

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS
**“CARACTERIZACION DE NANOPARTÍCULAS DE
PLATA PREPARADAS POR LA TÉCNICA DE ABLACIÓN
LÁSER”**

PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE MAESTRO EN
CIENCIAS CON MENCIÓN EN FÍSICA

ELABORADO POR:

CARLOS QUISIHUALPA CANO

ASESOR:

Dra. MARIA ESTHER QUINTANA CACEDA

LIMA – PERÚ

2019

Dedicatoria

A mi madre Mariana Cano Huisa por su esfuerzo constante por sacar adelante a todos sus hijos, el cariño que en cada momento de mi vida me ha brindado, y su gran paciencia para corregirme cuando cometía algún error.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Dios, por la vida y la fuerza para continuar la lucha en esta vida.

Al Dr. Walter Estrada López por brindarme la oportunidad de trabajar a su lado y darme la confianza de desarrollar el tema de mi tesis.

A mi asesora Dra. María Quintana, quien, con su inmensa paciencia, aguanto a este estudiante durante los estudios de maestría y la realización de la tesis.

Al Dr. Mirco Fisher por la valiosa colaboración con el Grupo de ablación láser, en especial por su aporte con el análisis por TEM de las nanopartículas preparadas.

A Antony Bazan por la paciencia, consejos y el apoyo a la presente investigación, sin su ayuda no hubiera sido posible terminar esta tesis.

A Christian Rivera, mi amigo de pregrado, quien es estudiante de posgrado en la universidad USP de Brasil, por sus importantes aportes a la búsqueda de mi bibliografía, y consejos para el desarrollo de la presente tesis.

A Charlie Oncebay, mi amigo de pregrado, quien es estudiante de posgrado en la universidad USP de Brasil, por sus importantes aportes a la búsqueda de mi bibliografía para el desarrollo de la presente tesis.

A Julio Bolaños, compañero de pregrado, quien actualmente es estudiante de posgrado en la universidad USP de Brasil, por sus importantes aportes a la búsqueda de mi bibliografía para el desarrollo de la presente tesis.

A Nelva Perez por aguantarme el mal humor y estrés durante los meses que estuve escribiendo la tesis, sin su aliento no hubiera posible el término del presente trabajo.

A los señores Quinde y Farfán por la ayuda en la elaboración de las diferentes partes mecánicas para la implementación de los sistemas ópticos utilizados en la presente tesis.

A los científicos franceses por la donación de equipos dentro de los cuales encontramos el láser Brilliant con el que se realizó el presente trabajo.

Al Dr. Guido Goldoni, profesor del Departamento de Física, Informática y Matemáticas de la Universidad de Modena, en Italia, por la ayuda en el estudio de los espectros UV-vis para nanopartículas de plata.

Al doctor Chenglong Zhao profesor del Departamento de Física de la universidad de Dayton, por permitirme tomar de base el código en Python como inicio de mi simulación.

Contenido

Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1 Objetivos.....	4
1.1.1 Objetivos Generales.....	4
1.1.2 Objetivos específicos.....	4
Capítulo 2. Nanopartículas metálicas.....	5
2.1 Introducción.....	5
2.2 Técnicas de preparación de nanopartículas metálicas.....	6
2.2.1 Los métodos químicos.....	7
2.2.2 Los métodos físicos.....	8
2.3 Aplicaciones de las nanopartículas de plata.....	8
Capítulo 3. Preparación de nanopartículas metálicas por ablación láser en medios líquidos.....	10
3.1 Introducción.....	10
3.2 Mecanismos de ablación y formación de nanopartículas.....	11
3.3 Efectos de los parámetros del láser en las nanopartículas.....	15
3.4 Instrumentación básica de la técnica de ablación láser.....	16
3.4.1 Láser de Nd:YAG.....	16
Conceptos básicos del láser.....	16
Láseres de Nd:YAG.....	17
3.5 Técnicas de caracterización de las nanopartículas.....	19
3.5.1 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	19
3.5.2 Dinamyc Light Scattering (DLS).....	22
3.5.3 Espectroscopia UV-Vis.....	24
3.5.4 Caracterización del plasmón superficial las nanopartículas de plata.....	28
Plasmones.....	28
Teoría de Mie.....	29
Caracterizaciones teóricas del plasmón superficial.....	29
Capítulo 4. Desarrollo experimental.....	31
4.1 Descripción de los equipos láser.....	31
4.1.1 Características del Láser Brilliant.....	31
4.1.2 Características del láser Ultra Sky.....	32
4.2 Banco de pruebas.....	33
4.2.1 Procedimiento de preparación.....	33
4.2.2 Optimización del sistema óptico.....	34

4.2.3	Sistema láseres sincronizados.....	38
Capítulo 5.	Discusión de los resultados	40
5.1	Análisis por espectroscopia UV-Vis.....	40
5.1.1	Primer set de muestras	41
5.1.2	Efecto Tyndall de los coloides.....	41
5.1.3	Efecto de la dispersión de la luz.	40
5.1.4	Set de muestras de ablación-post irradiación sincronizada	43
5.2	Análisis por Dispersión dinámica de la luz (DLS)	50
5.3	Análisis por Microscopia Electrónica de Transmisión	57
Conclusiones.....		65

Resumen

En la presente tesis presentamos la técnica de ablación láser en la preparación de nanopartículas metálicas con el objetivo de producir partículas de plata cuyas dimensiones están en el rango nanométrico. Primero presentamos una introducción al mundo de la nanotecnología y las nanopartículas metálicas además de las principales formas de caracterización. En el siguiente capítulo hacemos una revisión de un modelo propuesto por S. Besner, A. Kabashin, M. Meunier, para la formación y crecimiento de las nanopartículas metálicas por la técnica de ablación láser, ya que, a pesar de ser una técnica muy simple, la serie de procesos físicos y químicos involucrados son complejos y se desarrollan en intervalos de tiempos muy cortos (orden de algunos cientos de microsegundos). En el siguiente capítulo se estudia la importancia de las nanopartículas de plata mediante la revisión de las propiedades ópticas.

En el capítulo cinco se expone la metodología utilizada para la preparación de las nanopartículas metálicas mediante la técnica de ablación láser, y la implementación de los sistemas ópticos. Los resultados obtenidos de la técnica de ablación láser y los efectos de los cambios de los parámetros del láser se exponen en el capítulo seis, mediante la exhibición de los resultados de las caracterizaciones como la banda del plasmón superficial y las imágenes de la microscopía de electrónica de transmisión, mostrando que las partículas preparadas por la técnica están en el orden nanométrico (20 nm – 50 nm).

Abstract

In this thesis, we develop laser ablation technique in the preparation of metallic nanoparticles with the aim of producing silver particles whose dimensions are in the nanometer range. We first present an introduction to the world of nanotechnology and nanoparticles of metal as well as the main forms of characterization. In the next chapter, we do a review of a proposed model by S. Besner, A. Kabashin, M. Meunier, for the formation and growth of metallic nanoparticles by laser ablation technique, since despite being a very simple technique, the series of chemical and physical processes involved are complex and take place in intervals of very short times (order hundreds of microseconds). In the next chapter examines the importance of nanoparticles of silver through a revision of the optical and bactericidal properties.

Chapter five outlines the methodology used for the preparation of metallic nanoparticles by laser ablation technique, and the implementation of optical systems. Outcomes of ablation technique laser and the effects of the changes of laser parameters outlined in chapter six, through the display of the results of the characterisations as the band of the surface plasmon and images of microscopy electronic of transmission, showing that particles prepared by the technique are in the nanometer order (20 nm - 50 nm).

Capítulo 1. Introducción

La ambición del hombre por llegar a entender la naturaleza sólo tiene una barrera: la tecnología de su tiempo. El mencionar la escala nanométrica hace 100 años era como hablar de ciencia ficción, en la actualidad es común que se mencione en diferentes laboratorios de investigación. En la American Physical Society por el año 1959, hace poco más de 70 años, un físico visionario, Richard Feynman pronosticaba el momento que posiblemente estemos viviendo ahora: el poder manipular los átomos de manera individual, ese momento se puede considerar el hito que marca el inicio de la era de la nanotecnología [1].

La nanotecnología se puede definir como la ciencia que estudia y manipula los materiales en la escala nanométrica, es decir escala donde las dimensiones de las estructuras se encuentran entre 10 nanómetros y 100 nanómetros, a dichos materiales también son conocidos como nanomateriales.

En los últimos años se ha incrementado el interés en la nanotecnología, debido a las propiedades que presentan los nanomateriales por ser diferentes a las propiedades cuando los encontramos dentro de la escala macroscópica [2, 3]. Debido a estas propiedades, los nanomateriales tienen una amplia gama de aplicaciones en diferentes campos de la ciencia, como en química (catálisis), óptica (fotografía), biología (bio-marcadores), medicina (aplicaciones anti-bacteriales) y microelectrónica (memorias digitales) [4, 5, 3].

Un ejemplo de la amplia gama de aplicaciones de los nanomateriales lo encontramos en el campo de la biotecnología con el uso de nanopartículas de plata. Las nanopartículas de plata poseen importantes propiedades bactericidas cuando las partículas se encuentran en la escala nanométrica, por ello están siendo utilizadas en la vestimenta de uso hospitalario [6], hasta en la industria de los electrodomésticos [7]. Como mencionamos, en el caso de las nanopartículas de plata, se están estudiando sus propiedades bactericidas, hay estudios de las propiedades bactericidas de las nanopartículas de plata para el caso de la bacteria E-Coli [8].

Algunas investigaciones han considerado a las nanopartículas de plata como una nueva generación de anti-microbiales, fungicidas y antivirales, por las propiedades que posee las partículas de plata en dimensiones nanométricas [9], inclusive se está utilizando las nanopartículas de plata como un método para combatir el virus del VIH [10].

Existen diferentes métodos para la caracterización de las partículas en la escala nanométrica. Una importante forma de caracterización de las nanopartículas son los espectros de UV - VIS, debido a las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas en la escala nanométrica. La aparición del plasmón superficial de absorción en los espectros de absorción UV-Vis, el cual tiene un pico máximo alrededor de 400 nm para una distribución de tamaño entre 10 nm a 35 nm [2, 11] de nanopartículas de plata. Además, hay trabajos de estudios teóricos que muestran los espectros de absorción del plasmón superficial para partículas de plata entre 1,50 nm y 40 nm de diámetro [12].

En la producción de las nanopartículas hay que tener en cuenta diferentes parámetros entre las que podemos mencionar: el control del tamaño promedio de nanopartícula, la dispersión de tamaño de las nanopartículas, eficiencia del proceso, costo de producción y complejidad experimental e instrumental. Los nanomateriales pueden ser preparados por una amplia gama de procesos que pueden ser tanto procesos físicos como procesos químicos [13]. Cada uno de estos procesos tiene sus ventajas y desventajas.

Entre los métodos físicos podemos encontrar el método de ablación láser es considerado como uno de los más simples para la preparación de nanopartículas [14]. El método de ablación láser posee características importantes entre las que podemos destacar:

- a) La simplicidad de la técnica: solo se necesita de un láser altamente energético de pulsos cortos, una muestra blanco de plata de alta pureza y el solvente adecuado para realizar la preparación de las nanopartículas [15, 16, 17].
- b) La gran efectividad del método: al no existir la presencia de productos secundarios como sustancias extrañas ni iones surfactantes, lo que hace ideal para estudiar y/o aplicar en el campo de la medicina y/o biotecnología. También la mayor parte del material ablatado se convierte en nanopartículas por lo que decimos que tiene una alta eficiencia [5, 18, 19].
- c) La universalidad de la técnica, a diferencia de otras técnicas, se puede usar muestras

de diferentes tipos como muestras metálicas, semiconductores o aislantes con la posibilidad de poder controlar el tamaño final de las nanopartículas variando algunos de los parámetros del láser y/o utilizando diferentes solventes. [17, 20, 21]

Debido a las características mencionadas anteriormente, se ha elegido el método de ablación láser para la preparación de nanopartículas de plata en el presente trabajo.

Los resultados experimentales que encontramos en la literatura muestran una relación entre el tamaño de las nanopartículas de plata con algunos parámetros del láser tales como la longitud de onda del láser incidente, energía por pulso, la forma de focalización del haz láser, el tiempo de ablación, la frecuencia de repetición de los pulsos, además del tipo de solvente utilizado, y el volumen del solvente. [2, 5, 20, 21]

En algunos casos se observa que las nanopartículas preparadas por la técnica de ablación láser se aglomeran a prolongados intervalos de tiempo luego de su preparación, es decir, al transcurrir el tiempo las partículas incrementan su tamaño de manera que precipitan en el solvente usado [11]. Una opción para lograr la estabilidad de las nanopartículas es el uso de sustancias estabilizantes, tal como se hace en otras técnicas. Entre las sustancias utilizadas se pueden mencionar a PVP, PVA, SDS. La ventaja es lograr partículas más estables y quizás menor dispersión de tamaño de las nanopartículas, en contraparte se puede mencionar que ya no se puede obtener coloides libres de sustancias adicionales perdiendo su gran potencial en aplicaciones biomédicas.

Como alternativa al uso de las sustancias estabilizantes, se plantea el uso de un tratamiento de post-irradiación al coloide obtenido, con un haz láser no focalizado por determinados tiempos después del proceso de ablación, para lograr la estabilidad en el tiempo del tamaño de las nanopartículas [2, 11, 22, 23].

El presente trabajo reporta los primeros ensayos realizado con la técnica de ablación láser para la preparación de nanopartículas metálicas, en este caso de plata. Los resultados obtenidos muestran que es posible reproducir el método en condiciones de trabajo del laboratorio obteniendo resultados similares a los mencionados en la literatura [2, 5, 15, 23].

Bajo ciertas condiciones las nanopartículas son estables en el tiempo, lo que la técnica se hace idónea para producir nanopartículas de plata para aplicaciones biomédicas. Como trabajos a futuro se piensa utilizar la técnica para otros tipos de materiales como metales (aluminio [20], oro [11, 24] y zinc [25]) o para preparar nanopartículas de óxidos (óxidos de titanio [24], óxidos de indio [26]) y hasta aleaciones de metales (plata – oro [27, 28], plata – cobre [28]), lo que permitirá estudiar las diferentes aplicaciones que tienen las nanopartículas en diferentes campos.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivos Generales

El objetivo principal del presente trabajo es caracterizar las partículas de plata preparadas por la técnica de ablación láser en un medio líquido utilizando un sistema post irradiación con dos láseres sincronizados.

1.1.2 Objetivos específicos

Los objetivos específicos son:

- Conocer las características de operación del láser (potencia del láser, energía por pulso, condiciones de uso del láser) y el sistema mecánico-óptico empleado para la ablación.
- Estudiar los parámetros que influyen el proceso de ablación (tiempo de ablación, la longitud de onda usada, fluencia del láser, el tipo de solución, el uso de estabilizadores, uso de un sistema de focalización), y se determinará cuáles son los parámetros óptimos para la obtención de nanopartículas.
- Caracterizar las partículas de plata preparada por la técnica de ablación láser mediante el plasmón superficial y espectroscopia UV – Vis.
- Caracterizar las partículas de plata preparada por la técnica de ablación láser por la técnica de *Dynamics Light Scattering*.
- Caracterizar morfológicamente a las partículas de plata preparadas por la técnica de ablación láser mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM).
- Estudio de la estabilidad de nanopartículas de plata preparadas por el sistema experimental de dos láseres sincronizados.

Capítulo 2. Nanopartículas metálicas

2.1 Introducción

Se puede considerar que la historia de los nanomateriales se inicia en el año 1959, cuando Richard P. Feynman, físico de Cal Tech, dijo su famosa frase: *There is plenty of room at the bottom*, y sugirió que era posible la manipulación individual de átomos, y así empezó el desarrollo de la nanotecnología [1].

