



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

**POSGRADO EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

**Propiedades Fotónicas en  
Nanoestructuras de Au y Au@SiO<sub>2</sub>**

Tesis que presenta

**Pricila Betbirai Romero Vázquez**

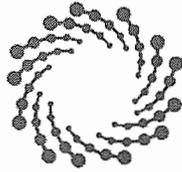
Para obtener el grado de

**Maestra en Nanociencias y Materiales Avanzados**

Director de la Tesis:

**Dr. José Luis Rodríguez López**

San Luis Potosí, S.L.P., Julio 2018



**IPICYT**

## **Constancia de aprobación de la tesis**

La tesis **“Propiedades Fotónicas en Nanoestructuras de Au y Au@SiO<sub>2</sub>”** presentada para obtener el Grado de Maestra en Nanociencias y Materiales fue elaborada por **Pricila Betbirai Romero Vázquez** y aprobada el **siete de diciembre del dos mil dieciocho** 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

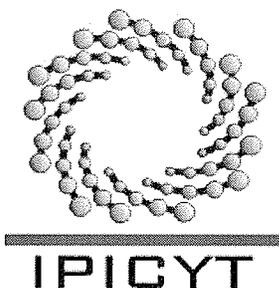
**Dr. José Luis Morán López**  
Miembro del Comité Tutorial



## Créditos Institucionales

Esta tesis fue elaborada en el **Laboratorio de Síntesis y Propiedades de Nanoestructuras** 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 No. 611000 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 045 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 7 días del mes de diciembre del año 2018, se reunió a las 12:00 horas en las instalaciones del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C., el Jurado integrado por:

<b>Dr. Armando Encinas Oropesa</b>	<b>Presidente</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. Román López Sandoval</b>	<b>Secretario</b>	<b>IPICYT</b>
<b>Dr. José Luis Rodríguez López</b>	<b>Sinodal</b>	<b>IPICYT</b>

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

**MAESTRA EN NANOCIENCIAS Y MATERIALES**

sustentó la C.

**Pricila Betbirai Romero Vázquez**

sobre la Tesis intitulada:

*Propiedades Fotónicas en Nanoestructuras de Au y Au@SiO<sub>2</sub>*

que se desarrolló bajo la dirección de

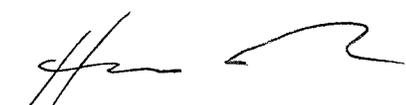
**Dr. José Luis Rodríguez López**

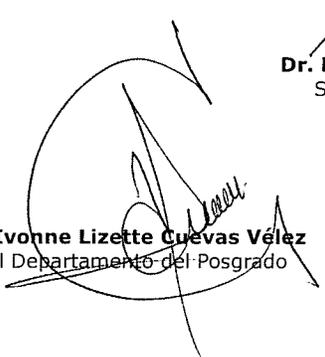
El Jurado, después de deliberar, determinó

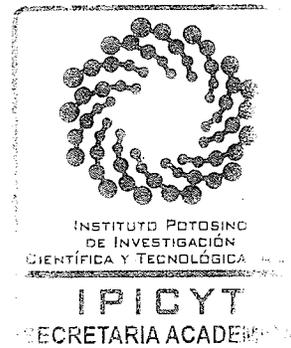
**APROBARLA**

Dándose por terminado el acto a las 13:20 horas, procediendo a la firma del Acta los integrantes del Jurado. Dando fe el Secretario Académico del Instituto.

A petición de la interesada y para los fines que a la misma convengan, se extiende el presente documento en la ciudad de San Luis Potosí, S.L.P., México, a los 7 días del mes de diciembre de 2018.

  
**Dr. Horacio Flores Zúñiga**  
Secretario Académico

  
**Mtra. Ivonne Lizette Cuevas Vélez**  
Jefa del Departamento del Posgrado



## Dedicatorias

Hoy que estoy aquí frente a mi gran amiga y compañera de esta hermosa aventura: mi computadora, decidiendo escribir este fragmento de este tan importante logro en mi vida, me siento la persona más feliz y plena del mundo, pero, ¿Por qué?, bueno comenzare diciendo que agradezco a Dios porque sin duda todos sus planes son perfectos y él me ha permitido llegar hasta este lugar dándome las fuerzas suficientes para poder superar esta etapa que comenzó a mis 22 años de edad y termina hoy a mis 24, le agradezco por la vida, la salud, las fuerzas y todo lo que me regala.

Sin duda y de una manera exclusiva y especial agradezco con todo mi corazón, respeto y amor a mis padres, el señor Juan Romero Hernández, desde que he sido pequeña y tengo memoria él está a mi lado y cuando físicamente no lo está solo volteo y lo ve en mi corazón, papá si llegas a leer esto, quiero que sepas que de todo el mundo eres mi única persona favorita, que insisto en decir que todos los planes de dios son perfectos porque lo son, al darme un papá tan valiente, sabio e inteligente y lleno de amor, te amo de una forma tan pura e incondicional que no importa lo lejos o cerca que lleguemos a estar el uno del otro siempre voy contigo y tu conmigo. Mi mamá la señora Herlinda Vázquez Michel, mami que puedo decir de ti, eres el amor hecho mujer, te amo tanto, me has enseñado muchas cosas y lo sigues asiendo, dios les pague todo el amor y el apoyo a cada momento, no podría estar más agradecida con ustedes, son perfectos, son todo lo que cualquier persona en el mundo puede desear y a pesar de todo lo difícil que ha sido para todos nosotros, quiero decirles por fin, lo logramos.

También quiero agradecer a mi hermano Obed, gordo precioso, quiero que sepas que te amo y que siempre estaré ahí para ti, amor este logro es tuyo también, siempre he querido ser un ejemplo para ti, porque eres mi hermano pequeño, pero me sorprendes, porque en algunas ocasiones he tenido que voltear para ver como lo haces tú, sin duda eres mi único hermano, pero creo que no podría con más como tú, te amo.

También quiero agradecer al tercer hombre más importante en mi vida, el primero es mi padre y el segundo mi hermano, Teo quiero que sepas que eres el amor de mi vida y vivo para quererte y eres parte de este hermoso sueño que sin tu ayuda no lo hubiera logrado, eres exacto lo que buscaba en la vida, soy tan afortunada de tenerte y de contar contigo mi amor, espero que la vida al igual que nos permite lograr esto nos permita más cosas te amo con todo mi mundo.

Hay personas que se han ido de este camino, pero siempre les estaré agradecida por todo, agradezco a mis amigos los antiguos Bladimir, Yoseli no necesito a nadie más los amo, y los nuevos que he hecho Misael, Olga, Elia y Rene los quiero mucho, gracias por ser mi familia, y me he equivocado pero eso ya no importa no hay más personas en mi vida de las que pueda necesitar y las que se han ido es porque debieron hacerlo, agradezco por todo lo aprendido y ya.

Si tuviera la oportunidad de repetir esta experiencia lo haría, en verdad lo haría porque he aprendido tanto, agradezco a mi director de tesis, el Dr. José Luis Rodríguez López por toda la paciencia y el conocimiento impartido, así como a los honorables integrantes de mi comité tutorial; el Dr. José Luis Morán López y el Dr. Román López Sandoval.

## Agradecimientos

Agradezco infinitamente a mi asesor el Dr. José Luis Rodríguez López por permitirme la oportunidad de trabajar con él y así aprender y crecer profesional y académicamente. También quisiera agradecer de manera muy especial al Dr. José Luis Morán López por otorgarme una beca de ayudantía de SNI III, en el transcurso de un semestre, gracias a ellos por darme la confianza. Así mismo, a la Ing. Jessica Lizeth Ramírez Alonso que me asesoro con algunos aspectos de programación y al Dr. Juan Pedro Palomarez Báez (FCQ-UChi) por sus consejos y enseñanzas, y finalmente agradezco al Dr. Juan Martín Montejano Carrizales, del Instituto de Física de la UASLP por su apoyo en la generación de estructuras atómicas.

## Contenido

Constancia de aprobación de la tesis .....	ii
Créditos Institucionales .....	iii
<i>Página en Blanco que se va a utilizar para colocar la copia del acta de examen.Dedicatorias.....</i>	<i>iv</i>
Agradecimientos .....	vii
Contenido .....	viii
Lista de Tablas .....	xi
Lista de Figuras.....	xii
Propiedades Fotónicas en Nanoestructuras de Au y Au@SiO <sub>2</sub> .....	xviii
Resumen .....	xviii
Abstract .....	xx
CAPITULO 1 .....	1
1.1 Introducción .....	1
1.2 Planteamiento del Problema .....	8
1.3 Justificación .....	10
1.4 Objetivo.....	12
1.5 Objetivos Específicos.....	13
CAPITULO 2 .....	13
2.1 MARCO TEORICO .....	13
2.1.1 Nanopartículas de Oro .....	13
2.1.2 Modelo de Drude de los Metales .....	16
2.1.3 Teoría de Mie.....	19
2.2.1 Plasmones .....	20
2.2.2 Resonancia del Plasmón Superficial .....	21

2.2.3 Resonancias de Nanopartículas Esféricas .....	27
2.3 Aproximación de Dipolos Discretos (DDA).....	29
2.4 Cristales Fotónicos .....	30
CAPITULO 3 .....	33
3.1 Metodología .....	33
3.1.1 Construcción de Configuraciones Núcleo-Cascarón (Au@SiO <sub>2</sub> ).....	33
CAPITULO 4 .....	36
4.1 RESULTADOS.....	36
4.1.1 Sistemas Isotrópicos.....	36
4.1.2 Sistemas Au@SiO <sub>2</sub> de 10 nm de Radio.....	36
4.1.3 Sistemas Au@SiO <sub>2</sub> de 20 nm de Radio.....	39
4.1.4 Sistemas Au@SiO <sub>2</sub> de 35 nm de Radio.....	41
4.1.5 Sistemas Au@SiO <sub>2</sub> de 40 nm de Radio.....	43
4.2 Configuraciones Núcleo-cascarón Inversas.....	45
4.2.1 Sistemas SiO <sub>2</sub> @Au de 10 nm de Radio.....	45
4.2.2 Sistemas SiO <sub>2</sub> @Au de 20 nm de Radio.....	48
4.2.3 Sistemas SiO <sub>2</sub> @Au de 35 nm de Radio.....	50
4.2.4 Sistemas SiO <sub>2</sub> @Au de 40 nm de Radio.....	52
4.3 Sistemas Au@SiO <sub>2</sub> de 5 nm de Radio .....	54
4.4. Sistemas anisotrópicos .....	56
4.4.1 Sistemas de Nanopartículas Ordenadas sin Soporte .....	56
4.4.2 Sistemas de Nanopartículas Ordenadas Geométricamente sin Soporte a Diferentes Distancias.....	59
4.4.2.1 Sistema de 2 Nanopartículas.....	59
4.4.2.2 Sistema de 3 Nanopartículas Lineales.....	61

4.4.2.3 Sistema de 3 Nanopartículas en Forma Triangular .....	62
4.4.2.4 Sistema de 4 Nanopartículas Sin Soporte .....	65
4.5 Sistemas con isotrópicos .....	68
4.5.1 Sistemas Soportados de 1, 2, 3 y 4 Nanopartículas Variando las Distancias 0, 2, 4 y 6 nm .....	68
4.5.2 Soporte.....	68
4.5.2.1 Prueba de Grosor de Soporte.....	68
4.5.3 Sistema Soportado de 2 Nanopartículas Variando la Distancia.....	70
4.5.4 Sistema Soportado de 3 Nanopartículas Ordenadas Linealmente Variando la Distancia	73
4.5.5 Sistema Soportado de 3 Nanopartículas Ordenadas Triangularmente Variando la Distancia .....	75
4.5.6 Sistema Soportado de 4 Nanopartículas Variando la Distancia.....	77
4.6 Sistemas Soportados con Distinto Grosor de Soporte .....	79
4.6.1 Sistema soportado de 2 Nanopartículas Ordenadas Linealmente Variando la Distancia Entre Ellas y el Grosor del Soporte (3 nm).....	79
4.6.2 Sistema Soportado de 3 Nanopartículas Ordenadas Linealmente Variando la Distancia Entre Ellas y el Grosor del Soporte (3 nm).....	81
4.6.3 Sistema Soportado de 3 Nanopartículas Ordenadas Triangularmente Variando la Distancia Entre Ellas y el Grosor del Soporte (3 nm) .....	83
4.6.4 Sistema Soportado de 4 Nanopartículas Ordenadas Variando la Distancia Entre Ellas y el Grosor del Soporte (3 nm).....	84
4.7 Configuraciones de Ópalos 1D, 2D y 3D.....	87
4.7.1 Ópalos con Configuraciones Distintas .....	90
4.7.2 Cristales Fotónicos .....	93
CAPITULO 5. ....	100
5.1 Conclusiones.....	100

## **Lista de Tablas**

<b>Tabla 1.</b> Concentrado de dimensiones del núcleo y cascaron, obteniendo un radio total con la suma de los radios del núcleo y cascaron y un diámetro total multiplicando este por dos todos en nm.	34
<b>Tabla 2.</b> Concentrado de proporciones y dimensiones de nanopartículas inversas, todas las unidades están dadas en nanómetros	45
<b>Tabla 3.</b> Concentrado de comparación de Eficiencia de extinción (A.U.) en los sistemas no soportados de 2, 3L, 3T y 4 nanoparticulas variando la distancia entre ellas.	67

## Lista de Figuras

<b>Figura 1.</b> Referencia de la escala que se emplea en la nanotecnología (Vega, 2009).....	1
<b>Figura 2.</b> Respuesta óptica de nanopartículas considerando su tamaño y factor de forma (Vidal, 2008).....	4
<b>Figura 3.</b> Aplicaciones de nanopartículas de Au en células humanas (Yu, 2010) . .	5
<b>Figura 4.</b> Aplicación específica de nanopartículas de Au utilizadas en terapia Fototérmica, (Vidal, 2008). .....	7
<b>Figura 5.</b> Etapas del cáncer y como es que va afectando a su paso (Consultants, 2011). .....	8
<b>Figura 6.</b> Representación de absorción de colores según el tamaño, la forma de la nanopartícula, concentración, en casos específicos como los nanocascarones el cambio en las dimensiones de estos, propicia absorciones en distintas partes del espectro. El color intenso de estas nanopartículas surge de la excitación colectiva de sus electrones de conducción, o modos de resonancia de plasmón superficial, que da como resultado la absorción de fotones en longitudes de onda. (Dreaden, 2012). .....	15
<b>Figura 7.</b> Múltiples geometrías de nanopartículas de Au, cada uno de los incisos presenta propiedades distintas y por lo tanto son utilizadas para aplicaciones diferentes (Dreaden, 2012).....	16
<b>Figura 8.</b> Representación física de respuesta plasmónica en superficies de Au, (Vidal, 2008). .....	21
<b>Figura 9.</b> Se presentan espectros de extinción, dispersión y absorción de un dímero de átomos de Pt y Au a diferentes distancias, 0.5, 2 y 10 nm (Manchon, 2015) ...	25
<b>Figura 10.</b> Espectros de extinción, dispersión y Absorción de geometrías anisotrópicas e isotópicas de Au y Pt (Manchon, 2015). .....	26
<b>Figura 11.</b> Comparación entre picos de resonancias de nanopartículas de Au con diferente morfología. En el rectángulo de la izquierda se muestra un pico para la nanopartícula en forma esférica, en el lado derecho se muestran los dos picos para la nanopartícula en forma de barra. ....	28

<b>Figura 12.</b> Cristales Fotónicos representando una de las principales características que los distingue la dirección en donde existe un cambio en las constantes dieléctricas y se clasifican en 1D, 2D y 3D.....	31
<b>Figura 13.</b> Configuraciones de núcleo de semiconductor y cascarón metálico de 10 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento ascendente. ....	37
<b>Figura 14.</b> Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 10 nm de radio, la curva negra, roja y azul pertenecen a un sistema núcleo@cascarón, mientras que la de color verde es monometálica.....	38
<b>Figura 15.</b> Configuraciones de núcleo de semiconductor y cascarón metálico de 20 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento ascendente. ....	39
<b>Figura 16.</b> Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 20 nm de radio, la curva negra, roja y azul pertenecen a un sistema núcleo@cascarón, mientras que la de color verde es monometálica.....	40
<b>Figura 17.</b> Configuraciones de núcleo de semiconductor y cascarón metálico de 35 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento ascendente. ....	41
<b>Figura 18.</b> Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 35 nm de radio, la curva negra y negra pertenecen a un sistema núcleo@cascarón, mientras que la de color azul monometálico.....	42
<b>Figura 19.</b> Configuraciones de núcleo de semiconductor y cascarón metálico de 35 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento ascendente. ....	43
<b>Figura 20.</b> Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 40 nm de radio, la curva negra y roja pertenecen a un sistema núcleo@cascarón, mientras que la de color azul es monometálica. ....	44
<b>Figura 21.</b> Configuraciones de cascarón de semiconductor y núcleo metálico de 10 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento descendente. ....	46

<b>Figura 22.</b> Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 10 nm de radio, la curva negra, roja y azul pertenecen a un sistema núcleo@cascarón inverso, mientras que la de color verde es un sistema de puro semiconductor.....	47
<b>Figura 23.</b> Configuraciones de cascarón de semiconductor y núcleo metálico de 10 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento descendente. ....	48
<b>Figura 24.</b> Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 20 nm de radio, la curva negra, roja y azul pertenecen a un sistema núcleo@cascarón inverso, mientras que la de color verde es un sistema de puro semiconductor .....	49
<b>Figura 25.</b> Configuraciones de cascarón de semiconductor y núcleo metálico de 35 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento descendente. ....	50
<b>Figura 26.</b> Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 35 nm de radio, la curva negra y roja pertenecen a un sistema núcleo@cascarón inverso, mientras que la de color azul es un sistema de puro semiconductor .....	51
<b>Figura 27.</b> Configuraciones de cascarón de semiconductor y núcleo metálico de 40 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento descendente. ....	52
<b>Figura 28.</b> Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 40 nm de radio, la curva negra y roja pertenecen a un sistema núcleo@cascarón inverso, mientras que la de color azul es un sistema de puro semiconductor. ....	53
<b>Figura 29.</b> Nanopartículas de 5 nm de radio, donde existe tendencia a disminuir el cascarón de Au y observar como en la respuesta óptica. ....	54
<b>Figura 30.</b> Respuesta óptica de sistemas de 5 nm de radio con distintas proporciones.....	55
<b>Figura 31.</b> Sistemas no soportados de nanopartículas monometálicas de Au, ordenadas de diferentes geometrías.....	57

<b>Figura 32.</b> Respuesta óptica de nanopartículas de Au con un radio de 5 nm ordenadas en formas geométricas. ....	58
<b>Figura 33.</b> Sistemas de 2 nanopartículas separadas gradualmente 0, 2, 4 y nm, son nanopartículas monometálicas de Au con 5 nm de radio. ....	59
<b>Figura 34.</b> Respuesta óptica de 2 nanopartículas de Au con un radio de 5 nm separadas a distintas distancias en nm. ....	60
<b>Figura 35.</b> Sistemas de 3 nanopartículas separadas gradualmente 0, 2, 4 y nm, son nanopartículas monometálicas de Au con 5 nm de radio. ....	61
<b>Figura 36.</b> Respuesta óptica de 3 nanopartículas de Au con un radio de 5 nm separadas a distintas distancias en nm. ....	62
<b>Figura 37.</b> Sistemas de 3 nanopartículas separadas gradualmente 0, 2, 4 y nm, son nanopartículas monometálicas de Au con 5 nm de radio. ....	63
<b>Figura 38.</b> Respuesta óptica de 3 nanopartículas de Au con un radio de 5 nm separadas a distintas distancias en nm. ....	64
<b>Figura 39.</b> Sistemas de 4 nanopartículas separadas gradualmente 0, 2, 4 y nm, son nanopartículas monometálicas de Au con 5 nm de radio. ....	65
<b>Figura 40.</b> Respuesta óptica de 4 nanopartículas de Au con un radio de 5 nm separadas a distintas distancias en nm. ....	66
<b>Figura 41.</b> Soporte utilizado en las nuevas configuraciones. ....	68
<b>Figura 42.</b> Visualizaciones de nanopartícula esférica de 5 nm de radio, soportada en un semiconductor de distintos grosores (1, 2 y 3 nm). ....	69
<b>Figura 43.</b> Espectros de respuesta óptica de la nanopartícula soportada variando el grosor y observando que efecto tiene este con respecto a la intensidad de eficiencia de extinción y corrimiento al infrarrojo. ....	69
<b>Figura 44.</b> Sistemas soportados de dos nanopartículas variando la distancia entre ellas, con un soporte de 1 nm de grosor. ....	71
<b>Figura 45.</b> Respuesta óptica de sistema de dos nanopartículas separadas a 0, 2, 4 y 6 nm de distancia entre sí soportadas en una lámina de semiconductor de 1 nm de grosor. ....	72
<b>Figura 46.</b> Sistemas soportados de tres nanopartículas variando la distancia entre ellas, con un soporte de 1 nm de grosor. ....	73

<b>Figura 47.</b> Respuesta óptica de sistemas de 3 nanopartículas ordenadas linealmente variando la distancia entre ellas. ....	74
<b>Figura 48.</b> Sistemas soportados de tres nanopartículas de forma triangular variando la distancia entre ellas, con un soporte de 1 nm de grosor.....	75
<b>Figura 49.</b> Respuesta óptica de sistemas de 3 nanopartículas ordenados de forma triangular variando la distancia y soportados en una lámina de semiconductor de 1 nm de grosor. ....	76
<b>Figura 50.</b> Sistemas de 4 nanopartículas separadas a 0, 2,, 4 y 6 nm de distancia entre ellas soportadas en una lámina de semiconductor de 1 nm de grosor. ....	77
<b>Figura 51.</b> Respuesta óptica de sistemas de 4 nanopartículas soportadas variando la distancia. ....	78
<b>Figura 52.</b> Representación de sistemas de dos nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio, estas nanopartículas se colocaron sobre un soporte de semiconductor que tiene un grosor de 3 nm de diámetro.....	80
<b>Figura 53.</b> Respuesta óptica de sistemas con dos nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio, colocadas en un soporte de semiconductor con un grosor de 3 nm de radio. ....	80
<b>Figura 54.</b> Representación de sistemas de tres nanopartículas linealmente ordenadas monometálicas de 5 nm de radio, estas nanopartículas se colocaron sobre un soporte de semiconductor que tiene un grosor de 3 nm de diámetro.....	81
<b>Figura 55.</b> Respuesta óptica de sistemas con tres nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio, colocadas en un soporte de semiconductor con un grosor de 3 nm de radio. ....	82
<b>Figura 56.</b> Representación de sistemas de tres nanopartículas triangularmente ordenadas monometálicas de 5 nm de radio, estas nanopartículas se colocaron sobre un soporte de semiconductor que tiene un grosor de 3 nm de diámetro.....	83
<b>Figura 57.</b> Respuesta óptica de sistemas con tres nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio, colocadas en un soporte de semiconductor con un grosor de 3 nm de radio. ....	84

<b>Figura 58.</b> Representación de sistemas de cuatro nanopartículas ordenadas monometálicas de 5 nm de radio, estas nanopartículas se colocaron sobre un soporte de semiconductor que tiene un grosor de 3 nm de diámetro.....	85
<b>Figura 59.</b> Respuesta óptica de sistemas con cuatro nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio, colocadas en un soporte de semiconductor con un grosor de 3 nm de radio .....	85
<b>Figura 60. A)</b> Difractogramas de distintas geometrías (cubo, icosaedro y tetraedro) de Au y sus respectivos espectros de extinción (experimentales). <b>B)</b> cubo de Au calculado teóricamente y banda de resonancia de plasmón de superficie asociada a esta geometría (Kim, 2004).....	87
<b>Figura 61.</b> Construcción de cristal fotónico de 2D, con nanobarras monometálicas. ....	89
<b>Figura 62.</b> Respuesta óptica de nanobarras ordenadas para formar un cristal fotónico en 2D. ....	90
<b>Figura 63.</b> Configuraciones de ópalo en 3D y 2D. ....	91
<b>Figura 64.</b> Respuesta óptica de ópalo en 2D y 3D. ....	92
<b>Figura 65.</b> Sistemas de cristales fotónicos realizados con nanopartículas de tipo: núcleo-cascarón y monometálicas. ....	94
<b>Figura 66.</b> Respuesta óptica de láminas de nanopartículas monometálicas y de tipo núcleo-cascarón.....	95
<b>Figura 67.</b> Cristales fotónicos en forma de cubo conformados por nanopartículas tipo: núcleo-cascarón y monometálicas. ....	96
<b>Figura 68.</b> Respuesta óptica de cristales fotónicos en forma de cubos formado por nanopartículas de tipo núcleo-cascarón y monometálicas. ....	97
<b>Figura 69.</b> Cristal fotónico realizado con nanopartículas monometálicas y de semiconductor alternadas entre sí. ....	98
<b>Figura 70.</b> Respuesta óptica de un cristal fotónico conformado por nanopartículas monometálicas y semiconductoras. ....	99

## Propiedades Fotónicas en Nanoestructuras de Au y Au@SiO<sub>2</sub>

### Resumen

La principal motivación de este trabajo de investigación es analizar e interpretar la interacción de la luz con arreglos de nanopartículas de distintas geometrías mediante cálculos en la Aproximación de Dipolo Discreto (DDA, por sus siglas en Inglés), la cual nos permite obtener espectros de extinción, absorción y dispersión de dichos sistemas; donde la resonancia del plasmón de superficie (RPS) es observada, relacionando el tamaño de la nanoestructura y la longitud de onda que se aplica, simulando las condiciones experimentales en las que se obtienen típicamente estas mediciones, por lo que dentro del cálculo todos los sistemas presentados y calculados se encuentran sumergidos en agua y son irradiados en un rango de longitud de onda que va de 300 nm a 1100 nm.

Las nanoestructuras construidas, se clasificaron como “isotrópicos” y “anisotrópicos”, y en primera instancia se comenzó estudiando nanopartículas con geometría esférica tipo núcleo-cascarón conformadas a diferentes proporciones de Au y SiO<sub>2</sub>, obteniendo así configuraciones de 5, 10, 20, 35 y 40 nm de diámetro, en tres configuraciones, y con un corrimiento de hasta 200 nm hacia la zona del infrarrojo cercano tomando como referencia el RPS de nanopartículas monometálicas de Au, cuya respuesta óptica esta entre 520 y 550 nm, dependiendo de su diámetro.

En cuanto a los arreglos de sistemas isotrópicos se realizaron configuraciones con un número finito de nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio, con dos NPs a varias separaciones, de tres NPs, ordenadas linealmente y en forma de triángulo equilátero, y cuatro NPs, donde en este caso se tomó como variable además del número de nanopartículas, la distancia entre ellas (0, 2, 4 y 6 nm) obteniendo como resultados que cuando se tiene 0 nm de distancia de separación, la curva de resonancia se muestra más ancha y menos definida, con cambios significativos en la respuesta de la eficiencia de extinción íntimamente relacionada con el área de la

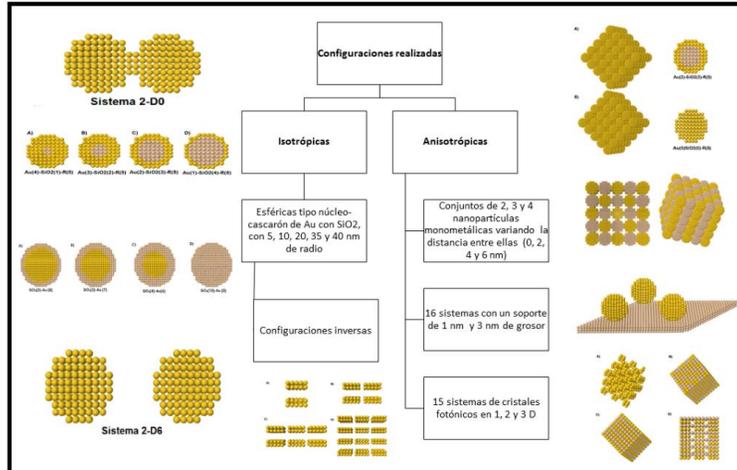
nanopartícula y su separación, es decir entre más alejadas están las nanopartículas, la eficiencia de extinción es mayor.

También se decidió soportar estos 16 sistemas en SiO<sub>2</sub>, agregándose otra variable, y esta fue el espesor del soporte. Se hizo una prueba tomando como dimensiones del grosor 1, 2 y 3 nm, probándose con esto que al aumentar el espesor del soporte, la eficiencia de extinción disminuye, y deducimos que es por las propiedades ópticas del soporte, pero también se comprobó que el soporte no modifica la respuesta óptica, e.g., provocando un corrimiento, es decir se siguen manteniendo las RPS de las NPs de Au.

En este trabajo, como una segunda parte, se decidió realizar cálculos en configuraciones simulando un cristal fotónico, en 1D, 2D y 3D para observar su respuesta óptica. En estos casos se realizaron 15 configuraciones de las cuales el mayor corrimiento hacia el infrarrojo fue de 370 nm de un cristal fotónico 2D, que es un arreglo de barras monometálicas de Au y una eficiencia de extinción de 7.5 A.U. El segundo lugar en desplazamiento hacia el infrarrojo lo presentó también un cristal fotónico 2D, pero a diferencia del anterior este no es monometálico. Es una configuración de nanobarras separadas entre sí, formando un entramado de arreglo vertical y alternado a estas un arreglo horizontal. Esta configuración presentó un corrimiento de 250 nm.

Por último se realizaron configuraciones también de cristales fotónicos pero conformados por nanopartículas monometálicas y de tipo núcleo-cascarón de 5 nm de radio teniendo desplazamientos de hasta 440 nm hacia el infrarrojo cercano, con respecto de sistemas de Au monometálico.

*PALABRAS CLAVE: DDSCAT, Resonancia de Plasmón de Superficie, Nanopartículas de oro, Cristales Fotónicos.*



*Resumen de todas las configuraciones realizadas en este trabajo de investigación.*

## Photonic Properties Nanostructures of Au and Au@SiO<sub>2</sub>

### Abstract

The main motivation of this research work is to analyze and interpret the interaction of light with nanoparticle systems of different geometries by means of calculations using the Discrete Dipole Approximation, which allows us to obtain extinction, absorption and dispersion spectra for such systems; where the resonance of the surface plasmon (SPR), is observed. This SPR relates the size of the nanostructure and the wavelength that is applied, and we include in the calculation, the experimental condition such as all the calculated systems are immersed in water and irradiated under wavelength rang from 300 nm to 1100 nm.

The systems were classified as isotropic and anysotropic systems. In the first instance we started by studying nanoparticles with spherical core-shell geometry conformed with different proportions of Au and SiO<sub>2</sub>, thus obtaining configurations of 5, 10, 20, 35 and 40 nm in diameter, three configurations with a shift of up to 200 nm towards the near infrared area, taking the SPR as reference for monometallic Au nanoparticles (520 to 550 nm).

Regarding the isotropic systems, configuration arrays of NPs were made with a finite number of monometallic NPs of 5 nm radius, with two, three (ordered linearly and in the form of an equilateral triangle) and 4 NPs. In these arrays, the variables

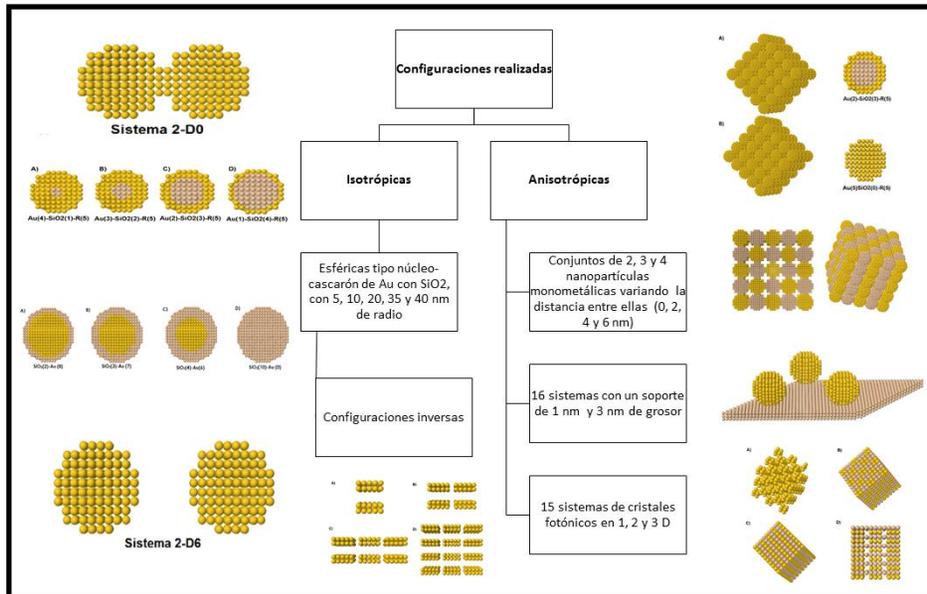
considered were the number of nanoparticles and the distance between them (0, 2, 4 and 6 nm), obtaining spectra with very marked trends. When the NPs remained at 0 nm distance, the resonance curve was wider and less defined, and as function of the distance among the NPs, there were significant changes in the response of extinction efficiency of the systems and this is intimately related to the area that the NPs array shows to the irradiation light, i.e., the more distant were the nanoparticles the extinction efficiency was higher.

There was also decided to support these array systems in SiO<sub>2</sub>, fixing previously the thickness of the support. Thus, previously we made tests taking different dimensions of the thickness (1, 2 and 3 nm), and by doing this, we proved that by increasing the thickness of the support, the efficiency of extinction decreases, and this is due to the optical properties of the support, but it was also verified that the support does not change the shift response in any way, that is to say, the SPR of supported Au arrays continues in the position calculated as being unsupported.

In a third stage of the project, we decided to build photonic crystal configurations with 1D, 2D and 3D arrays, in order to observe their optical response. In this part, we built 15 configurations, of which the highest infrared shift was 370 nm for a 2D photonic crystal, which is a array of Au monometallic bars and an extinction efficiency of 7.5 AU. The second pronounced shift in the infrared region, was a 3D photonic crystal, but unlike the previous one, in this case the configuration of nanorods shows a plane of NRs separated from each other, and a second plane of NRs in opposite array, alternating to those placed horizontally. In this array the red-shift registered was of 250 nm.

Finally, we also built configurations of photonic crystals formed by monometallic and core-shell nanoparticles of 5 nm in radius, having displacements of up to 440 nm towards the near infrared, if we compare this response with pure Au systems.

*Keywords: DDSCAT, Resonance of Surface Plasmon, gold Nanoparticles, photonic crystals.*



Summary of all the configurations made in this research work.



# CAPITULO 1

## 1.1 Introducción

En la actualidad la ciencia y la tecnología, se ha desarrollado de una manera extraordinaria, esto es gracias a años de investigación y desarrollo, que nos muestran un camino más amplio para entender fenómenos físicos, químicos y con eso la implementación de nuevos materiales que respondan a problemas o necesidades humanas.

Para seguir dando respuestas a preguntas, se ha hecho a paso agigantado el estudio de la materia y fenómenos que suceden alrededor de ella, esto, mediante nuevas tecnologías, una de ellas es la “nanotecnología”, que es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de la materia a tamaños nanométricos, como podemos ver en la Fig. 1, donde se plasma una escala de referencia, en donde se llevan a cabo todos estos fenómenos (Vega, 2009).

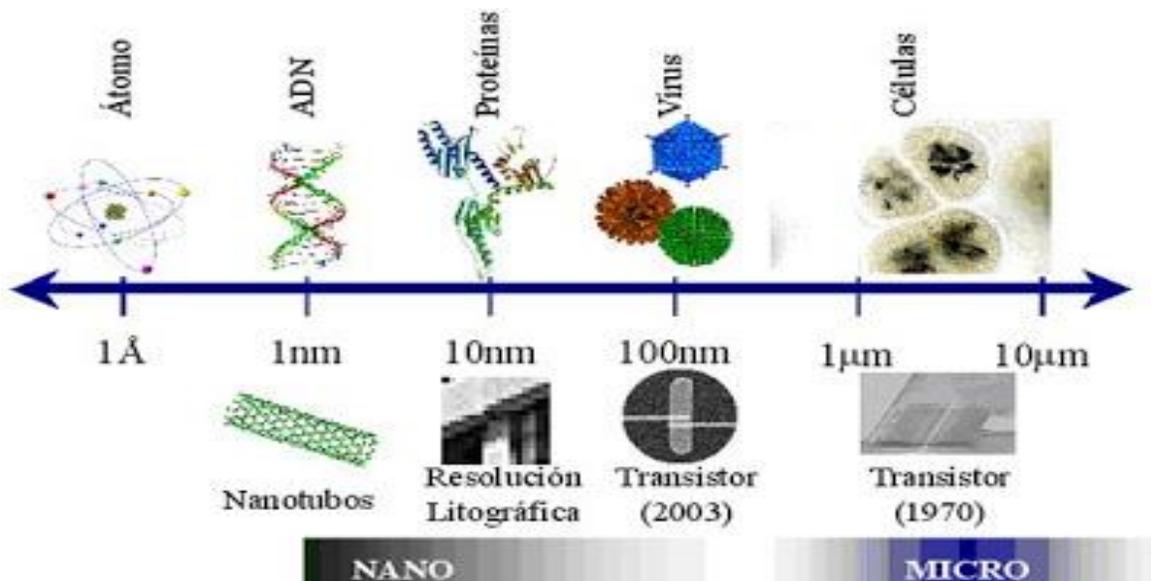


Figura 1. Referencia de la escala que se emplea en la nanotecnología (Vega, 2009).

