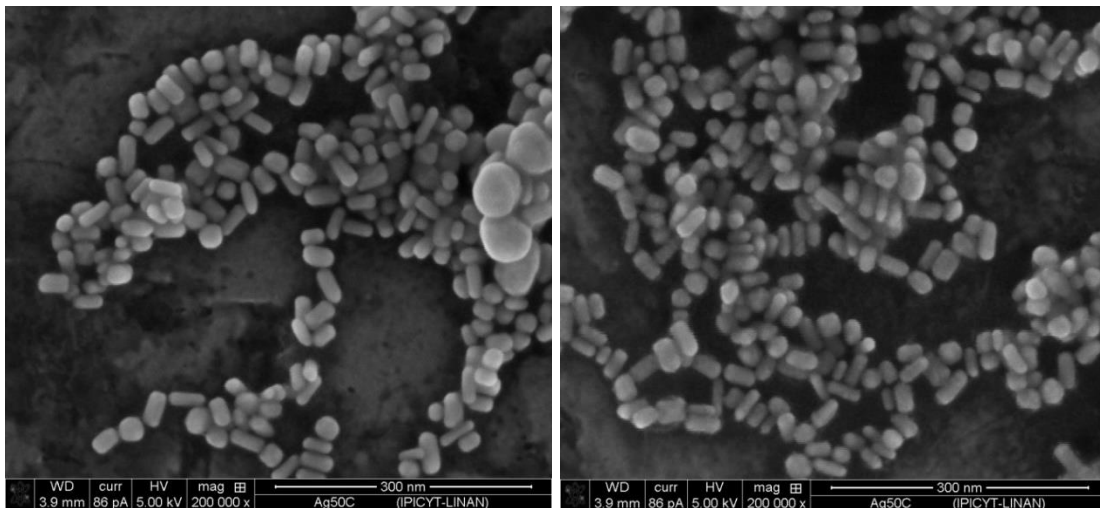


Figura 20. Micrográficas de SEM de NRs con un volúmen de 50 μ l de AgNO₃ almacenados por una semana en una temperatura de 33°C.



Figura 21. Promedio de tamaño de los NRs con una cantidad de 50 μ l de AgNO₃ al momento de ser sintetizados a una temperatura de 25°C.

7.2.2. NR Ag100

Las muestras de NRs sintetizados con 100 μ l de AgNO₃ tienen una longitud promedio de 34.9 nm y un ancho promedio de 12.7 nm. Con una R de 2.75.

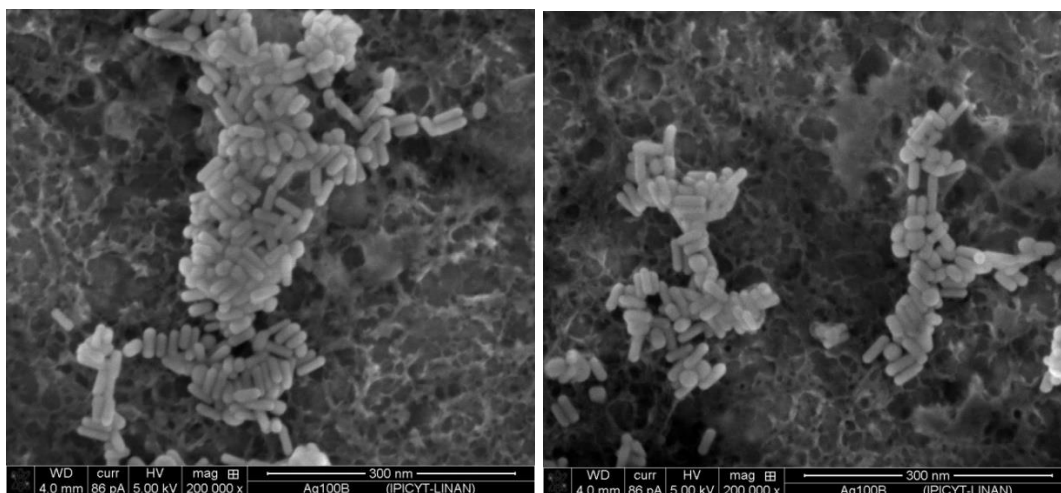


Figura 22. Micrografías de SEM de NRs con un volúmen de 100 μ l de AgNO₃ almacenados por una semana en una temperatura de 4°C.

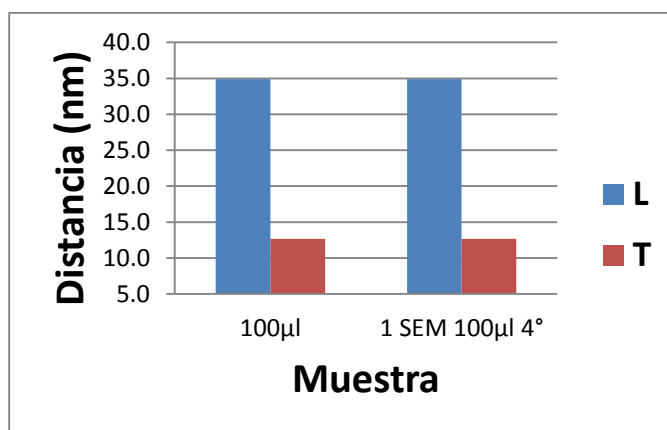


Figura 23. Promedio de tamaño de los NRs con una cantidad de 100 μ l de AgNO₃ almacenados durante 1 semana a 4°C.

Las muestras almacenados a 4°C durante una semana, muestran una longitud promedio de 34.9 nm y un ancho promedio de 12.7 nm. Con una R de 2.75; mientras que las muestras almacenados a 33°C durante una semana, muestran una longitud promedio de 37.4 nm y un ancho promedio de 13.9 nm. Con una R de 2.69.

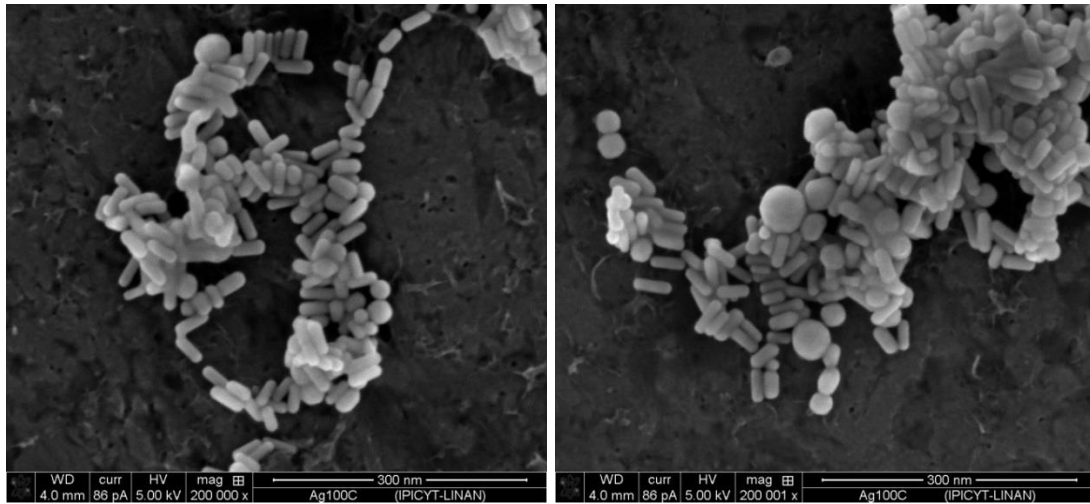


Figura 24. Micrografías de SEM de NRs con un volúmen de 100 μ l de AgNO_3 almacenados por una semana en una temperatura de 33°C.

Las muestras almacenados a 33°C durante 2 semanas, muestran una longitud promedio de 40.1 nm y un ancho promedio de 16.2 nm. Con una R de 2.47.

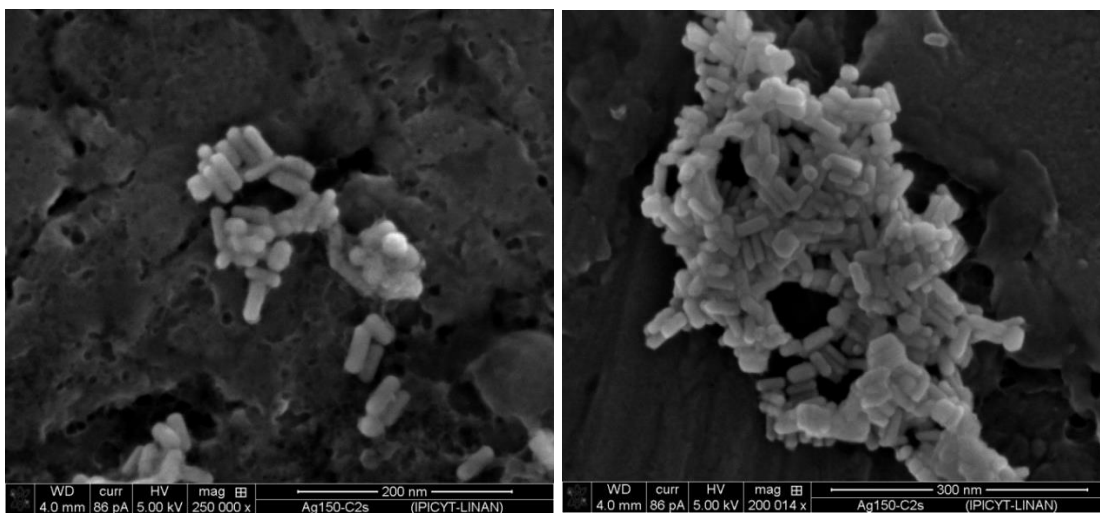


Figura 25. Micrografías de SEM de NRs con un volúmen de 100 μ l de AgNO_3 almacenados por 2 semanas en una temperatura de 33°C.

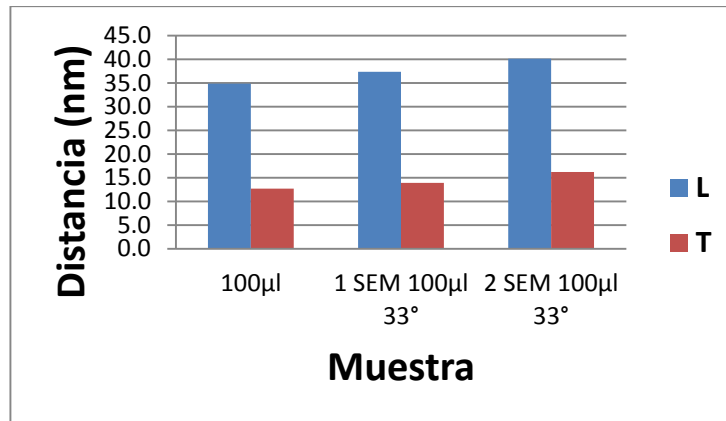


Figura 26. Promedio de tamaño de los NRs con una cantidad de 100 µl de AgNO₃ donde se muestra su evolución en tamaño al ser almacenados durante 2 semanas a 33°C.

7.2.3. NR 150Ag

Las muestras de NRs sintetizados con 150µl de AgNO₃ tienen una longitud promedio de 37.1 nm y un ancho promedio de 12.9 nm. Con una R de 2.87.

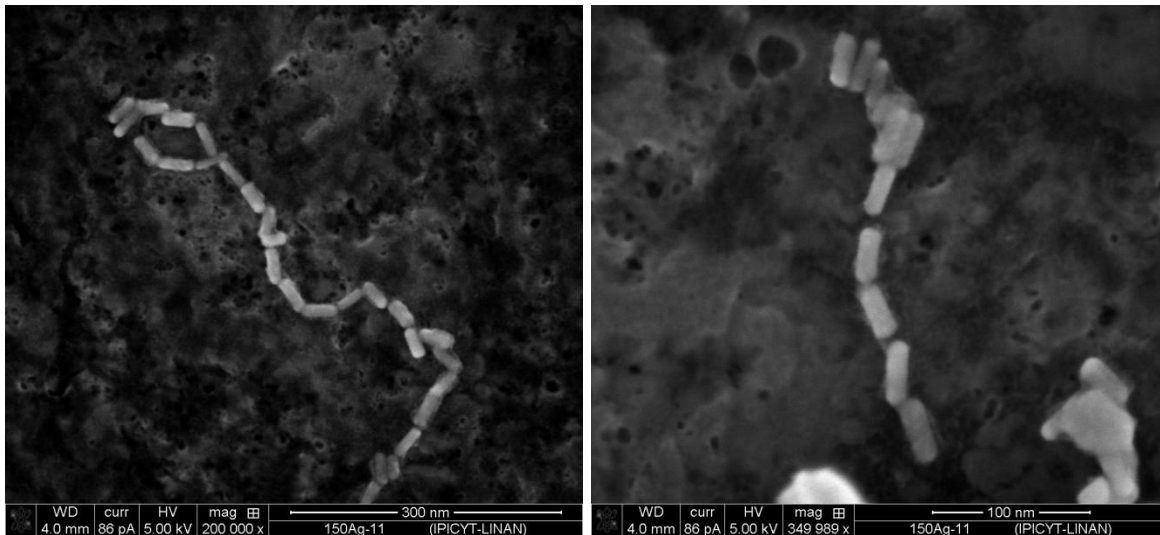


Figura 27. Micrografías de SEM de NRs con un volúmen de 150 µl de AgNO₃.