La nanotecnología se refiere a la rama de la ciencia y la ingeniería, dedicada al estudio y manipulación de materiales cuyas dimensiones son menores a los 100 nm. En los últimos años, la nanotecnología ha sido acogida en diversos sectores de la industria debido a la amplia gama de aplicaciones de los nanomateriales en diferentes campos como en el almacenamiento electrónico, en la biotecnología, en la administración de fármacos; es decir estas partículas tienen un potencial y pueden tener un impacto significativo en la sociedad [4, 29]. El origen de las aplicaciones de los nanomateriales se debe a las propiedades que poseen estos materiales del orden nanométrico a comparación de materiales a tamaños superiores [4].

A medida que los estudios avanzan en el campo de la nanotecnología, es decir se desarrolla nuevos materiales en tamaño nanométrico y se mejoran las técnicas de preparación de estos materiales, se evidencian las diferentes propiedades en comparación con sus contrapartes más grandes, es decir cuando el tamaño de las partículas está en el orden micrométrico o mayor. Esta diferencia en las propiedades físicas y químicas de los nanomateriales se puede atribuir a la relación entre la superficie y el volumen.

En particular, las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas son su principal atractivo, por ejemplo, para nanopartículas de oro, con un tamaño de 20 nm, tiene un color rojo vino característico. Las nanopartículas de plata son de color amarillo claro. Las nanopartículas de platino y paladio son de color negro. No es de sorprenderse, las características ópticas de las nanopartículas han sido usadas desde tiempos ancestrales en esculturas y pinturas desde antes del siglo IV a. c.

El ejemplo más famoso es de la copa de *Lycrucus* ilustrado en la figura 1 [30]:

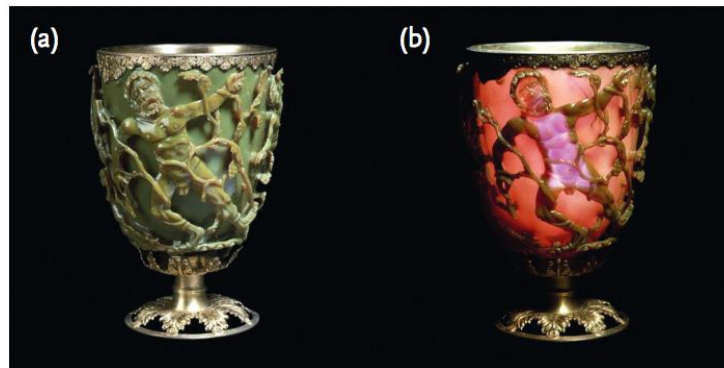


Figura 1: Fotografía de la famosa copa de Lycrucus que muestra diferente coloración dependiendo de la localización de la fuente de luz: (a) cuando la iluminación es externa (b) cuando la iluminación es interna [30].

Esta copa extraordinaria es un ejemplo histórico de un tipo especial de vidrio, conocido como vidrio dicróico. El color verde opaco de la copa se convierte en un rojo translucido brillante cuando se ilumina internamente la copa. Un análisis del vidrio mostró que contiene una cantidad muy pequeña de pequeños nanocristales metálicos de plata y oro (con un diámetro aproximado de 70 nm), que son las causantes de esas propiedades ópticas inusuales. Actualmente la copa se encuentra en el museo británico [30].

2.2 Técnicas de preparación de nanopartículas

Existen diversas técnicas de preparación de nanopartículas. Como ejemplo podemos enumerar la reducción química, la foto-reducción, la técnica de combustión metálica por flama, reducción electroquímica, electrolisis, descomposición térmica [31], depósito químico de fluidos [32], y rociado pirolítico [33].

Las técnicas de preparación de nanopartículas metálicas las podemos clasificar en dos grupos de técnicas totalmente opuestas. El primer grupo lo denominaremos "**Top-down**" donde se reduce el tamaño de las partículas hasta la escala nanométrica a partir del material a tamaño micrométrico, y las denominadas "**Bottom-up**", donde los átomos individuales se ensamblan en agrupaciones del tamaño nanométrico en una solución donde el tamaño se puede controlar.

Se ha procurado clasificar las diferentes técnicas en la figura 2 resumiendo los métodos de producción de nanopartículas:

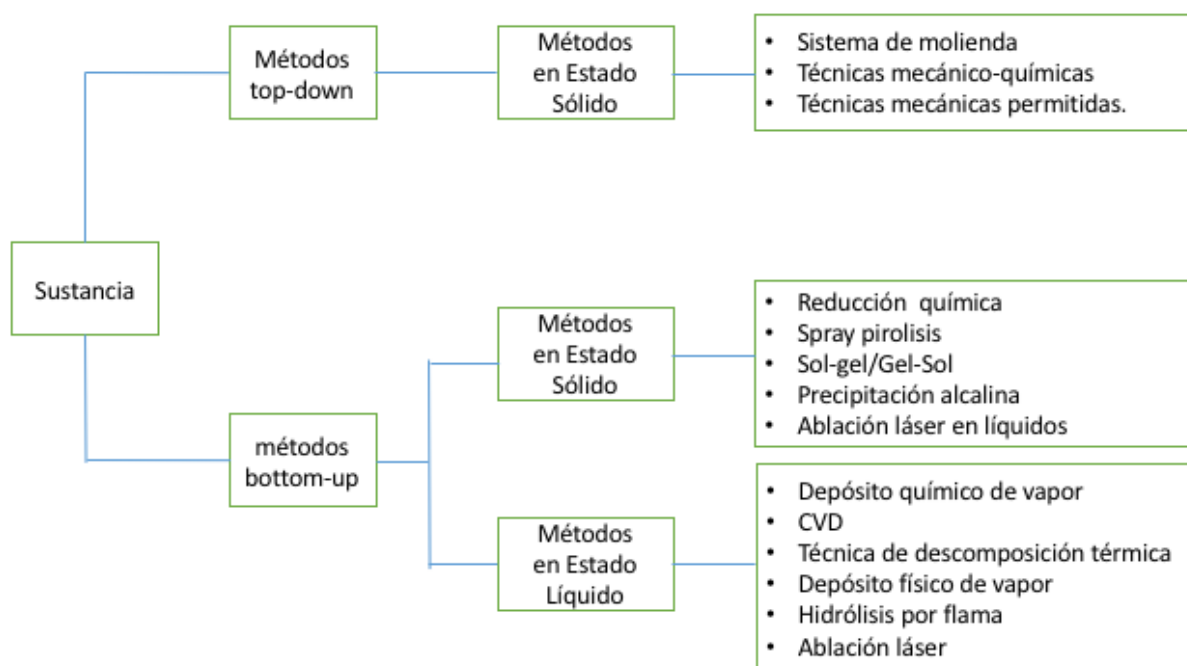


Figura 2: Resumen de las diferentes técnicas de preparación de nanopartículas considerando la forma de ensamble de las semillas.

Otra forma de clasificación a las técnicas de preparación de las nanopartículas es presentada por Kholoud y sus colaboradores, quienes han clasificado las diferentes técnicas de preparación de nanopartículas (en el caso específico de nanopartículas de plata) en métodos físicos y en métodos químicos [4].

2.2.1 Los métodos químicos

En la síntesis química, el mecanismo de producción se basa en la reducción de la sal metálica a átomos del metal correspondiente, estos átomos a continuación, en calidad de semillas para la nucleación, conducen a la formación de clústeres atómicos, estos grupos finalmente se agregan estabilizando las moléculas, impidiendo la aglomeración de los átomos. Entre los beneficios de la síntesis química son la reproducibilidad, la disponibilidad de reactivos y, en algunos casos, bajos costos de producción, por el contrario, estos métodos requieren de preparación y tiempos largos (entre varias horas), con determinadas condiciones experimentales [34].

2.2.2 Los métodos físicos

En la síntesis física, podemos mencionar la síntesis de nanopartículas por "termólisis" se caracteriza por someter a los precursores de metal (por lo general compuestos organometálicos en estado de oxidación cero) a altas temperaturas, junto con un compuesto estabilizante, las nanopartículas muestran un aumento de tamaño en relación con el aumento de temperatura. Esto es debido a la eliminación de la estabilización de moléculas, generando una mayor agregación de las partículas. La síntesis utilizando señales de ultrasonidos, se denomina "sonoquímica", esta técnica reduce las sales del metal correspondiente, y el uso de ultrasonido de alta frecuencia, las nanopartículas sintetizadas se dispersan en una matriz de polímero. Otro método físico ampliamente utilizado es la técnica "fotoquímica" muy similar a la de sonoquímica, con la diferencia de que los pulsos de luz se utilizan (cerca de UV-rojo) para la síntesis y la dispersión de nanopartículas [34].

Por último, debemos mencionar el método de ablación láser, que consiste en incidir un láser pulsado sobre una muestra (en vacío, con un gas envolvente o en un medio líquido) para generar una pluma de plasma y la posterior preparación de nanopartículas, sobre un sustrato cuando el medio es el vacío o un gas envolvente; o en una solución cuando el medio es un líquido.

2.3 Aplicaciones de las nanopartículas de plata

La plata ha sido utilizada por sus propiedades antimicrobianas por cientos de años. Originalmente, se usaban conductos construidos con este metal para preservar el agua, y su aplicación como propuesta médica está documentada desde 750 d. c. La eficacia del nitrato de plata contra *Pseudomonas aeruginosa* se vio como un importante beneficio debido a que estos microorganismos eran considerados como causa primaria de muerte en pacientes con heridas por quemaduras extensas. Los iones de plata son conocidos ampliamente por tener efectos inhibitorios, bactericidas y propiedades antimicrobianas de amplio espectro. Algunas sales de plata han demostrado ser efectivas contra quemaduras, osteomielitis crónica severa, infecciones del tracto urinario e infecciones por catéteres venoso-centrales [9].

La resistencia de las bacterias a múltiples fármacos es un problema creciente en el tratamiento de enfermedades infecciosas y el uso generalizado de antibióticos de amplio espectro ha producido resistencia a los antibióticos para muchos patógenos bacterianos en seres humanos, a estas enfermedades se les denomina autoinmune. Los avances en nanotecnología han abierto nuevos horizontes en un nuevo campo de la ciencia, aplicado a la medicina, permitiendo la síntesis de nanopartículas que se pueden utilizar como alternativa a los antibióticos convencionales [35].

En 2005 en el Journal of Nanotechnology fue publicado un artículo titulado Interaction of silver nanoparticles with HIV-1 en el cual se establece la actividad antiviral de nanopartículas metálicas. Este grupo de autores demostró que, sin ser citotóxicas, las nanopartículas de plata son capaces de inhibir la infección por VIH-1 a cultivos celulares, in vitro actuando en la etapa de fusión del virus a la célula. Como parte del grupo de investigaciones responsables de dicha publicación se encuentran miembros del Laboratorio de Bioseguridad Nivel 3 de la Universidad Autónoma de Nueva León [36].

Aunque las propiedades bactericidas es el mayor logro de las nanopartículas de plata, no es su única aplicación, además, debido a las propiedades electroquímicas de las nanopartículas de plata se incorporaron en sensores para que puedan ofrecer una respuesta más rápida y límites de detección más bajos, por ejemplo, el equipo de Manno [4], utilizaron nanopartículas de plata sobre placas de alúmina de oro.

Otra propiedad importante de las nanopartículas de plata es su propiedad catalítica. Por ejemplo, Köhler y sus colaboradores, mostraron que el blanqueo de los tintes orgánicos por aplicación de peroxodisulfato de potasio en solución acuosa en la habitación la temperatura se ve reforzada por la aplicación de plata que contienen nanopartículas [4].

Capítulo 3. Preparación de nanopartículas metálicas por ablación láser en medios líquidos

3.1 Introducción

Luego de la aparición del láser, se han estudiado sus diferentes aplicaciones, entre las que podemos mencionar la preparación de nanopartículas. La técnica de ablación láser es muy simple, básicamente se hace incidir varios pulsos de un haz de luz láser altamente energético sobre el material que se encuentra sumergido en un solvente durante un determinado intervalo de tiempo. A pesar de la simplicidad de la técnica, esta involucra una serie de procesos complejos y secuenciales que ocurren en intervalos de tiempos muy cortos entre el láser, el material y el líquido.

La técnica fue desarrollada inicialmente por Fojitk desde 1993, pero después del año 2000, se iniciaron investigaciones para conocer los efectos de los diferentes parámetros del láser en la eficiencia de ablación, tasa de ablación, tamaño promedio y distribución de tamaño de las partículas resultantes. Entre los parámetros de láser tenemos la longitud de onda, fluencia del láser, energía por pulso, tiempo de ablación, longitud de onda de post-irradiación, además de considerar el volumen del solvente, y sistema de focalización.

Como se mencionó, los fenómenos que ocurren en la técnica de ablación láser son muy complejos. Se pueden observar interacciones entre el láser y el material, a su vez con el líquido y los productos resultantes. La figura 3 ilustra las diferentes interacciones mencionadas. También se iniciaron diferentes estudios para conocer los mecanismos de formación de las nanopartículas. Para ello se han utilizado, en simultáneo, diferentes técnicas para observar lo que ocurre durante el proceso de ablación laser y la formación de las nanopartículas. En el presente capítulo presentamos un resumen de los diferentes trabajos que explican los mecanismos de formación de nanopartículas en la técnica de ablación láser.

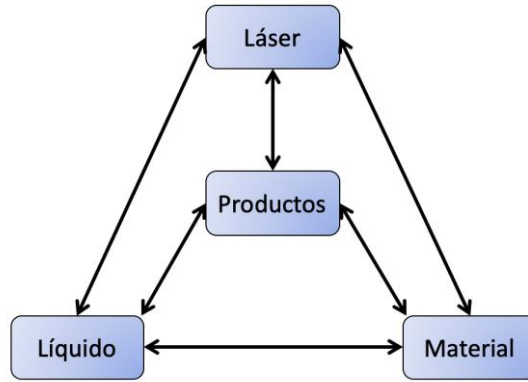


Figura 3: Diagrama de la interacción entre los factores y/o componentes que intervienen en la ablación láser. Obtenido de [37]. La interacción entre el láser y los materiales resulta los productos, y este a su vez con el líquido.

3.2 Mecanismos de ablación y formación de nanopartículas

El método de ablación láser se puede clasificar como una técnica *bottom-up* [37], la figura muestra la focalización de un haz de láser altamente energético en la muestra sumergida en un medio líquido. El esquema básico de un sistema de ablación para preparación de nanopartículas se muestra en la figura 4:

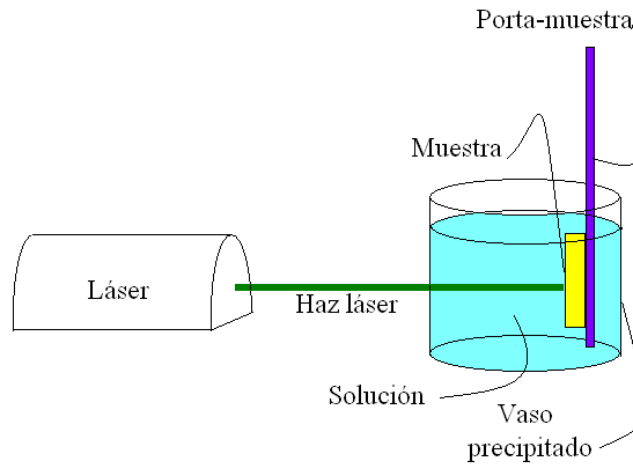


Figura 4: Primer esquema experimental utilizado para la preparación de nanopartículas. En el primer ensayo, se colocó el láser en posición horizontal, incidiendo el haz del láser por la parte lateral del vaso precipitado. La muestra se sostiene con un soporte metálico.