A través de la implementación de esta disciplina, se han conseguido logros impresionantes y se han conseguido metas que se creían inalcanzables hasta hace algunas décadas atrás, y por nombrar algunos ejemplos:

- Recubrimientos.
- Catalizadores nanoestructurados.
- Biosensores y biodetectores
- Nanosistemas para la administración de fármacos.

Enfocándonos en el último punto citado, la importancia de la nanotecnología farmacéutica para la terapia con fármacos reside en la posibilidad de suministrar tanto fármacos de bajo peso molecular así como macromoléculas como los péptidos, proteínas y genes, de manera localizada o dirigida, hacia un determinado tejido de interés.

La nanotecnología farmacéutica se enfoca al desarrollo de formulaciones de agentes terapéuticos en nano-complejos biocompatibles entre los que se cuentan las nanopartículas, las nano-cápsulas, los sistemas micelares, los dendrímeros, los fulerenos o nanoestructuras de carbono, los puntos cuánticos, los nanocomponentes derivados de la bio-imitación o bio-mimética y los productos conjugados derivados de los anteriores (Aston, 2009).

Hablando de un problema más en específico, tenemos el cáncer en sus diversas manifestaciones, el cual es una de las primeras causas de muerte a nivel mundial; en 2012 se le atribuyeron 8,2 millones de muertes, los cánceres que causan un mayor número anual de muertes son los de pulmón, hígado, estómago, colon y mama, los tipos más frecuentes de cáncer son diferentes en el hombre y en la mujer. (OMS, 2012)

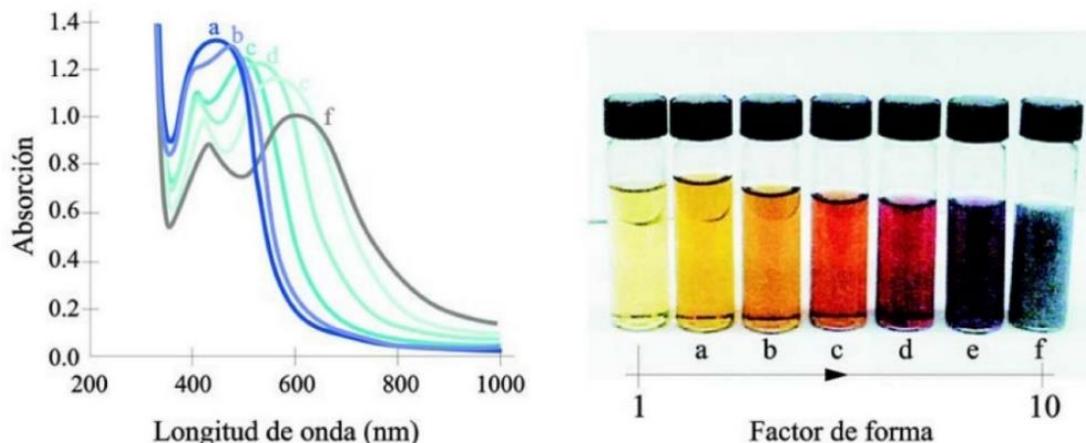
Por eso, la búsqueda de tratamientos eficaces contra el cáncer y con menos efectos secundarios que afecten la calidad de vida de los pacientes es constante. En la actualidad, el cáncer constituye una de las principales causas de muerte a nivel mundial y se estima que para 2015 habrá 15 millones de personas afectadas. Esta patología engloba a un conjunto de enfermedades que se caracterizan por la pérdida de control en la regulación de la división celular, entonces las células son capaces de proliferar e invadir tejidos circundantes normales. Posteriormente, estas

células pueden hacer metástasis, es decir, alojarse en sitios lejanos al del lugar de origen del tumor.

Hoy, las terapias antitumorales comprenden la cirugía, la radiación y la quimioterapia. Pero tanto la radiación como la quimioterapia actúan por igual sobre las células malignas y sobre las normales, dado que su efecto citotóxico no discrimina entre células “buenas” y “malas”. Por lo tanto, el desarrollo de nuevas terapias sin efectos secundarios indeseados y, fundamentalmente, que logren destruir sólo a las células malignas, resulta crucial en la batalla contra el cáncer.

En las terapias contra el cáncer la luz desempeña una función de suma importancia a lo largo de la vida de los seres humanos, por este motivo ha sido estudiada durante muchos años. En todo este inmenso camino recorrido durante siglos se han ido acumulando destacados conocimientos y dispositivos ópticos de gran ayuda en la vida cotidiana. Pero no con esto se quiere decir que no hay más por descubrir, al contrario hay un mundo maravilloso, en el cual no han dejado de sorprendernos ni lo hará, estos dan lugar a nuevos campos de investigación. (Ebbesen, 1998).

La plasmónica, que es una nueva rama de óptica que estudia las propiedades ópticas de los metales nanoestructurados, está en un auge tan grande que atrae la atención de físicos, químicos, biólogos y médicos, con el fin de entender sus fundamentos para poder aplicarlos en dispositivos prácticos (Vidal, 2008).

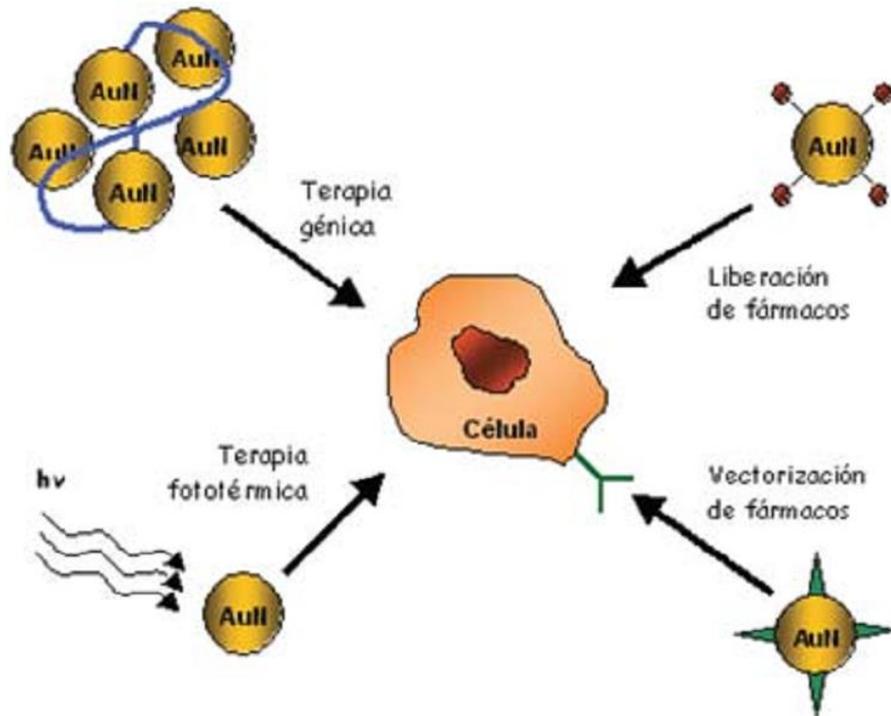


**Figura 2.** Respuesta óptica de nanopartículas considerando su tamaño y factor de forma (Vidal, 2008).

Uno de los aspectos de interés más estudiado por los expertos en esta rama de la óptica plasmónica está representado en la Fig. 2, en donde se observa la respuesta óptica de nanopartículas de oro en relación a un factor de forma, y se sabe que esta respuesta óptica también está afectada por sus dimensiones. entre las fascinantes propiedades de las nanopartículas metálicas (NPs) destaca la aparición de plasmones de superficie localizados característicos(en lo sucesivo simplemente plasmón o banda de plasmón), cuya naturaleza cuántica es una consecuencia directa del pequeño tamaño de las NPs, del desarrollo de fases cristalinas bien definidas y de que la mayoría de sus átomos están en la superficie, es decir, que la proporción de átomos en la superficie respecto al volumen es muy superior a la del seno del metal. Los electrones de la superficie son capaces así de interactuar con la radiación electromagnética en una manera muy compleja altamente dependiente de la forma, tamaño, cristalinidad y naturaleza química de las NPs y, además, de las condiciones físicas y químicas del medio circundante alrededor de las mismas (Wakaki, 2007).

Un plasmón de superficie consiste en una oscilación colectiva de los electrones de conducción al ser irradiados con luz de la longitud de onda apropiada, al darse esta oscilación colectiva se concentra el campo eléctrico de la luz en el entorno la nanopartícula, amplificándose varios ordenes de magnitud. Por ello, los plasmones de superficie confieren a las nanopartículas algunas propiedades ópticas difíciles de obtener con los materiales ópticos tradicionales como semiconductores, moléculas

fluorescentes o pigmentos. Además, pueden utilizarse para mejorar las propiedades de otros materiales (Yu, 2010).



**Figura 3.** Aplicaciones de nanopartículas de Au en células humanas (Yu, 2010).

Como se aprecia en la Fig. 3, lo más impresionante de este tipo de sistemas nanoestructurados es que las aplicaciones son variadas (terapia génica, liberación de fármacos, terapia fototérmica y vectorización de fármacos entre otras) y no solo se limitan al área de biomedicina, que en particular es la que más nos interesa para los fines de este proyecto de investigación.

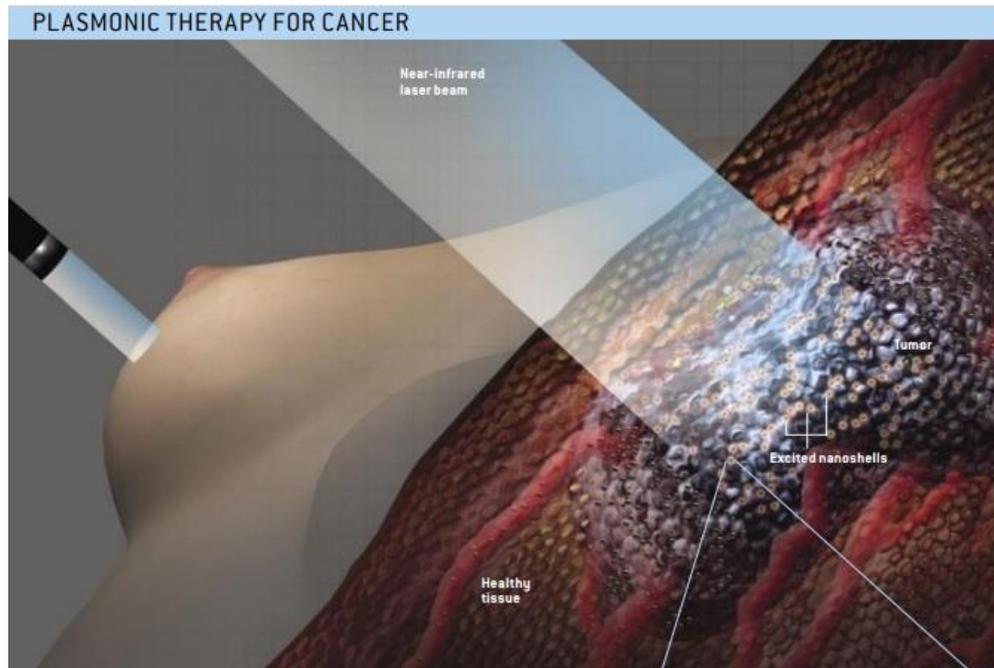
Las nanopartículas de metales nobles, y más específicamente las nanopartículas de oro (Au NPs), presentan excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas que son atribuidas a su tamaño y forma, y destacan sus peculiares propiedades fototérmicas, que ocurren cuando se activan en presencia de luz láser, desprendiendo calor y actuando entonces como pequeños calefactores.

Lo interesante de las AuNPs es que pueden ser producidas con distintos tamaños y formas y ser fácilmente funcionalizadas con una gran gama de ligandos, por todo lo mencionado anteriormente despiertan un gran interés en el campo biomédico.

En los últimos años, la investigación por este tipo de nanoestructuras ha llevado a grandes esfuerzos en la investigación y aplicación de AuNPs en la detección precoz, diagnóstico y tratamiento del cáncer, y son exitosas en este campo por su baja toxicidad y su relativa facilidad de síntesis (Badán, 2013).

En la escala nanométrica, las propiedades electromagnéticas, ópticas y fototérmicas de los metales nobles difieren enormemente de las de sus correspondientes productos en tamaño de bulto. Por ejemplo las nanopartículas de oro (AuNPs) presentan una coloración rojo vino a tamaños de 5 nm mientras que el correspondiente oro a tamaño bulto es de color amarillo.

La peculiaridad de las propiedades ópticas y fototérmicas de las AuNPs proviene de las oscilaciones resonantes de sus electrones libres en presencia de luz («Resonancia localizada de plasmón de superficie»), gracias a la cual las nanopartículas pueden radiar luz (Mie scattering) o absorber luz que se transforma rápidamente en calor. En efecto, las AuNPs emiten un intenso calor cuando son estimuladas con la frecuencia correcta de luz láser u otra fuente de radiación electromagnética (microondas, radiofrecuencia, ultrasonidos...); así una colección de pequeñas AuNPs puede calentar localmente un área en mil veces su tamaño, actuando como auténticos «calefactores nanoscópicos activados por la luz». El primer proceso encuentra una gran utilidad en el diagnóstico por imágenes (la aplicación más desarrollada hasta la fecha para las AuNPs); mientras que el segundo mecanismo ha abierto grandes expectativas principalmente en el tratamiento fototérmico (hipertérmico) láser, selectivo para células tumorales, pero también en la liberación de moléculas activas «a demanda» en lugares específicos del organismo, en la destrucción de virus y bacterias y en la desnaturalización de proteínas y ácidos nucleicos, como se observa en la Fig. 4 (Vidal, 2008).

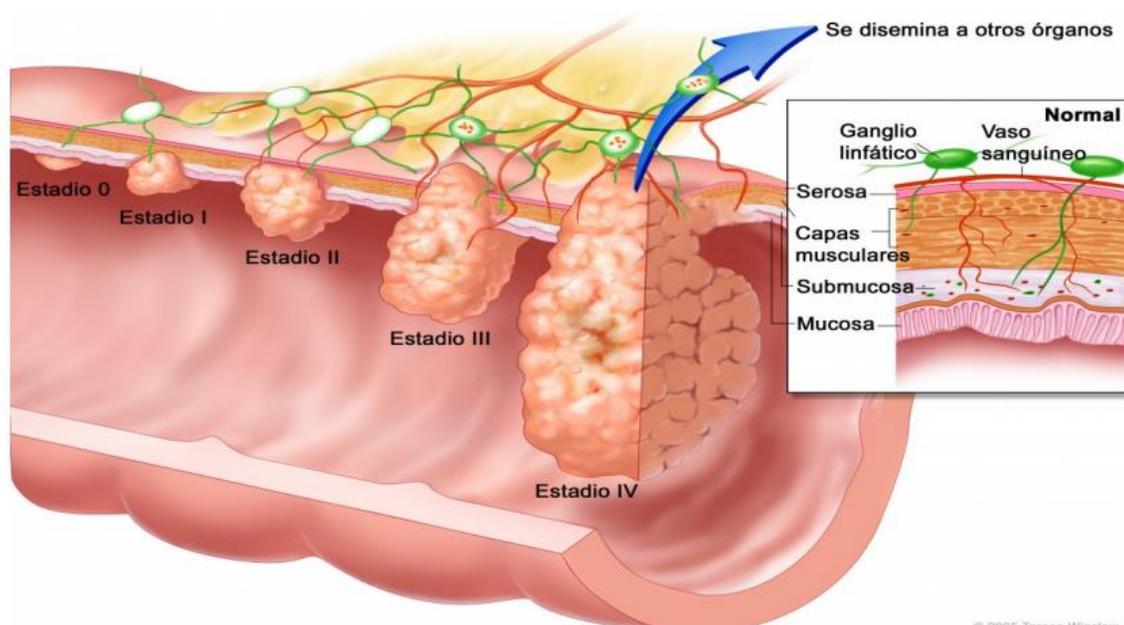


**Figura 4.** Aplicación específica de nanopartículas de Au utilizadas en terapia Fototérmica, (Vidal, 2008).

Por todo lo anterior mencionado es fascinante estudiar y comprender las propiedades ópticas de sistemas anisotrópicos e isotrópicos, variando algunos parámetros como tamaño, composición, forma, y diferente arreglos entre estas variables, buscando lograr y controlar un corrimiento hacia el infrarrojo cercano y medio para estas aplicaciones ya descritas y otras potenciales.

## 1.2 Planteamiento del Problema

Hoy podemos decir que una de las enfermedades que incrementa muertes en el mundo es el cáncer, aunque existen muchos procedimientos médicos que se están desarrollando para la prevención y tratamiento de este mal, a continuación se muestra una figura del daño en distintas etapas del cáncer (Morán, 2015):



**Figura 5.** Etapas del cáncer y como es que va afectando a su paso (Consultants, 2011).

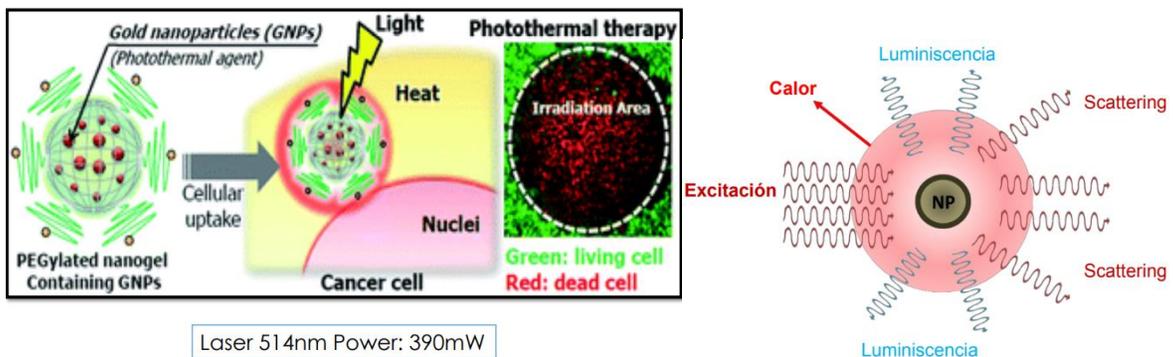
Hay métodos como: la quimioterapia, que impide el crecimiento de vasos sanguíneos, detiene la división tumoral, produce muerte celular espontánea e impide la división celular al alterar las estructuras de las células. Este procedimiento tiene muchos efectos secundarios, como por ejemplo:

- Alopecia.
- Náusea y vómitos.
- Diarrea y estreñimiento.
- Anemia
- Inmunodepresión

- Hemorragia.
- Hepatotoxicidad
- Nefrotoxicidad
- Síndrome de lisis tumoral.

Existe otro método que es radioterapia, el cual usa radiaciones ionizantes para eliminar células tumorales, pero, tiene una acción de aniquilación inespecífica. Y el último método que se está desarrollando es el uso de terapia fototérmica utilizando nanopartículas metálicas, usando radiación electromagnética en el rango del infrarrojo.

### Terapia fototérmica

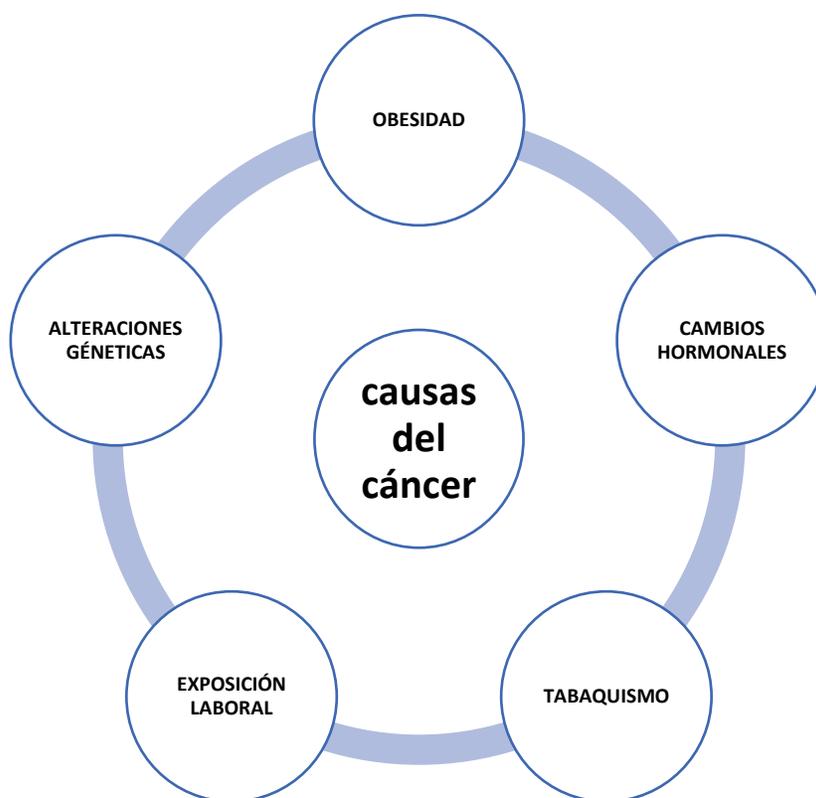


**Figura 6.** Uso de nanopartículas metálicas para el tratamiento de terapia fototérmica en células con cáncer (Izquierda), funcionamiento de un nanocalentador (derecha).

Es por estos motivos que es de gran utilidad crear sistemas que sirvan como pequeños calefactores y esto se consigue jugando con las geometrías, las proporciones y otros factores de vital importancia para poder cumplir nuestro objetivo principal y es lograr sistemas más eficientes y que concentren más la luz.

### 1.3 Justificación

Actualmente la comunidad científica está trabajando arduamente desarrollando tratamientos en contra del cáncer, que es una enfermedad que afecta sin duda alguna a gran parte de población mundial, esto por diferentes motivos que se plasman en la siguiente figura:



*Figura 7. Causas más comunes del cáncer (Halas, 2008).*

Un claro avance de esta lucha constante por encontrar formas de contrarrestar esta enfermedad es la ablación fototérmica, que se basa en nanopartículas por excelencia de oro, esta técnica está resultando muy eficaz y es latentemente revolucionaria (Lal S, Clare SE, Halas NJ, 2008). Para hacerlo utilizan la luz en longitudes de onda del infrarrojo cercano que son irradiados a través del tejido en conjunto con nanopartículas de oro, estas nanopartículas son diseñadas para

absorber esa longitud de onda y lo convierten en calor, estas sirven como fuentes de calor específicamente localizadas que destruyen las células dañadas (Hirsch LR, Stafford RJ, Bankson JA, 2003), con este método se han obtenido resultados altamente satisfactorios en animales con tasas de remisión del 90%.

Se han realizado estudios de toxicidad sobre nanoshells, que son las más utilizadas hasta la fecha en estos estudios, Y esto está siendo seguido por estudios similares sobre otros tipos de nanopartículas de metales nobles que también son candidatos prometedores por ejemplo las que se proponen este trabajo de oro y oro soportado en dióxido de silicio, para esta modalidad terapéutica (Halas, 2009).

La FDA ha concedido recientemente la aprobación para ensayos humanos iniciales de esta terapia para el cáncer de cabeza y cuello. Dada la extraordinaria promesa de estos nanodispositivos terapéuticos (Maksimova, 2007) potencialmente revolucionarios y su disponibilidad inminente, la investigación en terapias basadas en nanopartículas está comenzando a pasar a la siguiente fase crítica: el desarrollo de prácticas terapéuticas asistida por nanopartículas específicamente para uso clínico.

Uno de los aspectos más extraordinarios de la terapia fototérmica asistida por nanopartículas para la remisión tumoral es que está libre de fármacos: la muerte celular es inducida por el calor localizado generado cuando las nanopartículas absorben luz infrarroja cercana. Este es un aspecto sumamente importante: con el calor como fuente de muerte celular, este enfoque es independiente de los específicos de los sistemas inmunológicos de varios animales en los que se puede probar. Esto también significa que con este enfoque terapéutico, las nanopartículas pueden clasificarse como un dispositivo, en lugar de un fármaco (Halas, 2009).

Las estrategias terapéuticas fototérmicas por nanopartículas proporcionan herramientas revolucionarias en contra de enfermedades humanas, con el claro potencial de una terapia altamente eficaz para el cáncer y otras enfermedades. Además, su nivel de no invasión y en su baja toxicidad, esencialmente inexistente son maravillosas. El impacto a largo plazo del desarrollo de estos nuevos métodos de tratamiento será cambiar la forma en que tratamos la lucha contra el cáncer. Este enfoque también puede proporcionar nuevas

estrategias efectivas para los tratamientos de otras enfermedades menos conocidas y menos estudiadas, como los trastornos autoinmunes, donde actualmente existen pocas o ninguna opción de tratamiento. Además de una mayor eficacia, una ventaja extraordinaria de la terapia fototérmica asistida por nanopartículas es que esencialmente no se esperan efectos secundarios mínimos (Halas, 2009).

Esta es la principal motivación de nuestro proyecto de investigación, sin embargo algo que es muy importante de mencionar es que los sistemas que se realizaron no se limitan a esta única aplicación, podemos darle muchos usos, según la necesidad y la problemática que se desee tratar, es importa señalar esto ya que al diseñar y crear nanomateriales que pueden tener múltiples aplicaciones tenemos un panorama más abierto y se abren nuevas oportunidades de estudiar otros fenómenos con estos mismos sistemas.

## **1.4 Objetivo**

Estudiar la interacción de la luz en nanoestructuras anisotrópicas e isotrópicas conformadas a diferentes proporciones de Au y SiO<sub>2</sub> mediante la Aproximación de Dipolos Discretos, relacionando el tamaño de la nanoestructura, longitud de onda que se aplica, distancia entre componentes del sistema y adición de soportes.

## 1.5 Objetivos Específicos

- Determinar los radios de las nanopartículas monometálicas y núcleo@cascarón, así como las proporciones de cada uno de estos.
- Determinar el número de dipolos con el cual se representará el sistema.
- Definir el medio en que se encontraran los sistemas así mismo como buscar constantes dieléctricas de ambos materiales.
- Realizar geometrías Au@SiO<sub>2</sub> y monometálicas representadas por dipolos magnéticos, a diferentes proporciones.
- Visualizar las representaciones de los sistemas elegidos.
- Realizar una corrección de tamaño de los sistemas, para obtener nanopartículas con dimensiones específicas.
- Graficar los resultados obtenidos y contrastar los sistemas monometálicos y Au@SiO<sub>2</sub>.
- Realizar configuraciones inversas SiO<sub>2</sub>@Au y observar el comportamiento óptico comparado con los sistemas Au@SiO<sub>2</sub>.
- Realizar distintas configuraciones con geometrías distintas y estudiar su respuesta óptica.

## CAPITULO 2

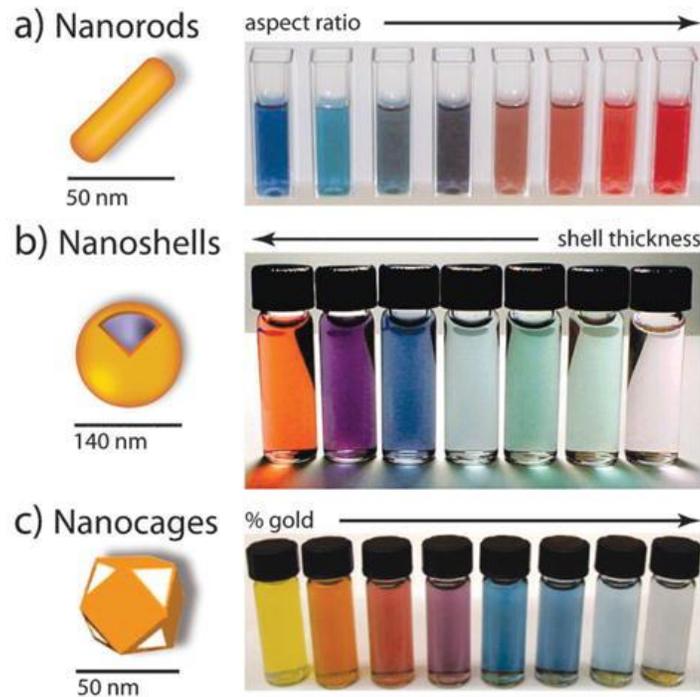
### 2.1 MARCO TEORICO

#### 2.1.1 Nanopartículas de Oro

Las nanopartículas de metales nobles, en particular las nanopartículas de oro (AuNPs), tienen excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, estas propiedades son intrínsecas a su tamaño nanométrico. Para este caso las propiedades que interesan son sus peculiares e inesperados comportamientos fototérmicos. Es decir cuando están en presencia de luz láser, estas desprenden calor y actúan como nanocalentadores. (Sonia Al-Qadi y Carmen Remuñan , 2017)

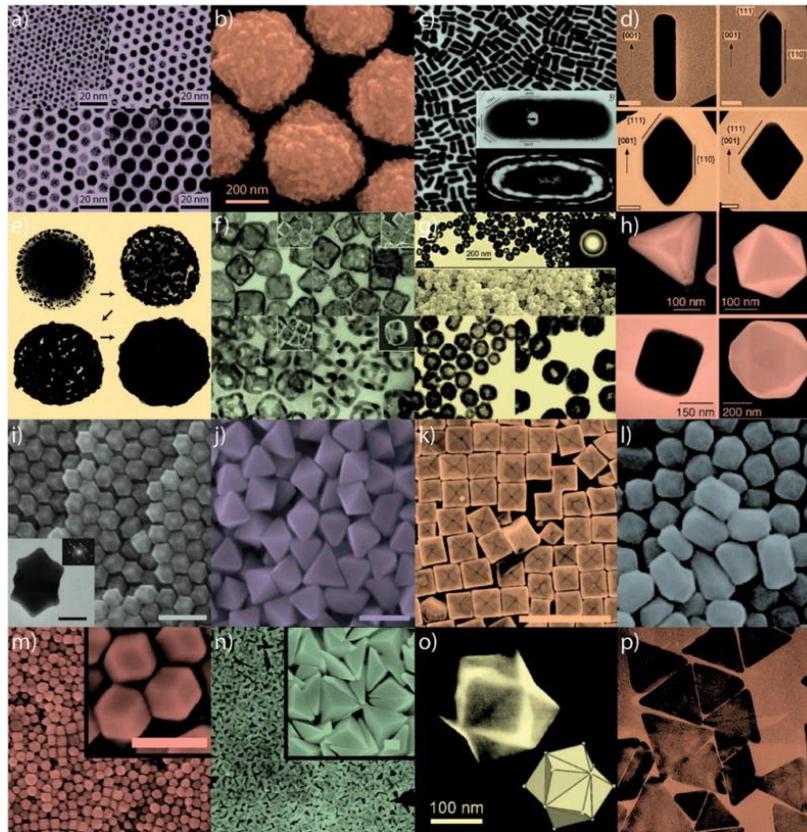
Las AuNPs presentan un extraordinario potencial como agentes fototerapéuticos en el tratamiento del cáncer, es por eso que muchos científicos se encuentran estudiando sistemas a tamaños nanométricos para poder conseguir el efecto que se busca, que es el de una especie de calefactor para poder atacar células afectadas con cáncer, así como para la elaboración de nanoestructuras útiles para el transporte y la vectorización selectiva de fármacos y macromoléculas terapéuticas y en terapia génica. También destaca la utilidad de las AuNPs en la elaboración de «sistemas transportadores inteligentes» que permiten controlar, en el espacio y en el tiempo, la liberación del compuesto terapéutico asociado, ya que ésta es desencadenada por un estímulo biológico interno.

Las nanopartículas de oro se han utilizado para multitud de aplicaciones desde hace ya muchos años, para ser exactos, hace aproximadamente tres siglos fue donde comenzaron a utilizarse sus múltiples propiedades: como para el arte y la medicina antigua y así ahora en nuestros tiempos para la optoelectrónica y fotovoltaica. (Dreaden, 2012)



**Figura 6.** Representación de absorción de colores según el tamaño, la forma de la nanopartícula, concentración, en casos específicos como los nanocascarones el cambio en las dimensiones de estos, propicia absorciones en distintas partes del espectro. El color intenso de estas nanopartículas surge de la excitación colectiva de sus electrones de conducción, o modos de resonancia de plasmón superficial, que da como resultado la absorción de fotones en longitudes de onda. (Dreaden, 2012).

Y esto es lo que verdaderamente resulta excitante conocer, ya que al variar algún parámetro de los mencionados en la Fig. 6 o tan solo adicionar otro material al sistema, provoca una sinergia donde las propiedades son totalmente diferentes, y nos enfrentamos entonces a un mundo de probabilidades experimentales y teóricas, tal y como se observa en la siguiente Fig. 7.



**Figura 7.** Múltiples geometrías de nanopartículas de Au, cada uno de los incisos presenta propiedades distintas y por lo tanto son utilizadas para aplicaciones diferentes (Dreaden, 2012).

Nanopartículas de oro de diferentes tamaños y formas con posibles aplicaciones en biomedicina. Nanoesferas pequeñas (a) y grandes (b), (c) nanobarras, (d) nanobarras afiladas, (e) nanocápsulas, (f) nanojaulas / marcos, (g) nanoesferas huecas, (h) tetraedros / octaedros / cubos / icosaedros , (i) dodecaedros rómbicos, (j) octaedros, (k) nanocubos cóncavos, (l) tetrahexaedros, (m) dodecaedros rómbicos, (n) bipirámides triangulares obtusas, (o) trisoctaedros y (p) nanoprismas. (Dreaden, 2012)

### 2.1.2 Modelo de Drude de los Metales

La ciencia de materiales define un metal como un material en el que existe un traslape entre la banda de valencia y la banda de conducción en su estructura electrónica (enlace metálico). Esto le da la capacidad de conducir fácilmente calor

y electricidad, y generalmente la capacidad de reflejar la luz, lo cual le da su peculiar brillo.

Mediante la teoría del mar de electrones de Drude se puede explicar por qué los metales son tan buenos conductores del calor y la electricidad, pero es necesario comprender la naturaleza del enlace entre sus átomos. Un primer intento para explicar el enlace metálico consistió en considerar un modelo en el cual los electrones de valencia de cada metal se podían mover libremente en la red cristalina (teoría de Drude-Lorentz); de esta forma, el retículo metálico se considera constituido por un conjunto de iones positivos (los núcleos rodeados por su capa de electrones) y electrones (los de valencia), en lugar de estar formados por átomos neutros (Rogan, 2011).

En definitiva un elemento metálico se considera que está constituido por cationes metálicos distribuidos regularmente e inmersos en un “mar de electrones” de valencia deslocalizados, actuando como un aglutinante electrostática que mantiene unidos a los cationes metálicos.

El modelo de mar de electrones permite una explicación cualitativa sencilla de la conductividad eléctrica y térmica de los metales. Dado que los electrones son móviles, se puede trasladar desde el electrodo negativo al positivo cuando el metal se somete al efecto de un potencial eléctrico. Los electrones móviles también pueden conducir el calor transportando la energía cinética de una parte a otra del cristal. El carácter dúctil y maleable de los metales está permitido por el hecho de que el enlace deslocalizado se extiende en todas las direcciones; es decir, no está limitado a una orientación determinada, como sucede en el caso de los sólidos de redes covalentes (Ashcrof, 1976).

Cuando un cristal metálico se deforma, no se rompen enlaces localizados; en su lugar, el mar de electrones simplemente se adapta a la nueva distribución de los cationes, siendo la energía de la estructura deformada similar a la original. La energía necesaria para deformar un metal como el Litio es relativamente baja, siendo, como es lógico, mucho mayor la que se necesita para deformar un metal de transición, porque este último posee muchos más electrones de valencia que son el aglutinante electrostático de los cationes.

Mediante la teoría del mar de electrones se pueden justificar de forma satisfactoria muchas propiedades de los metales, pero no es adecuada para explicar otros aspectos, como la descripción detallada de la variación de la conductividad entre los elementos metálicos (Ashcrof, 1976).

El modelo de Drude aplica, la exitosa teoría cinética para tratar de explicar las propiedades de los metales, y para ello considera que los electrones de valencia se mueven libremente dentro del metal y por tanto pueden ser modelados como un gas clásico. Dentro del modelo se pueden calcular algunas de las propiedades físicas de los metales tales como la conductividad eléctrica, la conductividad térmica, el coeficiente de Hall, y la magnetoresistencia entre otros. Drude supuso que la carga positiva que compensa a los electrones estaba ligada a partículas mucho más pesadas, las cuales son consideradas inmóviles.

Las suposiciones básicas del modelo de Drude son:

- I. Entre dos colisiones, los electrones de conducción se mueven libremente. Se desprecian las interacciones: electrón–electrón (aproximación de electrones independientes), electrón-ion (aproximación de electrones libres).
- II. Las colisiones con los iones son eventos instantáneos que cambian abruptamente la velocidad de los electrones. Las colisiones entre electrones no son importantes (Ashcrof, 1976).
- III. El tiempo medio entre colisiones es  $\tau$ , es decir, un electrón choca con probabilidad  $1/\tau$  por unidad de tiempo. El tiempo  $\tau$  se conoce como tiempo de relajación, tiempo de colisión o tiempo libre medio.
- IV. Los electrones alcanzan un equilibrio con su entorno solo a través de colisiones. Estas colisiones se suponen que mantienen el equilibrio termodinámico local de la siguiente manera; después de una colisión el electrón emerge con una velocidad cuya dirección es completamente al azar y con una magnitud dada por la temperatura reinante en el lugar de la colisión.