Figura 28. Promedio de tamaño de los NRs con una cantidad de 50 µl de AgNO₃ al momento de ser sintetizados a una temperatura de 25°C.

7.2.4. NR 200Ag

Las muestras de NRs sintetizados con 200µl de AgNO₃ tienen una longitud promedio de 41.5 nm y un ancho promedio de 14.4 nm. Con una R de 2.89.

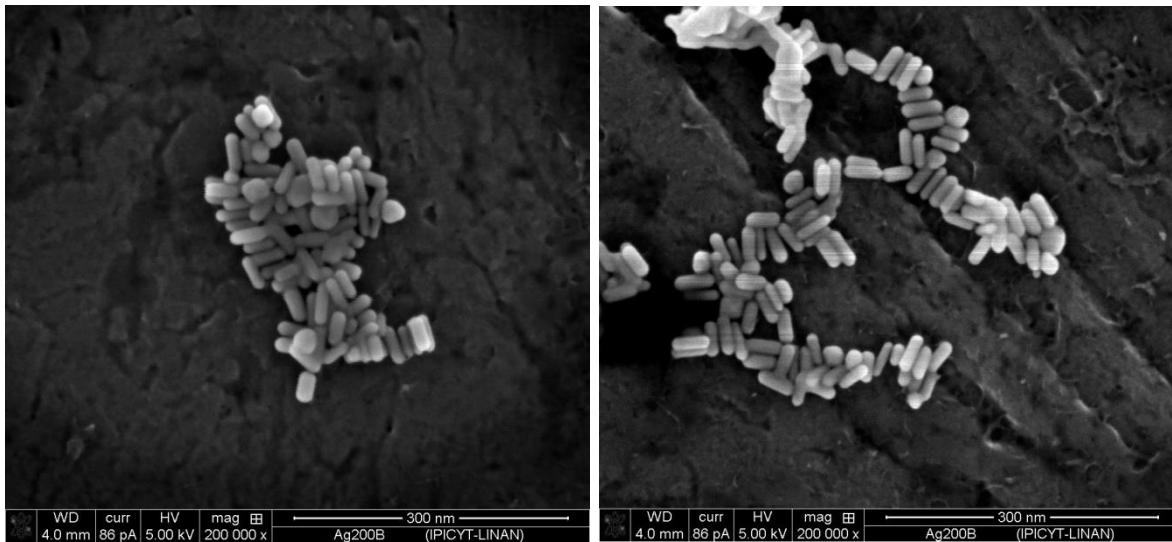


Figura 29. Micrografías de SEM de NRs con un volúmen de 200 µl de AgNO₃ almacenados por una semana en una temperatura de 4°C.

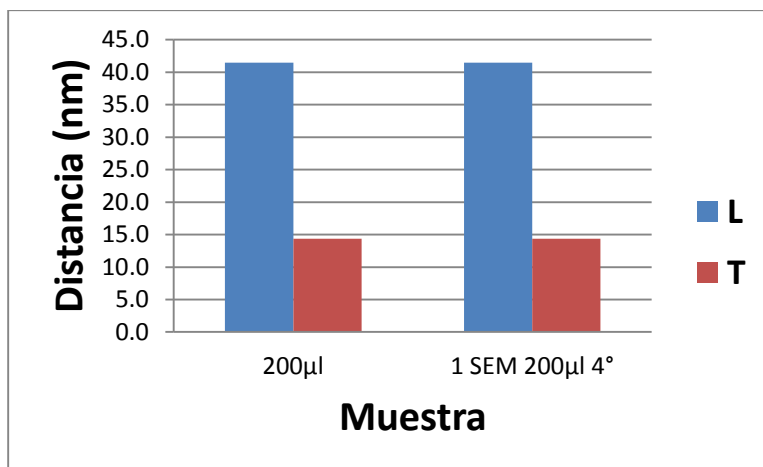


Figura 30. Promedio de tamaño de los NRs con una cantidad de 100 µl de AgNO₃ donde se muestra su evolución en tamaño al ser almacenados durante 1 semana a 4°C.

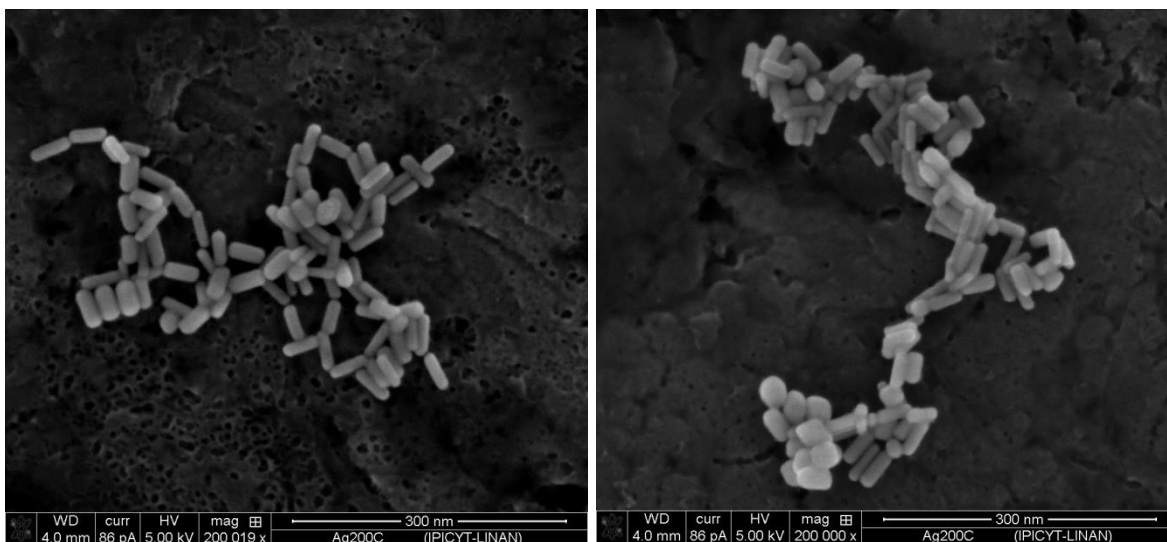


Figura 31. Micrográficas de SEM de NRs con un volúmen de 200 µl de AgNO₃ almacenados por una semana en una temperatura de 33°C.

Las muestras almacenados a 4°C durante una semana, muestran una longitud promedio de 41.5 nm y un ancho promedio de 14.4 nm. Con una R de 2.89; Mientras que las muestras almacenados a 33°C durante una semana, muestran una longitud promedio de 40.9 nm y un ancho promedio de 14.6 nm. Con una R de 2.80.

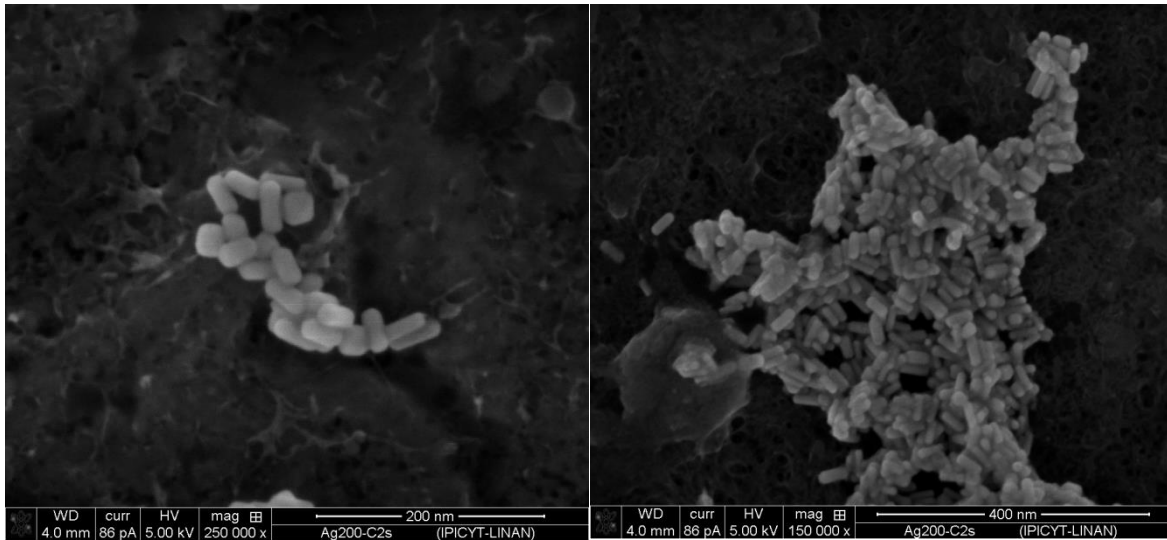


Figura 32. Micrografías de SEM de NRs con un volúmen de 200 μ l de AgNO_3 almacenados por 2 semanas en una temperatura de 33°C.

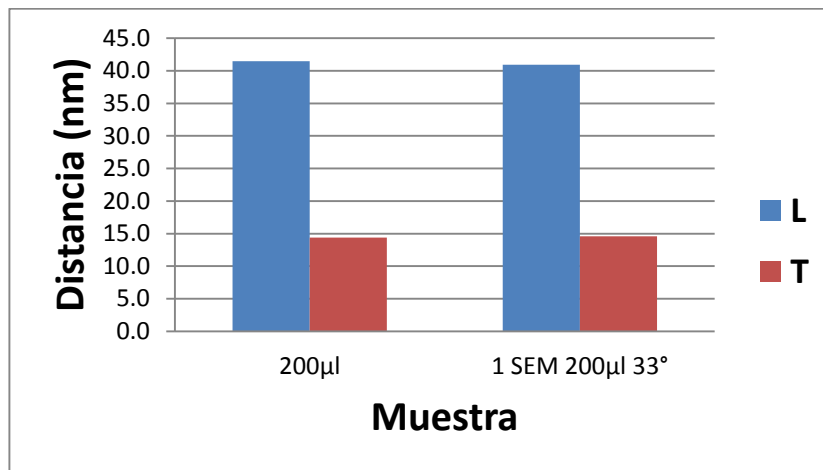


Figura 33. Promedio de tamaño de NRs con un volúmen de 150 μ l de AgNO_3 almacenados por 1 semana en una temperatura de 33°C.

7.2.5. NR 250Ag

Las muestras de NRs sintetizados con 250 μ l de AgNO_3 tienen una longitud promedio de 38.1 y un ancho promedio de 11.5 nm. Con una R de 3.31.

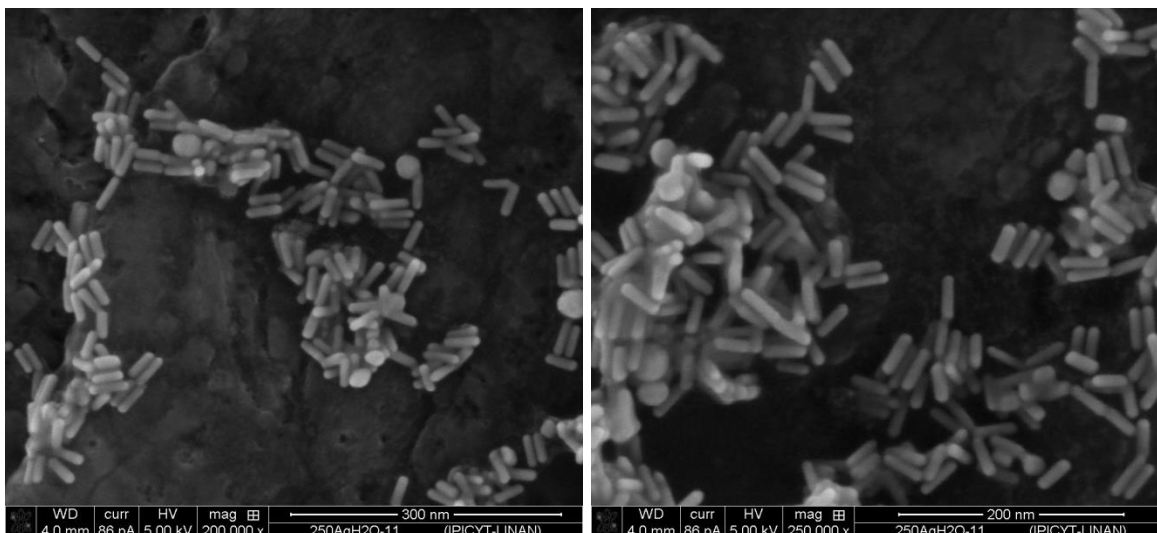


Figura 34. Micrografías de SEM de NRs con un volúmen de 250 µl de AgNO₃.