La energía del haz del láser es absorbida por el material en la zona de incidencia y como consecuencia ocurre la expulsión parte del material que posteriormente forma una pluma de plasma, y bajo ciertas condiciones se producen la formación de nanopartículas. El crecimiento de las nanopartículas se puede explicar a partir de cuatro fenómenos

diferentes que detallamos a continuación:

Interacción entre el láser y la materia,

Cuando un haz de láser incide sobre la superficie del material con una fluencia mayor al umbral de ablación (entre $0,1 \text{ GW/cm}^2$ y $1,0 \text{ GW/cm}^2$ [38]) se produce la remoción de material en la zona de incidencia. La interacción del haz del láser con el material está determinada principalmente por la duración temporal del haz del láser. La energía del haz del láser es transferida a los electrones libres en caso de los materiales metálicos o a los electrones de la banda de valencia en el caso de materiales semiconductores, en ambos casos los electrones son excitados, y ellos transfieren su energía hacia la red cristalina (durante el primer picosegundo de tiempo). Si durante este tiempo aún continúa el haz del láser éste también interactuará con el material removido. En el caso de los pulsos láser del orden de los nanosegundos, la ablación láser en el material ocurre mediante el calentamiento, la fusión y vaporización del material en la zona de incidencia del láser [39]. Por otro lado, cuando la duración del pulso del haz láser es del orden de los femtosegundos la energía del láser se confina en la zona de incidencia obteniendo una generación directa de vapor del material [40].

Un requisito importante para que ocurra la interacción entre el láser y el material es utilizar un medio líquido transparente a la longitud de onda del haz del láser utilizado. Varios de los líquidos utilizados son transparentes para longitudes de onda en la región infrarrojo, visible y visible cercano, aunque esta propiedad se va perdiendo conforme aumenta la concentración de las partículas producidas por la repetición de los pulsos incidentes. Como consecuencia ocurre el apantallamiento del láser por el medio líquido que será discutido posteriormente.

Aparición de la pluma de plasma.

El vapor generado por el pulso láser se expande de forma perpendicular a la superficie de la muestra. Por la radiación del haz del láser se ioniza para formar una pluma de plasma [19, 38, 40]. Como tiene una temperatura alrededor de $4\,000 \text{ K}$ a $6\,000 \text{ K}$ [38] y una densidad de 10^{22} átomos por cm^3 [41] y es una mezcla de electrones, iones y átomos neutros del material. La expansión supersónica de la pluma de plasma genera una onda de choque sobre el líquido envolvente y sobre el material. La presencia de la onda de

choque se denota por el chasquido característico cuando incide un haz del láser sobre el material [38, 42].

La expansión del plasma también es más pequeña en comparación con la expansión en el aire o en el vacío debido al confinamiento del líquido.

Además, en comparación a la ablación con láser en el aire, el tiempo de vida de plasma es 10 veces menor que en medio líquido para las condiciones de irradiación similares. Por lo tanto, con un tiempo de enfriamiento del plasma más rápido limitaría el crecimiento de las partículas.

En esta etapa es donde aparecen la primera fracción de nanopartículas debido a que la temperatura y presión en el centro de la pluma de plasma se mantiene constante se producen las condiciones termodinámicas para la generación de nanopartículas con el mismo tamaño y forma [41].

Aparición de la burbuja de cavitación

La formación del plasma en un medio líquido promueve el intercambio de energía con el medio envolvente. Debido al contacto de la pluma de plasma con el líquido circundante, se incrementa la temperatura de la capa de líquido en contacto con la pluma de plasma hasta lograr su vaporización. La capa de vapor generado tiene alta temperatura y alta presión, además comienza a expandirse en todas direcciones, generando una burbuja de cavitación [42]. La duración de la burbuja de cavitación está en el orden de cientos de microsegundos y sus características dependen fuertemente de las características del plasma [39, 41, 43].

Algunas de las moléculas vaporizadas del líquido envolvente se mezclan con la pluma del plasma y se pueden producir reacciones químicas obteniendo nanopartículas de algún compuesto, como por ejemplo algún óxido metálico.

La burbuja de cavitación se expande hasta alcanzar un máximo volumen y luego se contrae para luego nuevamente expandirse, presentando un comportamiento oscilante. Cuando la burbuja de cavitación alcanza su máxima expansión, fomenta la formación de nanopartículas y estas nanopartículas se difunden en el medio luego del colapso de la burbuja [38].

En el colapso final de la burbuja de cavitación se produce una nueva onda de choque que remueve parte del material fundido en la superficie del material, estas partículas son la segunda fracción de nanopartículas producidas y se difunden en el medio líquido.

Interacción de las nanopartículas en el medio líquido.

Después del colapso de la burbuja de cavitación, las nanopartículas formadas que se encuentran en el líquido interactúan con el líquido envolvente a su vez con los siguientes pulsos del láser. Parte de la energía del haz del láser es absorbida y/o dispersada por las nanopartículas suspendidas en el coloide. Esta atenuación provoca una disminución de eficacia de la formación del plasma. La energía absorbida por las nanopartículas las ioniza y/o eleva su temperatura logrando que estas se fragmenten consiguiendo una disminución del tamaño promedio de nanopartículas [44].

En el caso de las nanopartículas de plata, se observa una disminución del tamaño promedio de las nanopartículas cuando se utilizan longitudes de onda menores en el rango visible. [2]. El uso de una post-irradiación no focalizada con la misma longitud de onda del láser utilizado consigue disminuir el tamaño promedio de las nanopartículas, aprovechando el fenómeno antes descrito. Hay que resaltar que no todos los fenómenos antes descritos ocurren secuencialmente, en la figura 5 resumimos la evolución temporal de los fenómenos que ocurren en la técnica de la ablación láser.

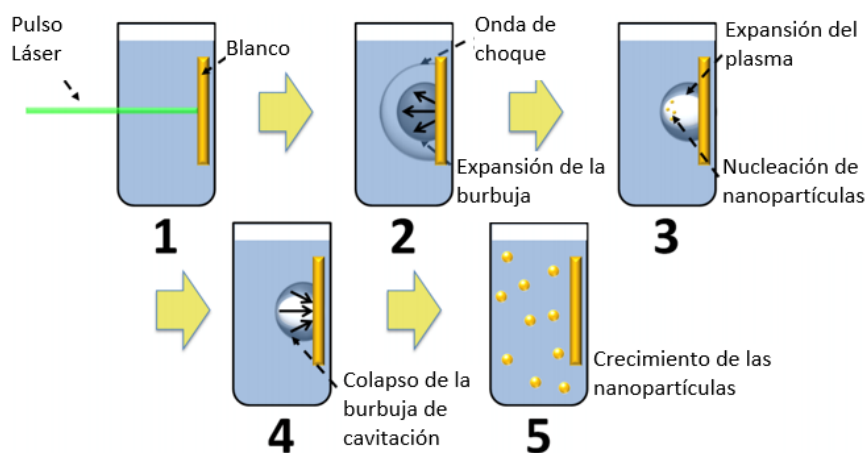


Figura 5: Evolución temporal de las nanopartículas en la ablación láser en medios líquidos (adaptado de [45]). La incidencia del haz del láser en la muestra, la generación de la burbuja de cavitación, la aparición del plasma, el colapso de la burbuja y el crecimiento de las nanopartículas.

En la figura 5 resumimos la evolución temporal del proceso de ablación láser. (1) primero la interacción entre el láser y el material: el haz del láser calienta la zona de incidencia en el material sumergido hasta lograr la vaporización del material. (2) La aparición y expansión de la pluma de plasma, la interacción entre el vapor del material con el haz del láser genera una pluma de plasma es aquí donde se forman las primeras nanopartículas. (3) La aparición de la burbuja de cavitación, debido a la interacción entre el plasma y el medio envolvente se genera una burbuja de cavitación en donde se genera las condiciones adecuadas para el crecimiento de las nanopartículas. Y por último el colapso y difusión de las nanopartículas en el medio líquido. Las partículas que se difunden en el líquido interactuarán en la ruta del siguiente pulso láser.

3.3 Efectos de los parámetros del láser en las nanopartículas

Como se mencionó al principio, las características de las nanopartículas preparadas por la técnica de ablación láser dependen de los parámetros del láser, como la longitud de onda, la energía por pulso, la duración del pulso láser. Para determinar esa dependencia se han desarrollado diferentes experimentos en diferentes laboratorios de investigación.

En primer lugar, debemos mencionar el aumento del tamaño promedio de las nanopartículas cuando hay un incremento en la fluencia del haz láser principalmente cuando se utiliza longitudes de onda en sus armónicos [5]. El aumento de fluencia aumenta la temperatura y la presión del plasma resultante, cambiando las condiciones para la formación de la primera fracción de nanopartículas en el plasma.

El uso de longitudes de onda del haz del láser más cortas tiene efecto de disminuir el tamaño promedio de las nanopartículas. La reducción de la longitud de onda disminuye la absorción por el plasma, lo que disminuye la duración de la pluma de plasma al igual que la duración de la burbuja de cavitación, con lo que se reduce el tiempo de crecimiento de las nanopartículas en el plasma [2].

Otro factor a considerar la interacción entre las partículas suspendidas en el líquido con el haz del láser, debido a la fragmentación por la absorción de las partículas que se encuentran en el camino del haz del láser [2].

Otro factor importante en la preparación de partículas es la duración temporal del pulso láser utilizado, para pulso de femtosegundos hay una mayor eficiencia en la producción de nanopartículas sin observar una diferencia en la distribución de tamaño de las nanopartículas. [46]. Además, se descubrió que la longitud de onda del láser juega un papel importante en la producción de nanopartículas [47].

3.4 Instrumentación básica de la técnica de ablación láser

Como se mencionó, la instrumentación requerida para la técnica de ablación láser es muy simple, se necesita un láser pulsado altamente energético, un sistema de focalización y un líquido transparente a la radiación láser utilizada.

3.4.1 Láser de Nd:YAG

Conceptos básicos del láser

En el año 2010, se celebró el 50avo aniversario de la invención del primer láser de rubí, desarrollado en los años sesenta por el científico Theodore Maiman con una longitud de onda de 649,3 nm, el cual fue seguido de la implementación de un gran número de láseres utilizando diferentes medios activos para obtener diferentes longitudes de onda. La palabra láser deriva de las siglas LASER del inglés *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, que se puede traducir como amplificación de la luz por emisión estimulada de radiación. Las características de la luz láser son:

Coherencia: la luz láser se transmite de modo paralelo en una única dirección debido a su naturaleza de radiación estimulada, al ser constituido el haz láser con rayos de la misma fase, frecuencia y amplitud.

Mono-cromaticidad: La radiación electromagnética se emite en una sola longitud de onda, a diferencia de fuentes convencionales como son las lámparas incandescentes que emiten en un rango más amplio de longitudes de onda.

Alta direccionalidad: la radiación láser tiene una divergencia muy pequeña, es decir, puede ser proyectado a largas distancias sin que el haz se abra o disemine la misma cantidad de energía en un área mayor.

Un láser está constituido de un medio activo, una cavidad resonante y una fuente de bombeo. El medio activo está ubicado entre dos espejos, a lo que llamaremos la cavidad resonante o resonador, donde uno de los espejos es altamente reflejante para la longitud de onda de la radiación láser, y el otro es parcialmente reflejante que permite la salida del haz del láser. La figura 6 ilustra las partes de un láser:

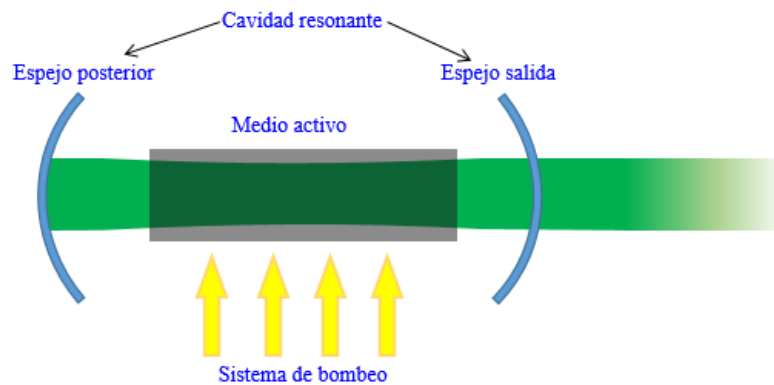


Figura 6: Diagrama de la cavidad resonante de los láseres: la fuente de bombeo, el medio activo, los espejos de la cavidad resonante y también se ilustra la salida del haz del láser.

El láser funciona mediante la excitación y la emisión de luz entre dos niveles específicos de energía del medio activo. El primer paso para lograr el efecto láser es producir un estado excitado de los átomos del elemento activo, logrando la inversión de población. El sistema de bombeo sirve para lograr la inversión de población.

Una vez lograda la inversión de población en el medio activo, cuando un fotón con la apropiada frecuencia incide sobre el medio activo provocará que los átomos excitados caigan a estados energéticos inferiores emitiendo un fotón con las mismas características (dirección y fase) que el fotón inicial.

Láseres de Nd:YAG

Los láseres de Nd:YAG son láseres donde el medio activo es un cristal sintético de $Y_3Al_5G_{12}$ dopado con iones de neodimio triplemente ionizado. Los iones Nd^{3+} están reemplazando los átomos de la matriz sólida en el medio activo. Las propiedades térmicas y mecánicas de los cristales YAG lo hacen idóneo para este tipo de trabajos [48].

La lámpara flash de xenón como fuente de energía son las más usadas en este tipo de láseres debido a que convierten cerca del 60% de la energía eléctrica en una emisión en la zona de absorción del medio activo [49].

La cavidad óptica reflejante tiene forma de elipse, donde la lámpara de xenón y el cristal de Nd:YAG se encuentran en los focos de la elipse logrando que la luz generada por la lámpara incida sobre el medio activo, que contribuye a elevar la eficiencia. La cavidad está construida por materiales resistentes que incluye la presencia de filtros de UV lo que sirve de protección adicional a la barra del láser, elevando su duración. La fracción de energía que no se transforma en radiación láser se disipa en forma de calor dentro del cabezal, por lo que se debe de contar con un sistema de enfriamiento eficiente, capaz de estabilizar la temperatura de trabajo en no más de 45 grados Celsius. [27].

Para lograr pulsos láseres cortos (orden de los nanosegundos de duración) o ultracortos (orden de los picosegundos o femtosegundos de duración) se introduce en la cavidad óptica un interruptor llamado Q-switch.

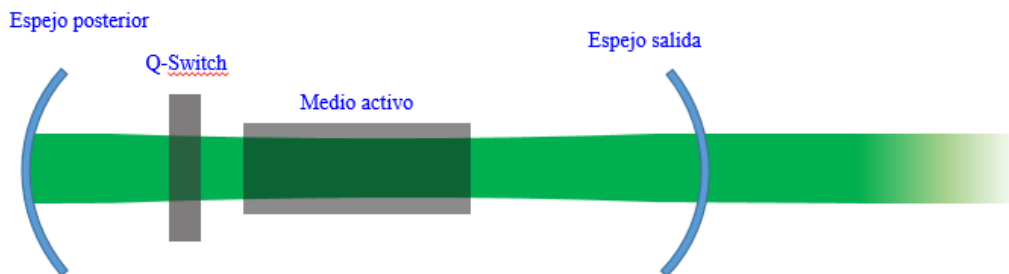


Figura 7: Esquema interno de la cámara de resonancia de un láser con el sistema Q-switch., a comparación de la figura 6, se observa el interruptor Q-switch que permite la generación de pulsos cortos y ultra-cortos de gran intensidad.