### 2.1.3 Teoría de Mie

Para conocer el campo electromagnético difundido por una partícula, necesitamos conocer su radio  $R$  y sus propiedades ópticas relativas (permitividad eléctrica y permitividad magnética) si a una partícula con alto grado de simetría (esférica o cilíndrica) y con estos parámetros conocidos la irradiamos con una onda plana, podemos conocer el campo electromagnético difundido aplicando la teoría de Mie. Las propiedades de la luz dispersada por partículas pequeñas ha sido un tema de gran relevancia y ha causado gran interés en muchos investigadores desde principios del siglo pasado. Por esta razón a partir de las ecuaciones de Maxwell, se han propuesto distintas teorías para dar explicación a casos en específico:

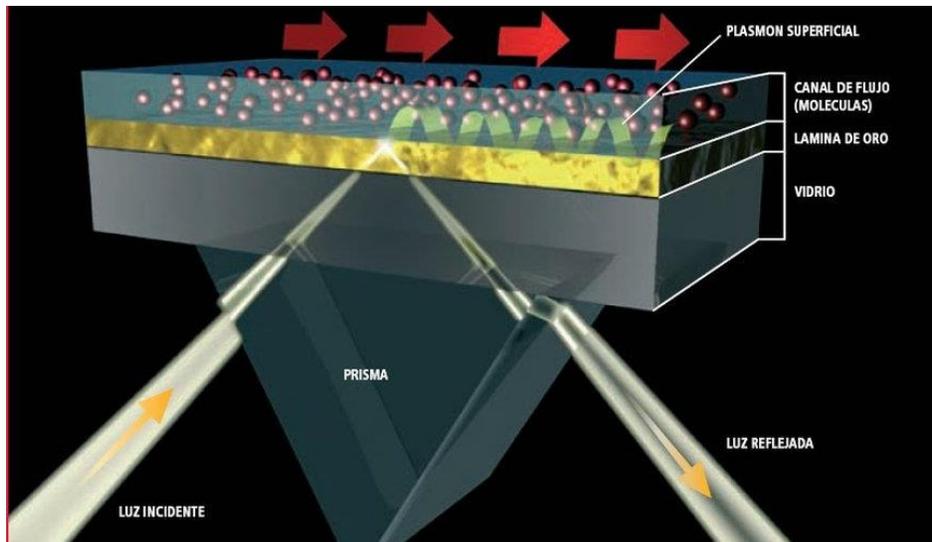
- I. Sí, la longitud de onda de la luz incidente es mucho más pequeña que el diámetro de la partícula, la luz dispersada puede ser descrita mediante métodos de óptica geométrica (el estudio de las imágenes, producidas por refracción o por reflexión de la luz se llama óptica geométrica). Para este caso, la luz incidente y la dispersada se calculan bajo la aproximación de las leyes de la óptica geométrica (Vollmer, 1995).
- II. Si el tamaño de las partículas es inconsistente en comparación con la longitud de onda, la luz incidente podrá ser caracterizada por la teoría de ondas, donde la onda plana incidente se descompone en suma de ondas esféricas parciales en la superficie de la esfera, Teoría de Lorentz –Mie (LMT) o también llamada dispersión Mie. (La primera teoría completa sobre la dispersión esférica fue desarrollada por Gustav Mie (1908). Según la dispersión de Mie, se produce más dispersión hacia delante que en ninguna otra dirección.)

En otro caso, donde el campo incidente no sea uniforme es decir ondas no homogéneas, se pueden aplicar otros métodos o consideraciones, cabe mencionar que estos son modificaciones de las teorías anteriores (Rodríguez, 2012), el primero:

- a) Teoría de óptica geométrica extendida: si la longitud de onda de la luz incidente es más pequeña que el diámetro de la partícula, el campo incidente no homogéneo se aproxima en cada pequeño segmento de la superficie de la partícula, como una onda plana y homogénea (Vollmer, 1995).
- b) Existen dos métodos principalmente, para que el caso de que el tamaño de las partículas sea arbitrario:
  - Teoría de Fourier-Lorenz- Mie (FLMT): El campo incidente no homogéneo se descompone en la suma de ondas planas, mediante la transformada de Fourier, dado que el fenómeno de propagación de la luz se puede considerar un proceso lineal y posteriormente para el cálculo de la energía dispersada se aplica la Teoría de Lorenz-Mie
  - Teoría Generalizada de Lorenz-Mie (GLMT): El campo incidente no homogéneo se descompone en suma de ondas esféricas en el espacio y, después para el cálculo de la energía dispersada se aplica la teoría de Lorenz-Mie (Vollmer, 1995).

### 2.2.1 Plasmones

Es de suma importancia que se haga mención de que es un plasmón polaritón de superficie y un plasmón de superficie localizado, esto para entender el comportamiento de las nanopartículas metálicas de oro al interactuar con un haz de luz (Vidal, 2008) en la Fig. 8 se muestra la representación de un plasmón de superficie en este caso para nanopartículas de oro.



**Figura 8.** Representación física de respuesta plasmónica en superficies de Au, (Vidal, 2008).

De una manera más sencilla una resonancia de plasmón de superficie es una oscilación colectiva de los electrones (ya que el sistema es considerado como un metal de Drude, el cual se representa mediante un cumulo de densidad electrónica), esta oscilación colectiva permite recolectar una señal que es conocida como una banda que presenta dos parámetros importantes: localización en el espectro electromagnético, que el más conveniente para la aplicación de terapia fototérmica es obtener el mayor corrimiento hacia el infrarrojo, y esto se logra determina o controlar por la geometría de la nanoestructura (isotrópica y anisotrópica) y el tamaño de la misma, y el segundo parámetro es la intensidad de eficiencia de extinción. Este parámetro es muy importante ya que es la sumatoria de la dispersión y absorción del sistema nanoestructurado y está relacionada con el área superficial del mismo, así como del medio en donde se encuentre inmerso y los componentes de este entorno.

En el siguiente apartado se indagara más sobre lo antes mencionado.

### 2.2.2 Resonancia del Plasmón Superficial

La presencia de electrones libres en la banda de conducción de la superficie de las nanopartículas metálicas que reciben un haz de luz incidente, induce una excitación colectiva de estos electrones libres, como consecuencia de la fuerte interacción con

la luz incidente; se produce una oscilación coherente deslocalizada de los electrones confinados en la superficie de las nano partículas metálicas, en la interfaz metal-dieléctrico o metal-semiconductor; la excitación electromagnética se llama polaritón del plasmón de superficie; el polaritón es una casi-partícula híbrida resultante del fuerte acoplamiento entre la luz y los electrones libres en la superficie de una nano partícula (Rodríguez, 2012).

Para determinadas frecuencias de la energía incidente, se produce un acoplamiento entre las frecuencias de la onda incidente y de la oscilación del polaritón; este fenómeno se llama resonancia del plasmón de superficie y tiene la capacidad de absorber determinadas frecuencias de la luz incidente y de transmitir las frecuencias no absorbidas que se asocian a un determinado color.

En las nanopartículas de los metales nobles como el oro y la plata, la resonancia es máxima y su frecuencia se produce en el campo visible del espectro electromagnético.

Esta resonancia se origina cuando el tamaño de las nano partículas es mucho menor que la longitud de onda de la radiación incidente,  $d \ll \lambda$ . En estas circunstancias se producen excitaciones dipolares fuertes de los electrones libres en la superficie de la partícula; con la resonancia del plasmón se produce un fuerte acoplamiento de los electrones libres con el haz de luz incidente como consecuencia de los fotones absorbidos.

La frecuencia de resonancia y la anchura de banda de absorción del plasmón, dependen del tamaño y de la forma de las nanopartículas.

Esta dependencia permite seleccionar frecuencias de luz reflejada a las que van asociadas distintas energías y colores, desde la luz ultravioleta hasta las proximidades del campo infrarrojo. La posibilidad de modificar las frecuencias de resonancia es el origen de las importantes propiedades óptico-electrónicas (optoelectrónicas) de las nanopartículas de oro y de plata principalmente.

La resonancia produce una oscilación bipolar mesoscópica o polarización con una determinada frecuencia, de la carga entorno a la red cristalina de carga positiva (nube electrónica polarizada), como consecuencia del campo eléctrico que genera la luz incidente, perpendicular al rayo de luz (García, 13).

La energía del plasmón de una nanopartícula metálica depende de su tamaño, de su forma y de su índice de esbeltez (aspecto ratio).

La respuesta óptica, lineal o no lineal, de las nanopartículas metálicas está relacionada con la oscilación de los electrones libres de la superficie dentro de un potencial de Coulomb, formado por el núcleo iónico de la nano partícula cargado positivamente (Surface Plasmon Resonance). La resonancia del plasmón de la superficie (RPS) depende también fuertemente de otros factores como: de la concentración de las nanopartículas, de su distribución espacial y de las propiedades de la matriz que rodea las nanopartículas metálicas.

La energía de la resonancia del plasmón de superficie depende de la densidad del plasma de electrones libres y de la propiedad dieléctrica del medio que rodea la nano partícula; esta energía aumenta con la frecuencia de resonancia a medida que disminuye el diámetro de la nano partícula y cuando se cumple la condición  $d \ll \lambda$ , siendo  $\lambda$  la longitud de onda incidente expresada en nm.

Para las nanopartículas de  $d < 20$  nm, el ancho de banda del plasmón aumenta progresivamente, a medida que disminuye su tamaño; cuando el diámetro es  $d > 20$  nm, la anchura de banda se desliza a longitudes de onda más largas, se producen multipolos y la oscilación es más compleja (Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie , 2012).

La modificación de la longitud de onda (frecuencia) transmitida de las nano partículas de tamaños de unos pocos nanómetros, puede ser realizada modificando su forma.

En una dispersión coloidal de nano partículas de oro de tamaño  $d < 30$  nm, la RPS absorbe la luz de la zona visible del espectro electromagnético de color azul-verde ( $\lambda = 450$  nm) y producen una luz reflejada de color rojo ( $\lambda \approx 700$  nm), tomando la disolución coloidal un color rojo intenso.

En muchos tipos de nano partículas, los picos de los espectros pueden deslizarse cambiando su tamaño, su forma, su recubrimiento y el estado de agregación de las nanopartículas. El deslizamiento al azul es una respuesta electromagnética hacia las longitudes de onda más cortas, de mayor frecuencia y energía. El corrimiento

hacia el rojo se refiere a los picos de los espectros que se deslizan hacia longitudes de onda más largas.

A medida que las nano partículas de oro aumentan su tamaño, la longitud de onda del RPS, relacionada con la luz absorbida, se desplaza hacia la zona visible del espectro electromagnético de longitudes de onda mayores (de menor energía), que corresponden al color rojo; se absorbe la luz roja y se refleja la luz azul y la solución coloidal presentará una coloración azul (azul pálido o color púrpura) (Rodríguez, 2012).

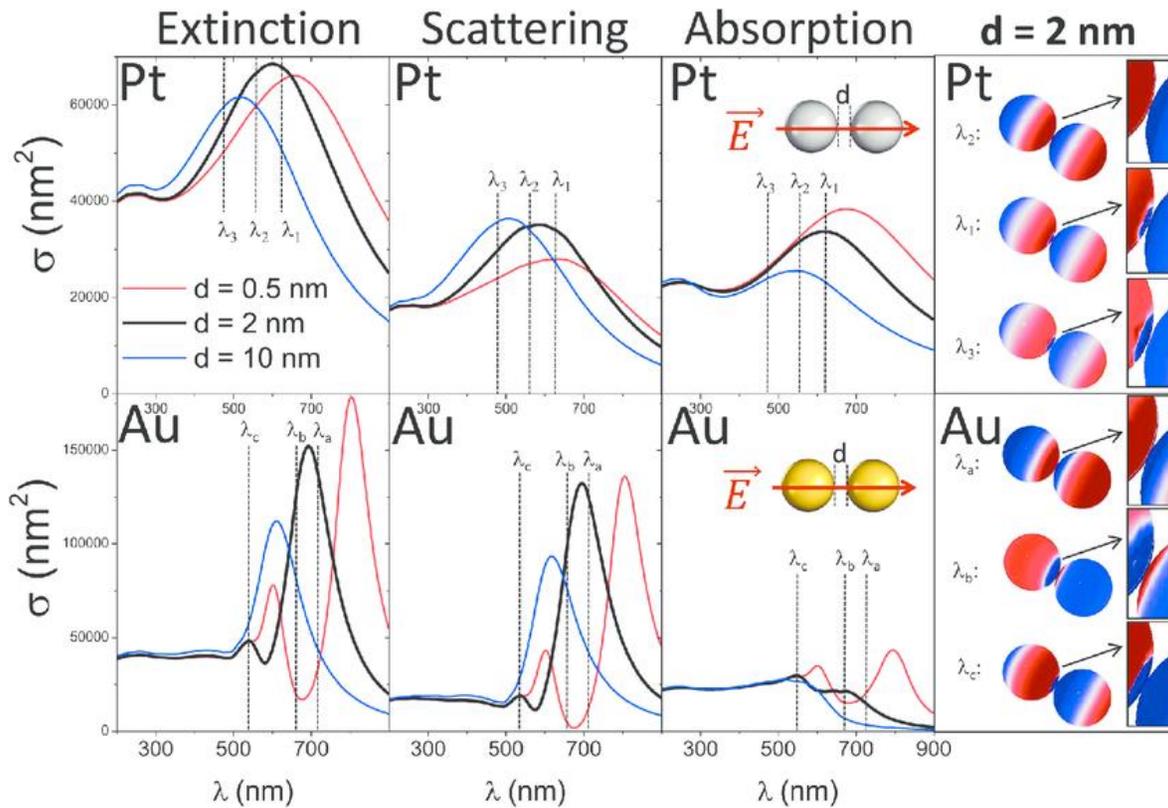
Cuando el tamaño de la partícula de oro aumenta hasta alcanzar dimensiones macroscópicas, las longitudes de onda de la RPS se desplazan a la zona de la luz infrarroja del espectro y la mayor parte de las longitudes de onda del campo visible son reflejadas (no absorbidas), presentando la dispersión coloidal un color claro translúcido.

Una notable característica espectroscópica de las nanopartículas metálicas es que dan lugar a una aguda e intensa banda de absorción.

Cuando las nano partículas metálicas tienen un diámetro  $d < 20$  nm, se puede utilizar satisfactoriamente la solución de Mie (1908) como una solución analítica de las ecuaciones de Maxwell. La teoría de Mie estudia la dispersión de las radiaciones electromagnéticas producidas por nano partículas de forma esférica. Para una nano partícula esférica ( $d \ll \lambda$ ), la respuesta a un campo eléctrico oscilatorio puede ser descrito, de un modo aproximado, mediante la teoría de Mie aplicada a un dipolo; puede estimarse la sección transversal de extinción  $C_{ext}(\lambda)$  dependiente de la longitud de onda, y que define la energía perdida en la dirección de propagación de la luz incidente, como consecuencia de la dispersión y de la absorción realizadas por la nano partícula (Vidal, 2008).

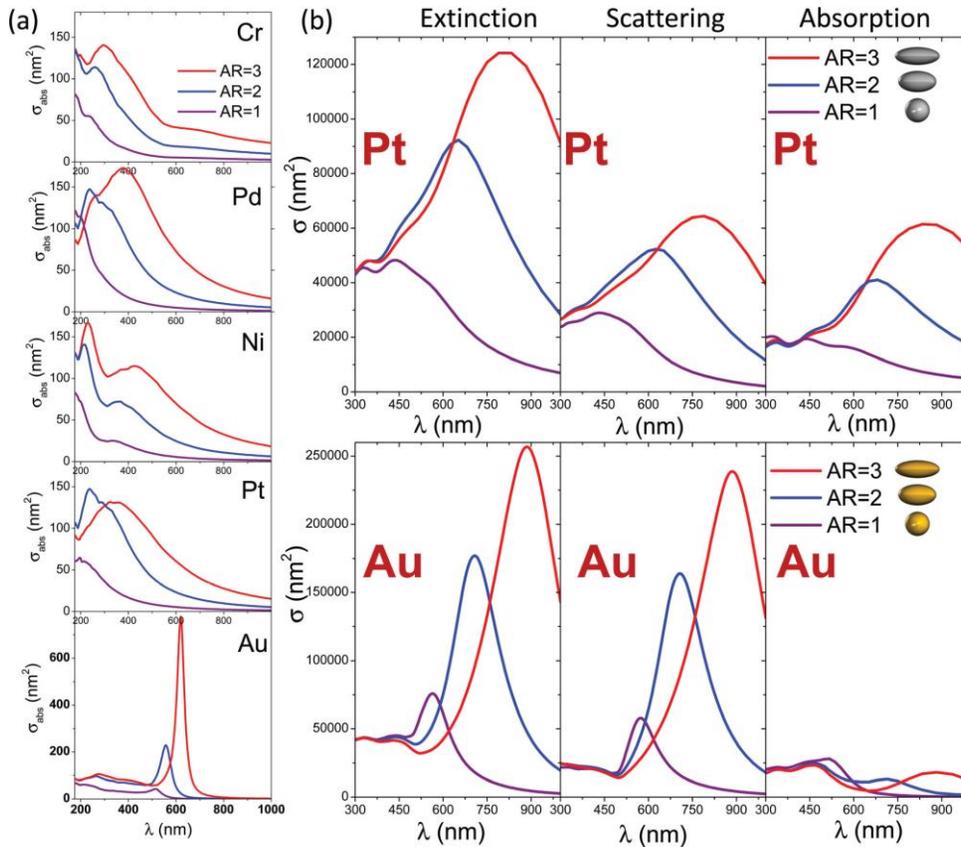
Tanto teórica como empíricamente, que el acoplamiento plasmónico puede usarse para generar Resonancias de Plasma de Superficie Localizada (LSPR) en nano-antenas diméricas de metal de transición (NA) en un amplio rango espectral (desde el visible al infrarrojo cercano) y que la posición espectral de la resonancia puede controlarse a través de la variación morfológica de las NA (tamaño, forma, distancia

entre partículas). Primero, cálculos precisos usando la teoría Mie generalizada sobre dímeros esféricos demuestran que podemos aprovechar el acoplamiento plasmónico para mejorar los LSPR en un amplio rango espectral para muchos metales de transición (Pt, Pd, Cr, Ni, etc.) (Manchon, 2015).



**Figura 9.** Se presentan espectros de extinción, dispersión y absorción de un dímerno de átomos de Pt y Au a diferentes distancias, 0.5, 2 y 10 nm (Manchon, 2015)

Como pudimos observar en la figura anterior las bandas de resonancia se van corriendo hacia el infrarrojo entre menor es la distancia entre los componentes del sistema, pero aquí, en este caso tenemos unas geometrías de tipo isotrópicas, porque son dos esferas que están siendo alejadas a 0.5, 2 y 10 nm pero que sucede con las bandas de plasmón de superficie cuando la geometría cambia, en cuanto corrimiento, eso lo podemos ver claramente en la siguiente Fig.10.



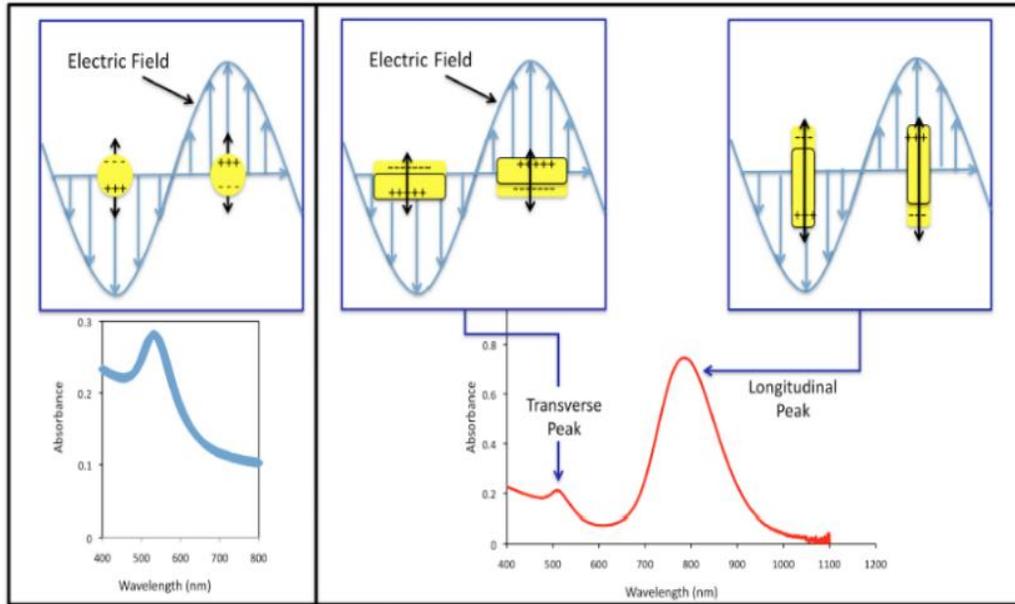
**Figura 10.** Espectros de extinción, dispersión y Absorción de geometrías anisotrópicas e isotópicas de Au y Pt (Manchon, 2015).

En cuanto al espectro de eficiencia de extinción de Au vemos que se comparan 3 geometrías distintas, la primera es una especie de ovalo alargado, la segunda es un ovalo pero menos alargado que el primero y el ultimo es una esfera, la comparación de estas tres geométricas, es con la finalidad de ver cómo es que este factor afecta de manera impresionante las bandas, vemos que el espectro del sistema más alargado presenta mayor área sección transversal de contacto y al ser así hay mayor corrimiento hacia el infrarrojo que si contrastamos con la geometría esférica, donde el área de sección transversal es menor.

### 2.2.3 Resonancias de Nanopartículas Esféricas

Las partículas metálicas con dimensiones nanométricas, pueden presentar resonancias a longitudes de onda específicas, cuando es así, la permitividad del metal es negativa y la longitud de onda en el espacio libre es grande, comparada con el tamaño de la nanopartícula, como mencionamos anteriormente, la intensidad de los picos de absorción depende de la forma, tamaño y materiales de la nanopartícula, estos picos se encuentran en longitudes de onda del visible e infrarrojo cercano, en estos intervalos es en donde las nanopartículas entran en resonancia con el campo eléctrico variable que las excita.

Los espectros que resultan de aplicar una longitud de onda a dos nanopartículas diferenciadas por su forma, una esférica y la otra barra, se muestran a continuación, para el caso de la nanopartícula esférica, que además cabe mencionar que las dos son de oro, se presume un espectro con un solo pico de absorción que está aproximadamente a 520 nm, en cambio si comparamos este espectro con el de las nanopartículas en forma de barra obtendremos un espectro, pero con dos picos de absorción, en este caso corresponden a dos tipos de oscilaciones a lo largo de los ejes transversal y longitudinal es decir consideramos la anisotropía del material, lo descrito anteriormente se plasma en la siguiente Fig. 7.



**Figura 11.** Comparación entre picos de resonancias de nanopartículas de Au con diferente morfología. En el rectángulo de la izquierda se muestra un pico para la nanopartícula en forma esférica, en el lado derecho se muestran los dos picos para la nanopartícula en forma de barra.

Lo que se interpreta de la Fig. 11 Es que existe una íntima relación entre la frecuencia de la banda de resonancia de plasmón de superficie y la geometría u ordenamiento de la nanopartícula, si es que la geometría es isotrópica, cuando hablamos de estructuras anisotrópicas no aplica debido a que del ángulo que se mire observaremos lo mismo, es más la banda de resonancia se vería exactamente igual aunque se cambiara la dirección en la que se encuentra la fuente de radiación. Existen muchas formas de poder observar, estudiar y analizar comportamientos ópticos de sistemas nanoestructurados, sin embargo se decidió utilizar la Aproximación de Dipolos Discretos para este trabajo, esta aproximación lo que hace es dividir al objeto en un número finito de puntos, a los que se les denomina dipolos se hace incidir un haz polarizado sobre el sistema, a continuación se explica más a detalle el trasfondo de este código.

En la actualidad el estudio de las propiedades físicas o químicas de los sistemas se puede realizar de dos formas: experimental y mediante simulación de modelos, en nuestro caso, el uso de la simulación es el objeto de análisis y estudio de las nanoestructuras, es por eso que tiene suma importancia que el siguiente apartado, se mencione la teoría del código de programación utilizado para nuestros sistemas.

## 2.3 Aproximación de Dipolos Discretos (DDA)

La aproximación de dipolo discreto (o DDA por sus iniciales en inglés) ha sido empleada con éxito en multitud de aplicaciones dentro del ámbito de la difusión de luz. Básicamente consiste en discretizar el blanco difusor en elementos polarizables. Los elementos adquieren momentos dipolares en respuesta a los campos locales. Los dipolos por supuesto interactúan entre ellos por medio de sus campos eléctricos y magnéticos, por eso a la DDA también se la conoce como aproximación de dipolo acoplado.

La aproximación dipolo discreta (DDA) es una herramienta importante en la investigación de plasmones. Utilizando DDA, se pueden calcular las propiedades de dispersión de nanopartículas en varias longitudes de onda, polarizaciones y medio circundante. La especialidad de DDA es que uno puede calcular las propiedades de dispersión de partículas de forma irregular (partículas distintas de esferoides). La DDA se basa en representar una partícula en un conjunto de dipolos interactivos y resolver sus momentos dipolares de manera que sean autoconsecuentes entre sí y estén vinculados por interacciones de campo lejano y de campo cercano. Una vez que se calculan estos momentos dipolares, se pueden usar para calcular las propiedades de dispersión, como la eficiencia de dispersión, la eficiencia de absorción y la eficacia de extinción (DDSCAT, 2018).

El método de Aproximación de Dipolos Discretos (Discrete Dipole Approximation DDA) considera una estructura de geometría arbitraria de dimensiones menores a la longitud de onda, como un arreglo de dipolos polarizables discretos ordenados periódicamente, un dipolo magnético es una representación física de un elemento puntual que produce un campo magnético dipolar. Esto para obtener valor de la sección transversal y coeficientes de eficiencia de absorción, extinción y esparcimiento. El método DDA está basado en la idea de DeVoe (1964) que inicialmente la introdujo para estudiar las propiedades ópticas de agregados

moleculares. Esta idea fue retomada algunos años después por Purcell y Pennypacker (1973) quienes contribuyeron al DDA con efectos de retardamiento y lo aplicaron a granos de polvo estelar. Un lustro después, Draine (1988) propone la base teórica del DDA incluyendo correcciones a reacciones radiativas.

Durante la primera década del siglo XX Lorentz mostró que las propiedades dieléctricas de las sustancias están relacionadas con las polarizabilidades de los átomos individuales que las conforman. De una manera simple, elegante y exacta, se obtiene la relación Clausius-Mossotti (o Lorentz-Lorenz) al caso en el que los átomos estén en una red cubica.

DDSCAT es un paquete de subrutinas en Fortran-90 que permite aplicar la Aproximación del Dipolo Discreto para calcular propiedades ópticas como por ejemplo: dispersión y absorción de ondas electromagnéticas por sistemas de geometrías arbitrarias y con un índice de refracción complejo. Es un software muy amigable ya que permite que puedas calcular las propiedades de entidades aisladas y también matrices periódicas. La teoría DDA y su implementación en DDSCAT fue gracias a Draine (1988) y Draine y Flatau (1994) y una extensión más de ellos en 2008, los materiales o sistemas analizados aquí pueden ser homogéneos como anisotrópicos.

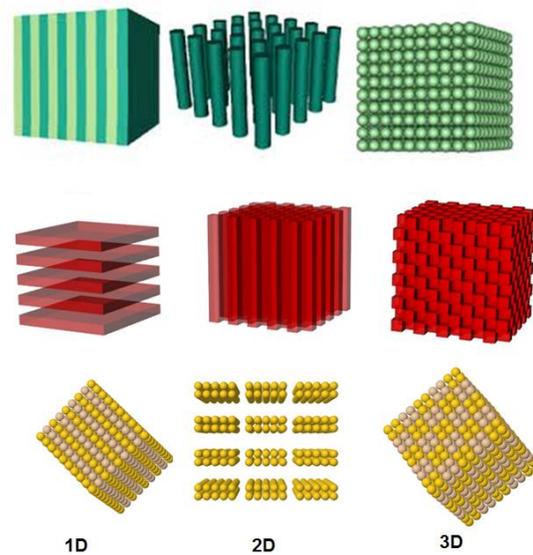
Existen otros tipos de sistemas donde las geometrías comienzan a hacerse más complejas y el motivo es que van de la mano con el cambio de la periodicidad en las constantes dieléctricas entre otras propiedades y parámetros que están relacionado y que están íntimamente ligados con el corrimiento hacia el infrarrojo y la eficiencia de extinción, a continuación se mencionan ampliamente las propiedades de los cristales fotónicos.

## **2.4 Cristales Fotónicos**

En el año de 1979 Ohtaka fue pionero en temas de bandas Fotónicas y en modelar la propagación de la luz en medios periódicos, no fue hasta el año de 1987, cuando

E. Yablonovich y S. Jonh de manera separada pero paralelamente el concepto de cristal fotónico, con esto se inició la investigación de esta clase de materiales, hablando tanto teórica como experimental. Actualmente son demasiados los trabajos científicos ya que la ciencia avanza día a día de una manera agigantada y resultaría muy complicado y extenso hablar de todos ellos, así que en este apartado, solo se mencionaran las propiedades y parámetros que caracterizan a un cristal fotónico.

A continuación se muestra una figura con una de las principales características de los cristales fotónicos.



**Figura 12.** Cristales Fotónicos representando una de las principales características que los distingue la dirección en donde existe un cambio en las constantes dieléctricas y se clasifican en 1D, 2D y 3D.

Con la Fig. 12 se representan diseños de cristales fotónicos, estos diseños se hacen con el fin de que cumplan ciertas características y la principal con que se pretende comenzar es con la dimensión del sistema, es decir que es lo que hace que nuestro sistema, sea considerado 1D, 2D y 3D.

Para poder considerar a los sistemas de esta manera existe un parámetro que es muy importante destacar y conocer a fondo su significado, su característica principal es la existencia de una modulación de carácter periódico de la función dieléctrica o en su índice de refracción de los componentes del sistema y esto es porque existen una analogía en el comportamiento de los fotones de un cristal fotónico y el de los

electrones en un semiconductor, estas conductas obedecen a distintas ecuaciones, por ejemplo los primeros se apegan a la de Schrödinger, mientras que los segundos obedecen a las ecuaciones de Maxwell, entonces que estos fenómenos nos lleva a observar una analogía entre ellos pero solo en el efecto del potencial cristalino sobre los electrones y una variación periódica del índice de refracción sobre los fotones. Esta modulación de esta propiedad puede llevarse a cabo en una, dos o tres direcciones en el espacio (Muñoz, 2003 ).

Al utilizar el término cristal para estos sistemas además de la característica anterior, también cabe mencionar que existe una unidad básica que se repite o celda unidad, esta presenta componentes organizados y se asemeja a como se encuentran ordenados los átomos en un sólido cristalino (Lindon, 2004).

Existen otros parámetros que determinan las propiedades de un cristal fotónico, la estructura cristalina, la topología, el contraste de índices de refracción y el factor de llenado.

La estructura cristalina está relacionada con la forma de ordenamiento o modulación de los índices de refracción de los componentes del sistema, la topología es el campo que permanece concentrado en las zonas de mayor contraste de las funciones dieléctricas, es de vital importancia conocer donde se localizan estos centros de dispersión de luz. Por otro lado entre los índices de refracción mayor y menor existe un umbral por debajo del cual no se abre ningún gap fotónico completo. Este será distinto y depende de las estructuras y topologías.

## CAPITULO 3

### 3.1 Metodología

#### 3.1.1 Construcción de Configuraciones Núcleo-Cascarón (Au@SiO<sub>2</sub>).

Primero se definieron los diámetros en nanómetros con los que se trabajaría, y en que proporciones estarían cada uno de los elementos que conformaron el núcleo y el cascarón. El lenguaje de programación utilizado para el desarrollo de estos sistemas fue Fortran-90 (FORmula TRANslator) que es un lenguaje de programación para el desarrollo de aplicaciones matemáticas y científicas, fue el primer lenguaje de programación de alto nivel. Estos lenguajes de alto nivel tienen entre otras las ventajas que pueden utilizarse en cualquier computadora y son más afines al lenguaje humano (Cruz, 2007).

Ya definidas las dimensiones de nuestros núcleos y cascarones, y sabiendo que lenguaje de programación se utilizaría, se realizó lo siguiente:

Se utilizó un programa que genera un arreglo cúbico y toma como origen un dipolo central y de longitud idéntica a la del radio total de la nanopartícula, este programa delimita la región esférica que tienen el núcleo y el cascarón., después se otorga el elemento químico que presenta cada componente del sistema, y se obtiene una visualización en el programa Jmol, que es un visualizador de código java abierto para hacer estructuras químicas tridimensionales, con presentaciones para compuestos químicos, cristales, materiales y biomoléculas.

Para los archivos de funciones dieléctricas Los valores correspondientes al oro y la plata los obtuvimos del trabajo de Johnson and Christy (Johnson B. P.), para el dióxido de silicio se usaron los valores reportados en la base de datos de PV lighthouse (E. Palik, 1985).

También se realizaron configuraciones de oro puro con las siguientes dimensiones: 10, 20, 35 y 40 nm de radio, esto con la finalidad de poder contrastar las nanopartículas mencionadas en la Tabla 1, que contienen distintas proporciones

De SiO<sub>2</sub> y así poder ver si este semiconductor ayudo o desmejoro el corrimiento de los modos de resonancia plasmónica en cada caso.

**Tabla 1.** Concentrado de dimensiones del núcleo y cascaron, obteniendo un radio total con la suma de los radios del núcleo y cascaron y un diámetro total multiplicando este por dos todos en nm.

Radio de SiO <sub>2</sub> (núcleo)	Radio de Au (cascarón)	Radio total	Diámetro total
6	4	10	20
7	3	10	20
8	2	10	20
5	15	20	40
10	10	20	40
15	5	20	40
10	25	35	70
25	10	35	70
15	25	40	80
25	15	40	80

Así mismo se hicieron otros sistemas a los que se decidió llamar inversos, para estos se utilizaron los mismos radios de 10, 20, 35, y 40 nm, estos tienen la característica de que el núcleo es metálico y es cascarón es de semiconductor, se hizo esto con la finalidad de observar el comportamiento del semiconductor en la superficie de la nanopartícula, se utilizaron las mismas proporciones que se muestran en la Tabla 1, solo que esta vez inversas, también para tener un punto de comparación, se realizaron 4 configuraciones de puro SiO<sub>2</sub>, esto para poder apreciar que efecto tiene el núcleo metálico en estos sistemas.

A continuación en el siguiente capítulo de resultados se muestran las 28 configuraciones visualizadas, son 10 con una configuración Au@SiO<sub>2</sub>, 4 son monometálicas, 10 son SiO<sub>2</sub>@Au y 4 son de puro semiconductor, también se presentan los 28 espectros de extinción.

Continuando con la misma metodología se realizaron sistemas monometálicos y de tipo núcleo-cascarón pero con dimensiones más pequeñas de 5 nm de radio y a distintas proporciones.

Para poder realizar otros tipos de nanoestructuras se hicieron las visualizaciones en VESTA que es un programa de visualización 3D para modelos estructurales, datos volumétricos tales como densidades electrón / nucleares y morfologías cristalinas. Se guardaron los archivos XYZ y después se realizó lo mismo que con las estructuras núcleo-cascarón para poder conocer sus propiedades ópticas.

## CAPITULO 4

### 4.1 RESULTADOS

Durante este trabajo de investigación, se realizaron aproximadamente 110 nanoestructuras de dos tipos: isotrópicas y anisotrópicas, cabe mencionar que la base estos sistemas son nanopartículas monometálicas y de tipo núcleo-cascarón, sin embargo es importante en este capítulo mostrar y describir los espectros de cada una de las nanopartículas y observar cómo se va modificando la respuesta óptica al cambiar algunos parámetros en ellos, como lo son: radios de las NP's, proporciones de núcleo y de cascarón, así mismo como distancias entre ellas, distancia entre componentes del sistema por mencionar algunos.

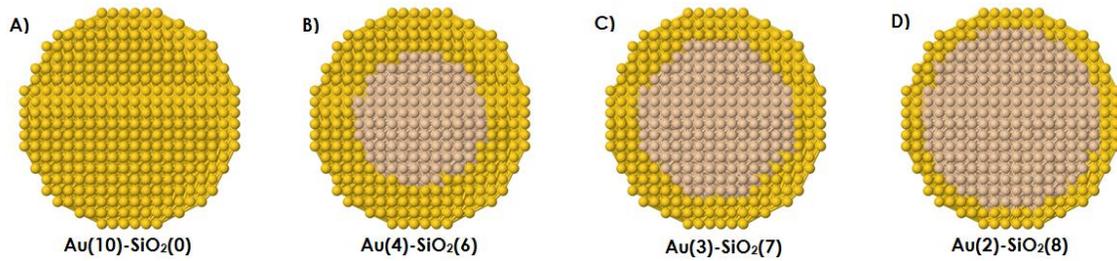
Es importante mencionar que se comenzará con los sistemas isotrópicos que se muestran a continuación:

#### 4.1.1 Sistemas Isotrópicos

Los sistemas presentados a continuación son considerados isotrópicos debido a la geometría que presentan (esférica), se realizaron sistemas con radios de: 5, 10, 20, 35 y 40 nm, así mismo como sistemas monometálicos para poder contrastar el efecto que el semiconductor tiene en la configuración.