7.2.6. NR 300Ag

Las muestras de NRs sintetizados con 300µl de AgNO₃ tienen una longitud promedio de 44.7 nm y un ancho promedio de 11.7 nm. Con una R de 3.82.

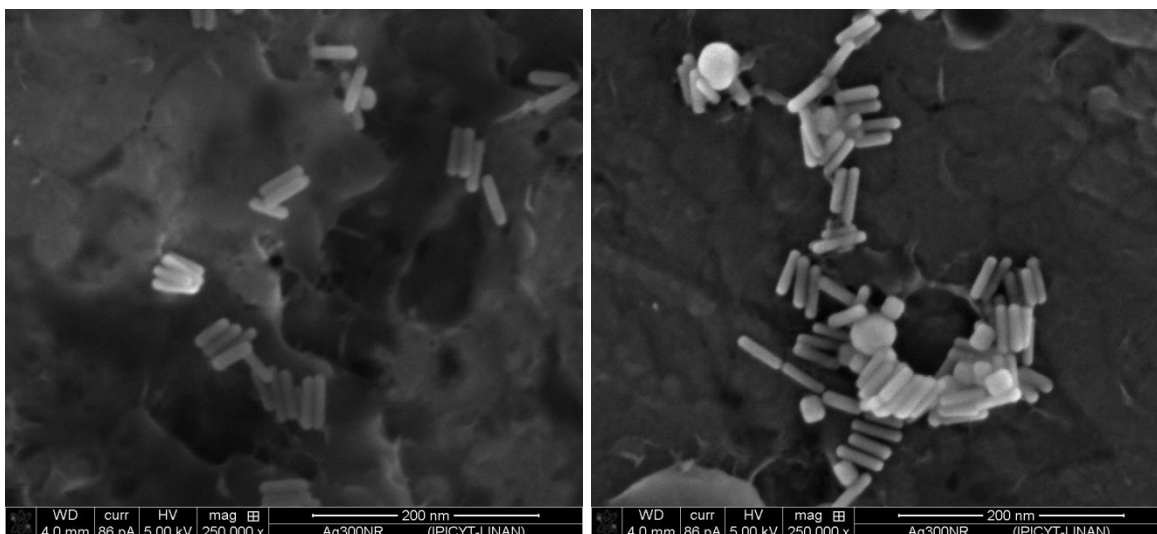


Figura 35. Micrografías de SEM de NRs con un volúmen de 300 µl de AgNO₃.

Las muestras almacenados a 15°C durante una semana, muestran una longitud promedio de 46.0 nm y un ancho promedio de 13.2 nm. Con una R de 3.48; Mientras que las muestras almacenados a 33°C durante una semana, muestran una longitud promedio de 44.1 nm y un ancho promedio de 12.9 nm. Con una R de 3.41.

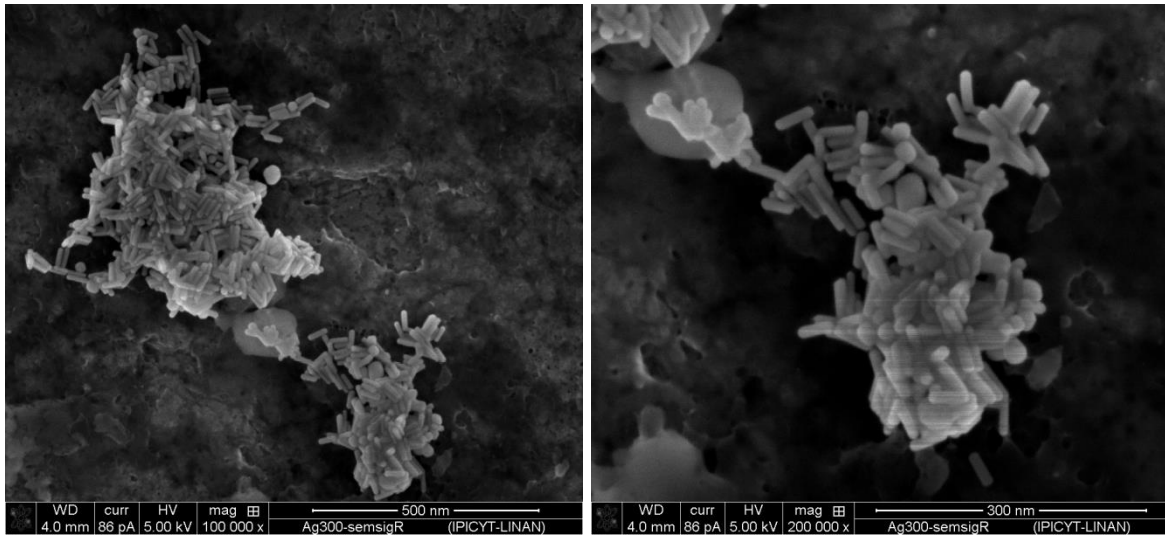


Figura 36. Micrografías de SEM de NRs con un volúmen de 300 μ l de AgNO_3 almacenados por una semana en una temperatura de 15°C.

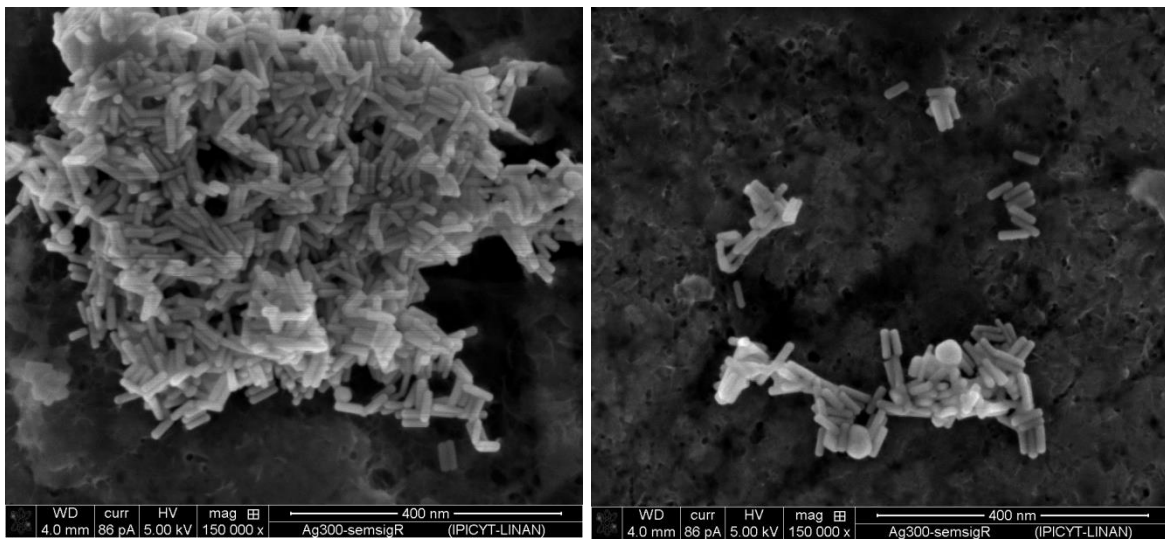


Figura 37. Micrografías de SEM de NRs con un volúmen de 300 μ l de AgNO_3 almacenados por una semana en una temperatura de 15°C.

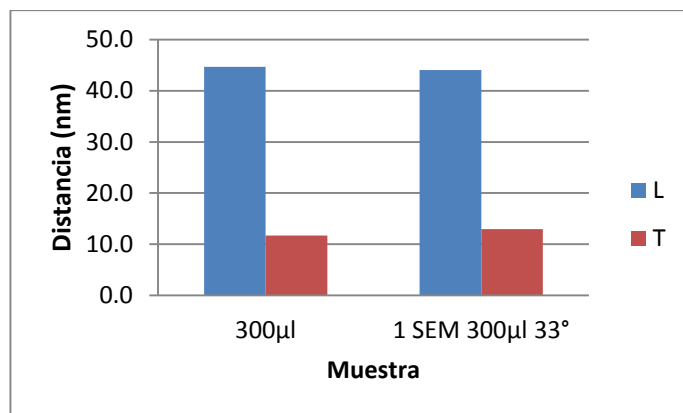


Figura 38. Promedio de tamaño de los NRs con una cantidad de 300 µl de AgNO₃ almacenados por 1 semana en una temperatura de 33°C.

7.2.7. NR 350Ag

Las muestras de NRs sintetizados con 350µl de AgNO₃ tienen una longitud promedio de 42.4 y un ancho promedio de 12.1 nm. Con una R de 3.50.

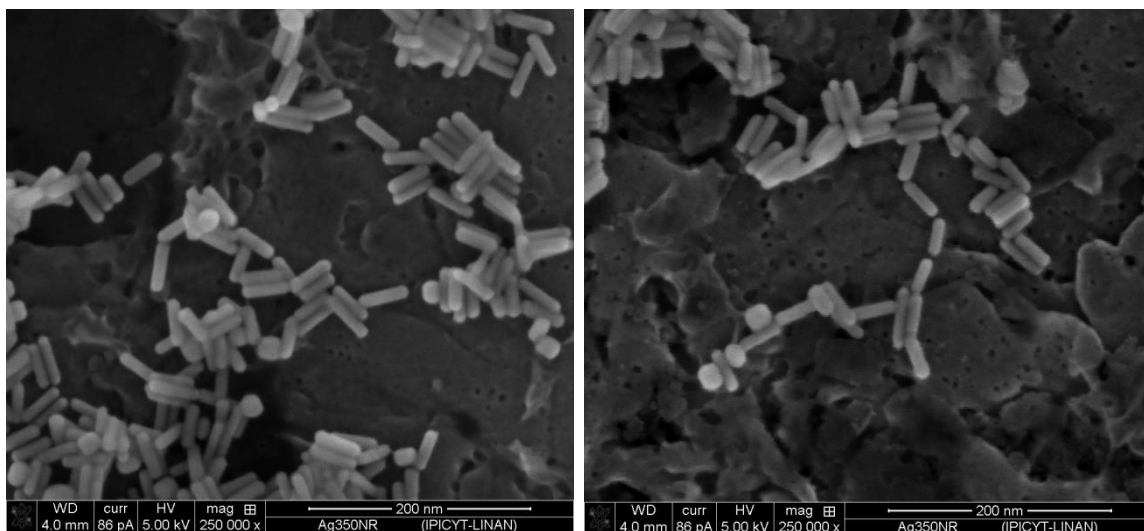


Figura 39. Micrografías de SEM de NRs con un volúmen de 350 µl de AgNO₃.

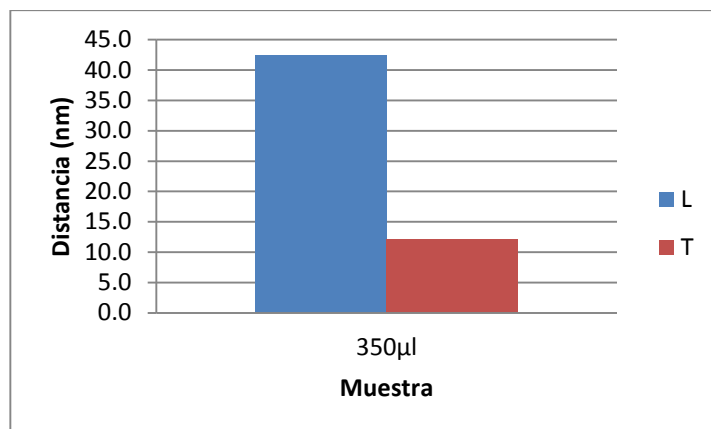


Figura 40. Promedio de tamaño de los NRs con una cantidad de 350 µl de AgNO₃ al momento de ser sintetizados a una temperatura de 25°C.

7.2.8. NR 400Ag

Las muestras de NRs sintetizados con 400µl de AgNO₃ tienen una longitud promedio de 44.3 y un ancho promedio de 10.4 nm. Con una R de 4.28.