En el estudio de los sistemas oscilantes se ha definido un factor llamado factor de calidad (denominado Q), el cual mide la capacidad de una cavidad óptica para almacenar energía electromagnética dentro de ella. Un valor elevado del factor Q , significa que la energía está bien almacenada dentro de la cavidad, un valor bajo del factor Q significa que la energía se emite de la cavidad óptica rápidamente.

Con este mecanismo se logran producir pulsos de tiempos de nanosegundos y

femtosegundos, teniendo por consiguiente un pulso de intensidad muy grande comparando con los láseres de generación libre (aquellos que no utilizan un interruptor Q).

3.5 Técnicas de caracterización de las nanopartículas.

El principal reto de la preparación de nanopartículas es conocer las características de las nanopartículas obtenidas, como la forma, el tamaño y la composición química. Para ello tenemos diferentes técnicas de caracterización, cada una con sus ventajas y desventajas. En la presente sección haremos una revisión breve de los fundamentos teóricos de cada técnica utilizada para la caracterización de las partículas obtenidas de la técnica de ablación láser en medios líquidos.

3.5.1 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)

La técnica de Microscopia Electrónica de Transmisión **MET** (TEM, de sus siglas en inglés de *Transmission Electron Microscopy*) es una de las más eficientes y versátiles herramientas para la caracterización de materiales. La técnica tiene la habilidad de examinar las características estructurales de los materiales como forma de partícula, tamaño de partícula, cristalinidad y variaciones químicas a una resolución por debajo de la escala nanométrica. La alta resolución de esta técnica permite con mucha facilidad determinar el tamaño y la forma de las partículas estudiadas, lo que lo hace perfecto para el campo de la nanotecnología. Además, con la combinación de otros métodos de caracterización, se pueden combinar para determinar la composición de las partículas y la estructura electrónica de las mismas.

Aunque la técnica es muy prometedora para la caracterización de las partículas, también tiene sus limitaciones, entre las que podemos mencionar que se obtienen medidas de un grupo reducido de partículas, lo que no brinda información completa de la dispersión de tamaño en el coloide. Además, se necesita un espesor muy delgado para permitir la transmisión de los electrones. A su vez, la posibilidad de daño en las muestras mientras se realiza el análisis, por la energía de los electrones incidentes en la muestra. También podemos mencionar como limitación el alto costo de los equipos de microscopía electrónica de transmisión.

El desarrollo de la técnica de microscopia electrónica de transmisión es gracias al tamaño de los electrones, menor al tamaño de los átomos. Teóricamente es posible construir un microscopio que pudiera ver detalles por debajo del nivel atómico, aprovechando los diversos tipos de fenómenos que ocurren cuando se irradia la muestra con electrones.

El primer microscopio electrónico de transmisión fue construido por Albert Prebus y James Hillier en la Universidad de Toronto en 1938 usando los conceptos desarrollados anteriormente por Max Knoll y Ernest Ruska. Desde entonces, la microscopia electrónica de transmisión ha tenido un considerable desarrollo y se ha vuelto una herramienta muy útil para la caracterización en la ciencia de materiales y biología [50].

Un equipo de MET consiste en cuatro componentes básicos [51]:

- Fuente de iluminación (o cañón de electrones): es una fuente de electrones, emitidos desde un filamento por calentamiento o a través de la presencia de un campo eléctrico intenso. El filamento de emisión de campo es más caro y requiere mayor vacío que el filamento termoiónico, pero ofrece una fuente estable con una mayor resolución y tiempo de vida más largo.
- Sistema óptico electromagnético: consiste en serie de lentes electromagnéticas, (lentes condensadoras, lente objetivo, lentes proyectoras y lentes intermedias). Estas lentes ayudan a enfocar los electrones para producir una pequeña sonda de haz de electrones para formar imágenes de las muestras. Las aberraciones cromáticas y esféricas inherentes en el lente objetivo son la mayor limitación a la resolución del instrumento.
- Cámara de la muestra: cámara donde se coloca la muestra, y se encuentra encima del lente objetivo. Es importante que la cámara tenga el suficiente espacio para permitir que las muestras sean vistas con un amplio rango de inclinación necesario para el análisis de orientación cristalina, así como para el análisis químico.
- Cámara(s) de imagen: Se pueden adquirir imágenes de las muestras usando una cámara de video/digitalización que está localizada debajo de una pantalla

de fósforo donde las imágenes son observadas. Las fotografías son obtenidas levantando la pantalla y exponiendo la película en la cámara. Sin embargo, este método de grabación ha sido reemplazado gradualmente mediante el uso de una cámara de dispositivo de carga acoplada (CCD), el cual recoge una imagen digital que puede ser guardada en una computadora.

La figura 8 muestra el esquema básico de un microscopio electrónico de transmisión. La capacidad de análisis del equipo de TEM ha sido mejorada significativamente por la integración de distintas técnicas de instrumentación en un microscopio TEM. Estas técnicas incluyen espectrómetros para el análisis de dispersión de energía de rayos X (*EDS, Energy dispersive X-ray spectroscopy*) y de pérdida de energía electrónica (*EELS, Electron energy loss spectroscopy*).

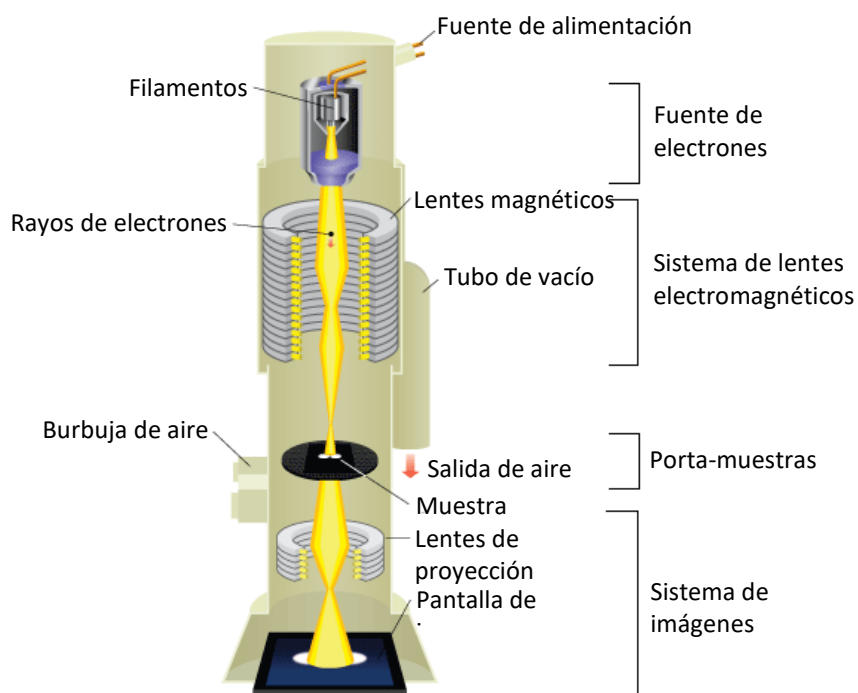


Figura 8: Diagrama esquemático de un microscopio TEM. La emisión de los electrones desde los filamentos, que son focalizados mediante lentes magnéticas, la cámara del porta muestras y el sistema de imágenes. Los electrones son proyectados sobre una pantalla para lograr las imágenes de las nanopartículas.

Para examinar materiales por microscopia electrónica de transmisión se requiere que la muestra tenga unos cuantos milímetros de diámetro y un espesor en la zona de análisis suficientemente delgado para permitir el paso de los electrones. Es importante una buena preparación de la muestra, lo cual es un prerrequisito para cualquier análisis

usando varias técnicas de microscopia electrónica de transmisión (incluyendo imágenes, análisis EDS y otros). Por lo que esta técnica es ideal para observar el tamaño y morfología de nanopartículas metálicas ya que tienen dimensiones menores a los 100 nm.

El equipo utilizado para la caracterización por microscopia electrónica de transmisión fue Phillips CM-200 Field Emission Gun (FEG) del departamento de Física del *Arizona State University* en los EEUU.

Para el análisis por microscopia electrónica de transmisión, se procedió de la siguiente manera:

- Las muestras se sometieron a una agitación por ultrasonido por 5 minutos.
- Las partículas fueron recolectadas con un anillo de cobre con una rejilla cuadrículada de 200 *mesh* (malla de 200 divisiones por pulgada), modelo: 01881-F.
- Se dejaron secar.
- Se montaron en el microscopio electrónico.
- Se utilizó diferentes aumentos en el equipo.
- Las imágenes de alta resolución fueron obtenidas alineando el eje (111) del cristal con el eje óptico del microscopio.

3.5.2 *Dinamyc Light Scattering (DLS)*

La dispersión dinámica de luz (DLS, por sus siglas en inglés de *Dynamic Light Scattering*) es una técnica fisicoquímica empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión (Foord et al., 1970), o macromoléculas en solución tales como proteínas o polímeros. La luz láser al alcanzar las numerosas partículas que hay en una suspensión, se dispersa en todas las direcciones posibles [52].

La técnica DLS es una técnica no destructiva, ni invasiva y no se requiere de una calibración previa. Además, permite una rápida medida del tamaño de las partículas, y se pueden realizar las caracterizaciones en diferentes líquidos y solventes.

La precisión de las medidas está determinada por la dispersión de tamaño en las muestras, para muestras mono-dispersas se obtienen mejores resultados. Y los equipos de caracterización por DLS no son muy costosos.

La presencia de partículas grandes en la muestra (como partículas de polvo u otro contaminante), limita la medida del tamaño de las mismas, además hay una limitación importante por la polidispersidad de las muestras, para obtener una buena función de correlación. Además., como mencionaremos más adelante, la principal limitación de la técnica es la consideración que las partículas medidas son completamente esféricas, lo que, según lo explicado posteriormente, no permite conocer las dimensiones de partículas con diferente forma (como prismas, tubos, hilos, etc).

Para determinar el tamaño hidrodinámico de las partículas, un láser es enfocado sobre una pequeña región de la muestra. La mayoría de la luz atraviesa la muestra, pero una pequeña proporción de la luz incidente es dispersada y detectada a un ángulo de 90° respecto de la dirección del haz incidente. El movimiento browniano de las partículas en el solvente produce fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada (en una escala de tiempo muy pequeña) como consecuencia del movimiento de las partículas suspendidas en la región analizada, este fenómeno se conoce como el efecto Tyndall, descrito por John Tyndall en 1854, sin embargo, fue Rayleigh en 1871 fue quien propuso el primer modelo físico que interpreta el fenómeno.

La frecuencia de estas fluctuaciones en la intensidad de la luz dispersada está relacionada con la difusión de las partículas (según Murphy, 1997). El análisis de las fluctuaciones en la intensidad de luz dispersada se realiza mediante la obtención de la función de auto-correlación, que relaciona el coeficiente de difusión de las partículas en el solvente con dichas fluctuaciones.

La intensidad de luz dispersada depende de la posición de las partículas en el volumen analizado. Como consecuencia del movimiento browniano las posiciones relativas de las partículas varían constantemente entre sí, lo cual también provoca cambios en las condiciones de interferencia y en la propia intensidad de dispersión. Si las partículas se mueven rápidamente (partículas pequeñas), también se acelera la variación de la intensidad de dispersión. Por el contrario, las partículas lentas (grandes) llevan a

variaciones más lentas.

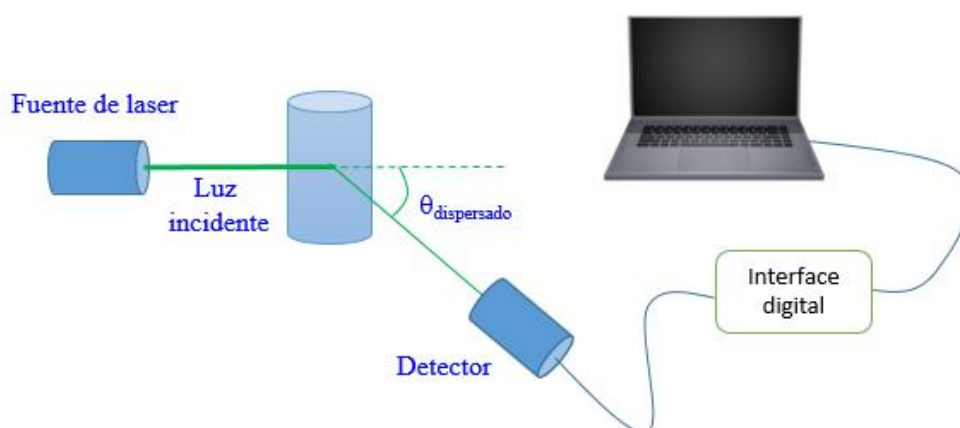


Figura 9: Sistema básico de un sistema de Dynamic Light Scattering: La intensidad de la luz dispersada es medida con el detector, colocado a un determinado ángulo. El estudio de la variación de la intensidad de la luz dispersada nos permite determinar el radio hidrodinámico de las nanopartículas.

La técnica DLS es importante para destacar que se trata de una técnica global, puesto que proporciona información valiosa de la dispersión total de los sistemas de nanopartículas, proporcionando información del promedio general del tamaño en el sistema nanométrico.

Para la caracterización de las partículas de plata se sometió a una agitación por ultrasonido por 20 min y luego se usó por un filtro de 2 μm antes de utilizar el equipo Brookhaven 90Plus *Nanoparticle Size Analyzer* de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

El Brookhaven 90Plus *Nanoparticle Size Analyzer* tiene un rango de medición de 2 nm hasta 3 μm con una precisión del 2%.

3.5.3 Espectroscopia UV-Vis

La espectroscopia por UV-Vis es la técnica más usada para caracterización de nanopartículas en solución. La rápida obtención de las medidas y la precisión de los espectrómetros UV-Vis, lo hacen ideal como primera aproximación del tamaño de las nanopartículas.

La técnica brinda una aproximación del tamaño, la forma y de la dispersión de tamaño de las nanopartículas al estudiar la posición del máximo, la cual depende de la forma y naturaleza de las nanopartículas. El tamaño de las partículas también puede afectar la posición del máximo observado. A mayor tamaño de partícula se observa un corrimiento hacia mayores longitudes de onda.

Otro parámetro de los espectros UV-Vis son las variaciones del ancho medio del máximo, que está relacionado con la dispersión de tamaño de las partículas, cuando más será el ancho medio del máximo, el tamaño de las partículas es más dispersa. Y los incrementos del ancho medio del máximo evidencian el proceso de agregación de las partículas.

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) es una espectroscopia de fotones, Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (UV) e infrarroja cercana (NIR) del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde el espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas. Se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas, y además para determinar el contenido de una sustancia. Así mismo, se utiliza de manera general en la determinación cuantitativa de los componentes de soluciones de iones de metales de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados.

El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda comprende entre 190 nm y 800 nm. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia éstos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia determinada ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre las energías varían entre los diversos orbitales.

Un espectro UV-Vis es esencialmente un gráfico de la absorbancia versus la longitud de onda en una gama de las regiones ultravioleta o visibles. Para una sustancia dada ocurre una longitud de onda en la cual la absorbancia es la máxima.

Las fuentes de radiación usadas son generalmente una lámpara de hidrogeno o deuterio para las medidas en la región ultravioleta y una lámpara de tungsteno para las medidas en la región visible [53].

Cuando la luz atraviesa o se refleja en la muestra, la cantidad de luz absorbida es la diferencia entre la radiación incidente (I_0) y la transmitida (I). La cantidad de luz absorbida se expresa como transmitancia o absorbancia. La transmitancia se define como:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (4.1)$$

La absorbancia A se define como:

$$A = -\log(T) \quad (4.2)$$

Un espectrómetro o espectrofotómetro es un instrumento para medir la transmitancia o absorbancia de una muestra, en función de la longitud de onda de la radiación electromagnética [54].