#### 4.1.2 Sistemas Au@SiO<sub>2</sub> de 10 nm de Radio

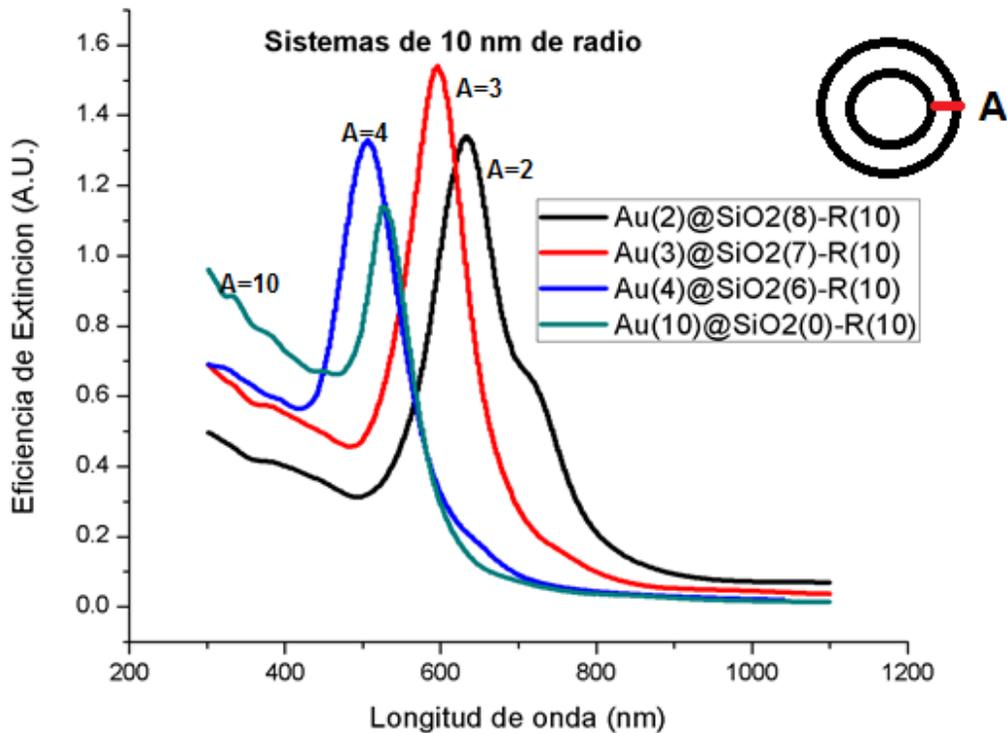
Se presentan las visualizaciones de 3 sistemas núcleo@cascarón con 10 nm de radio y un sistema monometálico de Au con el mismo radio, las proporciones de estos sistemas son las siguientes: Au(2)@SiO<sub>2</sub>(8), Au(3)@SiO<sub>2</sub>(7), Au(4)@SiO<sub>2</sub>(6), y Au (10)@SiO<sub>2</sub> (0) y se presentan en la siguiente Figura.



**Figura 13.** Configuraciones de núcleo de semiconductor y cascarón metálico de 10 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento ascendente.

En la Fig. 13 se observa que los sistemas presentan un patrón de crecimiento en el núcleo y la disminución del cascarón, así mismo el inciso A) es la nanopartícula monometálico de Au, esto para poder contrastar la respuesta óptica de este sistema con las de núcleo@cascarón.

Se presentan también los espectros de eficiencia de extinción (A.U) contra longitud de onda. Los 4 sistemas fueron irradiados con un rango de longitud de onda que va desde 300 a 1100 nm, en la siguiente Figura se observan las curvas de resonancia de plasmón superficial para estos sistemas de estas, rescatamos la intensidad máxima y en que rango de longitud de onda ocurre la resonancia.



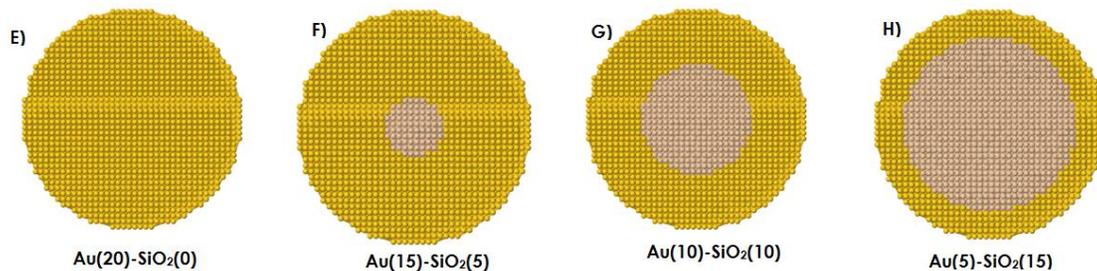
**Figura 14.** Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 10 nm de radio, la curva negra, roja y azul pertenecen a un sistema núcleo@cascarón, mientras que la de color verde es monometálica.

En la Fig. 14 observamos primero en la curva de color negro, que corresponde a la configuración Au(2)@SiO<sub>2</sub>(8) que presenta un modo de resonancia en una longitud de onda de 650 nm y una intensidad máxima de 1.34 A.U., la curva roja presenta la resonancia en 600 nm con una intensidad de 1.58 A.U., la curva azul a 560 nm presenta este modo de resonancia con una intensidad de 1.3, y la curva verde que es el sistema monometálico presenta un modo de resonancia a 550 nm con una intensidad de 1.1 A.U., lo que podemos rescatar de estos resultados es que si comparamos el espectro de la nanopartícula monometálica con el de Au(2)@SiO<sub>2</sub>(8), observamos que hay un corrimiento hacia la derecha de 100 nm y un aumento en la intensidad de 0.24 A.U., aunque se observa que el cambio en la intensidad en mínimo, el corrimiento hacia el infrarrojo es significativo, comparando el sistema Au(3)@SiO<sub>2</sub>(7) con el sistema Au(2)@SiO<sub>2</sub>(8), observamos que el primero presenta una intensidad mayor que el segundo por 0.22 A.U. pero el corrimiento en este caso es menor por 50 nm y al final contrastando el sistema Au(4)@SiO<sub>2</sub>(6) este es el sistema no presenta corrimiento en el infrarrojo

significativo a diferencia de los otros dos, ya que este presenta el modo de resonancia a 560 nm con una diferencia en longitud de onda con el monometálico de 10 nm, aunque con diferente intensidad 0.20 A.U. más intenso que el monometálico, lo que observo en estos 4 sistemas es que al disminuir el núcleo del semiconductor es menor el corrimiento hacia el infrarrojo, también el sistema Au(2)@SiO<sub>2</sub>(8), es el que presenta mayor corrimiento de estos 4 sistemas y Au(3)@SiO<sub>2</sub>(7) es el que presenta mayor intensidad.

#### 4.1.3 Sistemas Au@SiO<sub>2</sub> de 20 nm de Radio

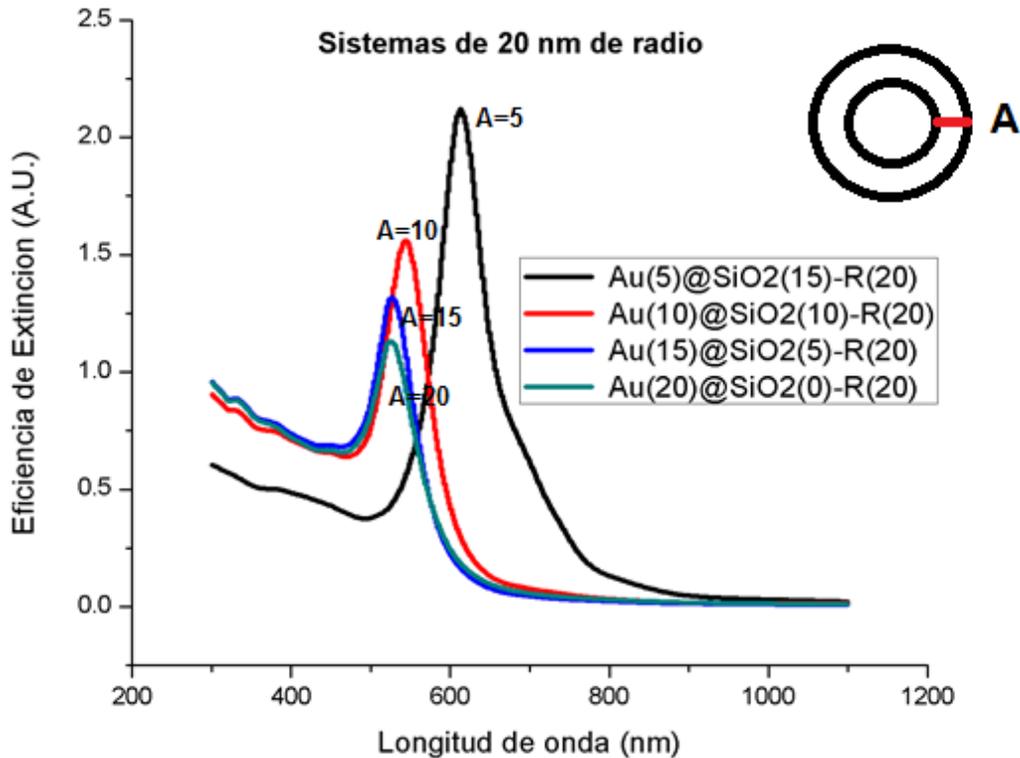
Se presentan las visualizaciones de 3 sistemas núcleo@cascarón con 20 nm de radio y un sistema monometálico de Au con el mismo radio, las proporciones de estos sistemas son las siguientes: Au(5)@SiO<sub>2</sub>(15), Au(10)@SiO<sub>2</sub>(10), Au(15)@SiO<sub>2</sub>(5), y Au(20)@SiO<sub>2</sub>(0) y se presentan en la siguiente Figura.



**Figura 15.** Configuraciones de núcleo de semiconductor y cascarón metálico de 20 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento ascendente.

En la Fig. 15 se observa que los sistemas presentan un patrón de crecimiento en el núcleo y la disminución del cascarón, así mismo el inciso E) es la nanopartícula monometálico de Au, esto para poder contrastar la respuesta óptica de este sistema con las de núcleo@cascarón.

Se presentan también los espectros de eficiencia de extinción (A.U) contra longitud de onda. Los 4 sistemas fueron irradiados con un rango de longitud de onda que va desde 300 a 1100 nm, en la siguiente Figura se observan las curvas de resonancia de plasmón superficial para estos sistemas de estas, rescatamos la intensidad máxima y en que rango de longitud de onda ocurre la resonancia.



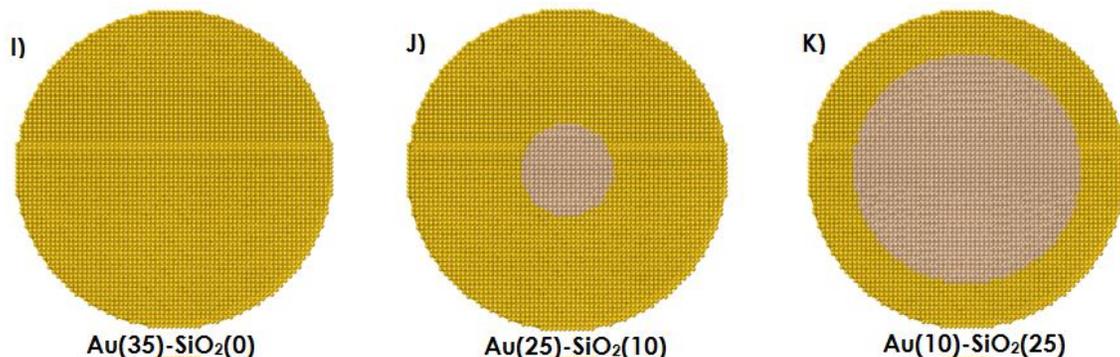
**Figura 16.** Gráficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 20 nm de radio, la curva negra, roja y azul pertenecen a un sistema núcleo@cascarón, mientras que la de color verde es monometálica.

En la Fig. 16 observamos primero en la curva de color negro, que corresponde a la configuración Au(5)@SiO<sub>2</sub>(15) que presenta un modo de resonancia en una longitud de onda de 610 nm y una intensidad máxima de 2.1 A.U., la curva roja presenta la resonancia en 550 nm con una intensidad de 1.5 A.U., la curva azul a 540 nm presenta este modo de resonancia con una intensidad de 1.3, y la curva verde que es el sistema monometálico presenta un modo de resonancia a 540 nm con una intensidad de 1.1 A.U., lo que podemos rescatar de estos resultados es que si comparamos el espectro de la nanopartícula monometálica con el de Au(5)@SiO<sub>2</sub>(15), observamos que hay un corrimiento hacia la derecha de 70 nm y un aumento en la intensidad de 1 A.U., aunque se observa que el cambio en la intensidad es una unidad, el corrimiento hacia el infrarrojo no es tan significativo comparando el sistema Au(10)@SiO<sub>2</sub>(10) con el sistema Au(5)@SiO<sub>2</sub>(15), observamos que el primero presenta una intensidad mayor que el segundo por 0.60 A.U. pero el corrimiento en este caso es menor por 45 nm y al final contrastando el

sistema Au(15)@SiO<sub>2</sub>(5) este es el sistema no presenta corrimiento en el infrarrojo significativo a diferencia de los otros dos, ya que este presenta el modo de resonancia casi a la misma longitud de onda que el monometálico con una diferencia de 10 nm, aunque con diferente intensidad 0.20 A.U. más intenso que el monometálico, lo que observo en estos 4 sistemas es que al disminuir el núcleo del semiconductor es menor el corrimiento hacia el infrarrojo, también el sistema Au(5)@SiO<sub>2</sub>(15), también este es el que presenta mayor intensidad.

#### 4.1.4 Sistemas Au@SiO<sub>2</sub> de 35 nm de Radio

Se presentan las visualizaciones de 2 sistemas núcleo@cascarón con 35 nm de radio y un sistema monometálico de Au con el mismo radio, las proporciones de estos sistemas son las siguientes: Au(10)@SiO<sub>2</sub>(25), Au(25)@SiO<sub>2</sub>(10), y Au(35)@SiO<sub>2</sub>(0) y se presentan en la siguiente Fig.

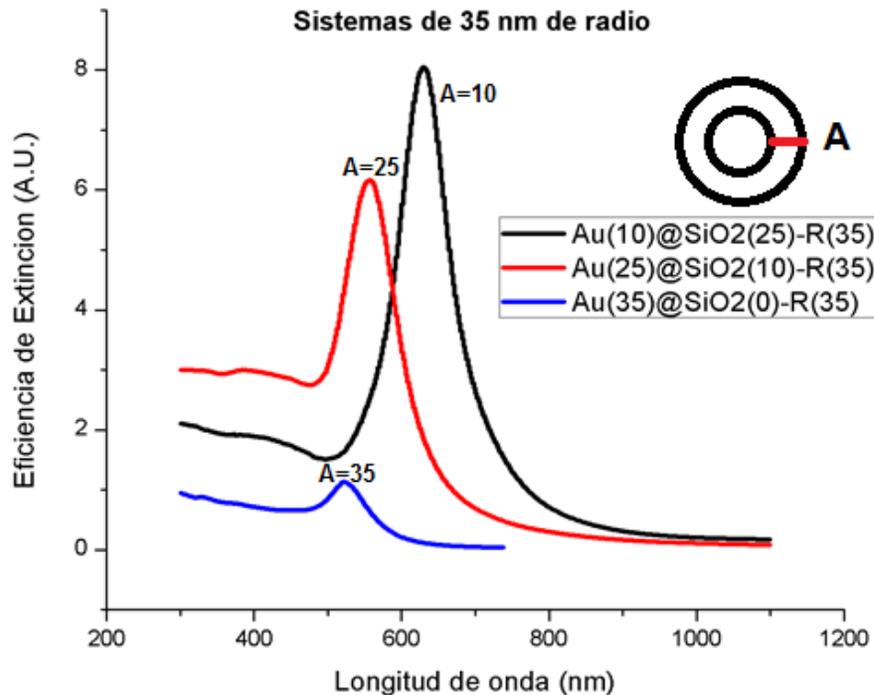


**Figura 17.** Configuraciones de núcleo de semiconductor y cascarón metálico de 35 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento ascendente.

En la Fig. 17 se observa que los sistemas presentan un patrón de crecimiento en el núcleo y la disminución del cascarón, así mismo el inciso I) es la nanopartícula monometálico de Au, esto para poder contrastar la respuesta óptica de este sistema con las de núcleo@cascarón.

Se presentan también los espectros de eficiencia de extinción (A.U) contra longitud de onda. Los 3 sistemas fueron irradiados con un rango de longitud de onda que va desde 300 a 1100 nm, en la siguiente Figura se observan las curvas de resonancia

de plasmón superficial para estos sistemas de estas, rescatamos la intensidad máxima y en que rango de longitud de onda ocurre la resonancia.

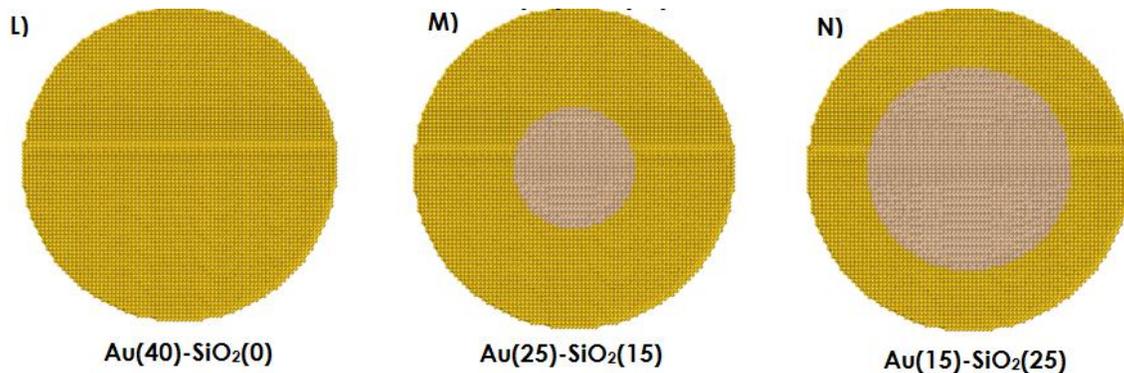


**Figura 18.** Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 35 nm de radio, la curva negra y negra pertenecen a un sistema núcleo@cascarón, mientras que la de color azul monometálico.

En la Fig. 18 observamos primero en la curva de color negro, que corresponde a la configuración Au(10)@SiO<sub>2</sub>(25) que presenta un modo de resonancia en una longitud de onda de 650 nm y una intensidad máxima de 7.9 A.U., la curva roja presenta la resonancia en 590 nm con una intensidad de 6.1 A.U., la curva azul que es la del monometálico a 520 nm presenta este modo de resonancia con una intensidad de 1.3, lo que podemos rescatar de estos resultados es que si comparamos el espectro de la nanopartícula monometálica con el de Au(10)@SiO<sub>2</sub>(25), observamos que hay un corrimiento hacia la derecha de 100 nm y un aumento en la intensidad de 6.6 A.U., se observa que el cambio en la intensidad es significativamente grande, el corrimiento hacia el infrarrojo no es tan significativo comparando el sistema Au(25)@SiO<sub>2</sub>(10) con el sistema Au(10)@SiO<sub>2</sub>(25), observamos que el primero presenta una intensidad mayor que el segundo por 1.8 A.U. pero el corrimiento en este caso es menor por 70 nm.

### 4.1.5 Sistemas Au@SiO<sub>2</sub> de 40 nm de Radio

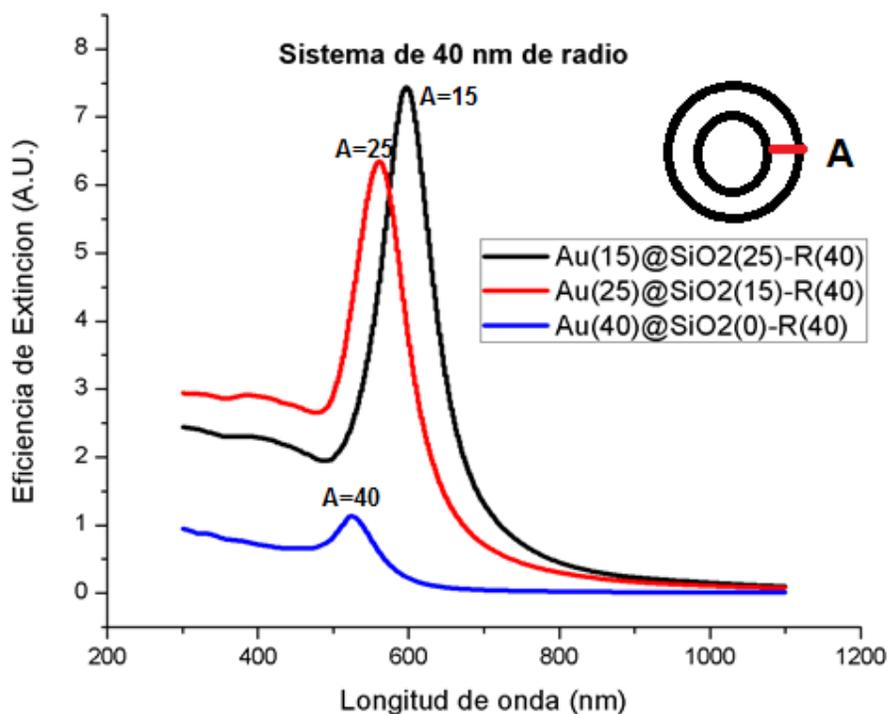
Se presentan las visualizaciones de 2 sistemas núcleo@cascarón con 40 nm de radio y un sistema monometálico de Au con el mismo radio, las proporciones de estos sistemas son las siguientes: Au(15)@SiO<sub>2</sub>(25), Au(25)@SiO<sub>2</sub>(15), y Au(35)@SiO<sub>2</sub>(0) y se presentan en la siguiente Figura.



**Figura 19.** Configuraciones de núcleo de semiconductor y cascarón metálico de 35 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento ascendente.

En la Fig. 19 se observa que los sistemas presentan un patrón de crecimiento en el núcleo y la disminución del cascarón, así mismo el inciso N) es la nanopartícula monometálico de Au, esto para poder contrastar la respuesta óptica de este sistema con las de núcleo@cascarón.

Se presentan también los espectros de eficiencia de extinción (A.U) contra longitud de onda. Los 3 sistemas fueron irradiados con un rango de longitud de onda que va desde 300 a 1100 nm, en la siguiente Figura se observan las curvas de resonancia de plasmón superficial para estos sistemas de estas, rescatamos la intensidad máxima y en que rango de longitud de onda ocurre la resonancia.



**Figura 20.** Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 40 nm de radio, la curva negra y roja pertenecen a un sistema núcleo@cascarón, mientras que la de color azul es monometálica.

En la Fig. 20 observamos primero en la curva de color negro, que corresponde a la configuración Au(15)@SiO<sub>2</sub>(25) que presenta un modo de resonancia en una longitud de onda de 600 nm y una intensidad máxima de 7.5 A.U., la curva roja presenta la resonancia en 540 nm con una intensidad de 6.1 A.U., la curva azul que es la del monometálico a 520 nm presenta este modo de resonancia con una intensidad de 1.3, lo que podemos rescatar de estos resultados es que si comparamos el espectro de la nanopartícula monometálica con el de Au(15)@SiO<sub>2</sub>(25), observamos que hay un corrimiento hacia la derecha de 80 nm y un aumento en la intensidad de 6.2 A.U., se observa que el cambio en la intensidad es significativamente grande, el corrimiento hacia el infrarrojo no es tan significativo comparando el sistema Au(25)@SiO<sub>2</sub>(10) con el sistema Au(10)@SiO<sub>2</sub>(25), observamos que el primero presenta una intensidad mayor que el segundo por 1.4 A.U. pero el corrimiento en este caso es menor por 60 nm.

## 4.2 Configuraciones Núcleo-cascarón Inversas

Se realizaron sistemas núcleo-cascarón inverso, es decir, ahora el núcleo es metálico (Au) y el cascarón es del semiconductor ( $\text{SiO}_2$ ), esto con el fin de observar la respuesta óptica de la superficie semiconductor de la nanopartícula, se utilizaron las proporciones que se muestran a continuación en la Tabla 2:

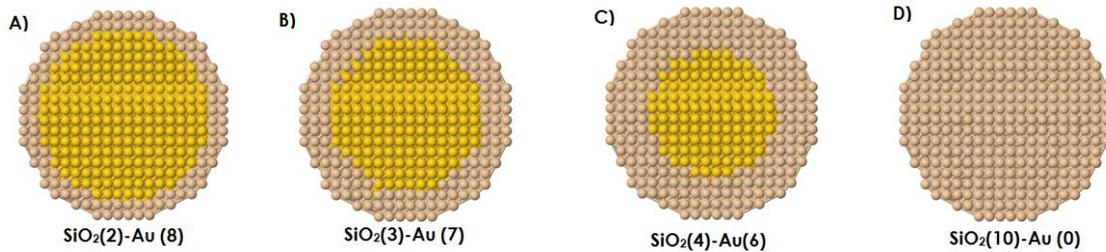
**Tabla 2.** Concentrado de proporciones y dimensiones de nanopartículas inversas, todas las unidades están dadas en nanómetros

Radio de $\text{SiO}_2$ (núcleo)	Radio de Au (cascarón)	Radio total	Diámetro total
4	6	10	20
3	7	10	20
2	8	10	20
15	5	20	40
10	10	20	40
5	15	20	40
25	10	35	70
10	25	35	70
25	15	40	80
15	25	40	80

A continuación se muestran las configuraciones de los 14 sistemas, cabe mencionar que 10 son sistemas núcleo-cascarón y 4 son sistemas de puro semiconductor, esto con el fin de contrastar la respuesta óptica obtenida en los sistemas con un núcleo de semiconductor y un cascarón metálico.

### 4.2.1 Sistemas $\text{SiO}_2$ @Au de 10 nm de Radio

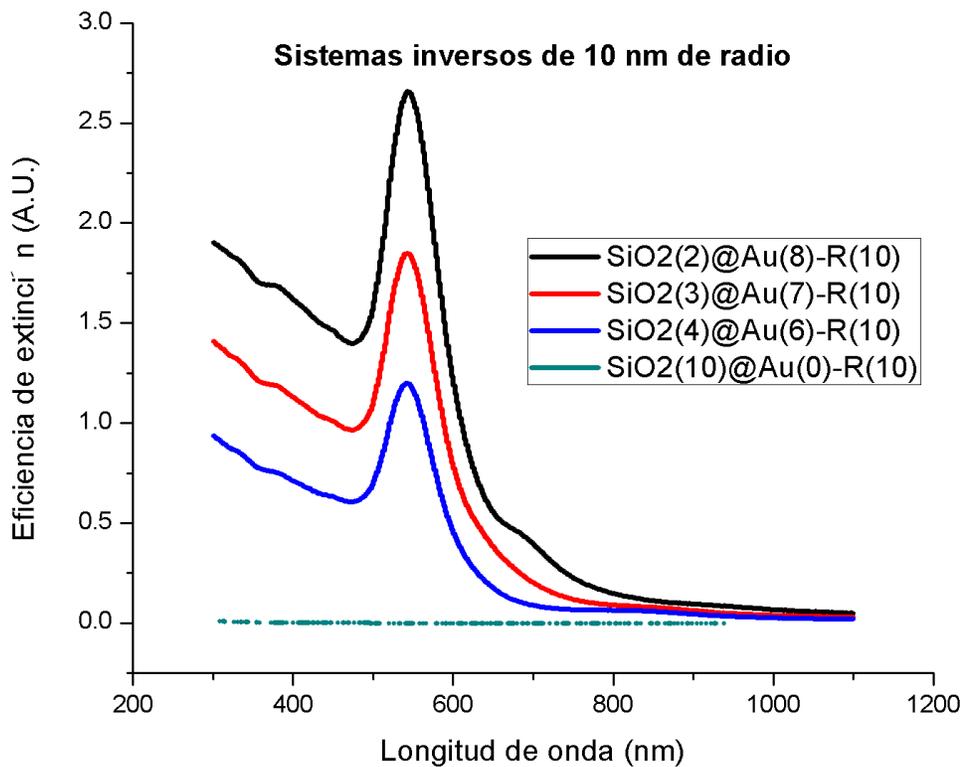
Se presentan las visualizaciones de 3 sistemas núcleo@cascarón con 10 nm de radio y un sistema de semiconductor puro con el mismo radio, las proporciones de estos sistemas son las siguientes:  $\text{SiO}_2(2)$ @Au(8),  $\text{SiO}_2(3)$ @Au(7),  $\text{SiO}_2(4)$ @Au(6) y  $\text{SiO}_2(10)$ @Au(0).



**Figura 21.** Configuraciones de cascarón de semiconductor y núcleo metálico de 10 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento descendente.

En la Fig. 21 se observa que los sistemas presentan un patrón de crecimiento en el núcleo y la disminución del cascarón, así mismo el inciso D) que es una nanopartícula puro semiconductor, esto para poder contrastar la respuesta óptica de este sistema con las de núcleo@cascarón.

Se presentan también los espectros de eficiencia de extinción (A.U) contra longitud de onda. Los 4 sistemas fueron irradiados con un rango de longitud de onda que va desde 300 a 1100 nm, en la siguiente Fig. 18 se observan las curvas de resonancia de plasmón superficial para estos sistemas de estas, rescatamos la intensidad máxima y en que rango de longitud de onda ocurre la resonancia.



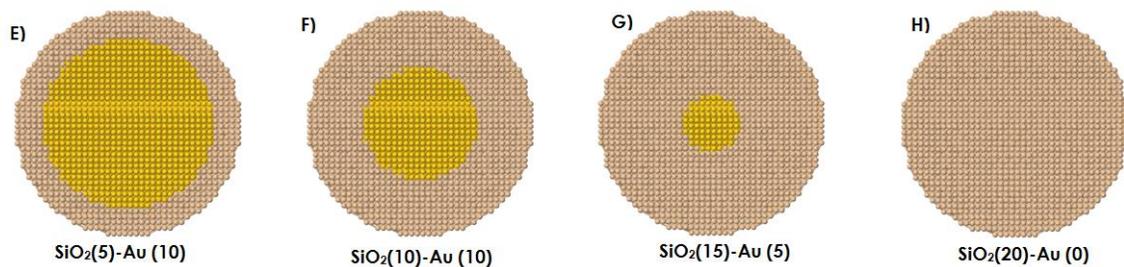
**Figura 22.** Gráficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 10 nm de radio, la curva negra, roja y azul pertenecen a un sistema núcleo@cascarón inverso, mientras que la de color verde es un sistema de puro semiconductor.

En la Fig. 22 observamos primero en la curva de color negro, que corresponde a la configuración SiO<sub>2</sub>(2)@Au(8) que presenta un modo de resonancia en una longitud de onda de 590 nm y una intensidad máxima de 2.6 A.U., la curva roja presenta la resonancia en 550 nm con una intensidad de 1.8 A.U., la curva azul a 540 nm presenta este modo de resonancia con una intensidad de 1.1, y la curva verde que es el sistema de semiconductor puro no presenta un modo de resonancia debido a las propiedades ópticas de estos materiales, lo que podemos rescatar de estos resultados es que si comparamos el espectro de SiO<sub>2</sub>(2)@Au(8) con los otros dos SiO<sub>2</sub>(3)@Au(7) y SiO<sub>2</sub>(4)@Au(6) la diferencia entre el primero y el segundo es de 40 nm, entre el segundo y el tercero es de 20 nm, vemos que el cambio no es significativo, lo que sí se puede aseverar es que entre mayor sea el tamaño del radio del cascaron de semiconductor, menor es la intensidad y el corrimiento hacia el

infrarrojo de la misma manera, lo que es importante resaltar de estos sistemas, es que el semiconductor para que la nanopartícula presente un modo de resonancia del plasmón superficial es indispensable adicionar un elemento metálico, ya que las propiedades ópticas de este son distintas y estas involucran la densidad electrónica y el hecho de que los metales presentan bandas de valencia y conducción traslapadas lo que hace el flujo electrónico fluido.

#### 4.2.2 Sistemas $\text{SiO}_2@Au$ de 20 nm de Radio

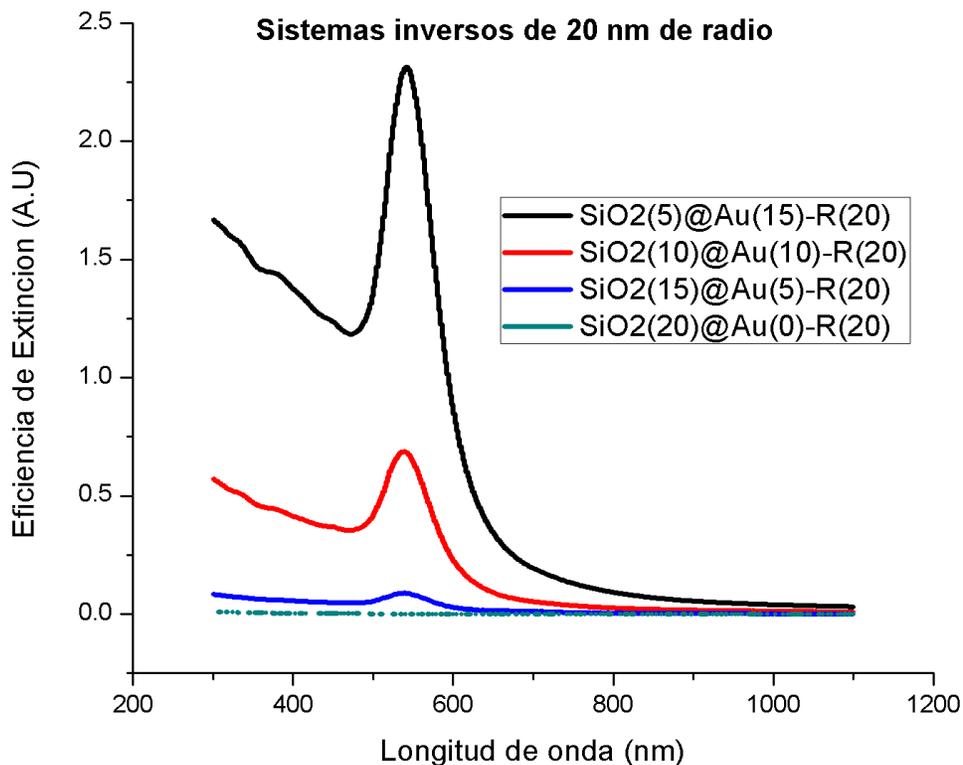
Se presentan las visualizaciones de 3 sistemas núcleo@cascarón con 20 nm de radio y un sistema de puro semiconductor con el mismo radio, las proporciones de estos sistemas son las siguientes:  $\text{SiO}_2(5)@Au(15)$ ,  $\text{SiO}_2(10)@Au(10)$ ,  $\text{SiO}_2(15)@Au(5)$  y  $\text{SiO}_2(20)@Au(0)$ .



**Figura 23.** Configuraciones de cascarón de semiconductor y núcleo metálico de 10 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento descendente.

En la Fig. 23 se observa que los sistemas presentan un patrón de crecimiento en el núcleo y la disminución del cascarón, así mismo el inciso H) es una nanopartícula conformada de puro semiconductor, esto para poder contrastar la respuesta óptica de este sistema con las de núcleo@cascarón.

Se presentan también los espectros de eficiencia de extinción (A.U) contra longitud de onda. Los 4 sistemas fueron irradiados con un rango de longitud de onda que va desde 300 a 1100 nm, en la siguiente Figura se observan las curvas de resonancia de plasmón superficial para estos sistemas de estas, rescatamos la intensidad máxima y en que rango de longitud de onda ocurre la resonancia.