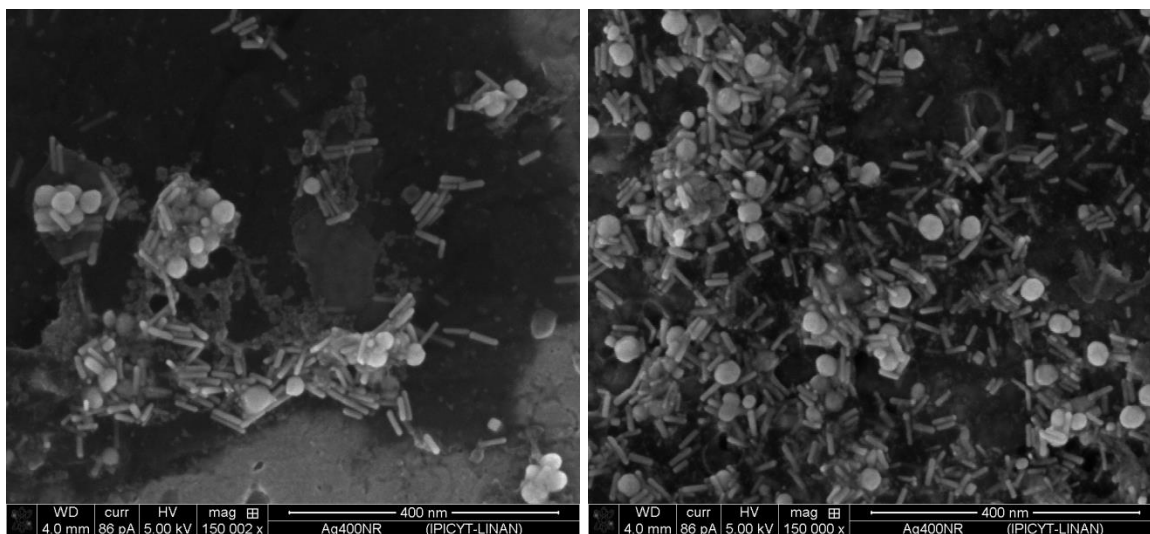


Figura 41. Micrografías de SEM de NRs con un volúmen de 400 µl de AgNO₃.

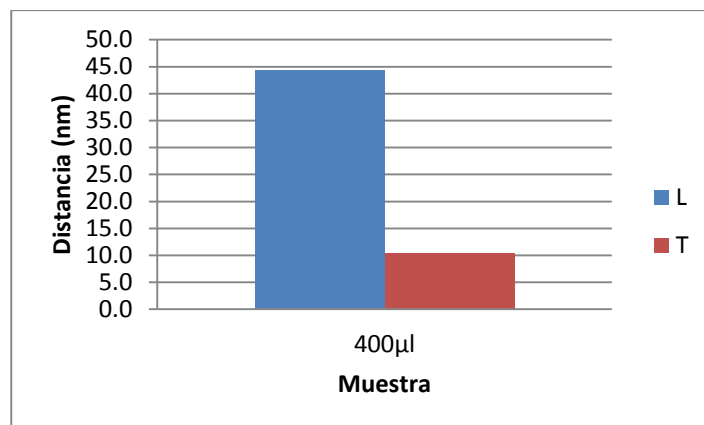


Figura 42. Promedio de tamaño de los NRs con una cantidad de 400 µl de AgNO₃ al momento de ser sintetizados a una temperatura de 25°C.

7.3. Razón de aspecto

De acuerdo a nuestros resultados, el cambio en R con respecto al volumen de AgNO₃ agregado aumenta (**Tabla 10**). Al llegar a un volumen mayor de 300 µl de AgNO₃, la R baja un poco en 350 µl pero aumenta de nuevo en 400 µl.

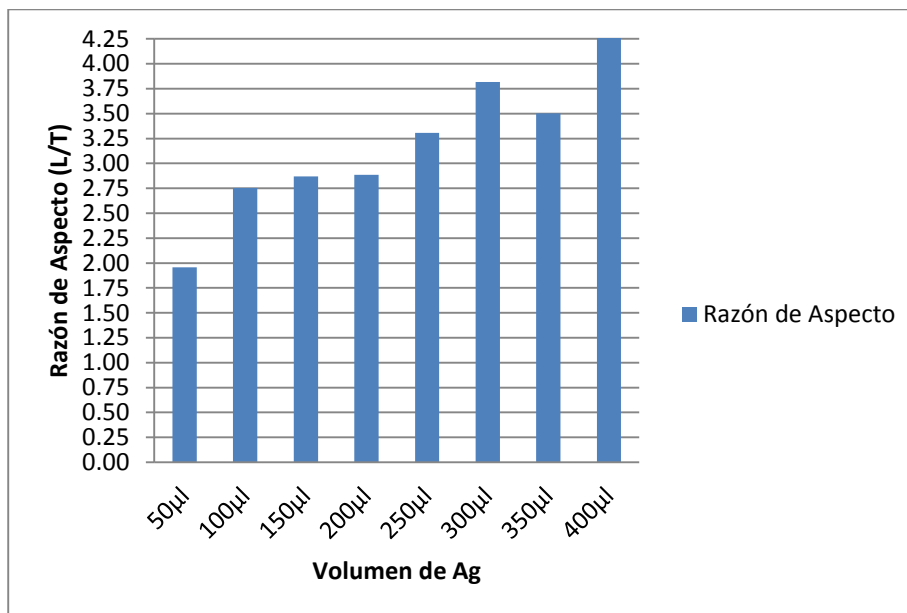


Figura 43. Razones de aspecto de NRs sintetizados, con respecto al volumen de Ag agregada a la solución de crecimiento.

7.3.1. Antecedentes teóricos

Las soluciones que han elaborado absorben la luz visible, como se puede observar en el espectro de absorción que acaba de medir. Tengamos en cuenta que la cantidad de bienes que se registra es la transmitancia, $T(\lambda)$. En una primera aproximación, la reflexión en las diferentes interfaces se descuida, y la absorbancia se acaba de definir como:

$$A = \ln(T) \quad (8)$$

ya que la intensidad del haz de luz disminuye a lo largo de la dirección de propagación z como:

$$I(z) = I(0)e^{-Az} \quad (9)$$

Un conjunto de NRS de Au orientadas al azar presentan dos bandas de absorción, que corresponden al SPR transversal (T) y longitudinal (L). Al aumentar la relación de aspecto de la barra ($R = \text{longitud} / \text{anchura} = L / A$), el plasmón transversal y longitudinal se recorren al ultravioleta e infrarrojo, respectivamente.

Sin embargo, el L evoluciona mucho más rápidamente con R que T. Por otra parte, la banda T se encuentra muy cerca de la SPR de las partículas esféricas. Es entonces mejor centrarse en la banda del SPR-L a fin de distinguir las contribuciones de barras y esferas en una solución donde ambos tipos pueden estar presentes.

Resumamos ahora la expresión matemática del espectro de absorción de los NRs que contienen soluciones coloidales. Lo siguiente se basa en parte en documentos de MA El-Sayed (Georgia Tech, Atlanta) [58, 59]. Extendiendo la teoría de Mie [60], Gans [59] derivó el coeficiente de absorción de NPs orientadas al azar en la aproximación dipolar [61]:

$$\alpha = \frac{2\pi N V \varepsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_{j=A,B,C} \frac{(1/P_j^2) \varepsilon_2}{\left(\varepsilon_1 + \frac{1-P_j}{P_j} \varepsilon_m\right)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (10)$$

Donde N es el número de partículas por unidad de volumen, V el volumen de cada partícula,

$$\varepsilon_m = n_m^2 \quad (11)$$

La función dieléctrica del medio circundante (que puede suponerse constante en el intervalo espectral de interés):

$$\varepsilon_m = 2.025 \text{ (water+CTAB)}$$

λ la longitud de onda de la luz en el vacío,

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 \quad (12)$$

Es la función de la partícula dieléctrica. P_j son los factores de despolarización de los tres ejes A, B, C de la partícula. Para barras, tenemos A = longitud, B = C = ancho y $L \geq W$. El P_j son entonces:

$$P_A = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 1 \right] \quad (13)$$

$$P_B = P_C = \frac{1 - P_A}{2} \quad (14)$$

Con:

$$e = \sqrt{1 - 1/R^2} \quad (15)$$

Al considerar sólo el modo SPR longitudinal, se puede demostrar que la condición de resonancia es aproximadamente:

$$\varepsilon_1(\lambda_l) = \frac{(1 - P_A)\varepsilon_m}{P_A} \quad (16)$$

donde λ_l es el máximo de la banda de SPR-L. Por tanto la linealización de la dependencia de la de λ_l con la parte real de la función dieléctrica del Au en el rango espectral de la SPR-T y L (~ de 500-800 nm) y la dependencia de R con el término del lado derecho de la ecuación. (16) en el rango de $R \sim 1,5-4$, se obtiene una expresión fenomenológica aproximada para λ_l :

$$\lambda_l = (47.26R - 37.18)\varepsilon_m + 472.82 \quad (17)$$

De la cual, despejando R:

$$R.T. = \left(\frac{\lambda - 472.82}{\varepsilon_m} + 37.18 \right) / 47.26 \quad (18)$$

Entonces se puede sacar un aproximado de la razón de aspecto tomando en cuenta solo la longitud de onda del máximo de la banda de SPR-L. Y, comparándolo con el R experimental podemos tener una idea de la aproximación del R. semi empírico, tomando en cuenta el rango de la sobreestimación.

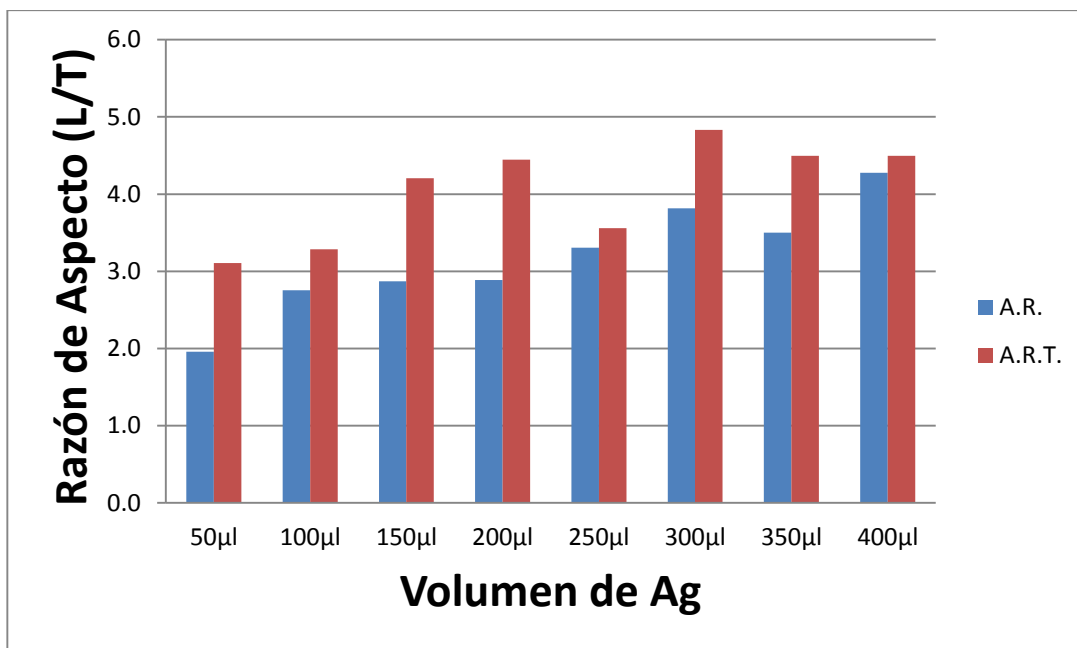


Figura 44. Comparación de la R (A.R.) con la R.semi-empírica (A.R.T.).

7.4. TEM

Las muestras se caracterizaron por contraste “Z” y en HRTEM en un equipo de microscopía electrónica de transmisión de marca Tecnai del LINAN - IPICyT.

7.4.1. Semillas

Las semillas se caracterizaron por contraste “Z” para poder medir su tamaño, ya que en promedio, las semillas obtenidas tienen alrededor de 4 a 6 nm de circunferencia.

Se les realizó también trazas de EDX para comprobar su composición. Los resultados fueron congruentes con la teoría, pues su composición es puramente Au, ya que la presencia de Cu es de la rejilla portamuestras.