Los componentes son:

- una fuente que genera una banda ancha de radiación electromagnética,
- un dispositivo de dispersión que selecciona una longitud de onda particular (o más correctamente, una banda de ondas) de la radiación de la fuente,
- un área de muestra, y
- uno o más detectores para medir la intensidad de la radiación.

La figura 10 muestra un diagrama esquemático de un espectrofotómetro de diodos. La luz policromática de una fuente atraviesa el área de muestra y es enfocada en la rendija de entrada del policromador. Esta luz dispersada sobre la matriz de diodos, en la que cada diodo mide una banda estrecha del espectro. La anchura de banda de la luz detectada por un diodo está relacionada con el tamaño de la rendija de entrada del policromador y con el tamaño del diodo. Cada diodo, en efecto, realiza la misma función que la rendija de salida de un monocromador.

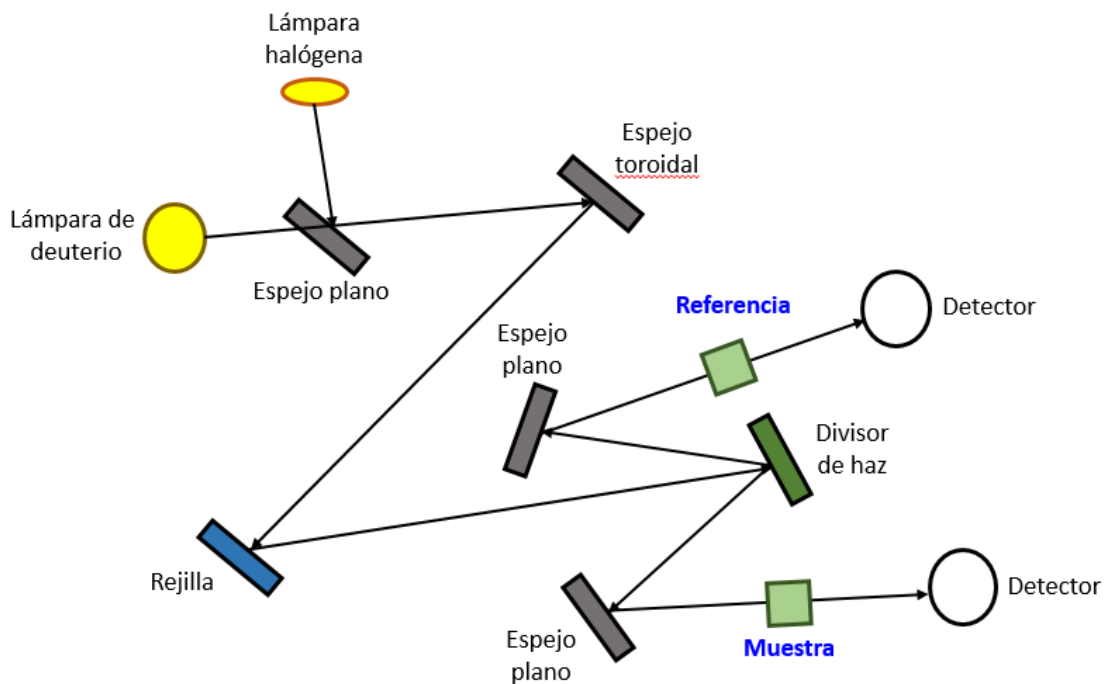


Figura 10: Esquema de un espectrómetro de PERKIN ELMER λ 25, Se utilizan dos lámparas (una lámpara de deuterio, y una lámpara halógena) para poder obtener longitudes de onda desde los 300 nm y 1000 nm. Y mediante un sistema óptico separan las diferentes longitudes de onda para hacerlas incidir en la solución de referencia y la solución con las partículas preparadas con la técnica de ablación láser. [55]

El policromador (rendija de entrada más dispositivo de dispersión) y la matriz de diodos están contenidos en una unidad conocida como espectrógrafo. Como las posiciones relativas de la muestra y el elemento dispersivo están invertidas respecto a un instrumento convencional esta configuración, a menudo, se denomina óptica inversa.

La espectroscopia UV-Vis es también una herramienta muy importante para la caracterización de partículas en el rango nanométrico, ya que presentan propiedades ópticas únicas con su absorción y dispersión específicas, en el caso de las nanopartículas de plata presentan una banda de absorción intensa alrededor de los 400 nm debido a la resonancia del plasmón superficial [12, 56].

Para la caracterización se sometió a un baño de ultrasonido durante 45 minutos y se colocaron en una celda de cuarzo. Para obtener los espectros de absorbancia se utilizó un espectrómetro PERKIN ELMER λ 25 de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería.

3.5.4 Caracterización del plasmón superficial las nanopartículas de plata

Debido al tamaño de las partículas de plata en el orden nanométrico, hay un cambio en las propiedades ópticas de las mismas, una de ellas es la presencia del plasmón superficial en el espectro de absorción cuando se hace incidir sobre ellas radiación electromagnética [57]. En la presente sección estudiaremos algunas de las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata.

Plasmones

Los plasmones son oscilaciones colectivas de los electrones de conducción de un metal. Tal vez el modelo teórico más simple para estudiar a los metales es el propuesto por Drude. La teoría de Drude considera a los electrones de conducción de un metal como un gas homogéneo de electrones inmerso en un potencial positivo uniforme debido a los iones inmóviles de la red cristalina. Lo interesante es que este modelo tan simple permite predecir de manera bastante aceptable la conductividad eléctrica y térmica de los metales, además predice la existencia de plasmones [57].

Lo más importante de los resultados de la teoría de Drude es el estudio de la propagación de radiación electromagnética en un metal. Puede parecer que las suposiciones hechas en el modelo hacen a este estudio inaplicable para dicho caso, debido a las siguientes razones:

- En una onda electromagnética, el campo eléctrico E va acompañado por un campo magnético H perpendicular, de la misma magnitud, que no fue incluido en las ecuaciones de movimiento.
- En una onda electromagnética, los campos eléctricos y magnéticos no sólo varían en el tiempo sino también en el espacio, mientras que las ecuaciones de movimiento fueron deducidas asumiendo una fuerza espacialmente uniforme.

La primera complicación se puede superar al incluir el efecto de un término adicional que incluye la relación de v/c . La segunda complicación se resolvió al considerar a los electrones como un gas de electrones y que debido a las colisiones entre

ellos se considera que la fuerza resultante promedio es constante.

Teoría de Mie

La Teoría de Mie, también llamada teoría de Lorenz-Mie o teoría de Lorenz-Mie-Deybe, es una solución completamente analítica a las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de la radiación electromagnética por partículas esféricas. La solución es nombrada en honor a su creador el físico alemán Gustav Mie, sin embargo, el danés Ludvig Lorenz y otros desarrollaron independientemente la teoría de la onda electromagnética plana dispersa por una esfera dieléctrica.

Esta teoría describe la interacción de una onda plana con un dieléctrico de forma esférica. La teoría de Mie se basa en las ecuaciones de Maxwell, a partir de las cuales se pueden obtener la ecuación de la onda vectorial en coordenadas esféricas. Haciendo uso de la separación de variables, se puede expresar la solución de los campos eléctrico y magnético de la onda incidente en forma de funciones matemáticas. Para el campo de dispersión a mucha distancia de la esfera la dispersión y la sección de extinción se puede determinar en función de una serie infinita que contiene asociados los polinomios de Legendre y las funciones esféricas de Bessel.

Caracterizaciones teóricas del plasmón superficial

Las propiedades ópticas de las nanopartículas han sido extensamente caracterizadas por la técnica de espectroscopia UV-Vis, debido a que presenta una intensa banda de absorción en esta región. Los espectros UV-Vis denominados “banda del plasmón de absorción superficial”, es producido por el movimiento de los electrones de conducción de los átomos ubicados en la superficie de las partículas como consecuencia del campo eléctrico de la luz incidente, lo que resulta en el desplazamiento de las cargas negativas y positivas en el metal. Este desplazamiento da origen la polarización de la partícula, debido a que la carga positiva actúa como una fuerza de recuperación que produce oscilaciones de los electrones. Las propiedades del plasmón superficial de las nanopartículas de plata dependen del tamaño, la forma, la constante dieléctrica del medio envolvente entre otros [12]. La figura 11 muestra las curvas teóricas del espectro de absorción del plasmón superficial de nanopartículas de plata sumergidas en agua, calculados para diferentes tamaños de nanopartículas, cuyo radio está entre de 3 nm a 80 nm, para una concentración de 10^{-5} g/cm⁻³. Estas figuras revelan que las nanopartículas de plata dan una fuerte banda

del plasmón superficial en la región visible, cuyo pico se encuentra entre 395 nm y 445 nm [12].

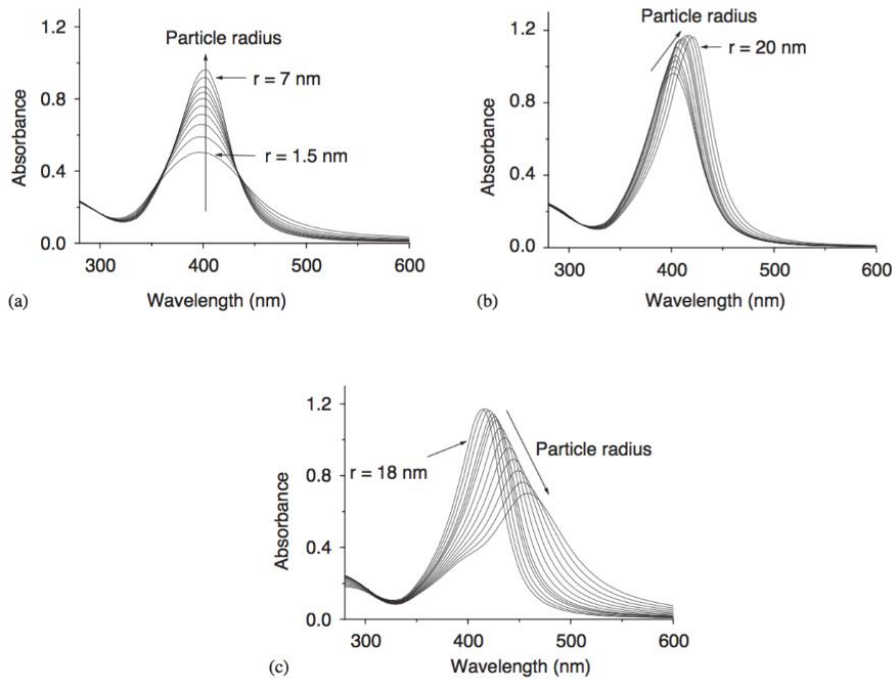


Figura 11: Curvas teóricas de la simulación del plasmón para nanopartículas de plata de diferentes tamaños obtenido por Slistan-Grijalva y sus colaboradores [10], para brindar una aproximación del tamaño promedio, dispersión de tamaño de las nanopartículas de plata.

El máximo de absorbancia de estas bandas se incrementa cuando aumenta el radio de la nanopartícula hacia 18 nm, luego disminuye cuando aumenta el radio hacia 40 nm. Además, la posición del pico del plasmón sufre un cambio hacia mayores longitudes de onda como aumenta el radio de la nanopartícula [12].

Hay que recordar que los espectros de absorción del plasmón superficial para la plata solo son válidos cuando las nanopartículas son suficientemente diluidas. Bajo estas condiciones, la absorbancia es el simple producto del número de partículas por la absorbancia de una sola de ellas.

En el anexo C se detalla el procedimiento para la obtención de las curvas del plasmón superficial, con un código desarrollado en Python con el apoyo del doctor Chenglong Zhao.

Capítulo 4. Desarrollo experimental

4.1 Descripción de los equipos láser

4.1.1 Características del Láser Brilliant

Para la preparación de las nanopartículas en medios líquidos usando la técnica de ablación láser se utilizó el láser Brilliant Quantell. Para conocer los parámetros que influyen el tamaño promedio y distribución de tamaño de las partículas preparadas (longitud de onda del láser, la duración del pulso, frecuencia de repetición, la energía por pulso del láser, y la fluencia del haz de luz láser) remitimos al manual del láser y el último reporte de mantenimiento del láser realizado en Francia [58].

Por el medio activo del láser Brilliant, un cristal de Nd:YAG, la longitud de onda fundamental del láser es de 1064 nm, (región del infrarrojo). A su vez se cuenta con cristales no lineales para obtener longitudes de onda del pulso láser de 2do orden (532 nm) y 3er orden (355 nm). En el presente trabajo se utilizó las tres longitudes de onda mencionadas.

La duración del pulso láser depende del modo de operación del láser. Los láseres Brilliant, si trabajan en operación Q-Switch la duración del pulso láser es aproximadamente de 6 ns. La frecuencia de oscilación para todos los láseres del tipo Brilliant es de 10 Hz. Dependiendo del tipo de láser que se utiliza se pueden obtener energías por pulso en el rango de 10^{-13} J a 10^6 J. Los láseres de la clase Brilliant tienen una energía por pulso nominal máxima de 850 mJ a una longitud de onda de 1064 nm [58].

La irradiancia es el término que se usa como sinónimo de densidad de potencia, que es definida como la potencia óptica útil del láser y se expresa comúnmente en watts por centímetros cuadrados (W/cm^2) y la fluencia es el término utilizado para describir la energía que está siendo aplicada sobre el material ablatado y su unidad de medida es joules por centímetro cuadrado (J/cm^2), y se obtiene de multiplicar la irradiancia por el

tiempo del pulso de la luz láser [58], en este caso mantenemos las unidades utilizadas comúnmente para poder hacer la comparación de los resultados que obtenemos con los mostrados en la literatura.

Con los datos obtenidos del manual de operación del láser Brilliant, podemos determinar la fluencia del láser Brilliant, obteniendo el valor de 27 J/cm^2 .

Hay que recordar que el láser Brilliant es un láser de categoría 4 (**de muy alto riesgo**) por lo que hay que tomar las medidas de seguridad correspondientes, como el uso de lentes de protección con una densidad óptica de mínima de 7, cuando se trabaja con longitudes de onda de 1064 nm y 532 nm. Como otra medida de seguridad, se hizo conocimiento del sistema de apagado de emergencia del láser en caso de algún incidente en su uso.

Las características del láser Brilliant se resumen en la siguiente tabla N° 2:

Tabla N° 2: Características del láser Brilliant de la empresa Quantell.

Longitud de onda fundamental	1064 nm
Generación de armónicos	2do (532 nm) y 3ro (355 nm)
Duración del pulso	6 ns
Energía por pulso	850 mJ (cuando opera a 1064 nm)
Frecuencia de repetición	10 Hz

4.1.2 Características del láser Ultra Sky

Para el tratamiento post-irradiación sincronizado se utilizó el láser Ultra Sky de la misma empresa Quantell. Para lo cual detallamos algunos de los parámetros del láser Ultra Sky: el medio activo del láser Ultra Sky, un cristal de Nd:YAG, la longitud de onda básica del láser es de 1064 nm, que está en la región del infrarrojo. A su vez se cuenta con cabezal doblador para obtener 532 nm como longitud de onda del pulso láser. Los parámetros se obtuvieron del manual de operación del láser Ultra Sky [59].

La duración del pulso láser depende del modo de operación del láser. Los láseres Ultra Sky, trabajando en operación Q-Switch, tienen una duración de pulso láser de

aproximadamente 8 ns. La frecuencia de oscilación para todos los láseres del tipo Ultra Sky es de 10 Hz. Según el manual de operación del láser, este tiene una energía por pulso nominal máxima de 100 mJ a una longitud de onda de 1064 nm [59].