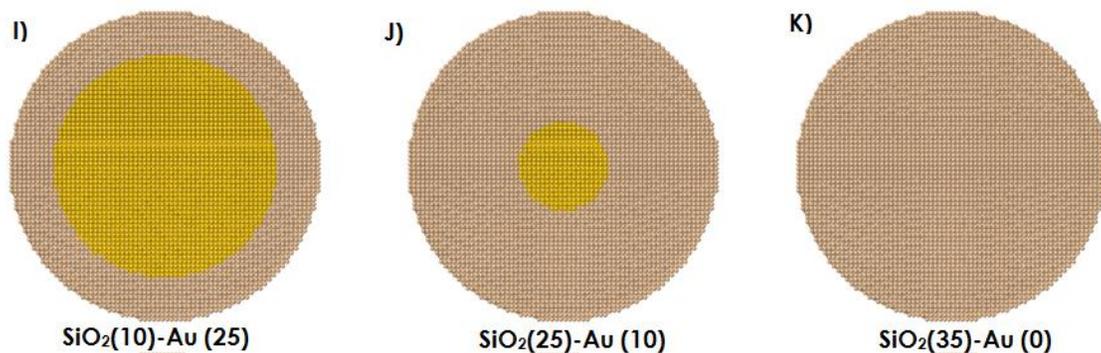
**Figura 24.** Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 20 nm de radio, la curva negra, roja y azul pertenecen a un sistema núcleo@cascarón inverso, mientras que la de color verde es un sistema de puro semiconductor

En la Fig. 24 observamos primero en la curva de color negro, que corresponde a la configuración SiO<sub>2</sub>(5)@Au(15) que presenta un modo de resonancia en una longitud de onda de 590 nm y una intensidad máxima de 2.6 A.U., la curva roja presenta la resonancia en 550 nm con una intensidad de 0.7 A.U., la curva azul a 540 nm presenta este modo de resonancia con una intensidad de 0.2, y la curva verde que es el sistema de semiconductor puro no presenta un modo de resonancia debido a las propiedades ópticas de estos materiales, lo que podemos rescatar de estos resultados es que si comparamos el espectro de SiO<sub>2</sub>(5)@Au(15) con los otros dos SiO<sub>2</sub>(10)@Au(10) y SiO<sub>2</sub>(15)@Au(5) la diferencia entre el primero y el segundo es de 40 nm, entre el segundo y el tercero es de 20 nm, vemos que el cambio no es significativo, lo que sí se puede aseverar es que entre mayor sea el tamaño del radio del cascaron de semiconductor, menor es la intensidad eso se observa en el caso

3 donde con una mínima cantidad de Au el comportamiento óptico de este sistema casi es como si fuera semiconductor puro y el corrimiento hacia el infrarrojo de la misma manera, lo que es importante resaltar de estos sistemas, es que el semiconductor para que la nanopartícula presente un modo de resonancia del plasmón superficial es indispensable adicionar un elemento metálico, ya que las propiedades ópticas de este son distintas y estas involucran la densidad electrónica y el hecho de que los metales presentan bandas de valencia y conducción traslapadas lo que hace el flujo electrónico fluido.

#### 4.2.3 Sistemas $\text{SiO}_2@Au$ de 35 nm de Radio

Se presentan las visualizaciones de 2 sistemas núcleo@cascarón con 35 nm de radio y un sistema de puro semiconductor con el mismo radio, las proporciones de estos sistemas son las siguientes:  $\text{SiO}_2(10)@Au(25)$ ,  $\text{SiO}_2(25)@Au(10)$  y  $\text{SiO}_2(35)@Au(0)$ .

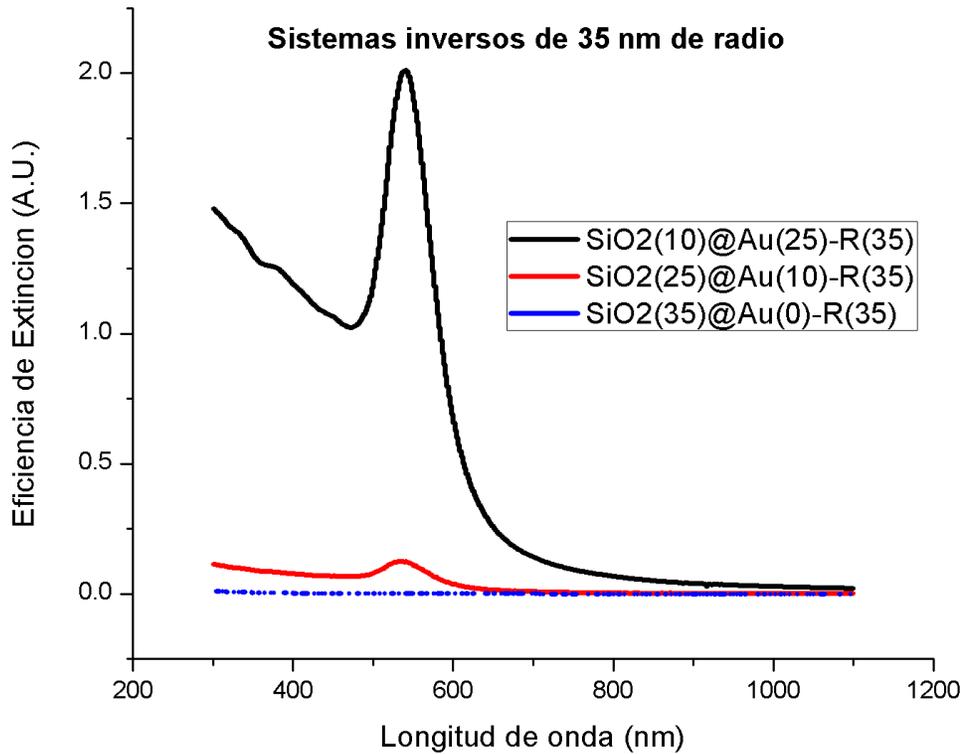


**Figura 25.** Configuraciones de cascarón de semiconductor y núcleo metálico de 35 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento descendente.

En la Fig. 25 se observa que los sistemas presentan un patrón de crecimiento en el núcleo y la disminución del cascarón, así mismo el inciso K) es una nanopartícula conformada de puro semiconductor, esto para poder contrastar la respuesta óptica de este sistema con las de núcleo@cascarón.

Se presentan también los espectros de eficiencia de extinción (A.U) contra longitud de onda. Los 3 sistemas fueron irradiados con un rango de longitud de onda que va

desde 300 a 1100 nm, en la siguiente Figura se observan las curvas de resonancia de plasmón superficial para estos sistemas de estas, rescatamos la intensidad máxima y en que rango de longitud de onda ocurre la resonancia.



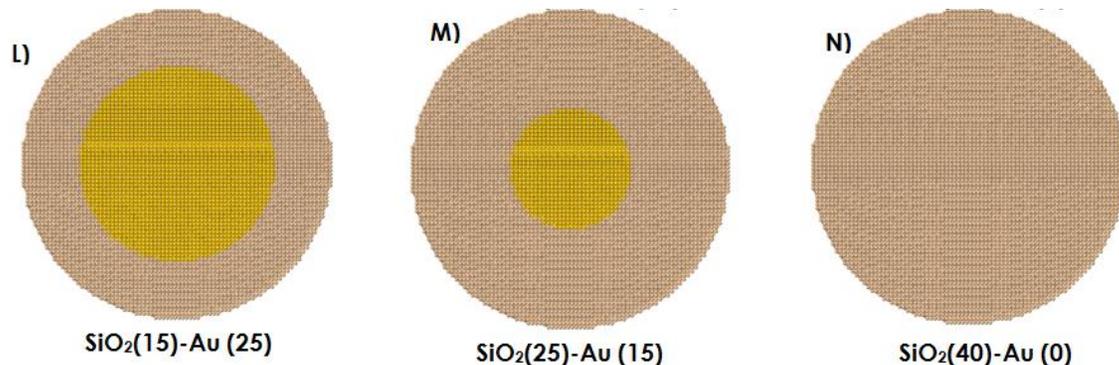
**Figura 26.** Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 35 nm de radio, la curva negra y roja pertenecen a un sistema núcleo @cascaón inverso, mientras que la de color azul es un sistema de puro semiconductor

En la Fig. 26 observamos primero en la curva de color negro, que corresponde a la configuración SiO<sub>2</sub>(10)@Au(25) que presenta un modo de resonancia en una longitud de onda de 590 nm y una intensidad máxima de 2 A.U., la curva roja presenta la resonancia en 550 nm con una intensidad de 0.15 A.U, la curva azul que es el sistema de semiconductor puro no presenta un modo de resonancia debido a las propiedades ópticas de estos materiales, lo que podemos rescatar de estos resultados es que si comparamos el espectro de SiO<sub>2</sub>(10)@Au(25) con el sistema SiO<sub>2</sub>(25)@Au(10) la diferencia entre el primero y el segundo es de 40 nm, vemos que el cambio no es significativo, lo que sí se puede aseverar es que entre

mayor sea el tamaño del radio del cascaron de semiconductor, menor es la intensidad eso se observa en el caso 2 donde con una mínima cantidad de Au el comportamiento óptico de este sistema casi es como si fuera semiconductor puro y el corrimiento hacia el infrarrojo de la misma manera, lo que es importante resaltar de estos sistemas, es que el semiconductor para que la nanopartícula presente un modo de resonancia del plasmón superficial es indispensable adicionar un elemento metálico, ya que las propiedades ópticas de este son distintas y estas involucran la densidad electrónica y el hecho de que los metales presentan bandas de valencia y conducción traslapadas lo que hace el flujo electrónico fluido.

#### 4.2.4 Sistemas $\text{SiO}_2@Au$ de 40 nm de Radio

Se presentan las visualizaciones de 2 sistemas núcleo@cascarón con 40 nm de radio y un sistema de puro semiconductor con el mismo radio, las proporciones de estos sistemas son las siguientes:  $\text{SiO}_2(15)@Au(25)$ ,  $\text{SiO}_2(25)@Au(10)$  y  $\text{SiO}_2(40)@Au(0)$ .

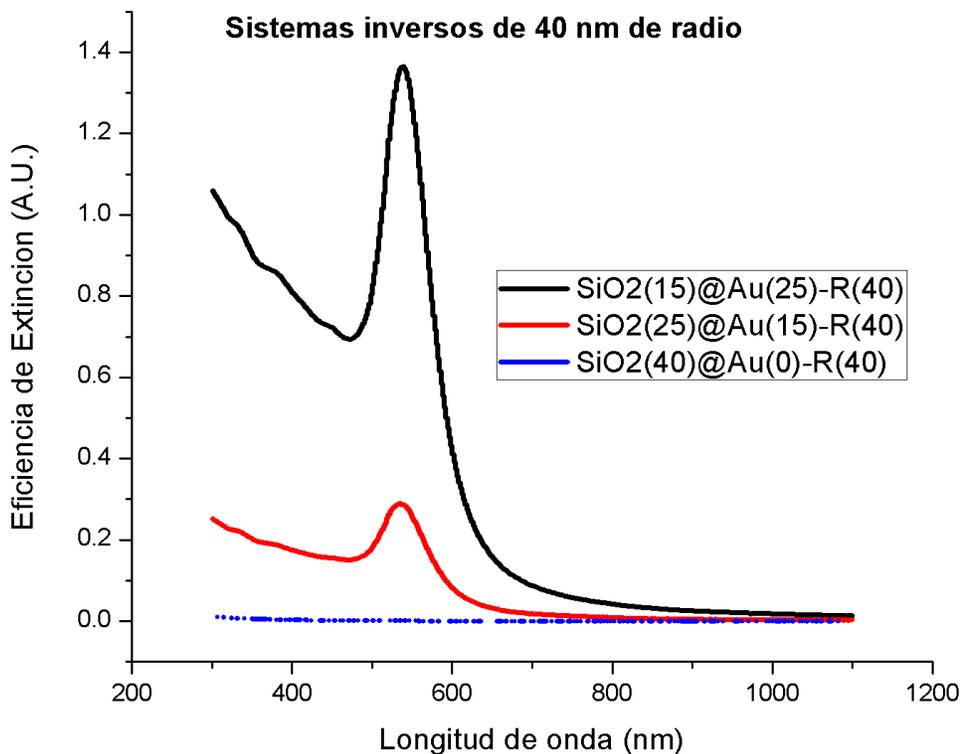


**Figura 27.** Configuraciones de cascarón de semiconductor y núcleo metálico de 40 nm de radio, presentan la característica que de izquierda a derecha las dimensiones del núcleo presentan un comportamiento descendente.

En la Fig. 27 se observa que los sistemas presentan un patrón de crecimiento en el núcleo y la disminución del cascarón, así mismo el inciso N) es una nanopartícula

conformada de puro semiconductor, esto para poder contrastar la respuesta óptica de este sistema con las de núcleo@cascarón.

Se presentan también los espectros de eficiencia de extinción (A.U) contra longitud de onda. Los 3 sistemas fueron irradiados con un rango de longitud de onda que va desde 300 a 1100 nm, en la siguiente Figura se observan las curvas de resonancia de plasmón superficial para estos sistemas de estas, rescatamos la intensidad máxima y en que rango de longitud de onda ocurre la resonancia.



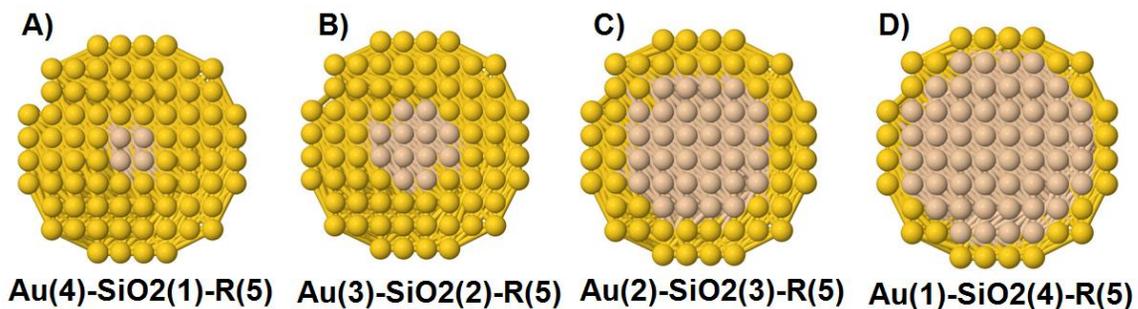
**Figura 28.** Graficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 40 nm de radio, la curva negra y roja pertenecen a un sistema núcleo@cascarón inverso, mientras que la de color azul es un sistema de puro semiconductor.

En la Fig. 28 observamos primero en la curva de color negro, que corresponde a la configuración SiO<sub>2</sub>(10)@Au(25) que presenta un modo de resonancia en una longitud de onda de 590 nm y una intensidad máxima de 1.3 A.U., la curva roja presenta la resonancia en 550 nm con una intensidad de 0.3 A.U, la curva azul que es el sistema de semiconductor puro no presenta un modo de resonancia debido a

las propiedades ópticas de estos materiales, lo que podemos rescatar de estos resultados es que si comparamos el espectro de  $\text{SiO}_2(10)@Au(25)$  con el sistema  $\text{SiO}_2(25)@Au(10)$  la diferencia entre el primero y el segundo es de 40 nm, vemos que el cambio no es significativo, lo que sí se puede aseverar es que entre mayor sea el tamaño del radio del cascaron de semiconductor, menor es la intensidad eso se observa en el caso 2 donde con una mínima cantidad de Au el comportamiento óptico de este sistema casi es como si fuera semiconductor puro y el corrimiento hacia el infrarrojo de la misma manera, lo que es importante resaltar de estos sistemas, es que el semiconductor para que la nanopartícula presente un modo de resonancia del plasmón superficial es indispensable adicionar un elemento metálico, ya que las propiedades ópticas de este son distintas y estas involucran la densidad electrónica y el hecho de que los metales presentan bandas de valencia y conducción traslapadas lo que hace el flujo electrónico fluido.

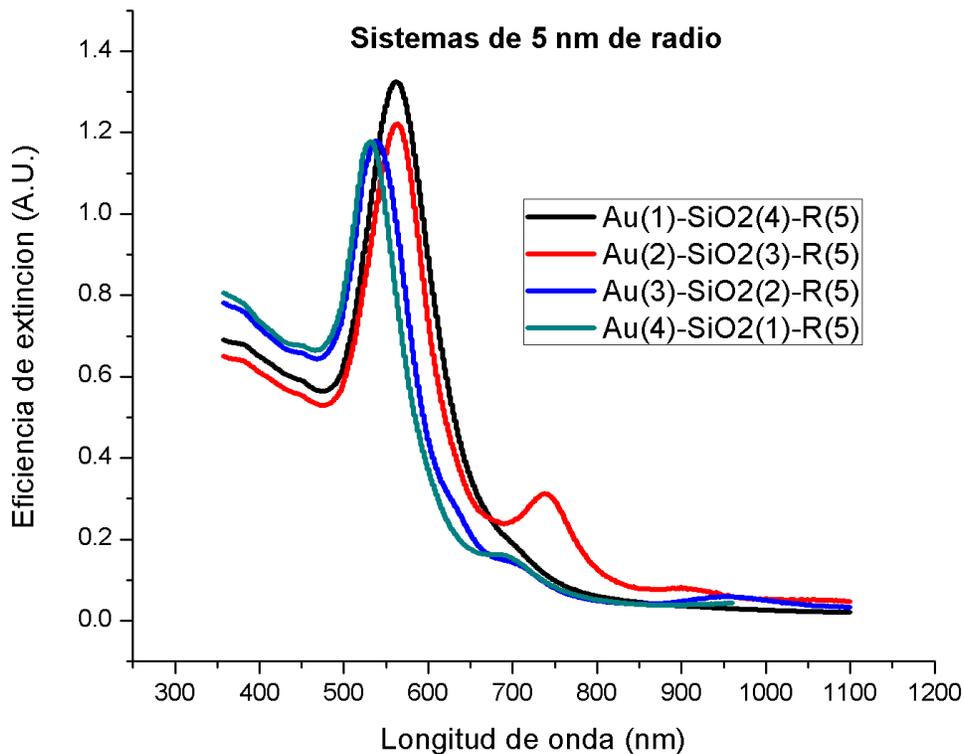
### 4.3 Sistemas $Au@SiO_2$ de 5 nm de Radio

A continuación se presentan las visualizaciones de los sistemas más pequeños en radio con los que se trabajara, las nanopartículas presentadas a continuación muestran una secuencia de disminución en el cascarón de Au y un aumento del núcleo de semiconductor.



**Figura 29.** Nanopartículas de 5 nm de radio, donde existe tendencia a disminuir el cascarón de Au y observar como en la respuesta óptica.

Para estos sistemas se calcularon las propiedades ópticas, con los mismos parámetros utilizados anteriormente, fueron irradiados con un rango de longitud de onda de 300 a 1100 nm, de lo anterior se obtuvieron espectros de extinción que se observan en la siguiente Fig. 30.



**Figura 30.** Respuesta óptica de sistemas de 5 nm de radio con distintas proporciones.

De la Fig. 30 se rescata que el primer sistema señalado en la gráfica con la curva de color negro muestra que este sistema es el que presenta el cascarón más delgado de Au tiene una resonancia de plasmón de superficie a 550 nm, mientras que su intensidad de eficiencia de extinción es de 1.38 A.U. y es importante resaltar que este es el sistema con mayor intensidad, el sistema 2 vemos que aumenta el espesor del cascarón de Au presenta una respuesta óptica muy interesante ya que se muestra en la curva de color rojo que tiene dos resonancias de plasmón de superficie la primera se obtiene a 550 nm que es característica del Au, aunque esta presenta una intensidad menor que la anterior, esta es de 1.2 A.U. que si la

comparamos con la primera tiene 0.18 A.U. menos, el segundo pico de resonancia esta aproximadamente a 750 nm y la intensidad de este es muy pequeña, aproximadamente de 0.3 A.U.

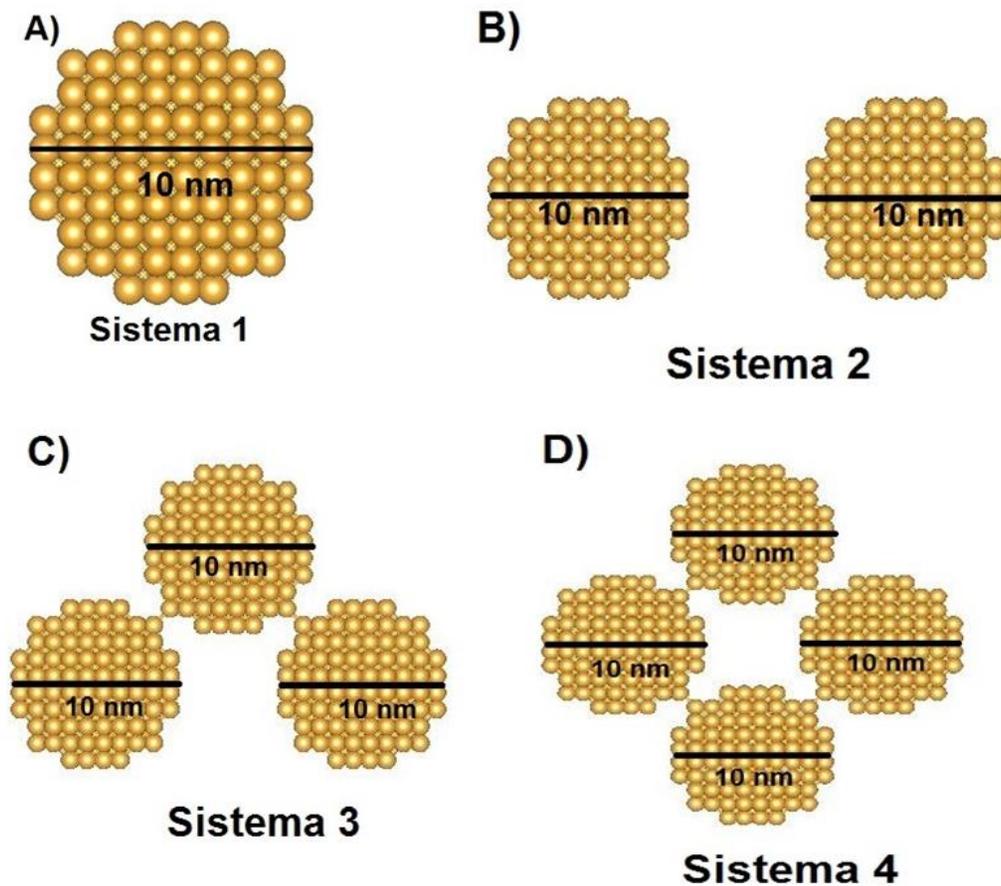
Resulta muy interesante este comportamiento debido a que las nanopartículas al ser esféricas, y tener una geometría que es considerada como perfecta se espera como respuesta óptica una sola curva, no dos como este caso, sin embargo el que hayan aparecido dos picos lo atribuimos a que está relacionado con las dimensiones de los diámetros de los componentes del sistema.

Para el tercer caso que es Au(3)-SiO<sub>2</sub>(2)-R(5), que es el espectro marcado en color azul se aprecia que su pico de resonancia a comparación de los otros dos se encuentra corrido hacia la izquierda un poco en contraste a los dos anteriores, sin embargo el desplazamiento no es considerablemente significativo, es de 20 nm menos, en este espectro hay un comportamiento similar al anterior, hay una ligera curva que apenas se distingue a 700 nm pero su aparición es menos significativa, ya que esta se aprecia muy tenue, la intensidad en eficiencia de extinción para este caso es de 1.18, la última curva que es de color verde presenta un comportamiento muy similar al espectro anterior marcado con color azul.

## **4.4. Sistemas anisotrópicos**

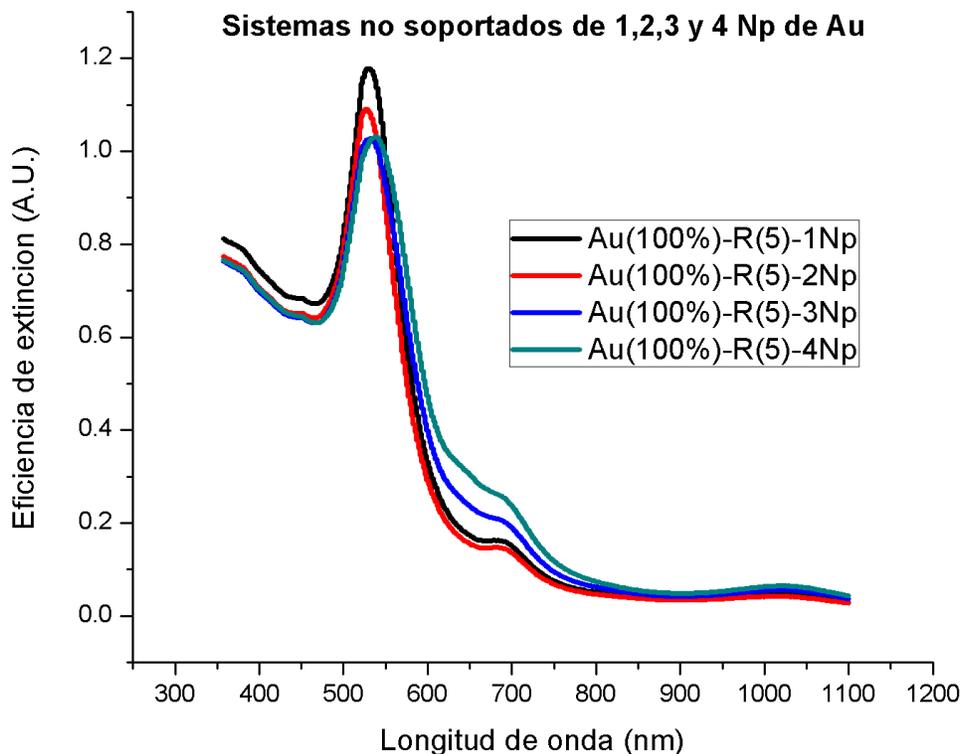
### **4.4.1 Sistemas de Nanopartículas Ordenadas sin Soporte**

A continuación se presentan las visualizaciones de los sistemas sin soporte, cabe mencionar que estos sistemas están conformados por un número finito de nanopartículas que van de 1 a 4 ordenadas geométricamente como se mostrara a continuación a estos sistemas se les realizaron las mismas condiciones de calculo que las anteriores, es decir fueron irradiadas con un rango de longitud de onda de 300 a 1100 nm, se simulo para estos sistemas un medio acuoso, también en esta sección se presentarán los espectros de extinción obtenidos y describiremos cada uno de ellos.



*Figura 31. Sistemas no soportados de nanopartículas monometálicas de Au, ordenadas de diferentes geometrías.*

En la Fig. 31 se presentan las visualizaciones de los sistemas ordenados con distintas geometrías, a continuación se muestra los espectros de eficiencia de extinción para cada caso:



**Figura 32.** Respuesta óptica de nanopartículas de Au con un radio de 5 nm ordenadas en formas geométricas.

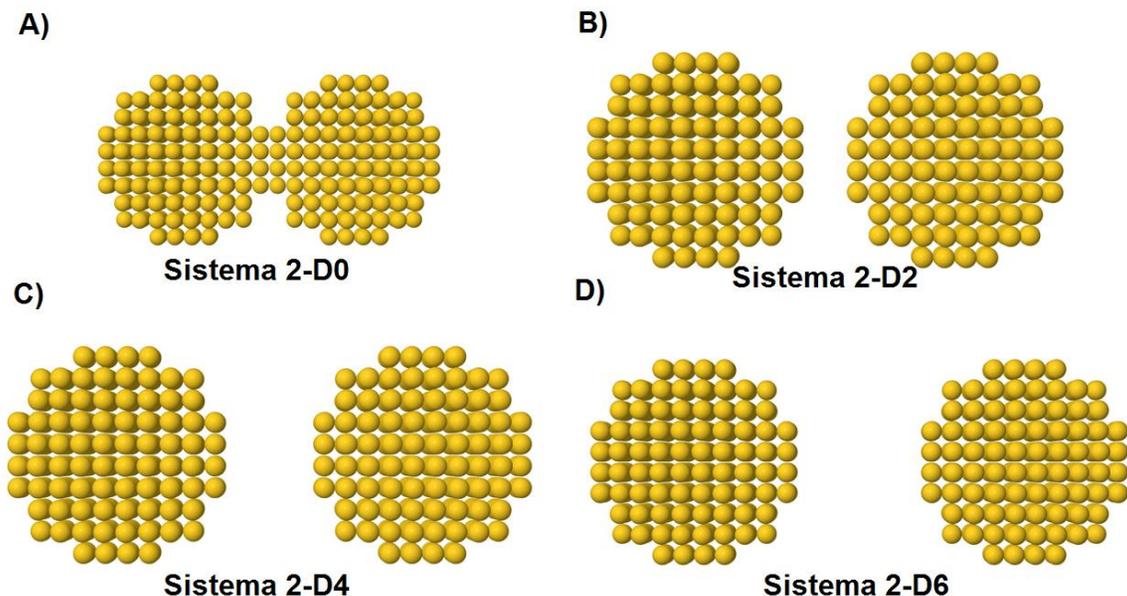
En la Fig. 32 podemos observar que el comportamiento de resonancia de plasmón superficial en estos sistemas se da a la misma longitud de onda en todos los casos, aproximadamente en 540 nm, sin embargo aparece una pequeña panza aproximadamente a 690 nm como se observa en la figura en la curva de color rojo que es el sistema con 2 nanopartículas, al igual que el sistema con una sola nanopartícula, que es la curva color negro, solo que presentan distinta intensidad en los sistemas con 3 y 4 nanopartículas la intensidad es menor que en los casos anteriores, pero la segunda panza aparece a 715 nm aproximadamente, vemos que según los espectros mostrados anteriormente, la segunda panza aumenta en corrimiento y ensanchamiento de pico entre más nanopartículas se agreguen y la forma en que ordenen.

## 4.4.2 Sistemas de Nanopartículas Ordenadas Geométricamente sin Soporte a Diferentes Distancias

Con lo anterior se hicieron sistemas en donde el factor de estudio de este caso es la respuesta óptica en función de la distancia entre las nanopartículas que es de 0, 2, 4 y 6 nm y el número de partículas que es 1, 2, 3 para este caso se realizaron dos configuraciones, una de forma lineal y otra en forma de triángulo equilátero y por ultimo un sistema de 4 nanopartículas.

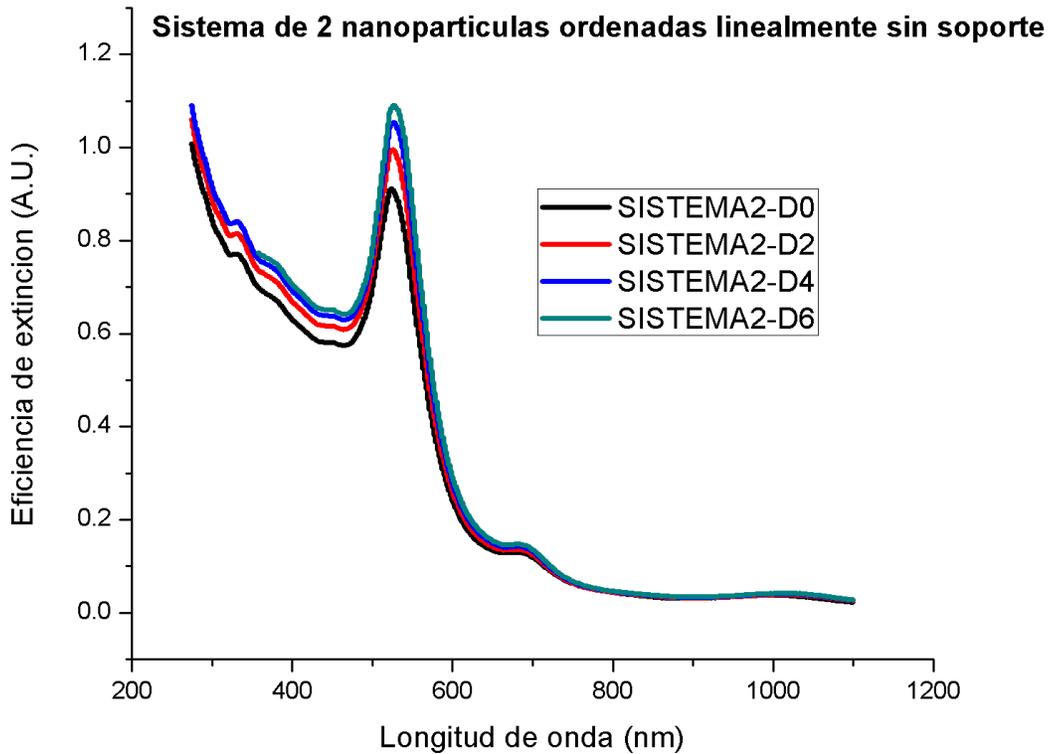
### 4.4.2.1 Sistema de 2 Nanopartículas

En la siguiente Figura podemos observar visualizaciones de 4 sistemas conformados por 2 nanopartículas monometálicas separadas a una distancia de 0, 2, 4 y 6 nm entre ellas, estas nanopartículas tienen un radio de 5 nm y fueron colocadas horizontalmente y separadas gradualmente para poder observar su respuesta óptica.



**Figura 33.** Sistemas de 2 nanopartículas separadas gradualmente 0, 2, 4 y nm, son nanopartículas monometálicas de Au con 5 nm de radio.

En la siguiente Fig. 33, podemos observar los espectros de extinción de cada sistema a diferente distancia para poder contrastar que efecto tiene sobre la respuesta óptica el aumento de la distancia entre componentes del sistema.

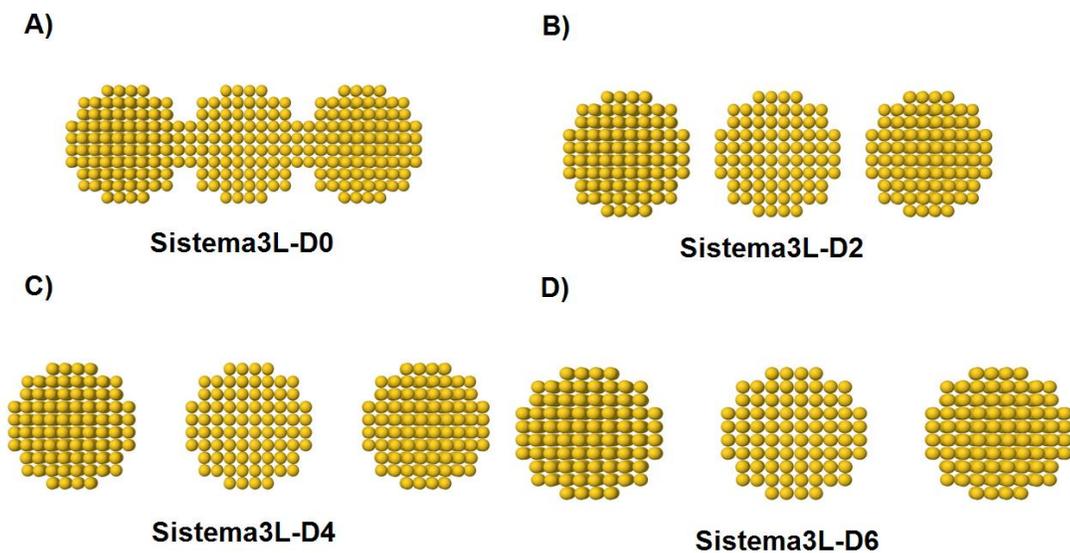


**Figura 34.** Respuesta óptica de 2 nanopartículas de Au con un radio de 5 nm separadas a distintas distancias en nm.

En la Fig. 34 podemos observar la respuesta óptica de estos sistemas y se aprecia que permanece constante la resonancia de plasmón superficial, en aproximadamente 550 nm solo hay cambio en la intensidad conforme aumentamos la distancia entre ellas hay mayor intensidad, siendo la mayor 1.1 A.U. y se observa en todos los casos una pequeña curva a 700 nm pero la intensidad de este es mínima en comparación con la que aparece a 550 nm.

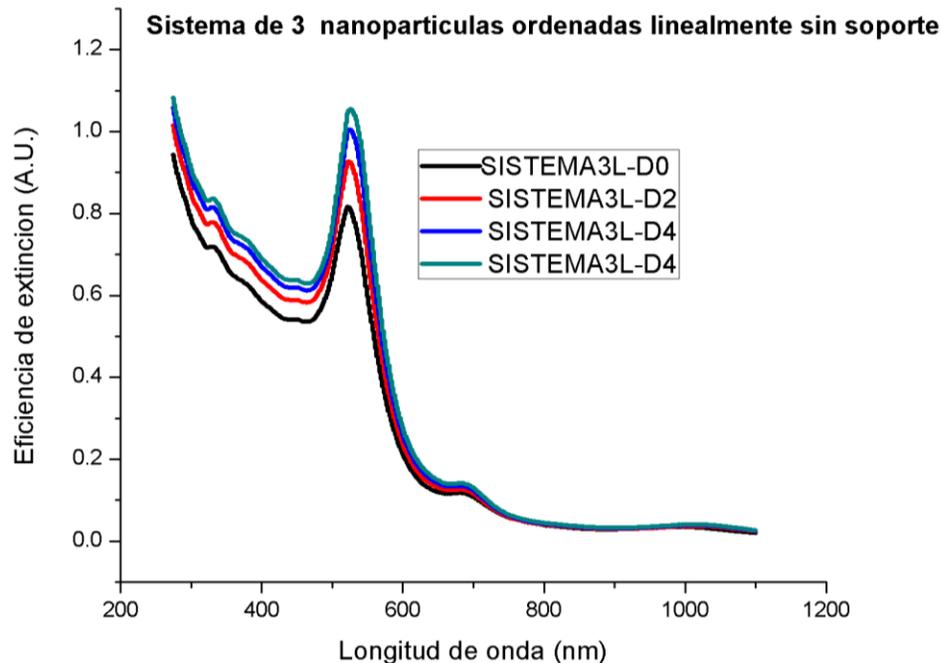
#### 4.4.2.2 Sistema de 3 Nanopartículas Lineales

En la siguiente Fig. 35 podemos observar visualizaciones de 4 sistemas conformados por 3 nanopartículas monometálicas separadas a una distancia de 0, 2, 4 y 6 nm entre ellas, ordenadas horizontalmente, estas nanopartículas tienen un radio de 5 nm y fueron colocadas horizontalmente y separadas gradualmente para poder observar su respuesta óptica.



**Figura 35.** Sistemas de 3 nanopartículas separadas gradualmente 0, 2, 4 y 6 nm, son nanopartículas monometálicas de Au con 5 nm de radio.