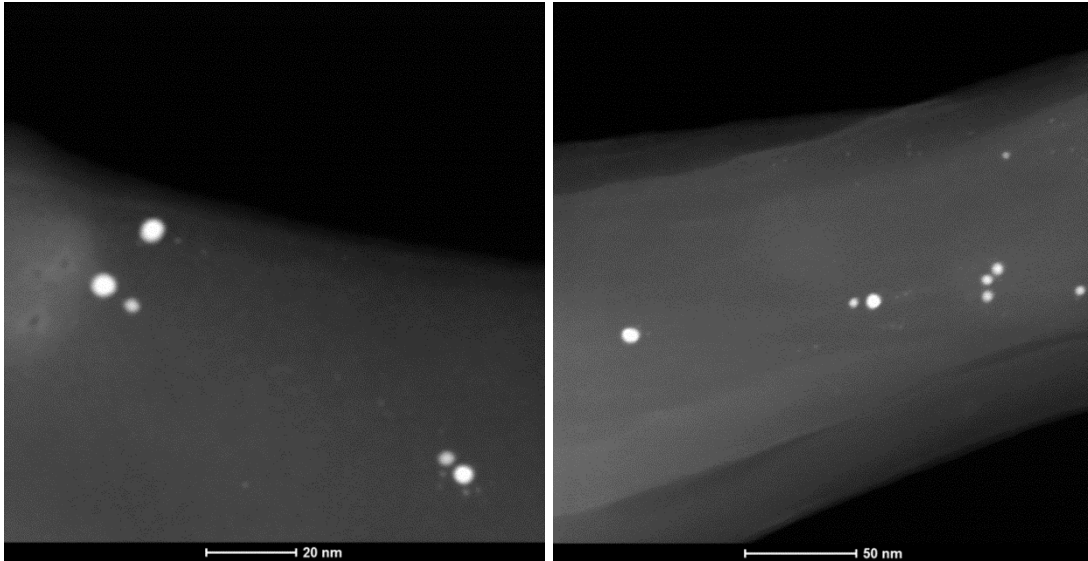


Figura 45. Micrografías de TEM (contraste Z) de semillas de Au, en donde los tamaños oscilan entre los 2 y 6 nm.

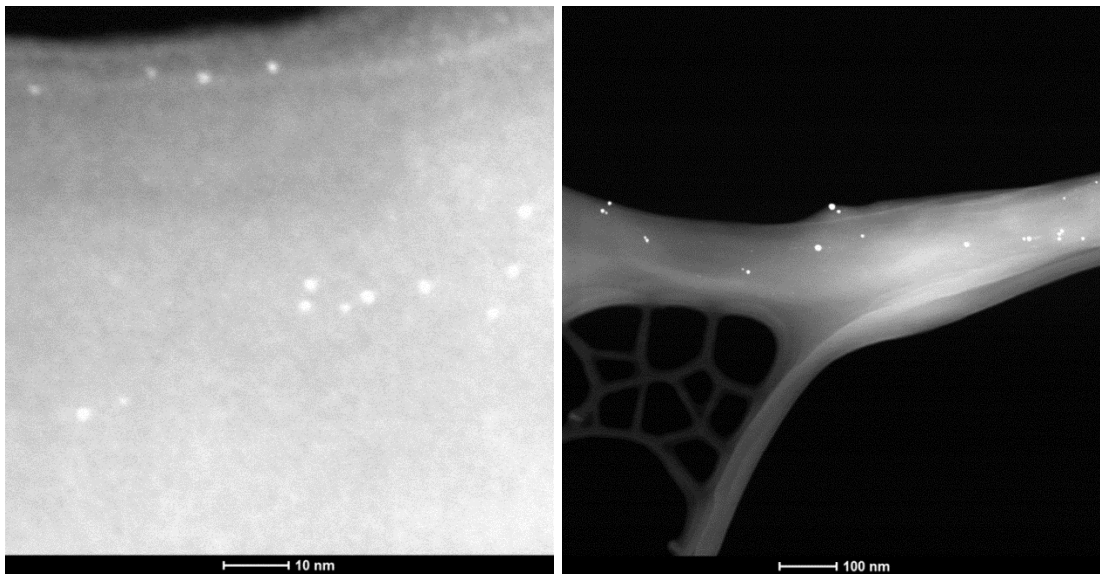


Figura 46. Micrografías de TEM (contraste Z) de semillas de Au, en donde los tamaños oscilan entre los 2 y 6 nm.

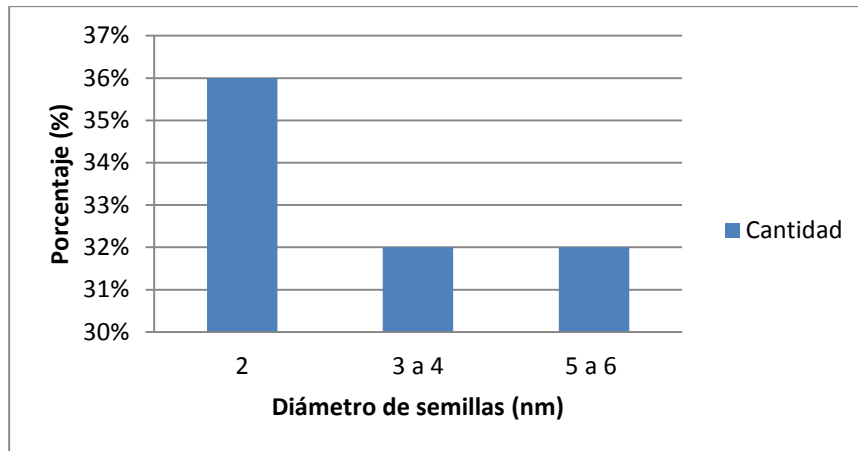


Figura 47. Porcentaje de tamaño de las semillas, en donde hay una distribución entre 2 y 6 nm de tamaño.

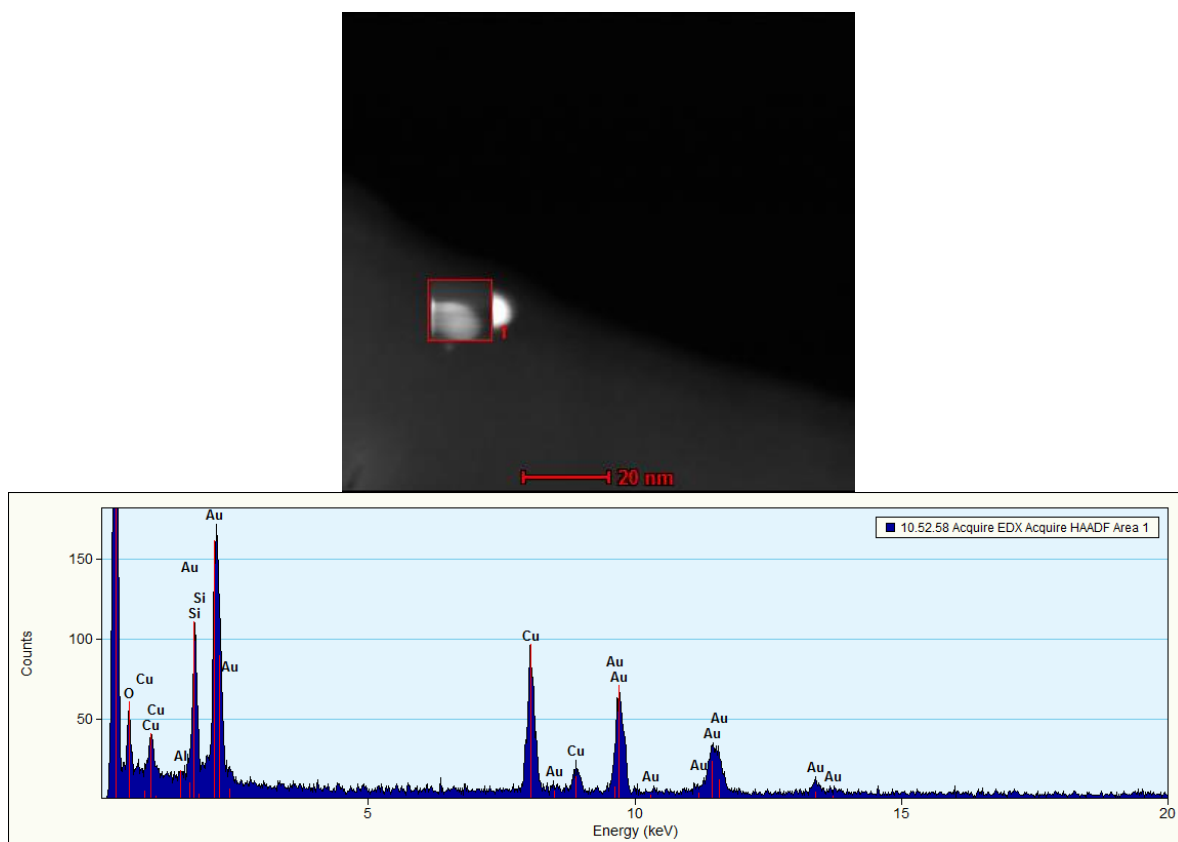


Figura 48. EDX de la muestra de semillas donde se comprueba la presencia de Au, las trazas de Cu y Si pueden ser descartadas por ser de la rejilla y del tubo de almacenamiento.

7.4.2. NR 150Ag

La muestra de NRs con 150 μl de AgNO_3 fue caracterizada por TEM (contraste “z”) y HRTEM para poder analizar su estructura y su composición. Se realizó también trazas de EDX para comprobar su composición. Los resultados muestran que su composición es puramente Au, ya que la presencia de Cu es de la rejilla portamuestras.

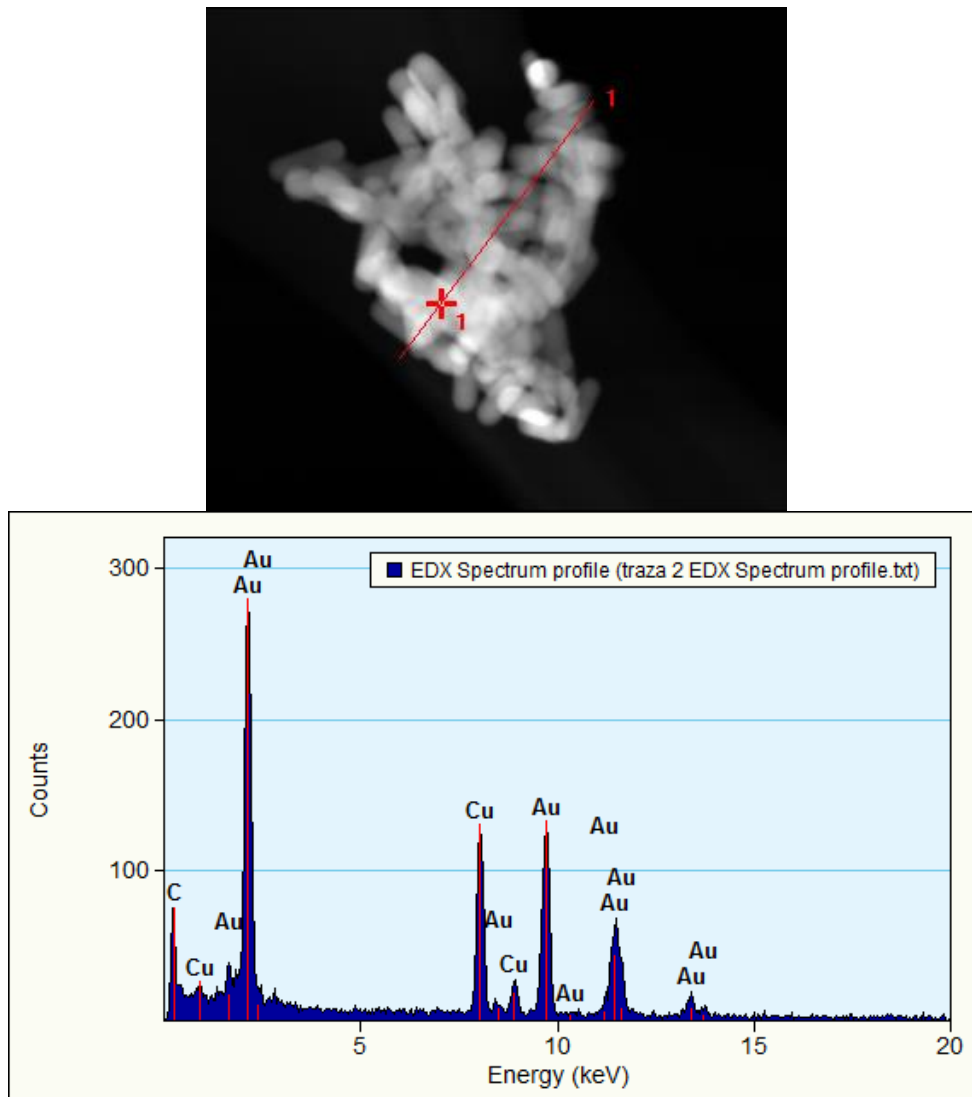


Figura 49. Micrografías de TEM (contraste Z) y EDX de NRs de Au con un volúmen de 150 μl de AgNO_3 .