Hay que recordar que el láser Ultra Sky también es un láser de categoría 4 (**de muy alto riesgo**) por lo que hay que tomar las medidas de seguridad correspondientes, como el uso de lentes de protección con una densidad óptica de mínima de 7, cuando se trabaja con longitudes de onda de 1064 nm y 532 nm. Como otra medida de seguridad, se hizo conocimiento del sistema de apagado de emergencia del láser en caso de algún incidente en su uso.

Las características del láser Ultra Sky se resumen en la siguiente tabla N° 3:

Tabla N° 3: Características del láser Ultra Sky de la empresa Quantell.

Longitud de onda fundamental	1064 nm
Generación de armónicos	2do (532 nm)
Duración del pulso	8 ns
Energía por pulso	100 mJ (cuando opera a 1064 nm)
Frecuencia de repetición	10 Hz

4.2 Banco de pruebas

4.2.1 Procedimiento de preparación

Como se ha mencionado el proceso de preparación de nanopartículas por la técnica de ablación láser es simple. En la figura 12 mostramos el esquema seguido para la preparación de nanopartículas, que fue desarrollado siguiendo las indicaciones de la literatura [15].

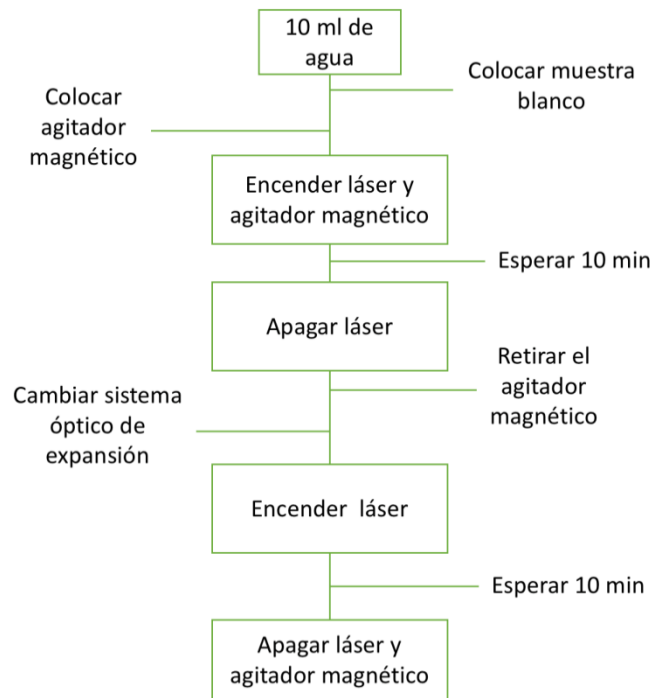


Figura 12: Diagrama de la preparación de nanopartículas de plata mediante la técnica de ablación láser.

4.2.2 Optimización del sistema óptico

La literatura menciona diferentes tipos de sistemas experimentales para la preparación de nanopartículas de plata, cada una desarrollado teniendo en cuenta los parámetros del láser y el uso de un sistema óptico. En primera instancia, para el presente trabajo, se implementó y probó el sistema experimental mostrado en la figura 13, siguiendo la metodología descrita en el trabajo de Darroudi y colaboradores [60].

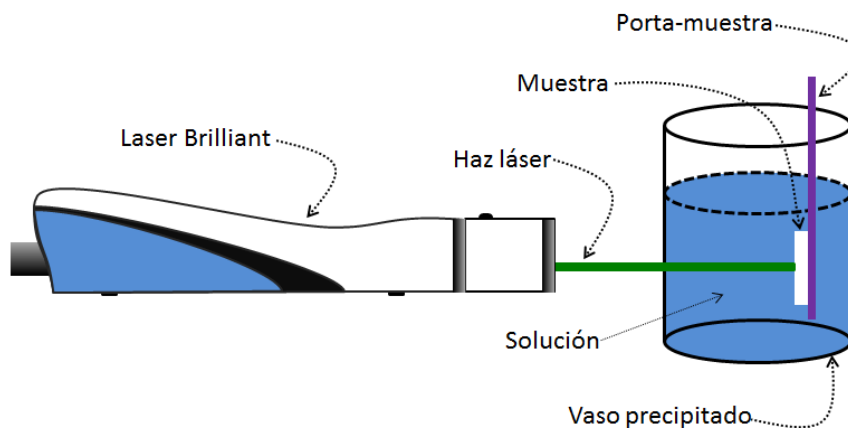


Imagen superior

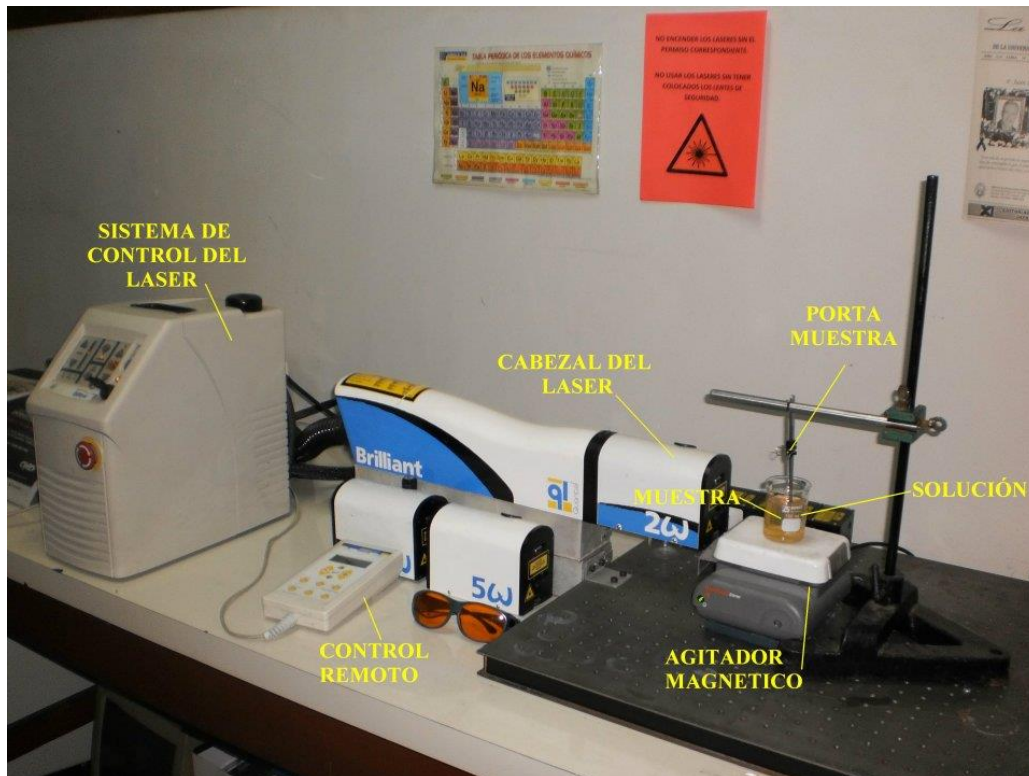


Imagen inferior

Figura 13: Superior: Esquema del sistema del primer sistema óptico utilizado en la ablación láser en líquidos. Se colocó el láser en posición horizontal, logrando una incidencia horizontal, incidiendo por la parte lateral del vaso precipitado. La muestra se fija con un soporte metálico. Inferior: Fotografía del sistema óptico y cabezal láser del primer sistema óptico, indicando todas sus partes. En este primer ensayo también se incluyó un agitador magnético para lograr la uniformidad en el coloide.

En el sistema mostrado, el láser se coloca en posición horizontal para obtener una incidencia horizontal a través de la superficie del recipiente, en nuestro caso un vaso de precipitado. La muestra blanco se sumerge en el solvente utilizando una pinza metálica para mantenerla en la misma posición. Además, se colocó un agitador magnético para lograr la uniformidad de la solución y reducir el efecto del ***

La primera muestra preparada fue utilizando una longitud de onda de 532 nm en agua ultrapura, durante un tiempo de 10 minutos en un volumen de agua de 10 ml sin el uso de ninguna forma de focalización, ni uso de un sistema de agitación mecánico o magnético para el solvente.

Los diferentes parámetros se resumen en la tabla N° 4. La formación de partículas de plata se notó por la presencia de una coloración amarilla en los alrededores de la zona de ablación [11, 24].

Tabla N° 4: Resumen de los parámetros utilizados para la preparación de las nanopartículas.

Nombre de la Muestra	Longitud de Onda	Tiempo de Ablación	Volumen usado	Focalización	Solvente usado
MC1	532 nm	10 min	20 ml	NO	Agua pura

Considerando la incidencia directa del haz del láser se diseña e implementa el sistema experimental mostrado en la figura 14, con las partes ópticas del sistema LIBS (espejo dicróico) y siguiendo el esquema utilizado por Hajiesmaeilbaigi y sus colaboradores [61]. Para ello se colocó el cabezal del láser sobre una estructura metálica de manera que el equipo láser se encuentre a una determinada altura y tenga suficiente espacio para colocar el sistema óptico con el objetivo de desviar el haz del láser con un ángulo de 90° sobre el vaso precipitado con la muestra.

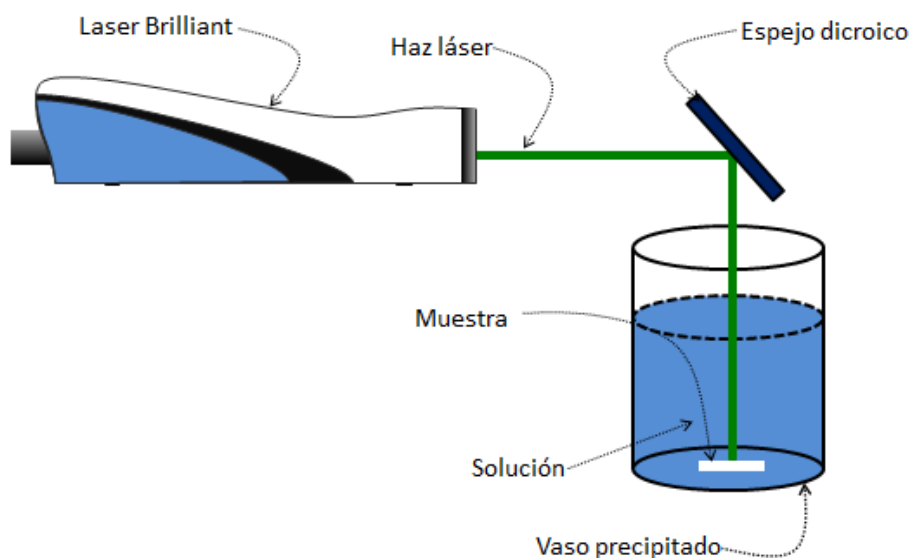


Figura 14 sistema óptico utilizado en la ablación láser en líquidos con desviación del haz del láser en un ángulo de 90°. Para evitar la incidencia lateral del haz láser, se mantuvo la posición horizontal del láser, pero se utilizó un espejo dicróico para desviar el láser 90,0° y lograr una incidencia sobre el líquido.

Con este sistema buscamos mejorar la eficiencia de la ablación láser sobre la muestra blanco considerando los siguientes factores: a) la focalización no controlada del haz por la forma geométrica del recipiente anteriormente usado; b). el control de la distancia que recorre el haz del láser en el líquido. También se consideró la implementación de un sistema mecánico para la rotación del vaso precipitado de manera que el haz del láser no impacte en la misma zona de la muestra blanco, además es una alternativa al uso de un agitador magnético para mantener la uniformidad del coloide. Los parámetros usados en las diferentes muestras se resumen en la tabla N° 5. Para comparar el uso de un tratamiento posterior a la ablación láser, denominado post-irradiación como se menciona en la literatura [2]. De igual manera que la muestra anterior, en la preparación se mostró una coloración amarilla, característica de las nanopartículas de plata.

Tabla N° 5: Resumen de los parámetros utilizados para la preparación de las nanopartículas utilizando el sistema experimental de desviación del haz láser.

Nombre de la Muestra	Longitud de Onda	Tiempo de Ablación	Volumen usado	Focalización	Pos-radiación (λ)	Solvente usado
L1A	1064 nm	10 min	20 ml	NO	NO	Agua pura
L1B	1064 nm	10 min	20 ml	NO	NO	Agua pura
L2A	1064 nm	10 min	20 ml	NO	1064 nm	Agua pura
L2B	1064 nm	10 min	20 ml	NO	532 nm	Agua pura
L3	532 nm	10 min	20 ml	NO	NO	Agua pura
L4	532 nm	10 min	20 ml	F1	NO	Agua pura
L5	532 nm	10 min	20 ml	F2	NO	Agua pura
L6	532 nm	15 min	20 ml	F2	NO	Etanol
L7	532 nm	15 min	20 ml	NO	NO	Etanol
LIA	532 nm	10 min	20 ml	NO	532 nm	Agua pura
LIIA	532 nm	10 min	20 ml	NO	532 nm	Agua pura
LIIIA	532 nm	10 min	20 ml	NO	NO	Agua pura
LIIB	532 nm	10 min	20 ml	NO	NO	Agua pura
T1	1064 nm	5 min	20 ml	NO	NO	Agua pura
T2	1064 nm	10 min	20 ml	NO	NO	Agua pura
T3	1064 nm	15 min	20 ml	NO	NO	Agua pura
T4	1064 nm	20 min	20 ml	NO	NO	Agua pura

4.2.3 Sistema láseres sincronizados

Para mejorar el tiempo de vida de las partículas elaboradas y a su vez reducir el tamaño promedio de las mismas, se usó dos equipos láseres pulsados trabajando de manera sincronizada para realizar una post-irradiación en la vida temprana de las nanopartículas para lograr una mejor eficiencia del proceso de preparación de nanopartículas. Buscando la estabilidad de las nanopartículas, y utilizando los instrumentos y equipo del sistema de dos pulsos LIBS, se diseñó e implementó un sistema experimental de láseres sincronizados para la preparación de las nanopartículas.

Para mejorar la distribución de tamaño de las nanopartículas, se decidió implementar el sistema de incidencia vertical, para ello se hizo las averiguaciones, con el personal de la Empresa Quantell, de colocar el cabezal del láser en forma vertical apuntando hacia abajo. El personal de Quantell mencionó que debemos tener dos consideraciones para poder colocar el láser en posición vertical apuntando hacia abajo, la primera es eliminar las burbujas de aire de la cámara del láser indicándonos el procedimiento a seguir, y la segunda de no hacer el cambio de la lámpara flash estando el láser en posición vertical.

La figura 15 muestra la distribución de las diferentes partes ópticas del sistema implementado. Con el presente sistema se prepararon cuatro tipos de muestras, dos de ellas utilizando la incidencia láser, y dos de ellas con el sistema de dos láseres de manera sincronizada. Para la muestra 1 se utilizó una longitud de onda de 523 nm, durante un tiempo de 30 minutos. En la muestra 2 se utilizó la misma longitud de onda, 532 nm, con el mismo tiempo, 30 minutos, pero se hizo un tratamiento de post-irradiación con la misma longitud de onda durante un tiempo de 25 min. Las dos siguientes muestras se utilizó la misma longitud de onda, 532 nm, para ambos láseres, durante un tiempo de 30 minutos, para la muestra 3 se utilizó una separación temporal de 100 μ s entre los dos pulsos láseres y para la muestra 4 se utilizó una separación temporal de 150 μ s. Para todas las muestras se utilizó etanol como solvente con un volumen de 20 ml.