En la siguiente Fig. 36, podemos observar los espectros de extinción de cada sistema a diferente distancia para poder contrastar que efecto tiene sobre la respuesta óptica el aumento de la distancia entre componentes del sistema.

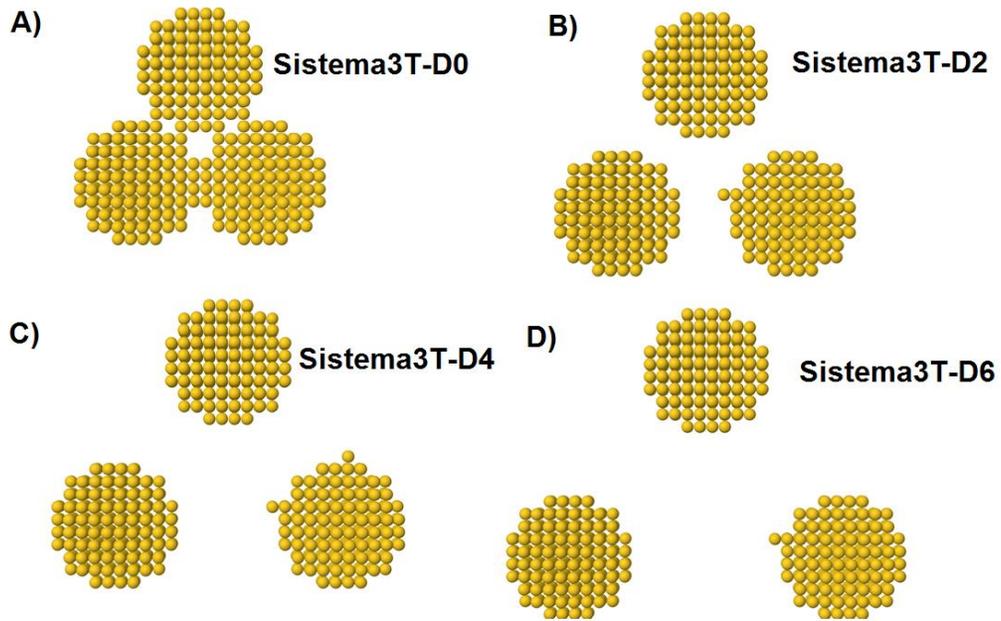


**Figura 36.** Respuesta óptica de 3 nanopartículas de Au con un radio de 5 nm separadas a distintas distancias en nm.

En la Fig. 36 podemos observar la respuesta óptica de estos sistemas y se aprecia que permanece constante la resonancia de plasmón superficial, en aproximadamente 550 nm solo hay cambio en la intensidad conforme aumentamos la distancia entre ellas hay mayor intensidad, siendo la mayor 1.1 A.U. y se observa en todos los casos una pequeña curva a 690 nm pero la intensidad de este es mínima en comparación con la que aparece a 550 nm.

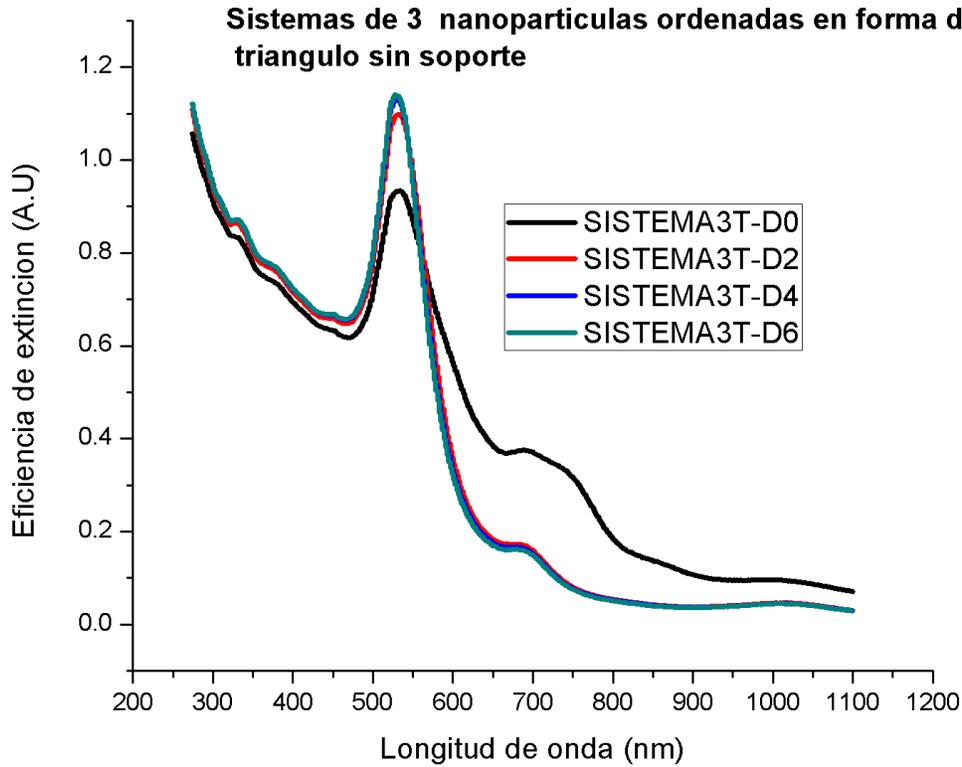
#### 4.4.2.3 Sistema de 3 Nanopartículas en Forma Triangular

En la siguiente Fig. 37 podemos observar visualizaciones de 4 sistemas conformados por 3 nanopartículas monometálicas separadas a una distancia de 0, 2, 4 y 6 nm entre ellas, la diferencia de estos sistemas con los de la Figura 32, es que están ordenados triangularmente, estas nanopartículas tienen un radio de 5 nm y fueron colocadas horizontalmente y separadas gradualmente para poder observar su respuesta óptica.



**Figura 37.** Sistemas de 3 nanopartículas separadas gradualmente 0, 2, 4 y nm, son nanopartículas monometálicas de Au con 5 nm de radio.

En la siguiente Fig. 38, podemos observar los espectros de extinción de cada sistema a diferente distancia para poder contrastar que efecto tiene sobre la respuesta óptica el aumento de la distancia entre componentes del sistema.



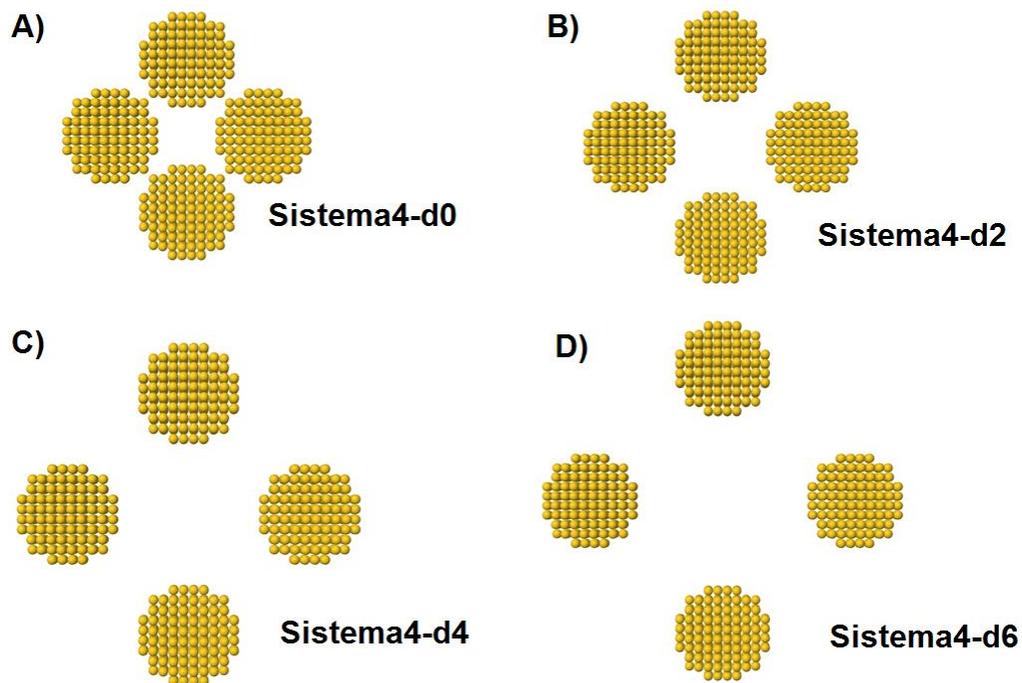
**Figura 38.** Respuesta óptica de 3 nanopartículas de Au con un radio de 5 nm separadas a distintas distancias en nm.

En la Fig. 38 podemos observar los espectros de extinción para estos sistemas, que aunque contienen el mismo número de nanopartículas que el sistema anterior, presentan un orden distinto y esto hace que la respuesta óptica sea distinta, para el sistema que tiene una distancia de 0 nm entre sí, que es la curva de color negro se aprecia que el pico característico de resonancia de plasmón superficial si aparece en 550 nm, sin embargo, no es el único pico que aparece, aproximadamente a 690 comienza un pico muy ancho y con poca intensidad y este termina a aproximadamente 790 nm, esta curva es la que presenta menor intensidad contrastándola con las otras tres, 0.93 A.U., pasando con los otros sistemas presentan monotonía en cuanto a las curvas que se obtuvieron presentan las tres una intensidad de 1.18 A.U. y además presentan una resonancia a 550 nm y otro pico con menor intensidad a 690 nm y mejor definido que el sistema con 0 nm de distancia, si comparamos estos sistemas con los sistemas ordenados horizontalmente, obtenemos que en estos hay aumento de la intensidad entre mayor

es la distancia entre nanopartículas, sin embargo las curvas resultan muy parecidas entre sí.

#### 4.4.2.4 Sistema de 4 Nanopartículas Sin Soporte

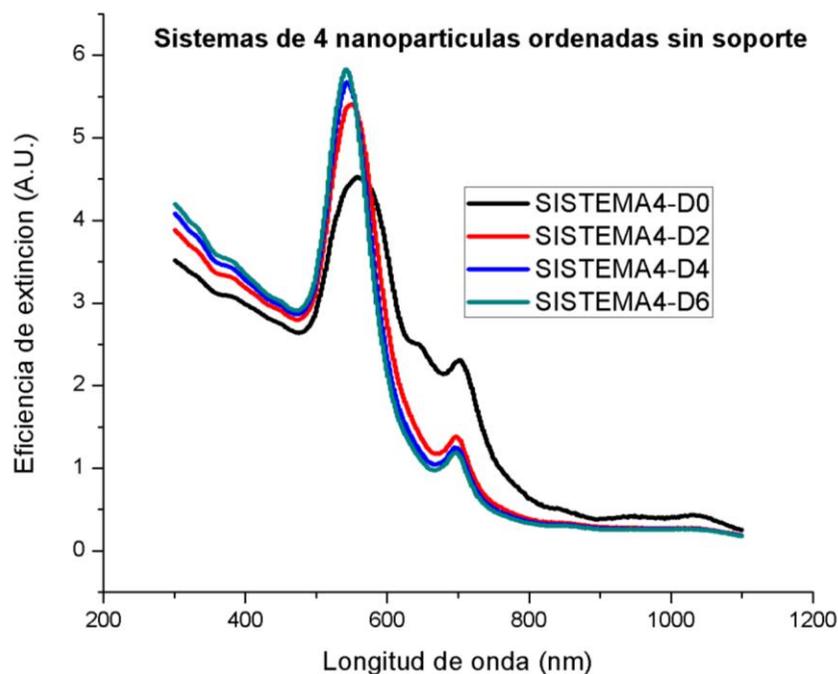
En la siguiente Fig. 39 podemos observar visualizaciones de 4 sistemas conformados por 4 nanopartículas monometálicas separadas a una distancia de 0, 2, 4 y 6 nm entre ellas, ordenadas a  $90^\circ$  cada una, estas nanopartículas tienen un radio de 5 nm y fueron colocadas horizontalmente y separadas gradualmente para poder observar su respuesta óptica.



**Figura 39.** Sistemas de 4 nanopartículas separadas gradualmente 0, 2, 4 y 6 nm, son nanopartículas monometálicas de Au con 5 nm de radio.

En la siguiente Fig. 40, podemos observar los espectros de extinción de cada sistema a diferente distancia para poder contrastar que efecto tiene sobre la respuesta óptica el aumento de la distancia entre componentes del sistema. Lo que

se aprecia es que el primer sistema, presenta una resonancia de plasmón de superficie de 570 nm, esta curva que se señala de color negro, presenta una peculiaridad y es que presenta un pico relativamente más ancho a diferencia de los otros sistemas, también es la que presenta menor intensidad con 4.5 A.U., esta curva exhibe otros ligeros picos que comienzan a presentarse en un rango aproximado de 650 nm y 710 nm, los demás sistemas, es decir, los que tienen 2, 4 y 6 nm de distancia entre ellas, presentan un patrón monótono en cuanto a los picos de resonancia de plasmón de superficie que son dos, a diferencia del primer sistema, estos tienen los picos mejor definidos y más estrechos y se encuentran aproximadamente a 550 nm y el segundo pico está a 700 nm y la intensidad mayor alcanzada es de 5.9 A.U. que es muy alto si comparamos estos sistemas con los anteriores que tienen 1, 2 y 3 nanopartículas.



**Figura 40.** Respuesta óptica de 4 nanopartículas de Au con un radio de 5 nm separadas a distintas distancias en nm.

A continuación en la siguiente tabla se presenta un concentrado de las eficiencias de extinción obtenidas para todos los sistemas mostrados anteriormente, lo que nos resulta extremadamente interesante, es que al tener 2 y 3 nanopartículas las

eficiencias son muy parecidas, sin embargo al sumar una nanopartícula más hay un incremento considerable de aproximadamente 4.72 A.U. esto se lo atribuye principalmente al ordenamiento de las nanopartículas, ya que pareciera que formarían una especie de cuadrado y existen mayor área superficial que hace contacto con el rango de radiación aplicada.

**Tabla 3.** Concentrado de comparación de Eficiencia de extinción (A.U.) en los sistemas no soportados de 2, 3L, 3T y 4 nanopartículas variando la distancia entre ellas.

<b>Sistema</b>	<b>Eficiencia de extinción a 0 nm de distancia</b>	<b>Eficiencia de extinción a 2 nm de distancia</b>	<b>Eficiencia de extinción a 4 nm de distancia</b>	<b>Eficiencia de extinción a 6 nm de distancia</b>
<b>S2</b>	0.9	1	1.08	1.1
<b>S3-L</b>	0.9	1	1.08	1.1
<b>S3-T</b>	0.93	1.16	1.18	1.18
<b>S4</b>	4.5	5.4	5.7	5.9

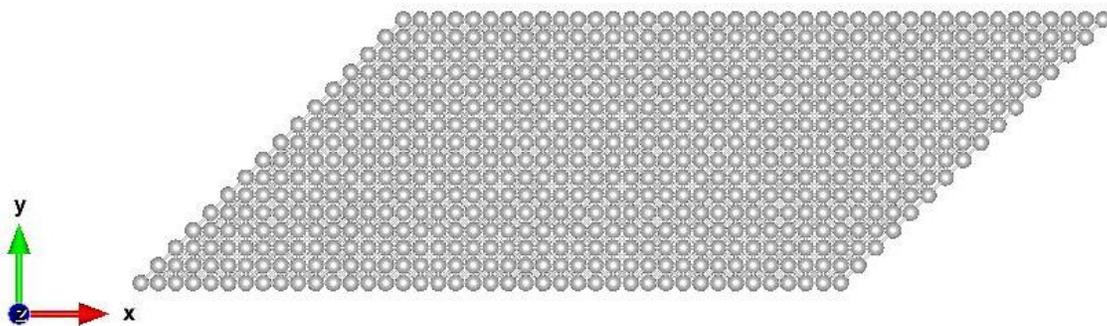
Si hay algo en la ciencia para poder avanzar es la curiosidad y el interés de querer conocer cómo afectan algunas variables de cualquier tipo a la materia en el comportamiento o propiedad que se quiera modificar, y por eso a continuación se presentan los sistemas anteriores, pero la variable principal es adicionar un soporte de semiconductor a nuestro sistema, con esto se quiere estudiar el comportamiento óptico de los sistemas y conocer el efecto que este tiene, no descartando la variable de separación entre las nanopartículas.

## 4.5 Sistemas con isotrópicos

### 4.5.1 Sistemas Soportados de 1, 2, 3 y 4 Nanopartículas Variando las Distancias 0, 2, 4 y 6 nm

### 4.5.2 Soporte

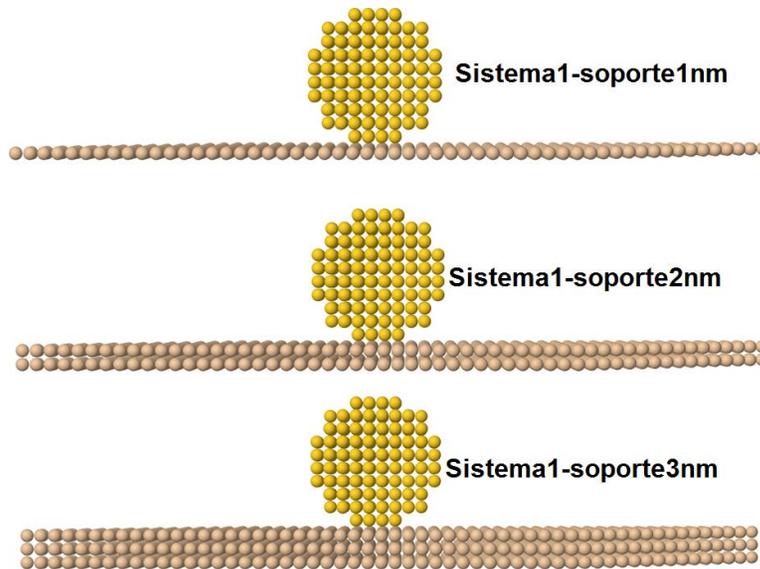
El soporte diseñado para estos sistemas es de semiconductor ( $\text{SiO}_2$ ) y es de forma romboédrica, y se muestra a continuación en la siguiente Fig. 41:



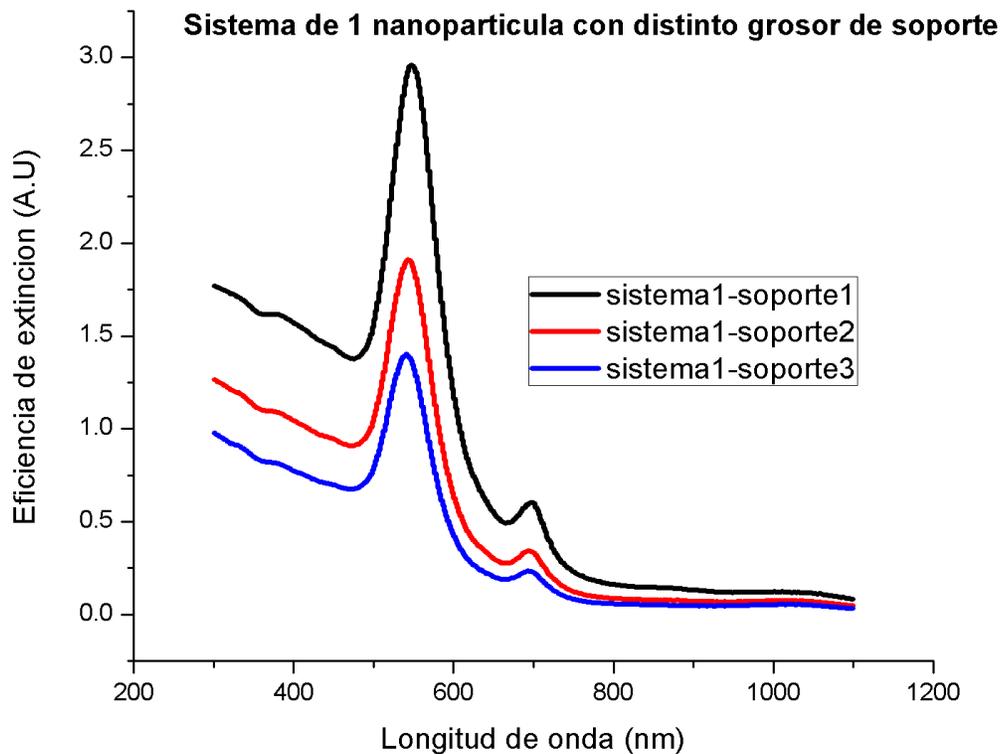
*Figura 41. Soporte utilizado en las nuevas configuraciones.*

#### 4.5.2.1 Prueba de Grosor de Soporte

Se sabe que las dimensiones de las cosas, en este caso de nuestro soporte puede aumentar o disminuir la respuesta óptica de nuestros sistemas, es por eso que con el interés de observar que efecto presenta el grosor del soporte se realizaron tres configuraciones, con 1, 2 y 3 nm de grosor para poder definir el grosor del soporte en los sistemas, las pruebas se realizaron con una sola nanopartícula y a continuación se muestra la visualización:



**Figura 42.** Visualizaciones de nanopartícula esférica de 5 nm de radio, soportada en un semiconductor de distintos grosores (1, 2 y 3 nm).



**Figura 43.** Espectros de respuesta óptica de la nanopartícula soportada variando el grosor y observando que efecto tiene este con respecto a la intensidad de eficiencia de extinción y corrimiento al infrarrojo.

En la Fig. 43 anterior podemos observar el comportamiento óptico de una nanopartícula soportada en una lámina de SiO<sub>2</sub> de 1, 2 y 3 nm de grosor, presenta

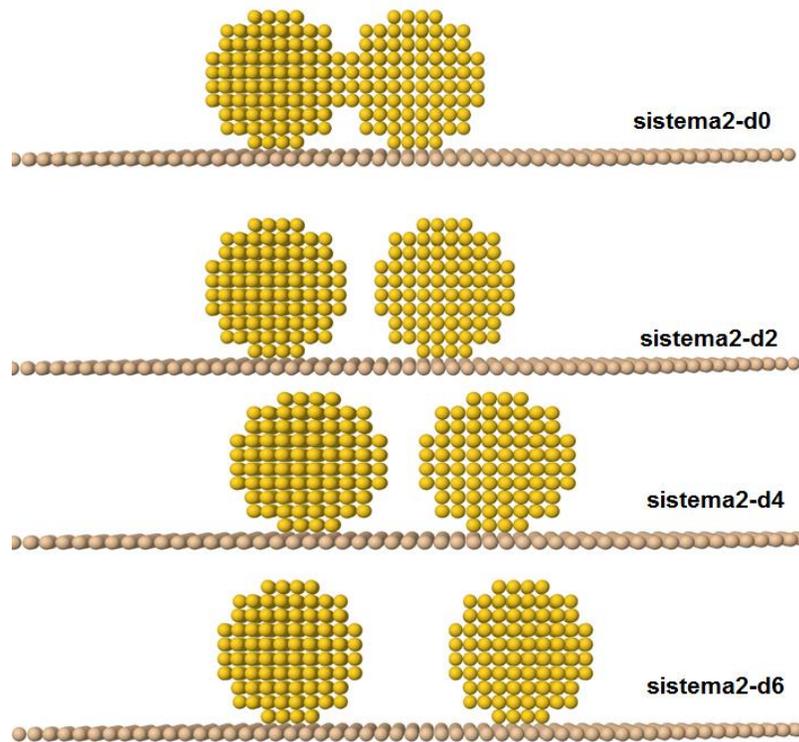
un patrón de comportamiento monótono, es decir conforme aumenta el grosor del soporte, disminuye la eficiencia de extinción, la mayor eficiencia de extinción es a 2.9 A.U., para el segundo caso es de 1.8 A.U. Y para el último caso es de 1.4, aunque la primer curva que muestra la resonancia de plasmón superficial permanece igual en los tres casos a 550 nm, el ancho de pico parece ser similar en todos los casos y se muestra un segundo pico de oscilaciones superficiales colectivas aproximadamente en 700 nm, aunque mientras más capas de semiconductor se apilen resulta menos definido. Lo que podemos decir de lo anterior es que el soporte presenta un efecto negativo en la eficiencia de extinción del sistema, aunque no modifica el corrimiento en el infrarrojo en ninguno de los tres casos, por esta razón, los sistemas posteriores serán soportados en monoláminas del semiconductor para poder obtener la mayor eficiencia de extinción en cada sistema.

Observando el comportamiento de este se obtuvo que el soporte tiene un efecto positivo en el aumento de la eficiencia de extinción cuando tiene el menor grosor que es de 1nm, por esta razón se decidió que los siguientes sistemas soportados tengan este grosor para poder observar el comportamiento al adicionar nanopartículas a la superficie de este soporte.

### **4.5.3 Sistema Soportado de 2 Nanopartículas Variando la Distancia**

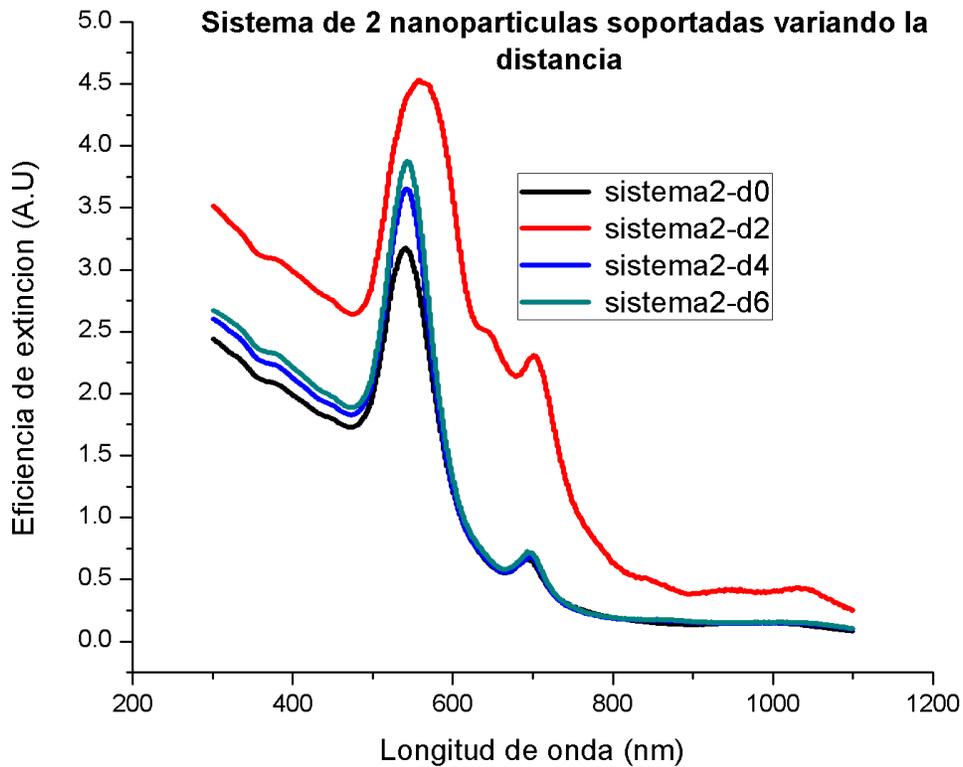
A continuación se presentan las visualizaciones y la respuesta óptica de un sistema conformado por dos nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio colocadas horizontalmente, variando la distancia entre ellas de 0, 2, 4 y 6 nm sobre un soporte de semiconductor de 1 nm de grosor.

Cabe mencionar que las condiciones de cálculo se conservan en todos los casos, que son: todos los sistemas son irradiados con un rango de longitud de onda de 300 a 1100 nm, en la Fig. 44 se muestran los sistemas



**Figura 44.** Sistemas soportados de dos nanopartículas variando la distancia entre ellas, con un soporte de 1 nm de grosor.

A continuación se muestra la respuesta óptica de los 4 sistemas:



**Figura 45.** Respuesta óptica de sistema de dos nanopartículas separadas a 0, 2, 4 y 6 nm de distancia entre sí soportadas en una lámina de semiconductor de 1 nm de grosor

En la Fig. 45, se observa la respuesta óptica que tuvieron estos sistemas al adicionar un soporte y además variando la distancia a la que las nanopartículas se encuentran, vemos que el sistema que presenta 0, 4 y 6 nm de distancia presenta un patrón, presentan una curva de resonancia de plasmón de superficie a aproximadamente 550 nm con una intensidad de eficiencia de extinción de 3.0, 3.6 y 3.75 A.U. y aparece un pequeño pico a 720 nm respectivamente, pero el sistema con una distancia de 2 nm presenta una curva totalmente distinta a las anteriores, si bien presenta resonancias parecidas en cuanto a que longitud de onda surgen, cabe mencionar que los picos de resonancia son más anchos y con una mayor intensidad incluso el pico pequeño encontrado a 730 nm, esta respuesta es muy inusual porque se esperaría que también este sistema se acoplara al patrón que siguen las otras configuraciones.

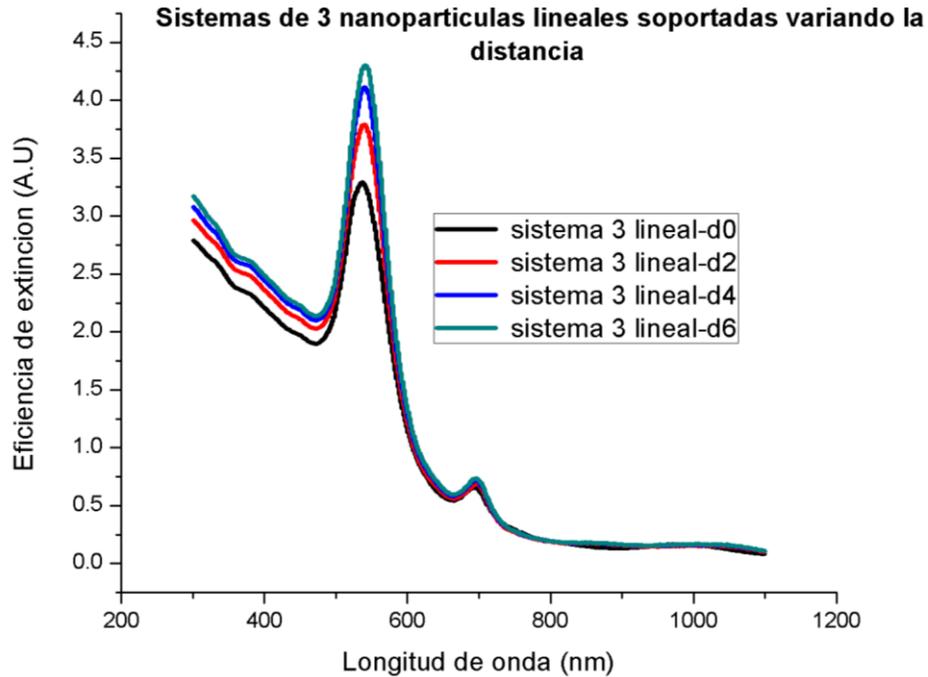
#### 4.5.4 Sistema Soportado de 3 Nanopartículas Ordenadas Linealmente Variando la Distancia

A continuación se presentan las visualizaciones y la respuesta óptica de un sistema conformado por tres nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio colocadas horizontalmente, variando la distancia entre ellas de 0, 2, 4 y 6 nm sobre un soporte de semiconductor de 1 nm de grosor.

Cabe mencionar que las condiciones de cálculo se conservan en todos los casos, que son: todos los sistemas son irradiados con un rango de longitud de onda de 300 a 1100 nm, en la Fig. 46 se muestran los sistemas:



**Figura 46.** Sistemas soportados de tres nanopartículas variando la distancia entre ellas, con un soporte de 1 nm de grosor.



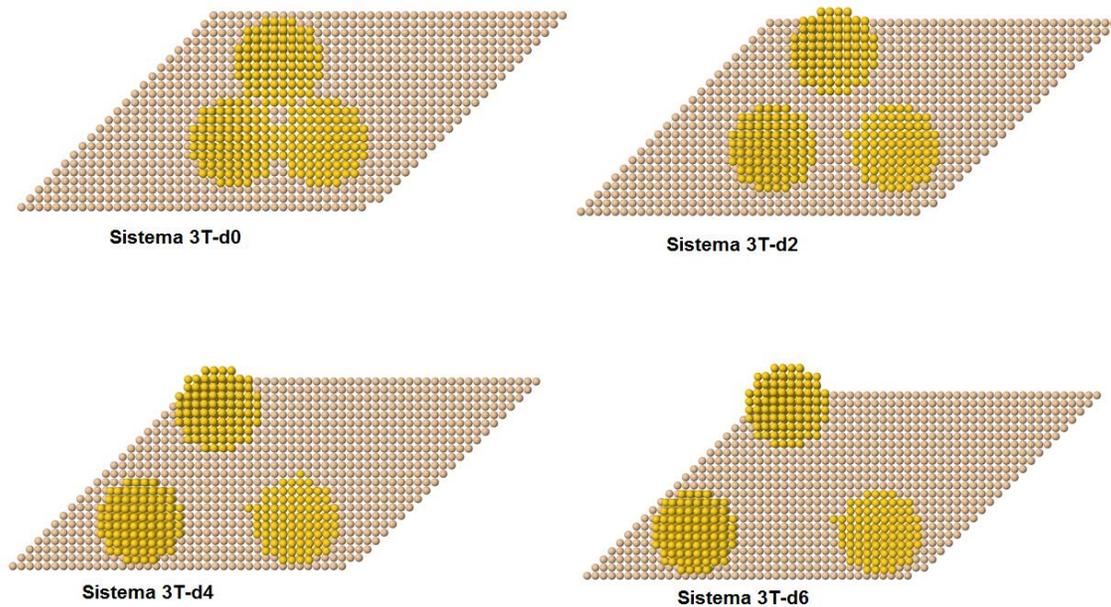
**Figura 47.** Respuesta óptica de sistemas de 3 nanopartículas ordenadas linealmente variando la distancia entre ellas.

En la Fig.47 podemos apreciar que la resonancia de plasmón de superficie se presenta a 550 nm y la segunda curva que es menos prominente pero que coincide y aparece en todos los caso no importando la distancia entre las nanopartículas se encuentra a 690 nm, cabe resaltar que lo único que mejora sorprendentemente en este sistema adicionando el soporte, es la intensidad de la eficiencia de extinción significativamente a 4.3 A.U. que es la máxima en este caso para el sistema separado 6 nm entre sí, ya que en el caso no soportado obtenemos una eficiencia máxima de 1.1 A.U. esto quiere decir que el soporte aumento la eficiencia de extinción 3.2 unidades.

### 4.5.5 Sistema Soportado de 3 Nanopartículas Ordenadas Triangularmente Variando la Distancia

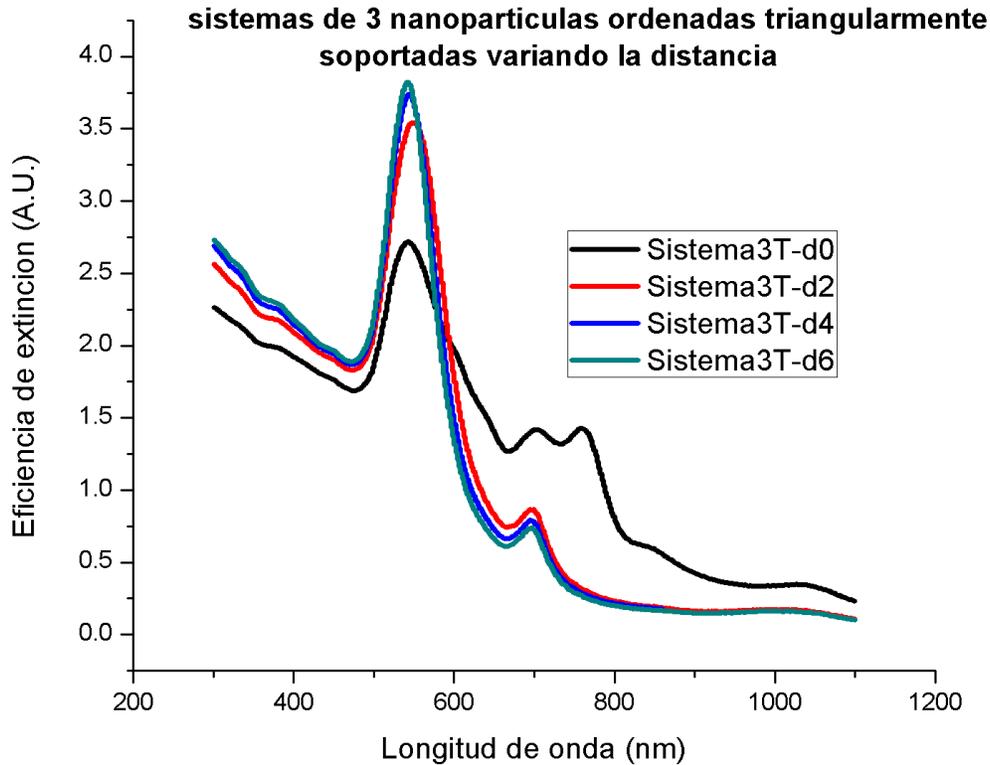
A continuación se presentan las visualizaciones y la respuesta óptica de un sistema conformado por tres nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio colocadas triangularmente, es decir a  $120^\circ$ , variando la distancia entre ellas de 0, 2, 4 y 6 nm sobre un soporte de semiconductor de 1 nm de grosor.

Cabe mencionar que las condiciones de cálculo se conservan en todos los casos, que son: todos los sistemas son irradiados con un rango de longitud de onda de 300 a 1100 nm, en la Fig. 48 se muestran los sistemas:



**Figura 48.** Sistemas soportados de tres nanopartículas de forma triangular variando la distancia entre ellas, con un soporte de 1 nm de grosor.