De acuerdo al análisis de las imágenes de HRTEM realizadas a los NRs con 150 μl de AgNO_3 , la dirección de crecimiento [220] es la encontrada en los NRs, se utilizó el programa Gatan Digital Micrograph para éstos análisis.

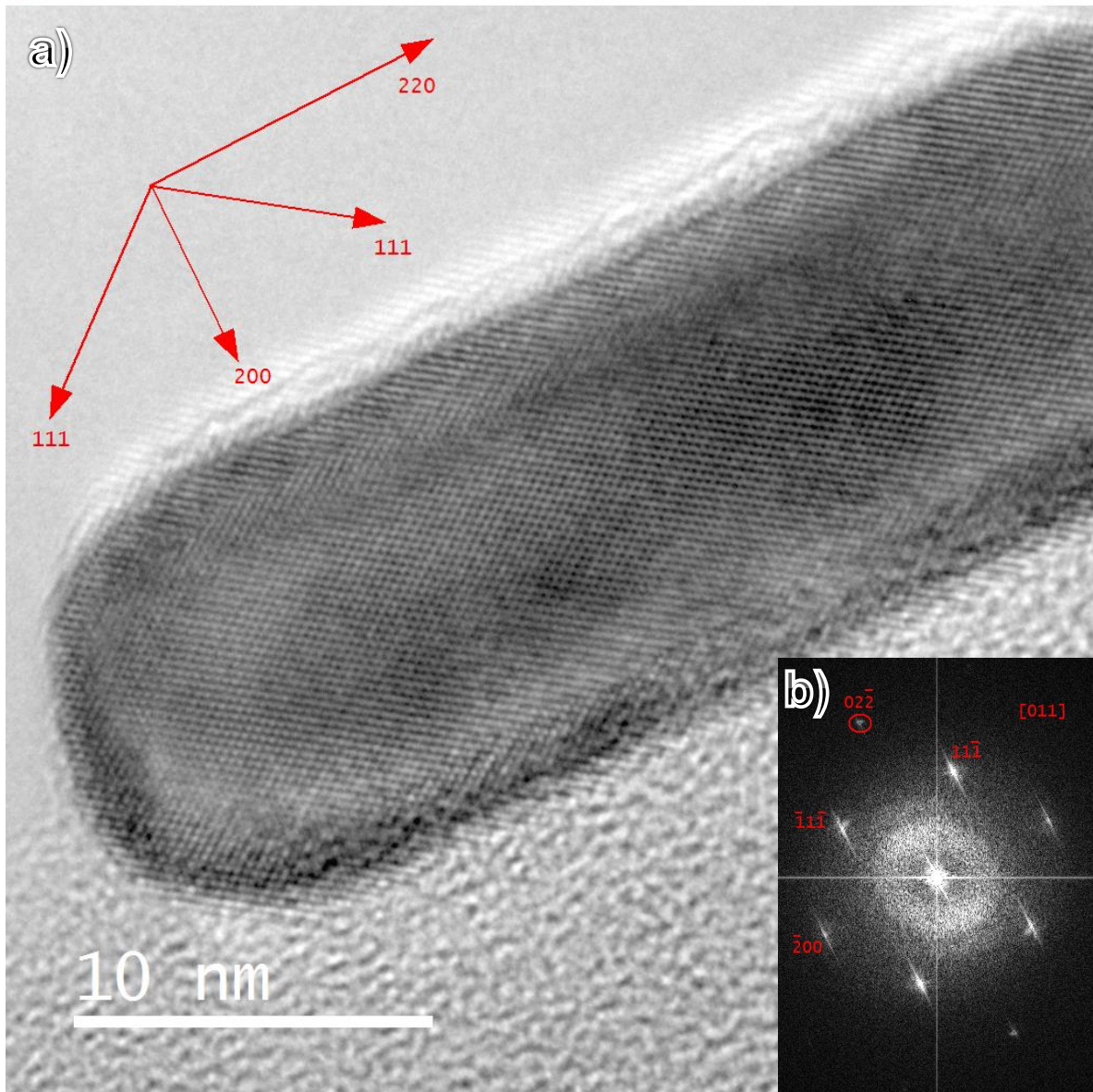


Figura 50. a) Micrografía de HR-TEM de NRs de Au con un volúmen de 400 μ l de AgNO_3 donde se muestran las direcciones de cristalográficas del NRs con base en b) su transformada de Fourier.

7.5. ICP

La solución de semillas se caracterizaron para ICP en el LAMBAMA – IPICyT. Los resultados muestran que, a una concentración de 1×10^{-4} M de Au, se encontraron 13.0555 ppm de Au presentes en la solución de semillas.

8. Discusión de Resultados

Los resultados anteriores sugieren la formación de una doble micela durante la síntesis de NRS. Las moléculas anfifílicas se caracterizan por constituirse típicamente por una región de su estructura química afín al agua (parte hidrofílica) y por otra región que tiende a evitar el contacto con el agua (parte hidrofóbica).

La región hidrofílica presenta afinidad por los solventes polares como el agua mientras que la parte hidrofóbica se solubiliza en compuestos de carácter no polar como los hidrocarburos o los aceites.

A la parte hidrofílica de los surfactantes se le denomina comúnmente como “cabeza polar” y a la parte hidrofóbica como “cola hidrofóbica”, manteniéndose ambas partes unidas mediante un enlace covalente, el cual le da estabilidad a la molécula anfifílica.

Al aumentar su concentración en el agua, las moléculas del tensoactivo se acumulan en la interface hasta que la tensión superficial alcanza su valor mínimo. A partir de esta concentración, definida como concentración micelar crítica (cmc), los tensoactivos se organizan en micelas directas [69].

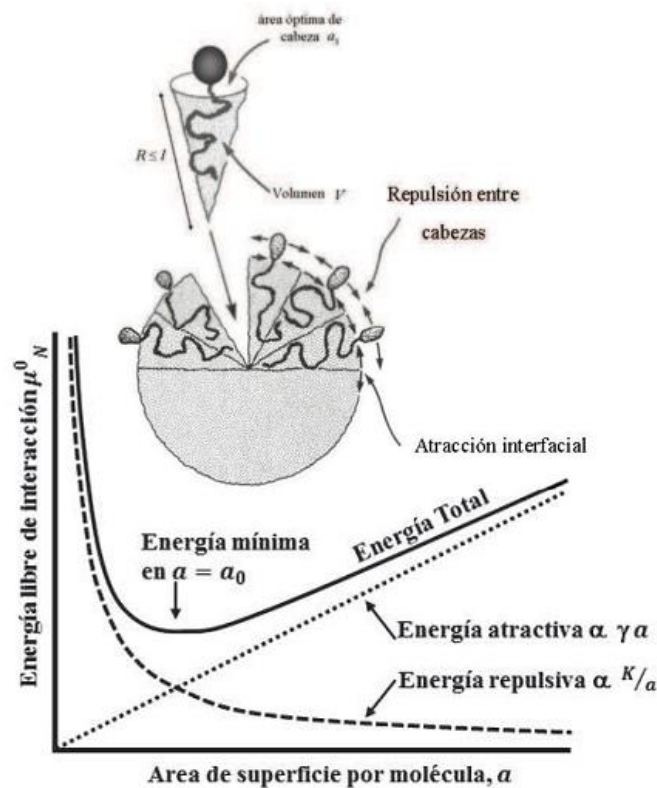
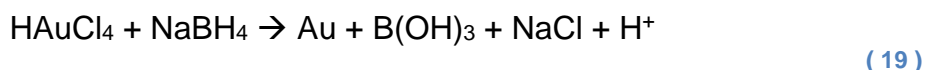


Figura 51. Determinación del área óptima de cabeza A_0 a partir de la minimización de la energía libre de interacción entre moléculas del surfactante. Se representan las interacciones dominantes en la contribución a la energía libre total y los parámetros geométricos que definen al parámetro de empaquetamiento. Jacob N. Israelachvili, Intermolecular and Surface Forces, Third Edition, Academic Press, New York (2010) 710.

El CTAB entonces forma micelas esféricas que tienen un diámetro ~2-3 nm, CMC ~1 mM y un punto de Krafft alrededor de ~ 25 °C en agua. Al agregarse el HAuCl₄, los átomos de Au^(III) se adhieren al Br⁻ en las partes hidrofílicas de la micela. El NaBH₄ actúa como agente reductor del oro, Au^(III) → Au⁽⁰⁾, y esto de lugar a la nucleación del Au y a la formación de las semillas.



El Au⁽⁰⁾ sigue ligado a la parte hidrofílica de las micelas al momento de la nucleación, esto sugiere la formación de una micela bicapa, o una doble micela, en donde las partes hidrofóbicas de las moléculas de CTAB quedan aisladas del agua^[70].

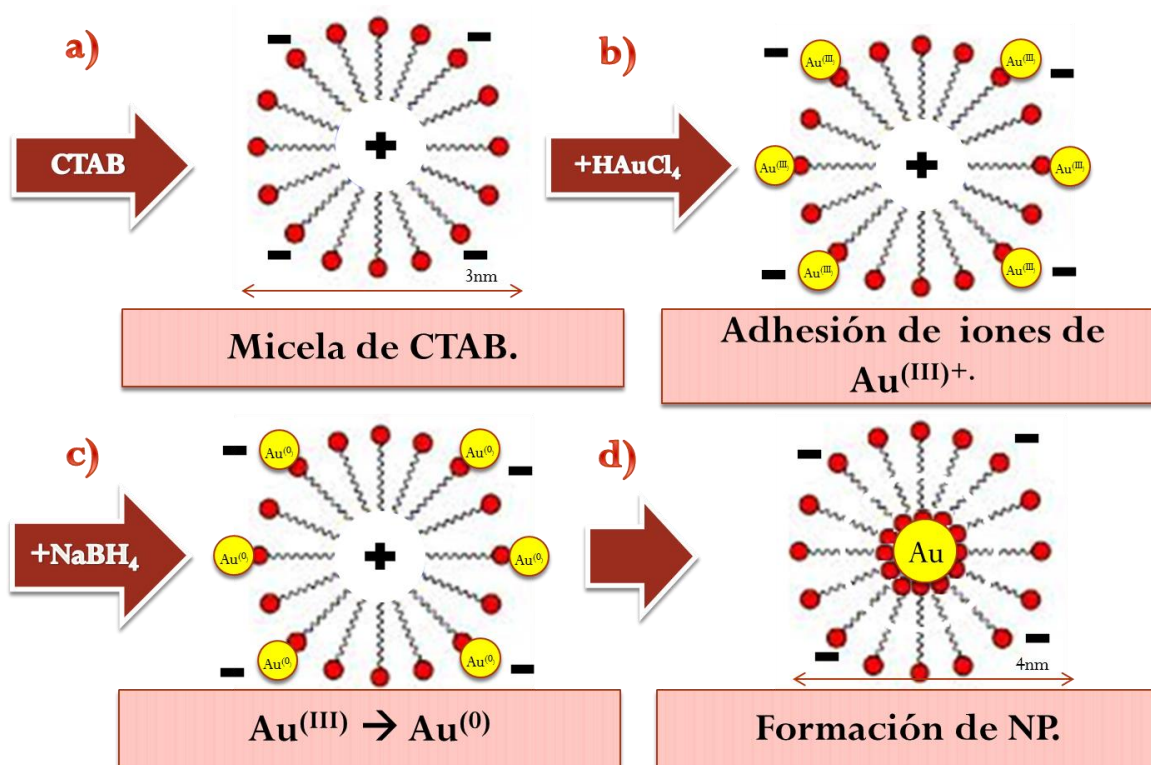


Figura 52. Modelo propuesto para la formación de Semillas: a) formación micelar del CTAB, b) agregación del HAuCl₄, c) reducción del Au^(III) en Au⁽⁰⁾ por acción del NaBH₄, d) formación de las semillas.

En la solución de crecimiento, y basándonos en las caracterizaciones de Uv-Vis, se propone un mecanismo de crecimiento (**Figura 55-57**). Después de la formación micelar del CTAB en la solución, se agrega el AgNO₃ que se deposita sobre las partes hidrofílicas de la micela (Br) formando complejos AgBr.

El HAuCl₄ se deposita sobre las partes hidrofílicas de la micela que no están ocupados por los iones de Ag. La diferencia de cargas entre los iones de Ag^(I) y los iones Au^(III) provocan una deformación en la micela por el número de Br con los que se enlazan cada respectivo ion.