Tabla N° 6: Parámetros de la ablación láser para el sistema

Muestra	$\lambda_{\text{ablación}}$	$t_{\text{ablación}}$	$\lambda_{\text{post-irradiación}}$	$t_{\text{post-irrad.}}$	$\lambda_{\text{irradiación sincronizada}}$	Δt_{pulsos}
Muestra 1	532 nm	30 min	-	-	-	-
Muestra 2	532 nm	30 min	532 nm	25 min	-	-
Muestra 3	532 nm	30 min	-	-	532 nm	100 μs
Muestra 4	532 nm	30 min	-	-	532 nm	150 μs

En el proceso de preparación de las cuatro muestras, estas se tornaron de color amarillo característico de las nanopartículas de plata. Además, las muestras 3 y 4, mostraban una intensidad de color amarillo similar a nanopartículas de plata sintetizadas por el método de SOL-GEL, según observación de Jorge Morales quien realizó su tesis de licenciatura en “Fijación de nanopartículas de plata sintetizadas a partir de nitrato de plata y etilenglicol en soportes de vidrio” [62] quien tiene experiencia en síntesis de nanopartículas de plata.

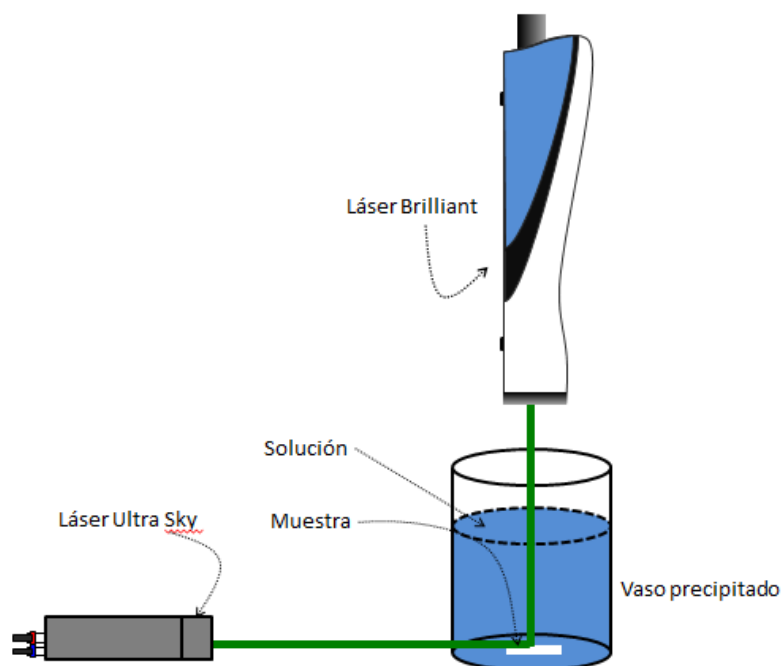


Figura 15: Esquema del sistema óptico de dos pulsos para la técnica de ablación láser en medios líquidos. Se coloca el láser en posición vertical, luego de realizar las consultas con el equipo técnico de Quantell. De esta manera.

Capítulo 5. Discusión de los resultados

5.1 Propiedades ópticas de las partículas de plata

5.1.1 Efecto de la dispersión de la luz.

La figura 16 muestra la coloración de las nanopartículas de plata de la serie L. Como se menciona en la literatura, las nanopartículas presentan propiedades ópticas diferentes al material a tamaño macroscópico, entre ellas la diferente coloración debido a los diferentes tamaños de partículas en la solución. Otro factor que influye en la coloración de la solución es la concentración de las nanopartículas. Podemos asociar la concentración de la solución con el tiempo de ablación de la técnica. Para el set de muestras se empleó diferentes tiempos de ablación, donde se utilizó entre 5 min a 15 min, además con una mayor concentración de nanopartículas en la muestra disminuye la eficiencia de la técnica, pero a su vez aumenta la fragmentación de las mismas en la solución modificando su tamaño promedio, lo que puede explicar la turbidez de algunas de las muestras (como la muestra LIIIC).



Figura 16: Fotografía de las muestras de la serie L, preparadas por el sistema óptico de desviación del láser. Fotografía tomada minutos antes de la caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión. Los parámetros utilizados para la preparación se resumen en la tabla N° 5.

Así mismo, la claridad de las muestras podría indicar la agregación de las partículas, que la final precipitan en la solución.

5.1.2 Efecto Tyndall de los coloides

La figura 17 muestra el efecto Tyndall para la serie T de las nanopartículas cuando se hace incidir una luz láser color rojo. Efecto característico de las soluciones que contienen coloides suspendidos (en este caso las nanopartículas de plata). Así mismo podemos notar las diferentes coloraciones de las soluciones, esto debido en primer lugar a la dispersión de la luz por el tamaño de las partículas contenidas en el solvente, efecto muy característico de las nanopartículas metálicas, y en segundo lugar por la concentración de las nanopartículas en la solución.

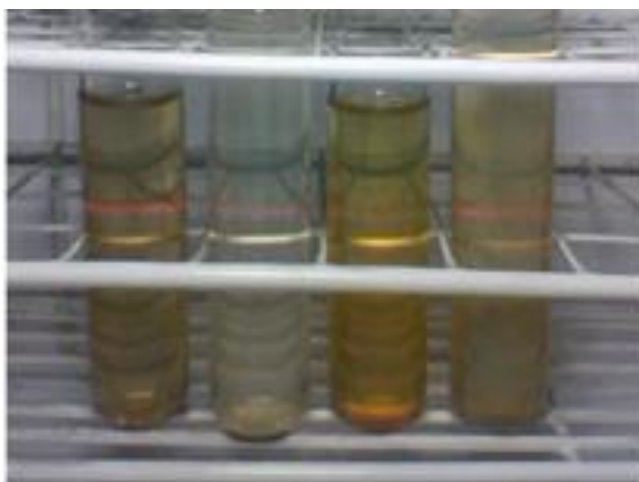


Figura 17: Fotografía de las muestras de nanopartículas preparadas a diferentes tiempos de ablación. Los parámetros utilizados para la preparación se resumen en la tabla N° 6. En la fotografía se muestra el efecto Tyndall en las muestras.

5.2 Análisis por espectroscopia UV-Vis

5.2.1 Primer set de muestras

En la preparación del primer set de muestras se notó la coloración amarilla en los alrededores de la zona de ablación, como se menciona la literatura [11, 24], indica la presencia de partículas en el orden nanométrico, según lo mencionado en la literatura, el color amarillo de la solución es característico de las nanopartículas de plata, tanto cuando se preparan por métodos químicos o por métodos físicos.

Durante el experimento, se notó un cambio en la intensidad del sonido del chasquido que es característico en la técnica de ablación láser. Conforme aumentaba la coloración amarilla en el solvente se notaba la disminución de la intensidad del chasquido

mientras se ablataba la muestra. Esta intensidad depende de la concentración de las partículas que se incrementa a medida que se inciden más pulsos. La presencia de las nanopartículas en el solvente causa la atenuación del láser por el incremento de la absorción de la energía del pulso láser por estas partículas disueltas en el solvente.

Como primera caracterización se realizó por medio de la técnica de espectroscopia UV-Vis, para una primera aproximación para determinar el tamaño promedio de las nanopartículas. El espectro obtenido se muestra en la figura 18.

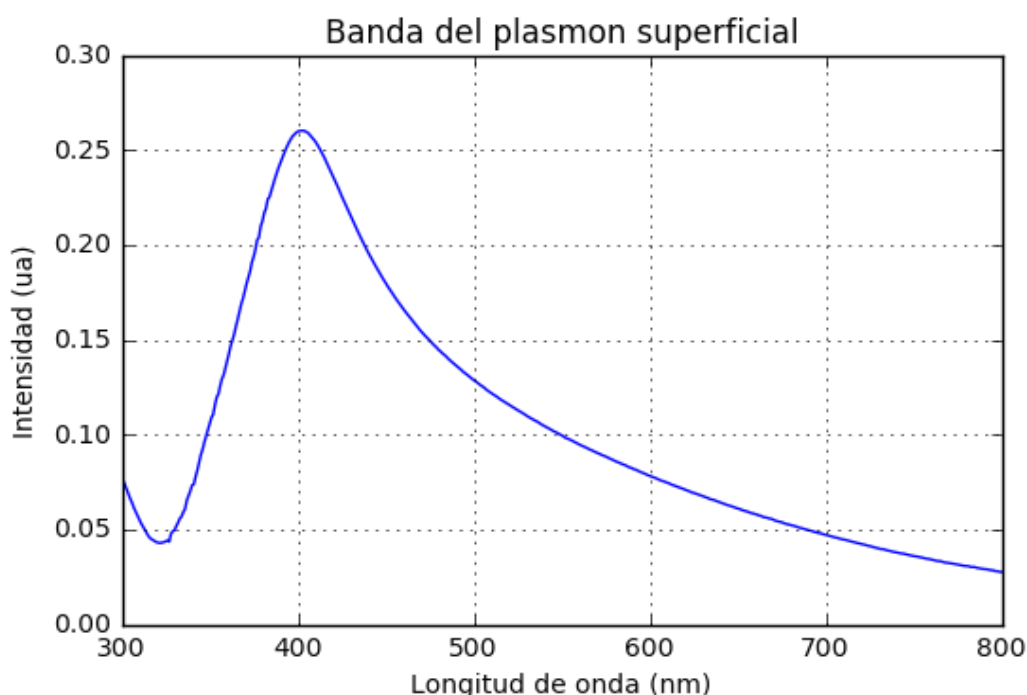


Figura 18: Caracterización por espectroscopía UV-Vis de la primera muestra de nanopartículas de plata obtenidas por la técnica de ablación láser en medios líquidos. El máximo del espectro se encuentra en 403 nm, lo que corresponde a nanopartículas de plata en el orden nanométrico (10 nm a 45 nm).

En la figura 18 podemos observar que la banda de plasmón superficial tiene su máximo cerca de los 400 nm (para ser exactos en 403 nm, muy cercano al valor obtenido por Dolgaev y sus colaboradores [24]) estando cercano a los valores obtenidos en las referencias [5, 11, 60, 63].

Las nanopartículas de plata de formas esféricas tienen un máximo del plasmón alrededor de los 400 nm, como se muestra en la figura 18, lo que indicaría que las

nanopartículas, en su mayoría, tienen forma esférica dentro del tamaño nanométrico (cerca de 10 nm a 45 nm). La confirmación de la forma esférica y tamaño de las partículas preparadas por la técnica se podría realizar con un análisis con microscopía electrónica de transmisión (TEM) para las muestras.

El ancho medio del máximo en el espectro es ancho, lo que indica que la distribución de tamaño en la muestra es amplia. Podemos suponer que las nanopartículas se encuentran entre 10 nm y 80 nm. Con el código computacional desarrollado en el anexo C se estimó el tamaño promedio para la muestra es de 66,7 nm (con un máximo del plasmón en 403 nm), que se encuentra dentro de los valores mencionados en la literatura [5, 11] y confirma que las partículas preparadas por la técnica se encuentran en el rango nanométrico.

5.2.2 Set de muestras de ablación-post irradiación sincronizada

Como se ha visto en experimentos anteriores, una manera de mejorar la dispersión de tamaño de las nanopartículas, y según la literatura, también se logra mejorar la estabilidad de las nanopartículas es mediante un tratamiento de post-irradiación no focalizada a la solución obtenida [2, 11, 22, 23]. Para el tratamiento de post irradiación se utiliza longitudes de onda de 1064 nm (la longitud de onda fundamental) y 532 nm (segundo armónico).

En el proceso de preparación de las cuatro muestras, todas se tornaron de color amarillo característico de las nanopartículas de plata. Además, las muestras 3 y 4, mostraban una intensidad de color amarillo similar a nanopartículas de plata sintetizadas por el método de SOL-GEL, según observación de Jorge Morales quien realizo su tesis de licenciatura en nanopartículas de plata [62].

Para determinar la estabilidad de las nanopartículas de las muestras preparadas con el sistema de láseres sincronizados se estudió los espectros del plasmón superficial de las nanopartículas tomados en diferentes intervalos de tiempos, posterior a la preparación de las mismas. Como menciona la literatura, una variación en la intensidad del pico máximo se relaciona con la concentración de las nanopartículas en la muestra. Y el cambio de forma del plasmón superficial (para ser más precisos el ancho medio del

máximo del espectro) obedece a un cambio en la distribución de tamaño de las mismas [12]. Y el corrimiento del máximo del espectro indica un cambio del tamaño promedio de las nanopartículas.

La primera caracterización a las muestras se realizó a 62 horas de preparadas las nanopartículas, lo primero que se observó es el cambio de coloración de las muestras 1 y 2 a un color amarillo muy claro, además de un precipitado color plomo oscuro, con mayor presencia en la muestra 1. Lo que nos indica que las nanopartículas se han agregado y no son estables en el tiempo.

El espectro de la primera caracterización se muestra en la figura 19. El espectro muestra una disminución del máximo del espectro para las muestras 1 y 2, lo que confirma la primera observación de la pérdida de coloración. La disminución del máximo del pico se puede explicar con la precipitación de las partículas en las muestras 1 y 2.

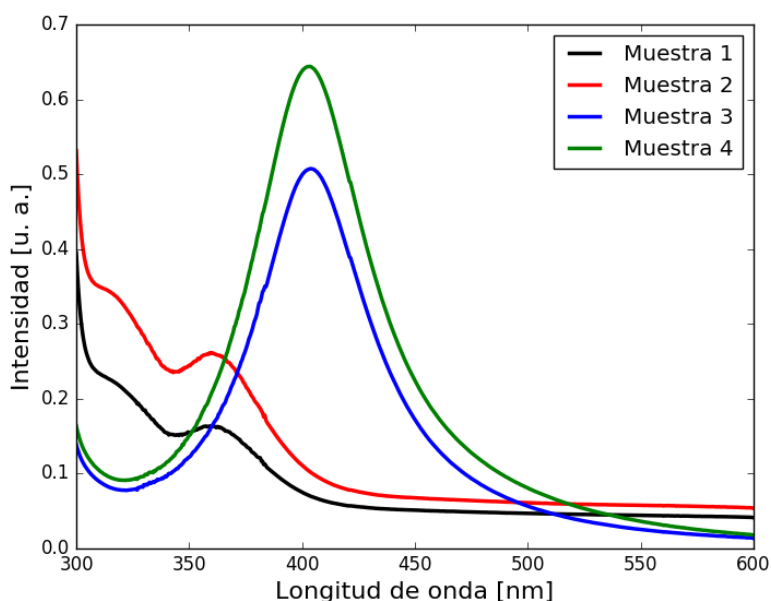


Figura 19: Espectro del plasmón superficial de las nanopartículas preparadas en el sistema de ablación-post irradiación sincronizada. Se observa la forma característica del espectro para nanopartículas de plata.

Los espectros de las muestras 1 y 2 muestran un máximo cerca de los 360 nm. El máximo podría corresponder a nanorods. Trabajos en síntesis de nanopartículas de plata por métodos químicos presentan al plasmón con una intensidad máxima de alrededor de 360 nm correspondiendo a la morfología de nanorods [64]. Para la confirmación de la forma de las partículas en las muestras 1 y 2 se podría utilizar la técnica de microscopía

electrónica de transmisión, aunque la utilización de la técnica de dispersión dinámica de luz también nos podría dar luces de la presencia de los nanorods. La técnica considera que todas las partículas son esféricas, un nanorod por el movimiento browniano parecerá una partícula de mayor tamaño.

Las muestras 3 y 4 tienen sus máximos en 404,00 nm y 403,50 nm respectivamente, lo que indica que las nanopartículas de plata son aproximadamente esféricas y se encuentran dentro del rango nanométrico. Además, la intensidad del plasmón para las muestras 3 y 4 es alta, en comparación las otras dos muestras, que se puede asociar con la duración del color amarillo de dichas muestras. El ancho medio del plasmón también indica una baja dispersión en la distribución de tamaño de las nanopartículas, lo que indica que a las 62 horas las partículas tratadas con una post-irradiación son estables en el tiempo.