A continuación mostramos las gráficas de las respuestas ópticas de estos sistemas:



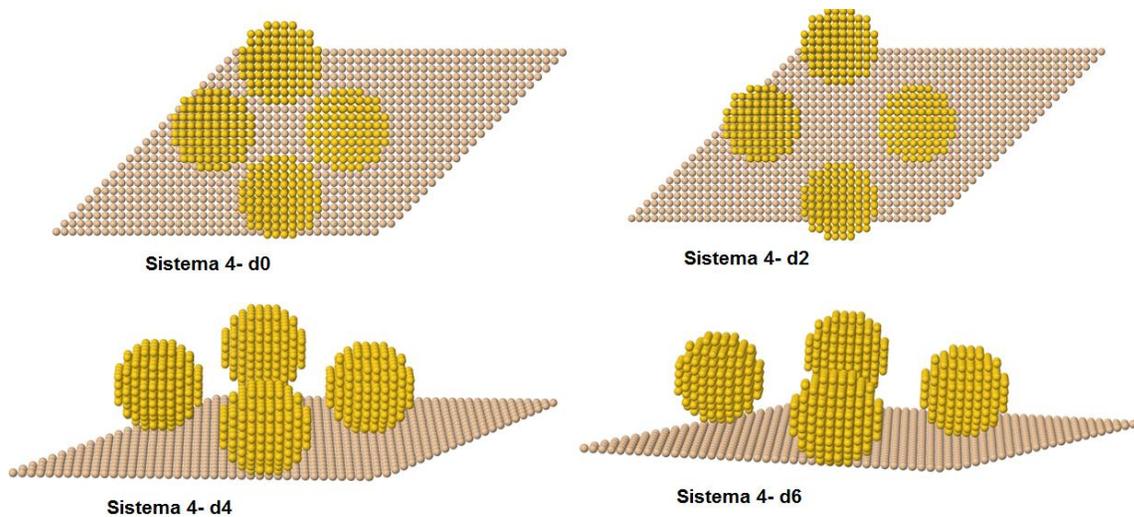
**Figura 49.** Respuesta óptica de sistemas de 3 nanopartículas ordenados de forma triangular variando la distancia y soportados en una lámina de semiconductor de 1 nm de grosor.

En la Fig. 49, se observa la respuesta óptica de estos sistemas de 3 nanopartículas ordenadas de una forma distinta ya que forman un triángulo y además se varía la distancia entre ellas, la primera curva que corresponde a un sistema que tiene 0 nm de distancia entre las nanopartículas vemos presenta una curva singular, se aprecian 3 picos de resonancia de plasmón de superficie, el primero aproximadamente a 550 nm, con una intensidad de 2.75 A.U. que en estos 4 sistemas es la menor intensidad, los otros dos picos son de menor intensidad y son consecutivos comienzan a partir de 700 nm y termina el tercero a 790 nm, con respecto a los otros sistemas presentan un patrón entre más alejamos las nanopartículas la intensidad aumenta a 3.8 A.U. siendo esta la mayor alcanzada en estos sistemas, estos presentan una resonancia de plasmón de superficie a 550 nm los picos en estos tres casos están mejor definidos y solo presentan adicional otro pico a 700 nm a diferencia del primer sistema que presenta dos más.

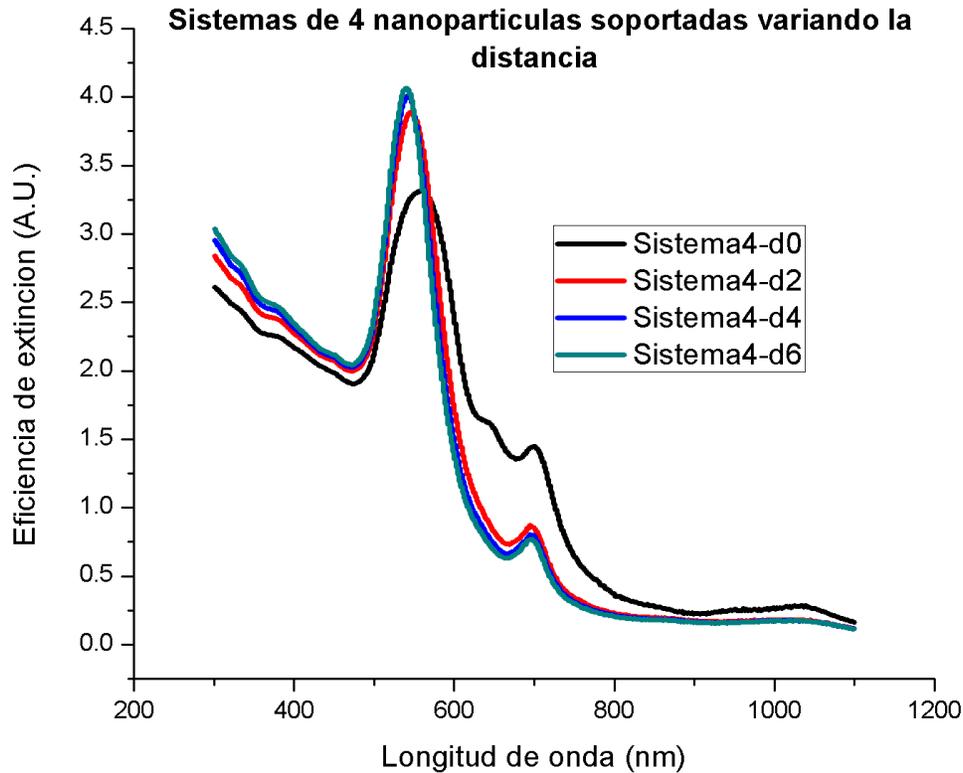
## 4.5.6 Sistema Soportado de 4 Nanopartículas Variando la Distancia

A continuación se presentan las visualizaciones y la respuesta óptica de un sistema conformado por 4 nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio colocadas horizontalmente, variando la distancia entre ellas de 0, 2, 4 y 6 nm sobre un soporte de semiconductor de 1 nm de grosor.

Cabe mencionar que las condiciones de cálculo se conservan en todos los casos, que son: todos los sistemas son irradiados con un rango de longitud de onda de 300 a 1100 nm, en la siguiente Fig. 50 se muestran los sistemas:



**Figura 50.** Sistemas de 4 nanopartículas separadas a 0, 2,, 4 y 6 nm de distancia entre ellas soportadas en una lámina de semiconductor de 1 nm de grosor.



**Figura 51.** Respuesta óptica de sistemas de 4 nanopartículas soportadas variando la distancia.

En la Fig. 51 se muestran las respuestas ópticas de nuestros 4 sistemas soportados de 4 nanopartículas, en donde se varió la distancia entre ellas, lo que podemos observar es que el primer sistema que es el que está a 0 nm de distancia presenta una resonancia de plasmón de superficie aproximadamente a 590 nm cabe mencionar que a comparación de los otros sistemas este tiene el pico menos definido con una intensidad de 3.24 A.U. Siendo esta la menor intensidad presentada y la curva presenta irregularidades que pudieran ser pequeños picos que comienzan a aproximadamente 650 nm aunque estos tienen menor intensidad y el otro pico termina a 710 nm, los otros sistemas, presentan un comportamiento monótono con una intensidad de 4.20 A.U. siendo la mayor que corresponde al sistema con la máxima separación la primer señal de resonancia de plasmón aparece a 550 nm y estas señales están mejor definidas y el segundo pico en estos casos aparece a 700 nm.

## 4.6 Sistemas Soportados con Distinto Grosor de Soporte

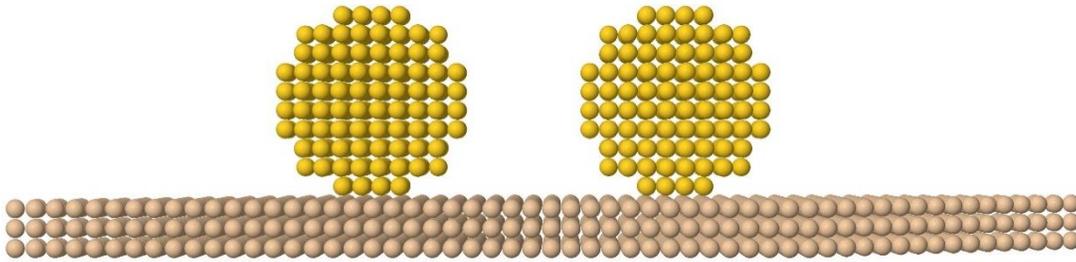
En esta sección se muestran las visualizaciones y el espectro de respuesta óptica que se obtuvieron al incrementar el grosor del soporte, se optó por aumentar el valor de esta variable, debido a que se necesita tener cálculos que sistemas que se apeguen más a la realidad, sin embargo, en la prueba de soporte para definir con que grosor obteníamos una mejor respuesta óptica, se observa que la mayor intensidad se obtiene al soportar nuestros sistemas en una lámina de semiconductor, también se vio que conforme se aumenta el grosor del soporte la respuesta óptica cambia, pero solo en intensidad, es muy importante decir que este factor (soporte) no afecta en el corrimiento o el posicionamiento del plasmón de superficie, sin embargo este si repercute en la intensidad de la respuesta óptica, sin embargo aunque hay otros factores que afectan esta propiedad, en estos próximos casos esperamos que la respuesta óptica disminuya en intensidad, sin embargo a continuación se describen todos los sistemas y sus comportamientos ópticos.

Todos los sistemas fueron sometidos a las mismas condiciones de cálculo, es decir se irradian con una longitud de onda que va desde 300 a 1100 nm, simulamos que nuestros sistemas están sumergidos en agua y los sistemas soportados son nanopartículas monometálicas de Au de 5 nm de radio, se soportaron sistemas de 2,3 y 4 nanopartículas variando las distancias entre ellas (0,2,4 y 6) y para el caso de tres nanopartículas se optó por tomar dos tipos de ordenamientos, el primero es lineal y el segundo colocar las nanopartículas a 120 grados formando un triángulo con estas.

### 4.6.1 Sistema soportado de 2 Nanopartículas Ordenadas Linealmente Variando la Distancia Entre Ellas y el Grosor del Soporte (3 nm)

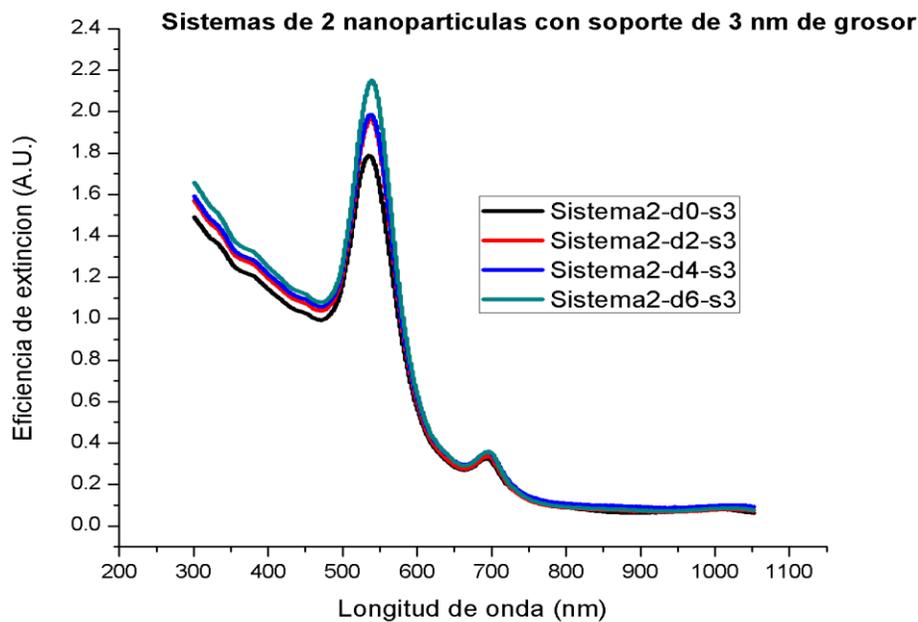
A continuación en la siguiente figura podemos observar la visualización de 1 de las 4 visualizaciones obtenidas de estos sistemas (al variar la distancia de 0, 2, 4 y 6 se obtienen 4 visualizaciones), esta representación es del sistema de dos

nanopartículas ordenadas linealmente y específicamente a 4 nm de distancia entre ellas, también en la figura se exhibe un soporte de semiconductor más grueso.



**Figura 52.** Representación de sistemas de dos nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio, estas nanopartículas se colocaron sobre un soporte de semiconductor que tiene un grosor de 3 nm de diámetro.

En la Fig. 53 están las respuestas ópticas de estos 4 sistemas, la curva de cada sistema está marcada con distinto color.



**Figura 53.** Respuesta óptica de sistemas con dos nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio, colocadas en un soporte de semiconductor con un grosor de 3 nm de radio.

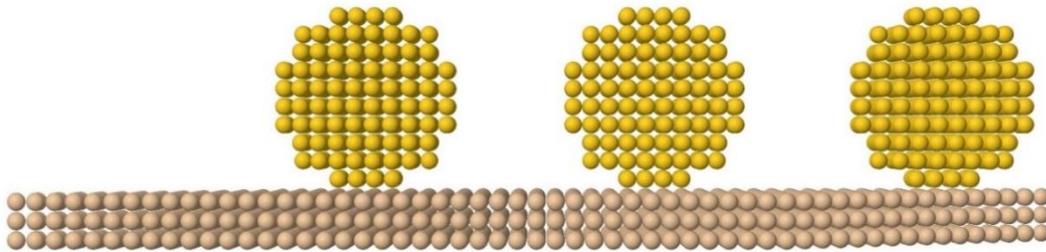
Contrastando la respuesta óptica de los sistemas soportados que tienen un soporte con un grosor de 1 nm y este con un grosor de 3 nm claramente se observa que hay un decaimiento en la respuesta óptica en los sistemas que tienen un soporte de mayor grosor, sin embargo también se alcanza a apreciar que específicamente en

el sistema separado a 2 nm de distancia entre nanopartículas se presenta mayor definición de la curva de resonancia de plasmón de superficie, se presentó un decremento de eficiencia de extinción de aproximadamente 2.32 A.U. comparando las eficiencias más altas en ambos casos.

Si bien era la predicción que se había realizado en un principio vemos que también cambio la definición en este caso de este sistema.

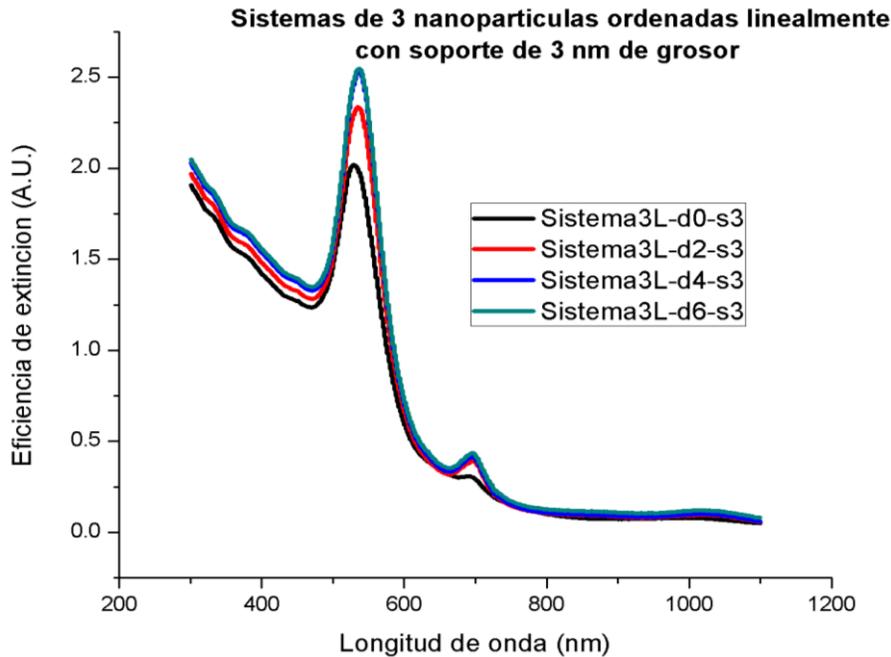
#### 4.6.2 Sistema Soportado de 3 Nanopartículas Ordenadas Linealmente Variando la Distancia Entre Ellas y el Grosor del Soporte (3 nm)

A continuación en la siguiente figura podemos observar la visualización de 1 de las 4 visualizaciones obtenidas de estos sistemas (al variar la distancia de 0, 2, 4 y 6 se obtienen 4 visualizaciones), esta representación es del sistema de tres nanopartículas ordenadas linealmente y específicamente a 4 nm de distancia entre ellas, también en la figura se exhibe un soporte de semiconductor más grueso (3nm).



**Figura 54.** Representación de sistemas de tres nanopartículas linealmente ordenadas monometálicas de 5 nm de radio, estas nanopartículas se colocaron sobre un soporte de semiconductor que tiene un grosor de 3 nm de diámetro.

En la siguiente figura se muestra la respuesta óptica de los 4 sistemas obtenidos.

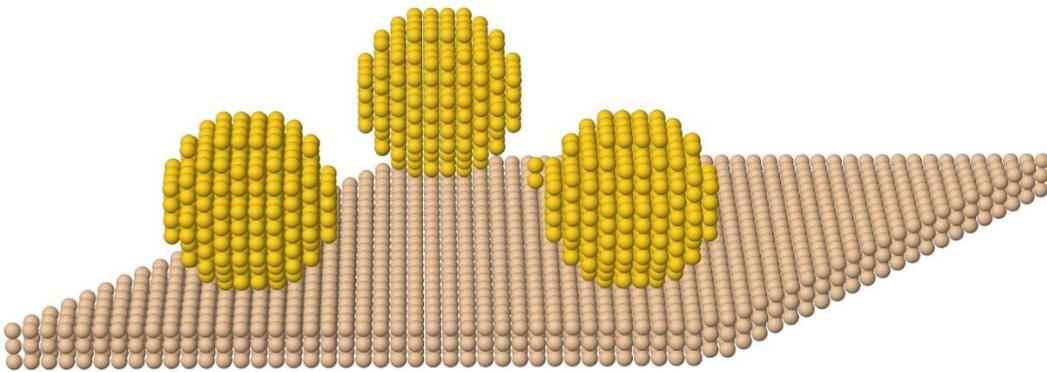


**Figura 55.** Respuesta óptica de sistemas con tres nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio, colocadas en un soporte de semiconductor con un grosor de 3 nm de radio.

Lo que se aprecia en la Fig. 55, son los espectros de respuesta óptica de estos sistemas, debido a que son sistemas monometálicos de Au tienen su pico de resonancia de plasmón de superficie a 550 nm vemos como en el caso de todos los sistemas que están soportados que, este no tiene ningún efecto en cuanto al corrimiento en la longitud de onda, pero sí tiene gran influencia en la eficiencia de extinción y esto es por las propiedades del soporte, que es un semiconductor, el efecto principal que se tienen es una disminución en dicha propiedad de este sistema, si es comparado con los sistemas que tienen menor grosor de soporte, sin embargo estos sistemas presentan mayor eficiencia de extinción que los que no se encuentran soportados. Siendo la mayor eficiencia de extinción mostrada en la Figura 52, de 2.5 A.U. Y la menor de 2.1 A.U.

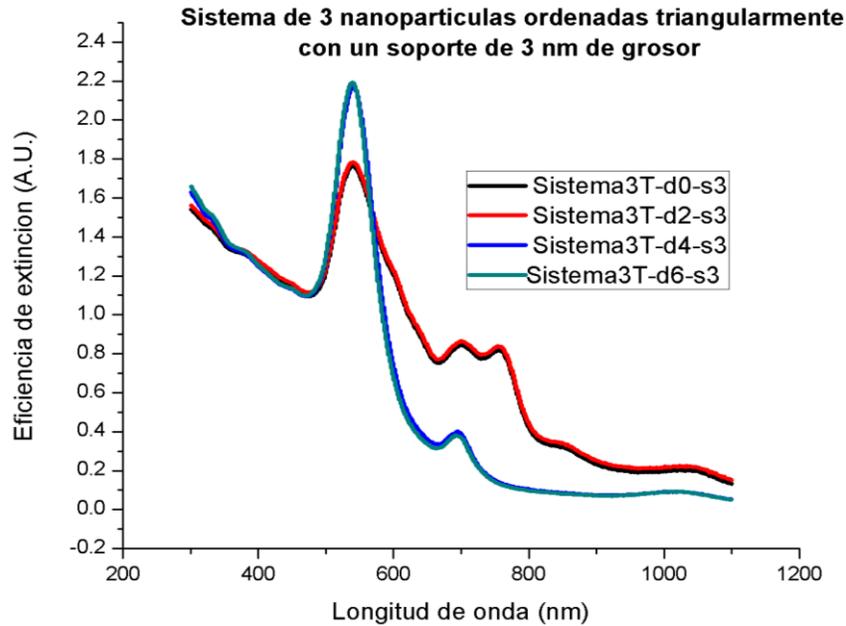
### 4.6.3 Sistema Soportado de 3 Nanopartículas Ordenadas Triangularmente Variando la Distancia Entre Ellas y el Grosor del Soporte (3 nm)

A continuación en la siguiente Figura podemos observar la visualización de 1 de las obtenidas de estos sistemas (al variar la distancia de 0, 2, 4 y 6 se obtienen 4 visualizaciones), esta representación es del sistema de tres nanopartículas ordenadas linealmente y específicamente a 4 nm de distancia entre ellas, también en la figura se exhibe un soporte de semiconductor más grueso (3nm).



**Figura 56.** Representación de sistemas de tres nanopartículas triangularmente ordenadas monometálicas de 5 nm de radio, estas nanopartículas se colocaron sobre un soporte de semiconductor que tiene un grosor de 3 nm de diámetro.

En la siguiente figura podemos observar la respuesta óptica de estos sistemas.

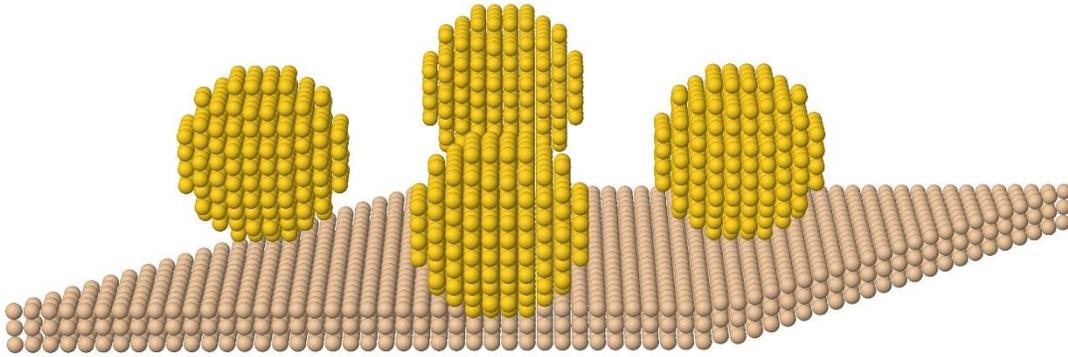


**Figura 57.** Respuesta óptica de sistemas con tres nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio, colocadas en un soporte de semiconductor con un grosor de 3 nm de radio.

En la Fig. 57 se exhibe la respuesta óptica de 4 sistemas que constan de tres nanopartículas soportadas en un semiconductor de un espesor de 3 nm, si contrastamos estos sistemas con las configuraciones que están sobre un soporte más delgado (1 nm) la eficiencia de extinción es este caso es menor, pero sigue siendo mayor que los sistemas no soportados, en este paso la eficiencia de extinción máxima que se obtuvo fue de 2.2 A.U. y la menor fue de 1.8 A.U. en este caso al igual que los dos anteriores la respuesta óptica se vio disminuida por la influencia del aumento de grosor del soporte, como se esperaba, esto se predijo de esta manera, cuando se calculó la prueba del soporte.

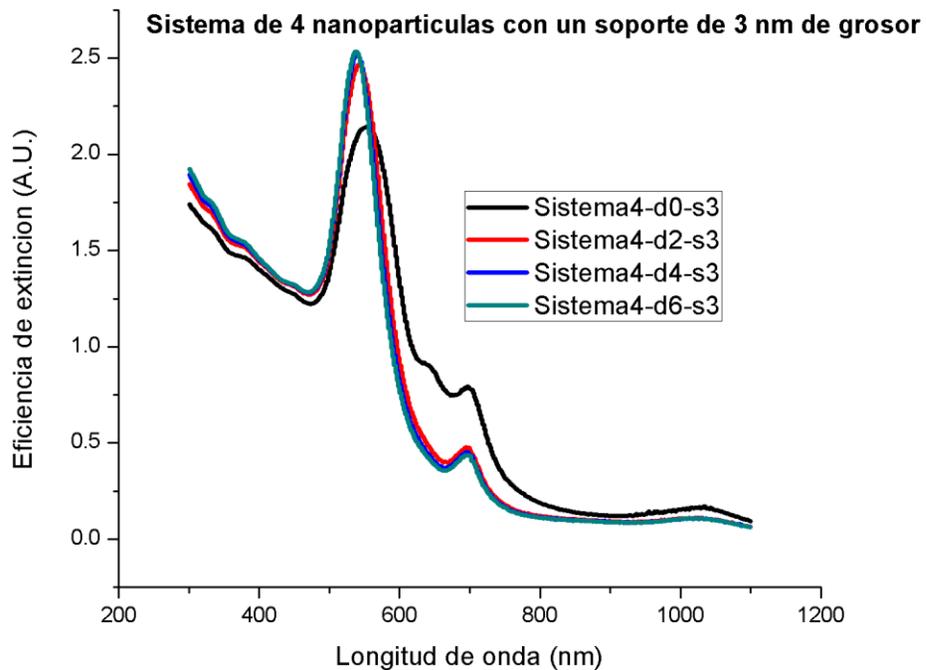
#### 4.6.4 Sistema Soportado de 4 Nanopartículas Ordenadas Variando la Distancia Entre Ellas y el Grosor del Soporte (3 nm)

A continuación en la siguiente Figura podemos observar la visualización de 1 de las obtenidas de estos sistemas (al variar la distancia de 0, 2, 4 y 6 se obtienen 4 visualizaciones), esta representación es del sistema de tres nanopartículas ordenadas linealmente y específicamente a 4 nm de distancia entre ellas, también en la figura se exhibe un soporte de semiconductor más grueso (3nm).



**Figura 58.** Representación de sistemas de cuatro nanopartículas ordenadas monometálicas de 5 nm de radio, estas nanopartículas se colocaron sobre un soporte de semiconductor que tiene un grosor de 3 nm de diámetro.

A continuación se muestran los espectros de eficiencia de extinción contra longitud de onda de estos 4 sistemas.



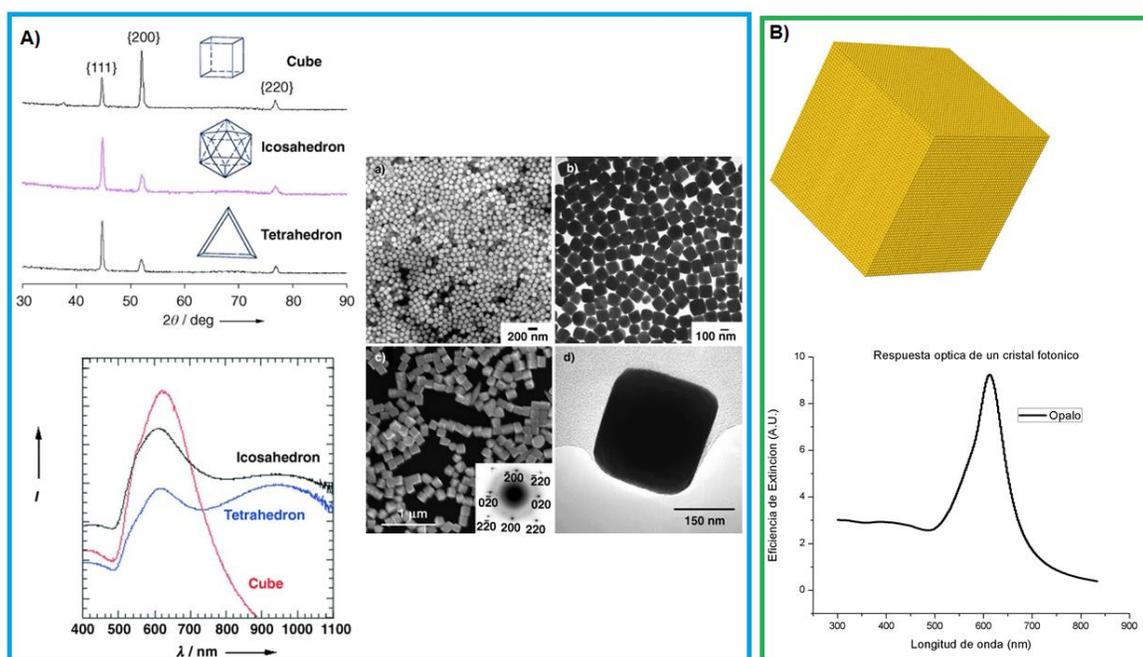
**Figura 59.** Respuesta óptica de sistemas con cuatro nanopartículas monometálicas de 5 nm de radio, colocadas en un soporte de semiconductor con un grosor de 3 nm de radio

En este caso los espectros de extinción presentan el mismo patrón de comportamiento que los anteriores, es decir, la eficiencia de extinción se vio

afectada por el efecto de engrosamiento del soporte, sin embargo lo que aparece posicionado a 550 nm que es la resonancia de plasmón de superficie continua de la misma manera y es consistente con los resultados obtenidos de los otros sistemas que presentan el mismo grosor de soporte y es: que el aumento del grosor del soporte hace que la eficiencia de extinción disminuya, aproximadamente en un 40 – 45 %.

## 4.7 Configuraciones de Ópalos 1D, 2D y 3D

En la siguiente Figura se muestra un nanocrystal fotónico (cubo) considerado como sistema de ópalo 3D y únicamente es resultado de empaquetar esferas de Au formando un cubo con dimensiones de 50 nm por arista, cabe mencionar que las condiciones de cálculo para estos sistemas mostrados a continuación permanecen siendo las mismas, es decir son irradiados con una longitud de onda que va desde los 300 a los 1100 nm, y se simula que están sumergidos en agua, también se muestra su respuesta óptica y se contrasta con un espectro experimental de un cubo de Au.



**Figura 60. A)** Difractogramas de distintas geometrías (cubo, icosaedro y tetraedro) de Au y sus respectivos espectros de extinción (experimentales). **B)** cubo de Au calculado teóricamente y banda de resonancia de plasmón de superficie asociada a esta geometría (Kim, 2004).

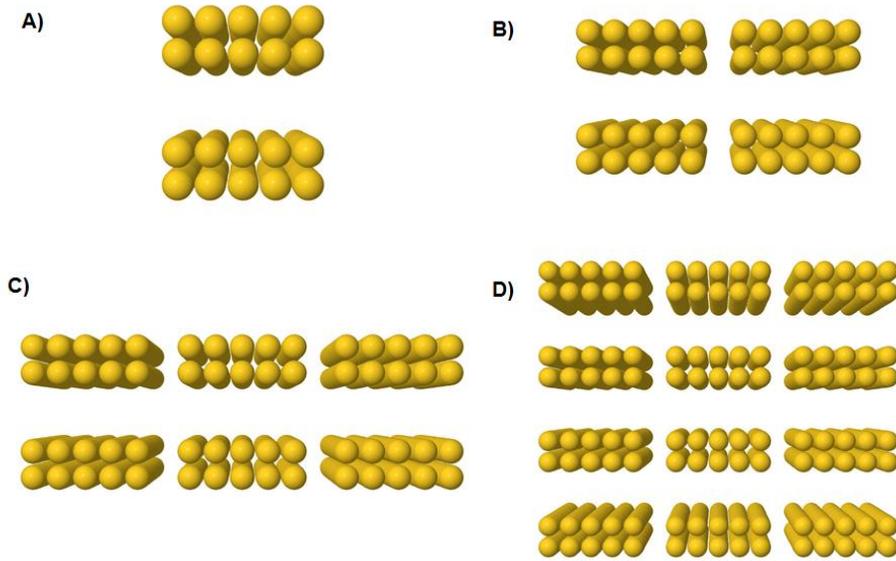
Varios grupos han simulado teóricamente las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas con formas arbitrarias y han encontrado un comportamiento distintivo dependiente de la forma. Espectros de UV / Vis recogidos en las soluciones de etilenglicol (EG) de estas tres formas diferentes se compilan en la Figura 60. Se descubrió que las nanopartículas de oro de diferentes formas mostraban claramente resonancia de plasmón superficial diferente, 621 nm para los nanocubos, 626, 950 nm para los tetraedros y 613, 950 nm para icosaedros. Las

características espectrales del nanocubo y el tetraedro son bastante consistentes con las simulaciones teóricas

Lo que podemos ver principalmente es que la respuesta óptica cambio de forma significativa, si se compará con la banda de resonancia de plasmón de la geometría esférica, ya que hubo corrimiento en cuanto a la longitud de onda hasta 630 nm y la eficiencia de extinción es de 9.2 A.U., el ordenamiento de los dipolos magnéticos en este caso hace que nuestro material sea anisotrópico ya que al cambiar la dirección de nuestro cristal, las propiedades ópticas de nuestro sistema son distintos (Kim, 2004).

Al contrastar ambos espectros (experimental y teórico) podemos observar que las bandas tienen una diferencia en la posición de las bandas de 9 nm que nos resulta despreciable, podemos decir que la aproximación y los parámetros utilizados para estos cálculos son correctos y se apegan a la realidad.

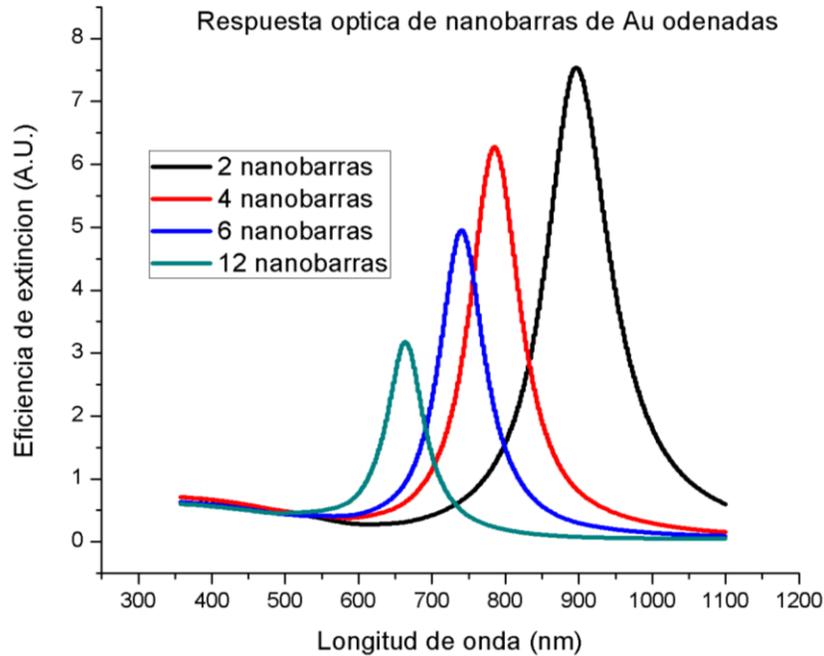
A continuación se presenta la visualización de la construcción de un cristal fotónico 2D formado por barras que sus dimensiones son: 2x5x15 nm y al aumentar el número de barras para formar el cristal se observan comportamientos ópticos interesantes.



**Figura 61.** Construcción de cristal fotónico de 2D, con nanobarras monometálicas.

Al considerar en este caso barras para la conformación de nuestro cristal fotónico es necesario hablar de anisotropía, ya que al orientar de distintas maneras nuestras barras, lo que se predice es que la respuesta óptica cambie.

A continuación se muestra la respuesta óptica de cada uno de los sistemas A), B), C) y D) que aparecen en la Fig. 62.

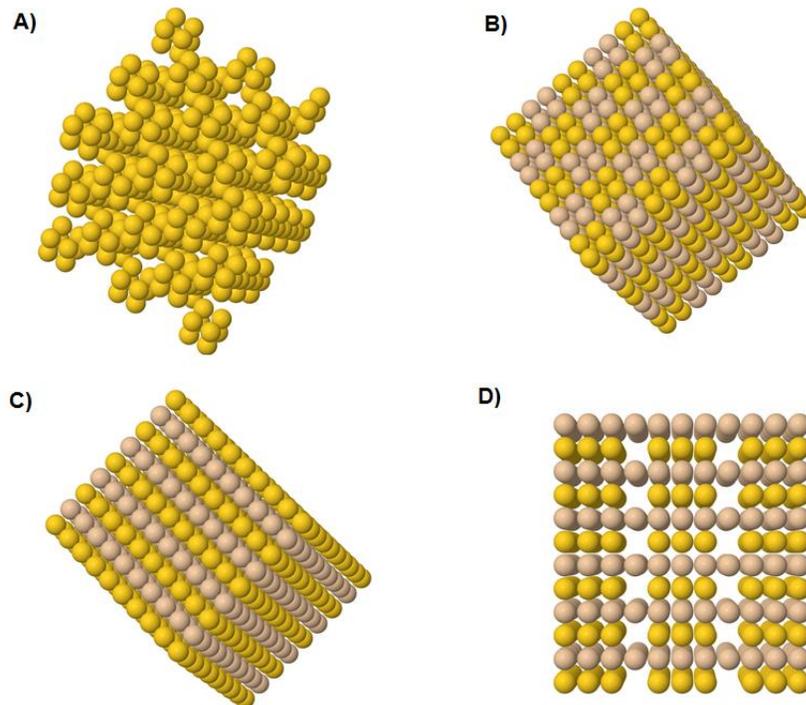


**Figura 62.** Respuesta óptica de nanobarras ordenadas para formar un cristal fotónico en 2D.

Lo que se puede observar en la Figura 63 es la respuesta óptica de 2, 4, 6 y 12 nanobarras para formar un cristal fotónico en 2D siguen un patrón en disminución de longitud de onda, es decir donde presentan la resonancia de plasmón de superficie, entre más nanobarras ordenadas sean tiene a haber un corrimiento de longitud de onda hacia la izquierda comenzando en 920 nm solo dos nanobarras y siendo el ultimo de 12 barras de 650 nm, también hay una disminución en la eficiencia de extinción en cuanto aumentamos el número de nanobarras, la eficiencia de extinción más alta es de 7.5 A.U. y la más baja es de 3.2 A.U.