El Ácido Ascórbico es un agente reductor débil y al agregarse a la solución, por lo que sólo reduce al $\text{Au}^{(III)} \rightarrow \text{Au}^{(0)}$, debido al fuerte enlace que forman los complejos AgBr . La reducción del Au se comprueba con las caracterizaciones de Uv-vis ya antes vistas (**Gráfica 2**).

La agregación de las semillas es un paso crítico para la formación de los NRs, ya que sin éstos la morfología de las partículas cambia y no se obtienen NRs como producto final.

Éstas ayudan a la formación de los NRs ya que atraen a los iones de Au agregados en las micelas, las semillas se van encadenando con las micelas que contienen Au y Ag. Los complejos de AgBr inhiben direcciones de crecimiento durante el proceso de formación de los NRs.

Se encontró, de acuerdo a los resultados anteriores, que la cantidad los iones de Ag incrementan la longitud de los NRs, hasta llegar a un grado de saturación ($300 \mu\text{l}$ de AgNO_3), en donde sólo cambia la razón de aspecto de los NRs, aumentándola.

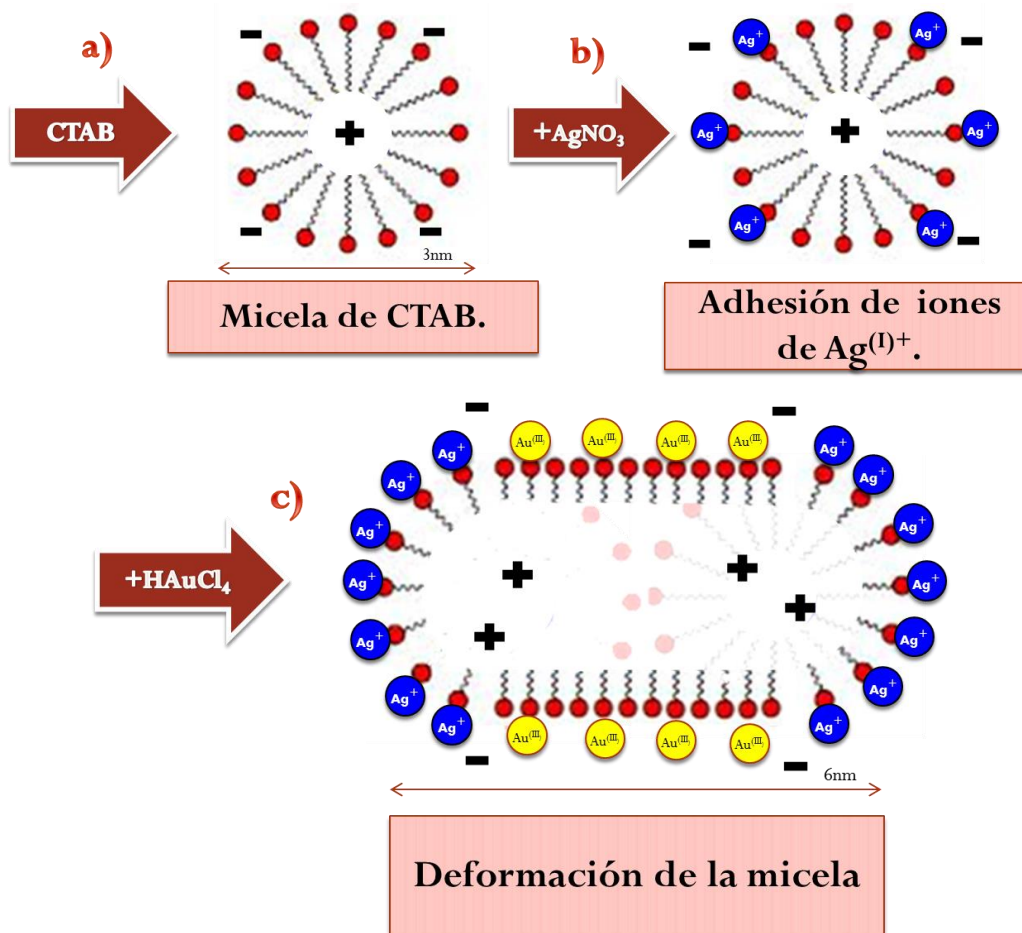


Figura 53. Modelo esquemático de la formación de los NRs, donde se propone la mecánica de la formación de NRs.

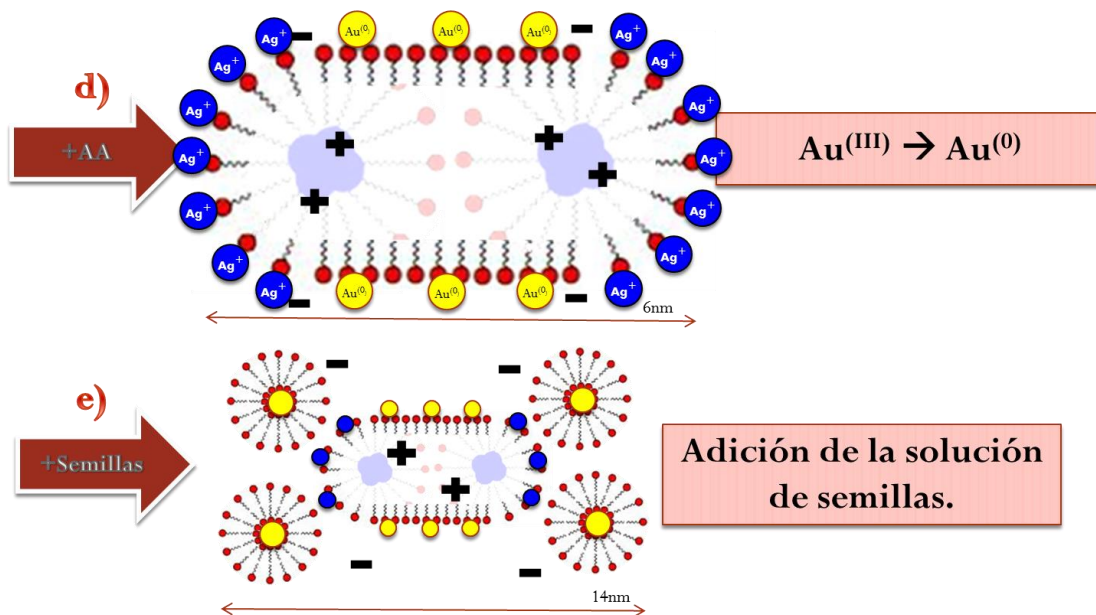


Figura 54. Modelo esquemático de la formación de los NRs, donde se propone la mecánica de la formación de NRs.

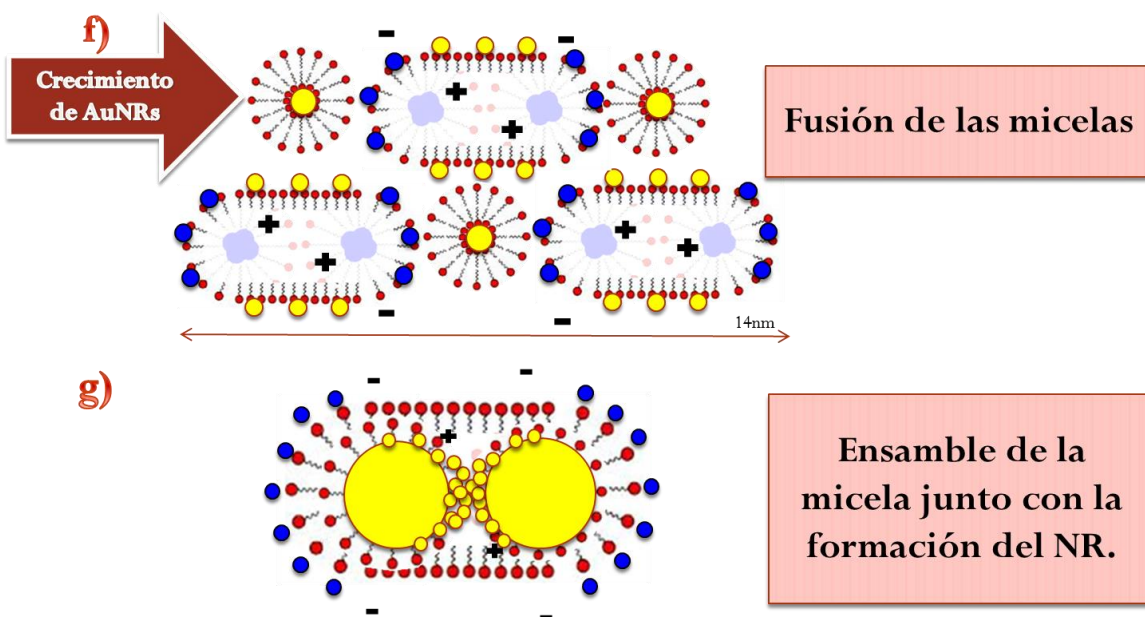


Figura 55. Modelo esquemático de la formación de los NRs, donde se propone la mecánica de la formación de NRs.

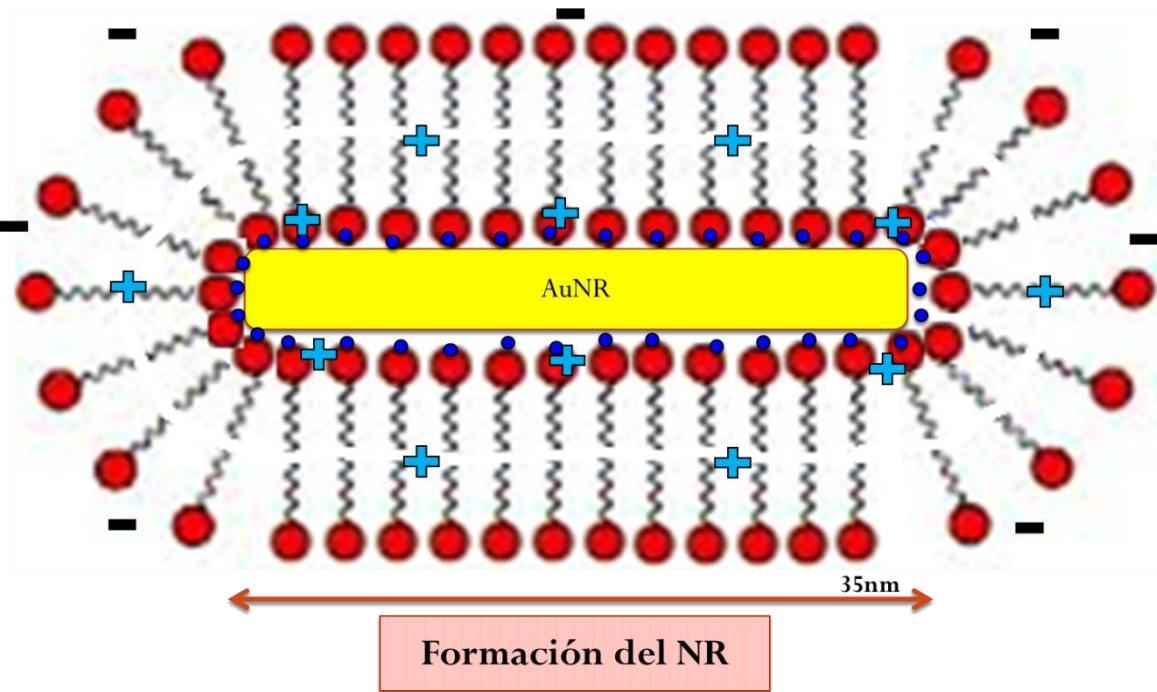


Figura 56. Formación del Nanorod, rodeado por una micela bicapa.

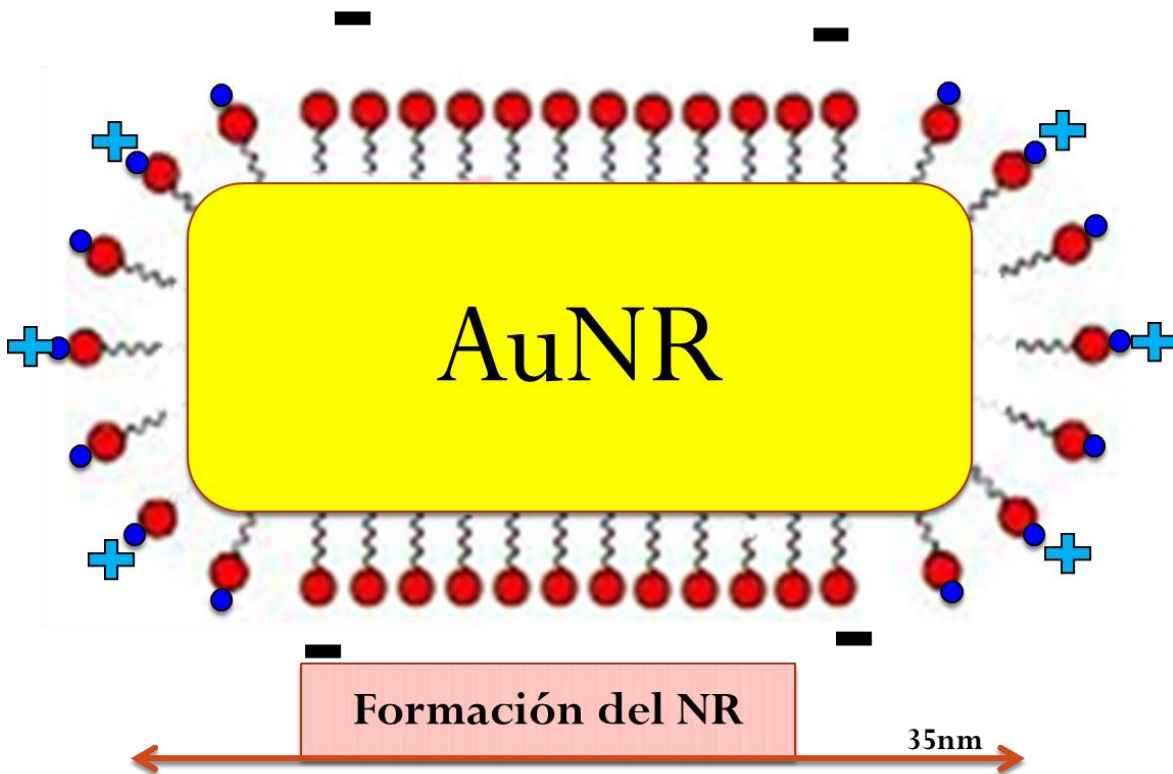


Figura 57. Formación del Nanorod, rodeado por una micela sencilla.

9. Conclusiones

La presencia de iones de Ag en la síntesis química de NRs de Au, así como la utilización de las semillas, son críticos para la obtención de NRs ya que, en la ausencia de éstos, el resultado obtenido no son NRs.

El papel de los iones de Ag radica en controlar el crecimiento y la fusión de las micelas durante la formación de los NRs, reflejándose en la elongación de éstos, hasta llegar a una concentración en donde posiblemente se satura y la elongación no aumenta. La adición de iones de Ag⁺ junto con los iones de Au³⁺ da pie a la deformación de la micela, pasando de esférica a tubular.

Los resultados de este trabajo confirman la formación de una doble micela durante la síntesis de las semillas y proponemos la hipótesis de una formación de micela sencilla en el crecimiento del NR.

La utilización de los NRs en aplicaciones como la hipertermia, requieren que éstos tengan una alta estabilidad. Uno de los factores en la estabilidad de los NRs es la temperatura de almacenaje. Ésta es importante si se busca tener una alta estabilidad de éstos. Los resultados más óptimos en cuanto a estabilidad se obtuvieron a bajas temperaturas (4°C).

Los NRs obtenidos tienen una razón de aspecto ($R = L/T$) entre 2 y 5 según la cantidad de iones de Ag agregados. Las imágenes de SEM muestran es su mayoría una homogeneidad de NRs para cada muestra.

Experimentalmente no hay evidencia de reducción de la Ag, lo que sugiere que la Ag únicamente actúa como catalizador en la micela para la formación de NRs. En ninguna de las caracterizaciones realizadas se encontraron trazas de Ag. Lo que sugiere que los complejos AgBr se van con los lavados de la muestra, dado al fuerte enlace iónico que se forma.

En los EDS y EDX realizados a las muestras se obtuvieron caracterizaciones sobre los elementos que componen a los NRs, los cuales están compuestos únicamente de Au. Gracias al HRTEM se obtuvo la dirección de crecimiento en los NRs, la dirección obtenida [220] está alineada con la longitud del NR.

Los resultados obtenidos en esta investigación demuestran que la modificación al protocolo de síntesis de NRs de Au (Nikoobath & El Sayed), resolvió el problema de reproducibilidad y homogeneidad en los NRs sintetizados. Fue posible determinar las condiciones de almacenamiento (temperatura) que aseguran la estabilidad física o estructural de los NRs en función del tiempo.

10. Perspectivas

- Dentro de los proyectos a futuro se propone estudiar el mecanismo para NRs de Ag asistido por Au, en función del agente reductor.
- Analizar la naturaleza de la micela (sencilla o doble) en el crecimiento de los NRs mediante Fluorescencia,

11. Referencias.

- [1] Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Acc. Chem. Res.*, 41, 1578–1586. (2008).
- [2] Dreaden, E. C.; Alkilany, A. M.; Huang, X.; Murphy, C. J.; El-Sayed, M. A. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 2740–2779.(2012)
- [3] Eustis, S.; El-Sayed, M. A. *Chem. Soc. Rev.*, 35, 209–217(2006)
- [4] Hulteen, J. C.; Martin, C. R.J. *Mater. Chem.*, 7, 1075–1087.(1997)
- [5] Murphy, C. J.; *et al.* *Phys. Chem. B.*, 109, 13857–13870.(2005)
- [6] Vigderman, L.; Khanal, B. P.; Zubarev, E. R. *Adv. Mater*, 24, 4811–4841.(2012)
- [7] Grzelczak, M.; Perez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzan, L. M. *Chem. Soc. Rev.*, 37, 1783–1791.(2008)
- [8] Langille, M. R.; Personick, M. L.; Zhang, J.; Mirkin, C. A.J. *Am. Chem. Soc.*, 134, 14542–14554.(2012)
- [9] urda, C.; Chen, X.; Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. *Chem. Rev.*105, 1025–1102.(2005)
- [10] Murphy, C. J.; *et al.* *Phys. Chem. Lett.*, 1, 2867–2875. (2010)
- [11] Zhang, Y.; Zhang, Q.; Wang, N.; Yan, Y.; Zhou, H.; Zhu, J.J. *Cryst. Growth*, 226, 185–191. (2001)
- [12] Wagner, R. S.; Ellis, W. C. *Appl. Phys. Lett.*, 4,89–90. (1964)
- [13] Parala, H.; *et al.* *Cryst. Growth*, 231,68–74. (2001)
- [14] Hanrath, T.; Korgel, B. A.J. *Am. Chem. Soc.*124, 1424– 1429. (2002)
- [15] Nehl, C. L.; Hafner, J. H.J. *Mater. Chem.*18, 2415–2419. (2008)
- [16] Tao, A. R.; Habas, S.; Yang, P.Small, 3, 310–325. (2008)
- [17] Murphy, C. J.; Gole, A. M.; Hunyadi, S. E.; Orendorff, C. J. *Inorg. Chem.* 45, 7544–7554. (2006)
- [18] Perez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzan, L. M.; Mulvaney, P. *Coord. Chem. Rev.*, 249,17–1901. (2005)
- [19] Orendorff, C. J.; Murphy, C. J. *J. Phys. Chem. B*, 110, 3990–3994. (2006)
- [20] Jain, P. K.; El-Sayed, M. A. *Nano Lett.*, 7, 2854–2858. (2007)

- [21] Jain, P. K.; Lee, K. S.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A.J. *Phys. Chem. B*, 110, 7238–7248. (2006)
- [22] Babak Nikoobakht and Mostafa A. El-Sayed 30332- *Chem. Mater.*, Vol. 15, No. 10, (2003).
- [23] Prescott, S. W. ; Mulvaney, P.J. *App. Phys.*, 99, 123504–123507. (2006)
- [24] Yu, Y. ; Chang, S.; Lee, C.; Wang, C. R. *C.J. Phys. Chem. B*, 101, 661–6664. (1997)
- [25] Kim, F.; Song, J. H. ; Yang, P. J. *Am. Chem. Soc.*, 124, 14316–14317. (2002)
- [26] Jana, N. R.; Gearheart, L. A. ; Murphy, C. J. *Adv. Mater.* 13, 1389–1393. (2001)
- [27] Huang, X.; Neretina, S. ; El-Sayed, M. A. *Adv. Mater.* 21, 4880–4910. (2009)
- [28] Jana, N. R. ; Gearheart, L. ; Murphy, C. J.J. *Phys. Chem. B*, 105, 4065–4067. (2001)
- [29] Busbee, B. D. ; Obare, S. O. ; Murphy, C. J. *Adv. Mater.*, 15, 414–416 (2003)
- [30] Jana, N. R. *Chem. Commun.*, 1950–1951. (2003)
- [31] Perez-Juste, J.; Liz-Marzan, L. M.; Carnie, S.; Chan, D. Y. C.; Mulvaney, P. *Adv. Funct. Mater.* 14, 571–579. (2004)
- [32] Gold* AND nanorod*. Web of Science Publications, Thomson Reuters: Philadelphia, PA; <http://wokinfo.com/productstools/multidisciplinary/webofscience> (accessed 10/23/12).
- [33] Sau, T. K. ; Murphy, C. J.J. *Am. Chem. Soc.* 126, 8648– 8649. (2004)
- [34] Sau, T. K. ; Murphy, C. J. *Langmuir* ,20, 6414–6420. (2004)
- [35] Sau, T. K. ; Murphy, C. J. *Philos. Mag.* 87, 21432158. (2007)
- [36] Garg, N. ; Scholl, C. ; Mohanty, A. ; Jin, R. *Langmuir*, 26, 10271–10276. (2010)
- [37] S. Link, M. B. Mohamed and M. A. El-Sayed, *J. Phys. Chem B* 103, 3073 (1999).
- [38] Smith, D. K.; Korgel, B. A. *Langmuir*, 24, 644–649. (2008)
- [39] Gou, L. ; Murphy, C. J. *Chem. Mater.* 17, 3668–3672. (2005)
- [40] Smith, D. K.; Miller, N. R.; Korgel, B. A. *Langmuir*, 25, 9518–9524. (2009)

- [41] Alvarez-Puebla, R *et al.* Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 108, 8157–8161. (2010)
- [42] Ye, X *et al.* ACS Nano, 6, 2804–2817(2012)
- [43] Sohn, K.; *et al.* ACS Nano, 3, 2191–2198 (2009)
- [44] Loo, C.; Lowery, A.; Halas, N.; West, J.; Drezek, R. Nano Lett. 5, 709–711. (2005)
- [45] gold* AND nanorod* AND cancer. Web of Science Publications, Thomson Reuters: Philadelphia, PA; http://wokinfo.com/products_tools/multidisciplinary/webofscience (accessed Sept. 16, 2012).
- [46] Nusz, G. J.; *et al.* A. Anal. Chem., 80, 984–989. (2008)
- [47] Gabudean, A. M.; Focsan, M.; Astilean, S.J. Phys. Chem. C, 116, 12240–12249. (2012)
- [48] Lee, C. H.; Hankus, M. E.; Tian, L.; Pellegrino, P. M.; Singamaneni, S. Anal. Chem., 83, 8953–8958. (2011)
- [49] Zhao, T.; *et al.* Langmuir, 26, 14937–14942. (2010)
- [50] Huschka, R.; *et al.* J. Am. Chem. Soc., 133, 12247– 12255. (2011)
- [51] O’Neal, D. P.; *et al.* 209, 171–176. (2004)
- [52] Loo, C.; Lowery, A.; Halas, N.; West, J.; Drezek, R. Nano Lett. 5, 709–711. (2005)
- [53] Huang, X. ; El-Sayed, I. H.; Qian, W. ; El-Sayed, M. A. J. Am. Chem. Soc., 128, 2115–2120. (2006)
- [54] Dreaden, E. C.; *et al.* M. A. Bioconjugate Chem. 23, 1507–1512. (2012)
- [55] Kennedy, L. C.; *et al.* Small, 7, 169–183. (2011)
- [56] Ito, D.; Jespersen, M. L.; Hutchison, J. E. ACS Nano, 2, 2001–2006. (2008)
- [57] J. Li, S. Liu, Y. Liu, F. Zhou, and Z. Y. Li, Appl. Phys. Lett. 96, 263103 (2010).
- [58] S. Link and M. A. El-Sayed, J. Phys. Chem B 109, 10531 (2005).
- [59] R. Gans, Ann. Physik 47, 270 (1915).
- [60] This supposes that higher-order multipolar terms can be neglected, i.e. $L \ll \lambda$.
- [61] <http://www.bibliotecadigital.uson.mx/pagindice.aspx?tesis=22244>

- [62] Fast reduction with sodium borohydride *Anal. Chem.*, 37 (9), pp 1163–1164
J. Phys. Chem. B, 2001, 105, 8911–8916 (**1965**)
- [63] Garg, N.; Scholl, C.; Mohanty, A.; Jin, R. *Langmuir* 2010, 26, 10271–10276.