#### 4.7.1 Ópalos con Configuraciones Distintas

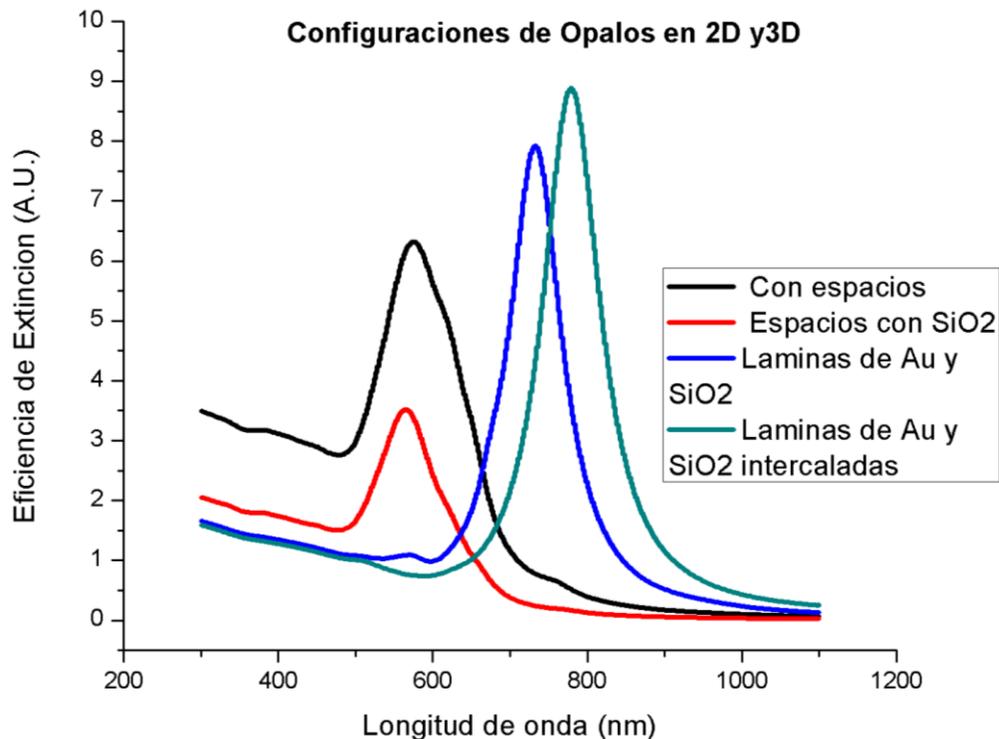
A continuación se presentan las 4 visualizaciones de configuraciones de ópalos de Au y SiO<sub>2</sub> en donde se jugó con el ordenamiento de los elementos que conforman el cristal, como por ejemplo: láminas y cubos.



**Figura 63.** Configuraciones de ópalos en 3D y 2D.

En la Fig. 64, en el inciso A) se aprecia la configuración de un ópalo monometálico al cual se decidió dejarle huecos esto, con el fin de conocer la respuesta óptica de este sistema, ya que al ser una configuración anisotrópica la respuesta óptica de estos sistemas varía de acuerdo al ángulo o la posición de donde se irradie la luz, el sistema con el inciso B) lo que se hizo fue rellenar esos huecos mostrados en el inciso A) pero ahora estos están llenos con semiconductor, es interesante ver que aporte a la respuesta óptica presenta este sistema, ya que a pesar de que sigue siendo un material isotrópico también tiene efecto el semiconductor sobre la respuesta óptica, el inciso C) y D) por otro lado los dos están conformados por láminas de Au y del semiconductor lo que difiere uno de otro es la forma en que las láminas están ordenadas por ejemplo en el inciso C) las láminas de Au y SiO<sub>2</sub> se encuentran simplemente apiladas y son completas, mientras que en el último inciso lo que se hizo fue hacer una base de 3 láminas de Au colocadas de forma horizontal una con otra a una distancia de 2 nm entre sí, y la segunda capa está formada por tres láminas de semiconductor separadas a la misma distancia que las de Au, solo que en este caso las láminas están colocadas verticalmente, lo que hace que se

cruzan y dejen un pequeño cuadrado entre sí, y de esta forma se siguieron apilando láminas con el mismo ordenamiento, a continuación en la siguiente figura se presentan la respuesta óptica de estas cuatro configuraciones.



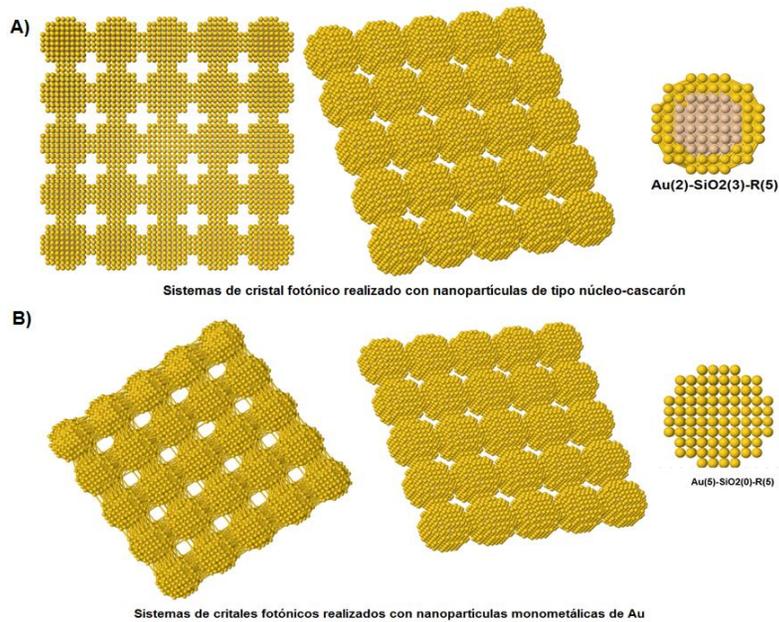
**Figura 64.** Respuesta óptica de ópalo en 2D y 3D.

En la figura 65 se parecían los espectros de Eficiencia de Extinción contra Longitud de Onda de los 4 sistemas de ópalo en 2D y 3D que se exhiben en la figura 61, la primer curva que corresponde al sistema del inciso A) de esa figura, observamos que tiene un sola banda de resonancia de plasmón de superficie, esta se encuentra principalmente a 590 nm y presenta una intensidad de eficiencia de extinción de 6.5 A.U. , ahora bien si comparamos el segundo sistema al que se le llenaron los huecos con semiconductor observamos que la respuesta óptica es diferente, en cuanto la intensidad de eficiencia de extinción es de 4.4 A.U. y tiene un ligero desplazamiento a la izquierda de aproximadamente 25 nm, con esto podemos decir que el llenar los espacios con semiconductor hizo que disminuyera la Intensidad de respuesta óptica y desmejoro el sistema, por otro lado si contrastamos los otros dos sistemas que pertenecen a ópalo formados con láminas de Au y SiO<sub>2</sub> ordenados de una forma

distinta presentan cierta similitud en cuanto a las curvas presentadas, la curva color azul presenta una banda de resonancia de plasmón de superficie aproximadamente a 785 nm, y con una intensidad de 7.7 A.U. y en la configuración donde las láminas han sido ordenadas de una forma distinta, es decir donde se han alternado láminas verticales y horizontales y que se ha dejado algunos espacios cuando se entrecruzan las mismas resulta tener un mayor corrimiento aproximadamente a 800 nm y una eficiencia de extinción de 9 A.U., Con esto podemos decir que el semiconductor en este tipo de estructuras no disminuye o aumenta la eficiencia de extinción de forma definitiva, existen formas o sitios estratégicos donde es conveniente jugar para crear este tipo de configuraciones, como se contrasta en los casos de la figura 62.

#### **4.7.2 Cristales Fotónicos**

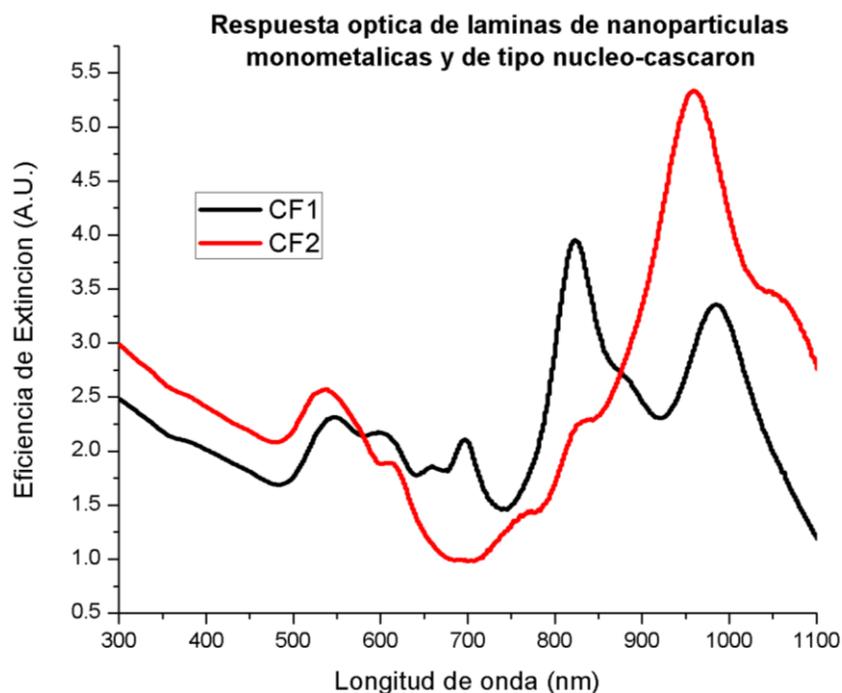
A continuación se presentan las visualizaciones y la respuesta óptica de sistemas conformados con nanopartículas de un radio de 5 nm representadas por dipolos magnéticos. Estas nanopartículas a pesar de tener las mismas dimensiones son de dos tipos: núcleo-cascarón y monometálicas, todos los sistemas fueron irradiados con el mismo rango de longitud de onda (300 a 1100 nm) y simulan que se encuentran en solución acuosa.



**Figura 65.** Sistemas de cristales fotónicos realizados con nanopartículas de tipo: núcleo-cascarón y monometálicas.

En la Fig. 66 podemos observar láminas formadas por nanopartículas ordenadas A) de tipo núcleo- cascarón y B) monometálicas, las láminas en ambos casos tienen una longitud de 5 nanopartículas por lado (cada nanopartícula tiene un diámetro de 10 nm, por lo tanto cada lámina tiene 50 nm de longitud por lado), a continuación se exhiben los espectros de extinción que corresponden a cada lámina.

Los sistemas se planearon de esta forma porque queremos observar el efecto que tiene el ordenar cúmulos de nanopartículas, en el caso del inciso A) se optó por esa configuración debido a que en los cálculos obtenidos de los sistemas de 5 nm de radio fue la que presento mayor corrimiento hacía en infrarrojo.

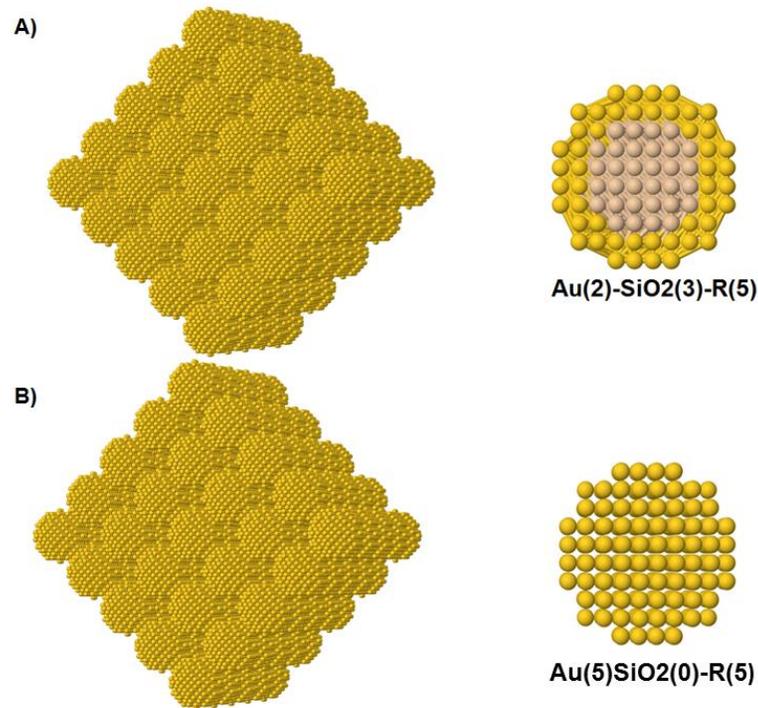


**Figura 66.** Respuesta óptica de láminas de nanopartículas monometálicas y de tipo núcleo-cascarón.

El espectro mostrado en la Fig. 67 muestra dos bandas de resonancia de plasmón de superficie la primera de color negro marcada con CF1 pertenece a la visualización del cristal de la Fig. 62 marcada con el inciso A) es el sistema que está conformado por nanopartículas de núcleo-cascarón de 5 nm de radio con una configuración Au(2)-SiO<sub>2</sub>(3)-R(5), se percibe la primer banda a aproximadamente 550 nm con una eficiencia de extinción de 2.25 A.U; seguido de esta banda que no se encuentra tan bien definida, tenemos otras bandas muy pequeñas y justo a 700 nm se presenta otra resonancia, en este caso se encuentra mejor definido que las anteriores, aunque con una eficiencia de extinción despreciablemente menor, en seguida de esta banda se alza otra a 830 nm pero en esta ocasión la banda está mejor definida que las anteriores y la intensidad en eficiencia de extinción es considerablemente mayor con 3.9 A.U siendo esta la mayor intensidad alcanzada en este espectro de CF1, la última banda que aparece en este espectro es a 990 nm con una intensidad de 3.4 A.U.

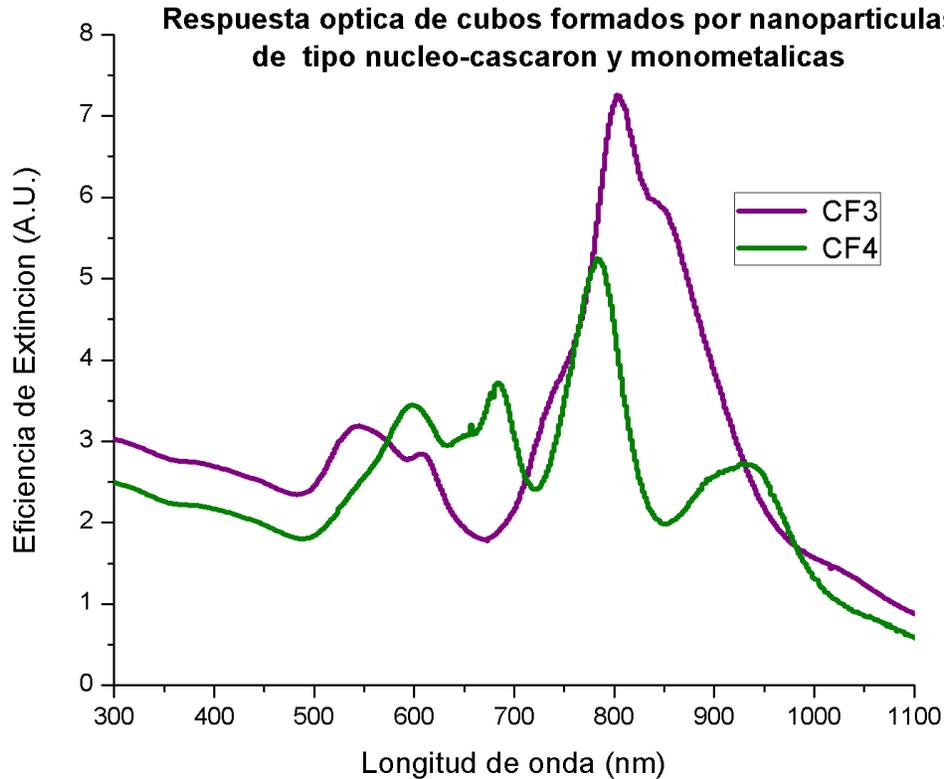
El segundo espectro con respecto al primero, este cristal tiene la misma forma que el primero pero la diferencia es que está conformado por nanopartículas monometálicas de Au, presenta menos bandas de resonancia, pero a diferencia del

primero la intensidad de la eficiencia de extinción es 5.35 A.U. Que es la mayor alcanzada, este espectro comienza con una banda no tan definida y con muy poca intensidad, esta banda esta corrida a la izquierda por aproximadamente 10 nm en comparación a la primer banda del espectro CF1, después de esta banda no aparecen bandas, solo en el espectros hay como pequeños escalones a: 600 nm, 790 nm y 830 nm, sin embargo consiguiente a estos pequeños escalones aparece la banda con mayor intensidad de este espectro que ya se mencionó anteriormente y esta aparece a 970 nm.



**Figura 67.** Cristales fotónicos en forma de cubo conformados por nanopartículas tipo: núcleo-cascarón y monometálicas.

En la Fig. 68 podemos observar cristales en forma de cubos A) está conformado con nanopartículas de tipo núcleo-cascarón de 5 nm de radio, y B) son nanopartículas monometálicas de Au, en la siguiente Figura se observa la respuesta óptica de estas dos configuraciones.



**Figura 68.** Respuesta óptica de cristales fotónicos en forma de cubos formado por nanopartículas de tipo núcleo-cascarón y monometálicas.

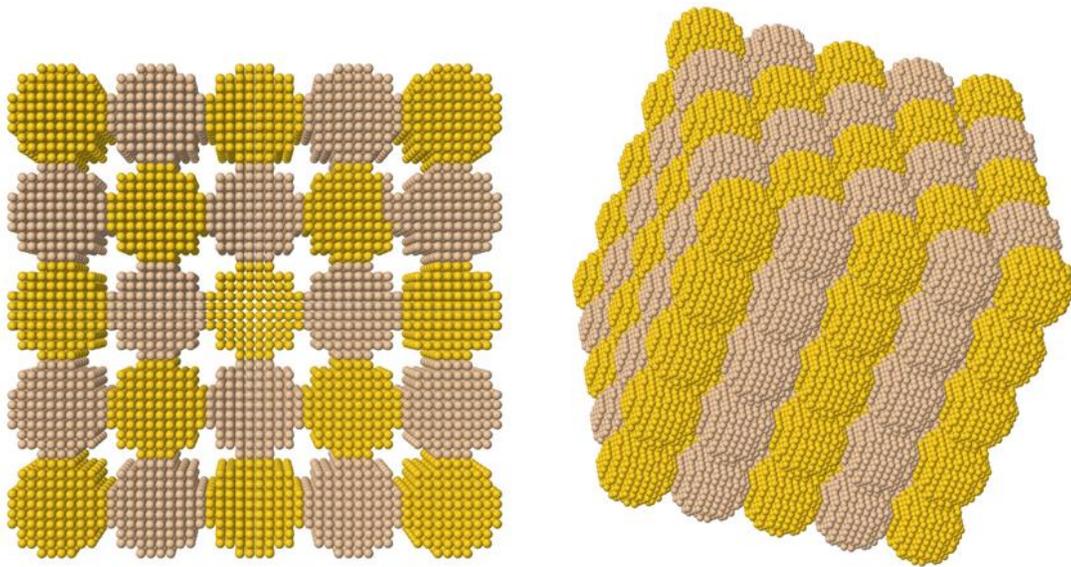
En la Fig. 69, es claro que ambas bandas están íntimamente relacionadas al comportamiento de las láminas mostradas en los espectros de la Figura 64, existen cambios el más notorio es en la intensidad de la Eficiencia de Extinción, comenzando a describir los espectros, el primero que pertenece a CF3 que es el sistema que está compuesto por nanopartículas de tipo núcleo-cascarón, presenta una pequeña banda a 550 nm con una intensidad de 3.2 A.U., si nos movemos a la derecha se observa otra pequeña banda que pareciera más un escalón a 600 nm de ahí sigue una depresión muy marcada a 670 nm y la última banda que es la más marcada ya que es la que presenta mayor intensidad se encuentra a 810 nm con una intensidad de 7.2 A.U., seguida por un pequeño escalón.

El espectro CF4 el cual es de una nanoestructura formada por nanopartículas monometálicas, a diferencia del anterior, solo se muestran claramente tres bandas de resonancia de superficie, la primera que aparece es a 550 nm con una intensidad de 3.2 A.U. seguida por una pequeña banda a 605 nm con una intensidad de 2.8

A.U. después en el espectro existe una depresión y a 830 aparece la banda mejor definida de este espectro y con menor intensidad 7.4 A.U.

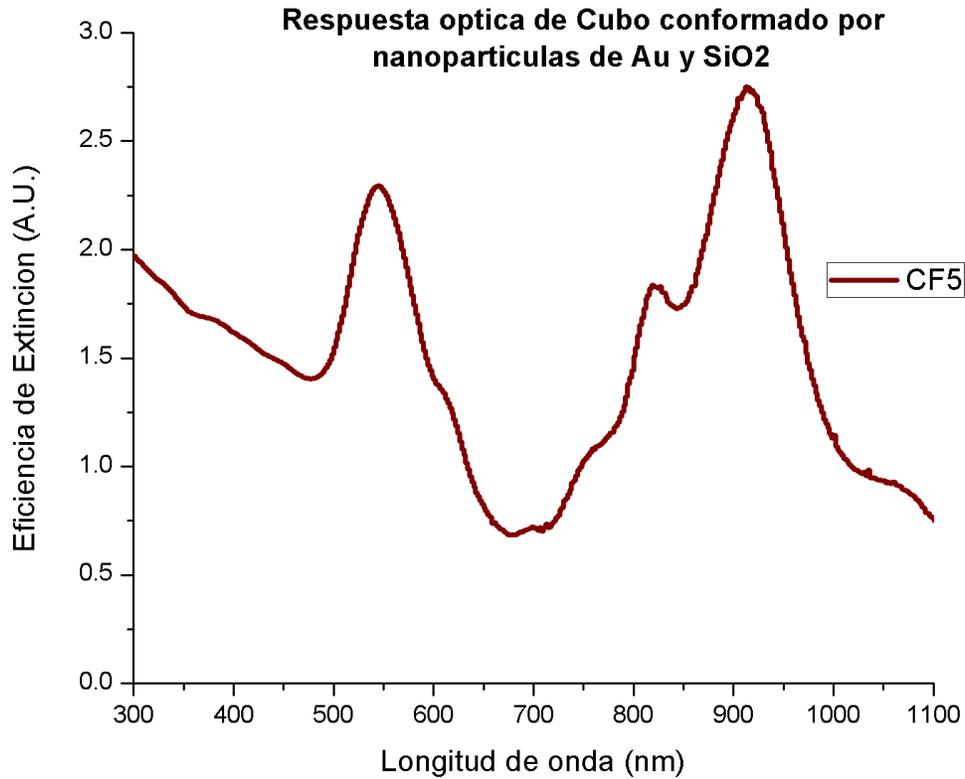
Comparando los espectros de las láminas y de los cubos, podemos ver que los espectros son muy parecidos, donde hay cambios significativos es en la intensidad de Eficiencia de extinción y esto es porque este parámetro está relacionado íntimamente con el área superficial de las nanoestructuras.

A continuación se presenta una nanoestructura formada a partir de nanopartículas monometálicas y semiconductoras, cada componente del sistema presenta 10 nm de diámetro y están alternadas entre sí, en este caso, las dimensiones por arista del cubo son de 50 nm y siguen bajo las mismas condiciones de cálculos.



**Figura 69.** Cristal fotónico realizado con nanopartículas monometálicas y de semiconductor alternadas entre sí.

En la siguiente figura se presenta la banda de comportamiento óptico para el sistema mostrado en la Fig. 70, si bien a lo largo de todo este trabajo de investigación hemos visto que el adicionar un semiconductor mejora en algunos casos el corrimiento hacia el infrarrojo y disminuye la intensidad en la respuesta óptica.



**Figura 70.** Respuesta óptica de un cristal fotónico conformado por nanopartículas monometálicas y semiconductoras.

En el espectro de la Fig. 71, observamos la respuesta óptica de esta nanoestructura, la primer banda de resonancia aparece a aproximadamente 550 nm con una intensidad de 2.3 A.U. seguido de una depresión en el espectro a aproximadamente 700 nm, también se visualiza una pequeña banda, pero bien definida a 810 nm y la última banda que aparece es a 920 nm tiene una intensidad de 2.75 A.U.

## CAPITULO 5.

### 5.1 Conclusiones

El estudio de las bandas de Resonancia del Plasmón de Superficie de sistemas nanoestructurados, con metales de transición y de geometrías isotrópicas y anisotrópicas, resulta en una plétora de posibilidades y esto porque las bandas de resonancia tienen una estrecha relación con 4 factores fundamentales, los primeros dos definen la frecuencia de la banda y son la densidad electrónica y la forma de la nanoestructura, los otros dos factores son el tamaño del sistema y el medio donde este se encuentre, estos últimos son responsables de la posición y el ancho de los modos de resonancia.

En el capítulo III se presentan un aproximado de 110 nanoestructuras, donde se analizaron y se contrastaron las intensidades en eficiencia de extinción (que es la sumatoria de la dispersión y absorción de los sistemas) y el desplazamiento de las bandas de resonancia y es importante hacer notar como la respuesta óptica varía de acuerdo con las características del sistema.

#### **Sistemas Isotrópicos**

Se realizaron sistemas de tipo núcleo-cascarón conformados por Au y SiO<sub>2</sub>, con 5 diferentes dimensiones de radio (5, 10, 20, 35 y 40 nm), a diferentes proporciones de núcleo y cascarón (estas se presentan en el capítulo II) y también se calcularon sistemas monometálicos, esto con el fin de poder contrastar y observar el efecto que el semiconductor tiene en los sistemas.

Hay tres configuraciones con las cuales se obtuvo un mayor desplazamiento hacia el infrarrojo cercano, sabemos que la banda de resonancia de plasmón de superficie para el oro se encuentra a 550 nm aproximadamente, puede ser más o menos 10 nm pero esto depende del tamaño y de la forma de la nanopartícula.

La primer configuración es **Au(2)-SiO<sub>2</sub>(3)-R(5)**, en su espectro se aprecian dos bandas de resonancia, este espectro resulta muy interesante y esto es porque al presentar una geometría esférica, se predecía que la respuesta óptica que debía obtenerse de este sistema solo debería de presentar una sola banda de resonancia,

pero inesperadamente presenta dos, que son atribuidas a cuestiones electrónicas de bandas prohibidas y permitidas, la primer banda aparece a 550 nm y la segunda a 750 nm, al ser un sistema con un diámetro relativamente pequeño, existen cuestiones cuánticas en cuanto a sus densidades y estados electrónicos.

Las configuraciones **Au(2)-SiO<sub>2</sub>(8)-R(10)** y **Au(10)-SiO<sub>2</sub>(25)-R(35)**, ambas presentan un corrimiento hacia el infrarrojo de 100 nm, aunque las dos presentan el mismo corrimiento, tienen una variación muy notable en la intensidad de eficiencia de extinción y esto es porque esta propiedad está ligada al área de contacto de la luz con la nanopartícula .

Se realizaron de la misma forma, sistemas a los que se les llamo “inversos”, estos presentan los mismos parámetros que los sistemas nombrados anteriormente, pero, para estos se hizo un cambio en los componentes del sistema, es decir, ahora se tenían núcleos metálicos y cascarones de semiconductor, en este caso, también se hicieron los sistemas de semiconductor puro para poder comparar, sin embargo por las propiedades ópticas del semiconductor, la luz al pasar por este es totalmente transmitida, y cuando tenemos un núcleo metálico, nuestro sistema presenta bandas de resonancia como si el sistema fuera solo monometálico, esto es por la sinergia de materiales.

Existen dos tendencias muy marcadas e importantes en estos sistemas isotrópicos y se mencionan a continuación:

**“Entre más delgado es el cascarón metálico, mayor corrimiento existe hacia el infrarrojo cercano”**

**“Entre mayor es el radio de nuestro sistema, es mayor la intensidad de eficiencia de extinción”**

Estas reglas se llevan a cabo en las configuraciones isotrópicas, cuando el sistema no es isotrópico tiende a tener respuestas y comportamientos menos predecibles que los anteriores, sin embargo resulta igual de fascinante dar explicación a todo esto.

## Sistemas anisotrópicos

### Sistemas no soportados

Al observar que la respuesta óptica, de sistemas con geometrías consideradas como perfectas, resulta interesante, pero el estudio de sistemas que presentan configuraciones con geometrías irregulares resulta aún más, ya que los espectros que estos sistemas exhiben tienden a ser más complejos, por tal motivo, se decidió hacer sistemas con cúmulos de 2, 3 y 4 NP's.

Las variables que se consideran para la construcción de estos sistemas son: una separación entre los componentes de 0, 2, 4 y 6 nm, nanopartículas monometálicas de Au y con un radio de 5 nm.

Los sistemas de 2 y 3 lineales presentan espectros de extinción muy parecidos y la intensidad de eficiencia de extinción aumenta a medida que la distancia de separación entre componentes del sistema aumenta.

Para los sistemas 3 triangular y 4, se observan a la mayor distancia de separación que son 6 nm, un aumento en la eficiencia de extinción y las bandas aparecen más definidas que cuando se encuentran a distancias más cortas (0 y 2 nm).

En cuanto a los sistemas con menores distancias entre componentes del sistema se observan bandas con menor definición, es decir bandas más ensanchadas y menor intensidad en eficiencia de extinción.

En estos sistemas también se encuentran tendencias muy marcadas que se cumplen como lo es el caso de los sistemas isotrópicos:

**“Entre menor sea la distancia entre los componentes del sistema, las bandas de resonancia de plasmón de superficie esta menos definidas y es porque la forma de la banda está relacionada con la geometría de la nanoestructura”.**

**“En estos casos se vuelve a comprobar que la intensidad en eficiencia de extinción está relacionada íntimamente con el área de contacto del haz”**

### Sistemas soportados

Para la prueba de soporte se observó una tendencia **“entre menor sea el grosor del soporte, mayor es la Intensidad en eficiencia de extinción”.**

Como se había predicho anteriormente al adicionar un soporte de 1 nm de grosor, aumento un 50% la eficiencia de extinción en los sistemas.

Al utilizar un soporte de 3 nm de grosor aumenta un 200% la eficiencia de extinción en los sistemas.

El soporte únicamente modifica la respuesta óptica de la eficiencia de extinción, como las componentes del sistema son monometálicas conservan su banda característica.

Los corrimientos observados en los espectros (pequeñas bandas) se deben a la nueva forma que toman las nanopartículas al estar juntas.

### **Cristales fotónicos**

La geometría del primer cristal 3D de Au puro hace que a diferencia de nanoestructuras de geometría esférica, exista un corrimiento de aproximadamente 100 nm, pero con mayor intensidad y es que el área es mayor.

La geometría de los cristales en 2D de Au puro, que son las barras, presenten un solo pico, pero el corrimiento es aún mayor, de 370 nm, en este caso también hay cambios en intensidad de las bandas y es porque, al ser distintas las geometrías, es distinta el área de contacto.

De los 4 sistemas de cristales en 2D y 3D se puede decir que los últimos dos (láminas intercaladas de Au y SiO<sub>2</sub>) presentan mayor intensidad en eficiencia de extinción y mayor corrimiento en el espectro (250 nm).

### **Cristales formados con nanopartículas**

En cuanto a las láminas hechas con nanopartículas monometálicas y de tipo núcleo-cascarón, la que presenta una banda con mayor corrimiento hacia el infrarrojo es la CF1 (la de tipo núcleo-cascarón) con 440 nm.

Cabe mencionar que esta lámina presenta menor intensidad que la que está hecha con nanopartículas monometálicas, esta disminución se atribuye a la adición del semiconductor en los núcleos de los componentes del sistema, esta lámina (CF1) presenta un corrimiento de 420 nm.

De los tres cubos formados con nanopartículas, el que obtuvo mayor corrimiento hacia el infrarrojo es el que presenta un ordenamiento intercalado entre nanopartículas monometálicas y de semiconductor con un corrimiento de 370 nm y

la intensidad de eficiencia de extinción que presenta este sistema es menor si se compara con los otros dos cubos.

## Bibliografía

(s.f.).

A. Aston, S.-S. R. (2009). Nanotechnology Application for Drug Delivery PHARM. *Nanotechnology Application for Drug Delivery PHARM*, 21-28.

Ashcrof. (1976). Solid State Physics . En Ashcro, *Solid State Physics* (págs. 1-57).

Badán, J. A. (2013). Caracterización óptica de Materiales: Luz polarizada y nanoestructuras. En *tesis de maestría*. Uruguay.

Consultants, I. C. (octubre de 2011). *cáncer de colón* . Obtenido de cáncer de colón : <http://www.cancer-consultants.com/cancer-de-colon.html>

Cruz, H. C. (2007). *Programando en Fortran*.

DDSCAT. (30 de 03 de 2018). *DDSCAT*. Obtenido de DDSCAT: <http://juluribk.com/2010/05/26/ddscat-and-electric-field-at-plasmon-resonance/>

Dreaden, E. C. (2012). The golden age: gold nanoparticles for biomedicinew. *Chem. Soc. Rev.*, 2740-2779.

E. Palik, , A.-0. (1985). *Manual de constantes ópticas de sólidos Vol I*. Obtenido de PV lighthouse: <https://www.pvlighthouse.com.au/>

García, M. A. (2010 de 10 de 13). *Plasmones de superficie en nanopartículas metálicas*. Obtenido de <http://www.csic.es>

Halas, N. J. (2009). the photonic nanomedicine revolution : let human side of nanotechnology emerge. *Future medicine* , 369-371.

Hirsch LR, Stafford RJ, Bankson JA. (2003). Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance . *Proc. Natl Acad.* , 13549-13554.

- Johnson B. P., y. C. (s.f.). Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, No. 12, 1972, 4370-4379 VOL. 6.
- Kim, F. (2004). Platonic Gold Nanocrystals. *Angewandte Chemie* , 3673-3677.
- Lal S, Clare SE, Halas NJ. (2008). Nanoshells-enabled photothermal cancer therapy: impending clinical impact. *Accounts chem* , 1842-1851.
- Lindon, E. P. (2004). *Propiedades Ópticas de Sistemas Fotónicos Basados en Ópalos*. Madrid, España.
- Maksimova, I. L. (2007). Near-infrared laser photothermal therapy of cancer by using gold nanoparticles: Computer simulations and experiment. *Medical Laser application* , 5.
- Manchon, D. (2015). Plasmonic coupling with most of the transition metals . *Nanoscale* , 1181-1192.
- Morán, I. A. (2015). Terapia Fototérmica en Cáncer mediante Nanopartículas de Oro. 3-7.
- Muñoz, M. I. (2003 ). *Cristales Fotónicos Basados en Ópalos* . Madrid, España.
- Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie . (2012). *Avances en ciencia y tecnología* , 67-78.
- OMS. (2012). Cancer estadísticas. *Organización Mundial de la salud* .
- Rodríguez, M. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie . *Avances de ciencia y tecnología*, 67-78.
- Rogan, J. (2011). Introducción a la física de sólidos. *Introducción a la física de sólidos*.
- Sonia Al-Qadi y Carmen Remuñan . (8 de diciembre de 2017). *Nanopartículas Metálicas: oro*. Obtenido de Nanopartículas Metálicas: oro: <https://www.analesranf.com/index.php/mono/article/viewFile/994/1028>

T.W.Ebbesen. (1998). Extraordinary optical Transmission Through Subwavelength Hole Arrays. *Natura*, 667-669.

Vega, A. F. (28 de febrero de 2009). *nanotecnología en el desarrollo farmacéutico* .  
Obtenido de nanotecnología en el desarrollo farmacéutico :  
<http://depa.fquim.unam.mx/liberacion/pdf/nanotecno.pdf>

Vidal, F. J. (2008). Plasmones Superficiales. *investigación y ciencia* , 66-77.

Vollmer, M. (1995). Optical Properties of Metal Clusters. En M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (págs. 26-41). Springer.

Wakaki, M. (2007). Physical Properties and data Of Optical Materials .

Yu, P. Y. (2010). Fundamental Of Semiconductors. *Springer* .