El uso de 532 nm como longitud de onda para la post irradiación sincronizada parece lograr la fragmentación de las partículas más grandes, debido a que esta longitud de onda se encuentra cerca a la longitud de onda del máximo del espectro del plasmón.

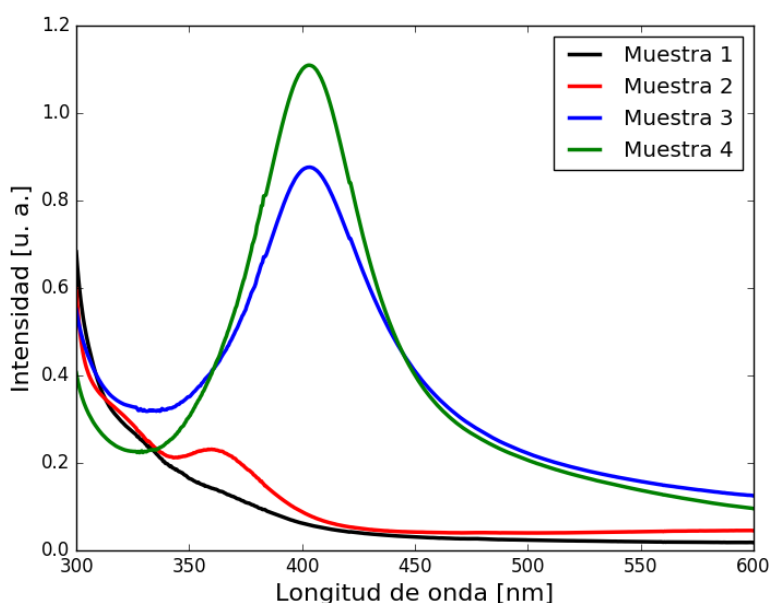


Figura 20: Espectro del plasmón superficial de las nanopartículas preparadas con el sistema de láseres sincronizados luego de 13,5 días. Hay un cambio en la forma del espectro, que indica un cambio en el tamaño promedio o la distribución del tamaño de las nanopartículas.

La segunda caracterización por espectroscopia UV-Vis de las muestras se realizó a los 13,5 días posteriores a la preparación de las partículas. En primer lugar, observamos la precipitación en las muestras 1 y 2. Como hemos mencionado previamente a la caracterización, se filtró las muestras, lo cual podría explicar el incremento de las intensidades; ya que, al eliminar las partículas más grandes, se disminuye el efecto de la reflexión especular. La anisotropía en la muestra presente para nanopartículas con diámetros menores a la longitud de onda incidente (teoría de Mie).

Los espectros de la figura 19 y de la figura 20 para la muestra 3 y 4 mantienen su forma, lo que indicaría que al utilizar dos láseres sincronizados se obtienen partículas en el orden nanométrico se mantienen estables en el tiempo (hasta los 13,5 días aproximadamente). Una confirmación del tamaño promedio y la distribución de tamaño de las partículas nos podría brindar la técnica de microscopía electrónica de transmisión.

La tercera caracterización se realizó 15,5 días después de preparadas las muestras, al observar la coloración de los coloides notamos que se ha tornado a un color naranja oscuro que con el tiempo se vuelven de color rojo, lo cual se puede asociar a un cambio de la forma de las nanopartículas, la agregación de las mismas.

Observamos que para la muestra 3 existe un corrimiento hacia el rojo del plasmón superficial. La muestra 4 ha tenido una disminución del plasmón además de un ensanchamiento del ancho medio del plasmón, así mismo aparece un nuevo pico cerca de los 550 nm. Los cambios en la forma de los espectros del plasmón indican que hay un cambio de la forma geométrica de las nanopartículas. Para la plata, las partículas de forma esférica tienen un máximo del plasmón alrededor de los 400 nm en cambio para forma triangulares obtenemos un máximo del plasmón cerca de los 800 nm. Otro factor que modifica la forma del plasmón es el cambio del tamaño promedio, si hay una disminución del máximo del plasmón y la vez un ensanchamiento del ancho medio del plasmón indica el aumento del tamaño promedio de las nanopartículas, que puede llegar a la agregación del mismo (por ello una drástica disminución del máximo del plasmón).

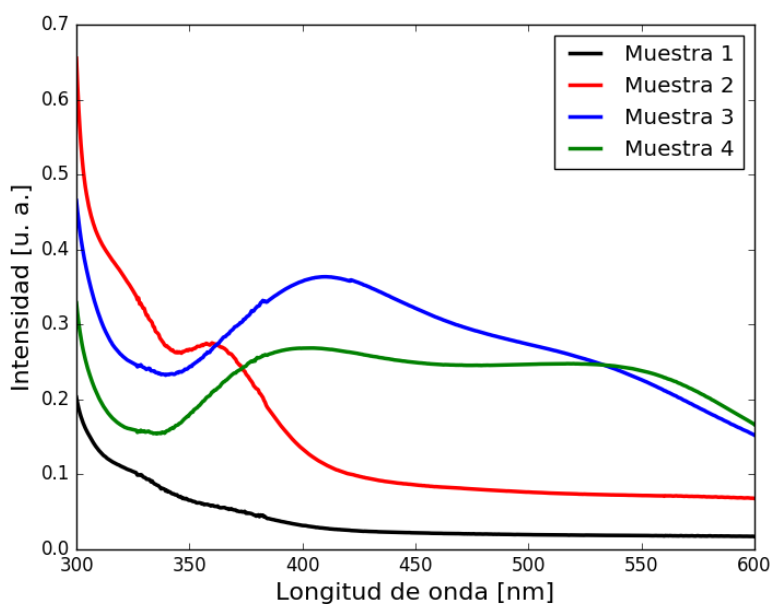


Figura 21: Espectro del plasmón superficial de las nanopartículas preparadas con el sistema de láseres sincronizados después de 15,5 días de preparadas. La pérdida de la forma del plasmón debido a la precipitación de las partículas en la solución.

Como se ha mencionado, para la muestra 1, preparada por ablación simple, las nanopartículas no son estables en el tiempo y a los 12 días aproximadamente precipitan.

Para la muestra 2 preparadas incluyendo una post-irradiación al coloide resultante, es una buena alternativa para lograr la estabilidad de las nanopartículas, pero como vemos tiene el máximo de su plasmón a 360 nm, por lo cual se puede suponer que las partículas han precipitado, o también hayan formado estructuras diferentes a las esféricas, posiblemente nanodiscos o nanotubos [64].

Para las muestras 3 y 4, inicialmente presentan un máximo de la intensidad del plasmón en 400 nm aproximadamente, lo que indica que las partículas se encuentran en la escala nanométrica (1 nm – 100 nm) y son de forma aproximadamente esférica. Debido al cambio de la dispersión de tamaño de las partículas, se ve un aumento en el plasmón,

Los estudios de los espectros de los plasmones de las partículas indican que la técnica de ablación láser permite obtener partículas de tamaño en el orden de tamaño nanométrico. La técnica de ablación láser simple, es decir sin el uso de un sistema de

post-irradiación, produce nanopartículas metálicas que no son estables en el tiempo, considerando cortos periodos de tiempo (de 1 a 4 días) observamos que las primeras muestras estudiadas precipitaron al término de una semana. Pero con el uso de un tratamiento de post-irradiación sincronizada se logra obtener partículas estables en el tiempo (aproximadamente de 15 días)

En el caso de la ablación simple, hay que tener en cuenta que en la instrumentación de la técnica hay ciertos parámetros que no se consideran importantes, pero tienen una gran repercusión en los resultados, como, por ejemplo, la profundidad donde se coloca la muestra, hay trabajos que estudian el impacto en la eficiencia de ablación con la profundidad de la muestra dentro del líquido. La relación de la profundidad con el máximo del espectro del plasmón no es lineal, donde para una fluencia de 15 J/cm^2 , la mayor eficiencia ocurre a los 14 mm de profundidad. En nuestro caso, la profundidad colocada fue de 40 mm aproximadamente.

Otra razón por la cual las partículas preparadas por ablación simple precipitaron en un corto tiempo, es el protocolo de preparación de las muestras para la caracterización. El uso de un filtro de $2 \mu\text{m}$ con la intención de eliminar a las partículas de mayor tamaño y dejar las partículas de menor tamaño.

En la post irradiación se logra fragmentar las nanopartículas reduciendo el tamaño promedio de las partículas y logrando una mayor estabilidad, hay que notar que la longitud de onda utilizada para la post-irradiación en el presente experimento fue de 532 nm, que tiene un alto grado de absorción de las nanopartículas de plata. Como se mantiene la forma del espectro eso indica que posiblemente no hay un cambio de la forma, tamaño promedio ni la distribución de tamaño de las partículas.

La estabilidad de las partículas se puede explicar por la acumulación de electrones cerca de la superficie de la partícula, por la interacción con el haz del láser incidente, que causa la desintegración de las partículas grandes en partículas más pequeñas debido a la carga, evitando a su vez que nuevamente logren fusionarse.

Para el uso de la post-irradiación sincronizada genera un incremento en la forma

del plasmón superficial lo que indica una disminución del tamaño promedio de las nanopartículas. Podemos observar que la intensidad del plasmón superficial se incrementa, quizás por el hecho que utilizamos un filtro de 2 micrómetros antes de proceder a realizar las medidas. Pero vemos que luego de 15,5 días el plasmón pierde la forma característica para nanopartículas esféricas, y presenta dos máximos poco pronunciados que puede significar la formación de partículas de mayor tamaño al orden nanométrico de forma elipsoidal.

La interacción entre las partículas residuales en los filtros utilizados, y la posible contaminación de la solución por algún polímero del recipiente utilizado en las medidas, lo que causa la precipitación de las nanopartículas.

Entre las muestras 3 y 4 observamos que el máximo del plasmón superficial es mayor cuando la separación temporal entre los rayos dos láseres están separados 150 μ s. La interacción de las nanopartículas formadas por el primer pulso láser con el segundo pulso láser resulta en el calentamiento, y posterior fragmentación de dichas nanopartículas por la interacción del haz láser, como se reporta en la literatura [65].

Si la separación temporal fuera mucho menor (en el orden de algunos cientos de nanosegundos o decenas de microsegundos), el segundo pulso laser puede incrementar la temperatura y la presión de la pluma de plasma, dos parámetros importantes en la formación de las nanopartículas, causando que las nanopartículas generadas por el primer haz del láser se vuelvan más estables.

Hay estudios donde se proponen el uso de dos longitudes de onda (entre 532 nm y 1064 nm) para disminuir el tamaño de las nanopartículas, y posiblemente también se mejora la estabilidad de las partículas. Como trabajo a futuro, se podría estudiar la estabilidad de las nanopartículas con una post – irradiación utilizando las dos longitudes de onda mencionadas (532 nm y 1064 nm).

5.3 Análisis por Dispersión dinámica de la luz (DLS)

5.3.1 Set de muestras de ablación-post irradiación sincronizada

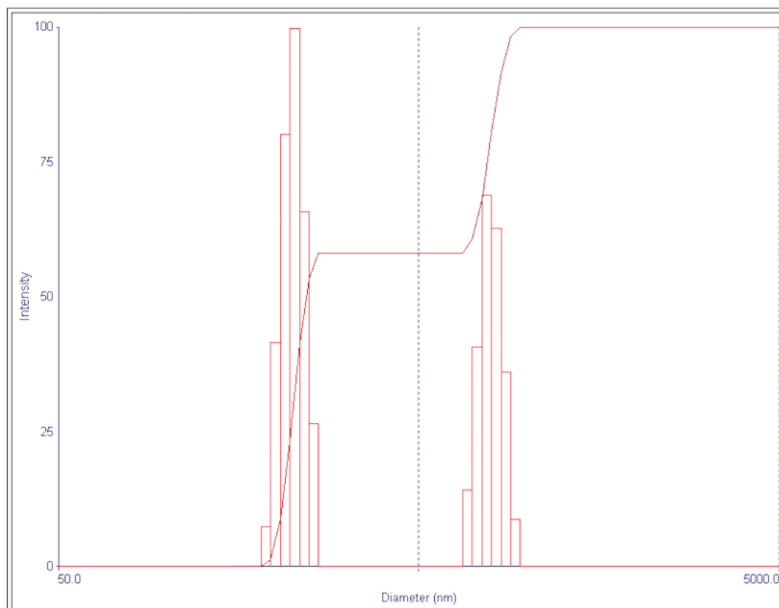
Para corroborar los resultados obtenidos del estudio de los espectros espectroscopia de UV-Vis a las partículas preparadas utilizando el sistema de dos láseres sincronizados se utilizó la técnica de dispersión dinámica de luz para caracterizar las muestras. El análisis se llevó a cabo luego de 62 horas de preparadas las muestras. Una de las desventajas de la técnica de dispersión dinámica de la luz, es que considera todas las partículas de forma esféricas, por lo que partículas de formas diferentes, a las esféricas, se comportan como partículas esféricas de mayor tamaño.

La figura 22 muestra los resultados del análisis por dispersión dinámica de la luz para el set de muestras preparadas con el sistema de láseres sincronizados. Para la muestra 1, se puede observar que el tamaño promedio de las nanopartículas es de 323,2 nm, lo que indica que las nanopartículas son grandes o que tienen forma diferente a la esférica por lo que su tamaño promedio es mayor. Estos resultados confirman las primeras impresiones de los espectros del plasmón superficial del set de muestras. En el gráfico también notamos la presencia de dos distribuciones de tamaño para las partículas, posiblemente las partículas de forma diferente a la esférica son colocadas en el segundo grupo de partículas (de mayor tamaño).

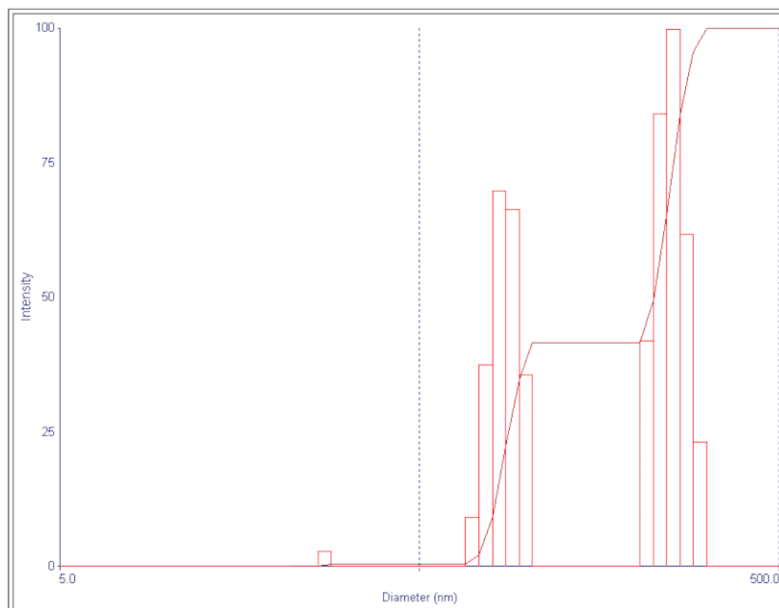
Para la muestra 2 se muestra un menor tamaño de partícula, pero también se observa que hay dos grupos diferenciados de nanopartículas, ambas en tamaños grandes de partículas. Creemos que hay una baja dispersión de tamaño y esta diferenciado en dos grupos, pero el tamaño promedio de las partículas es grande, lo que facilita la agregación de estas mismas, lo que se confirma con los análisis de espectroscopia UV-Vis posterior realizados posteriormente a las muestras.

En la muestra 3 se observa que el tamaño promedio de las partículas disminuye un poco en comparación de la muestra 2, pero observamos una distribución de tamaño diferente que dicha muestra. Se observa que hay dos grupos de partículas con tamaños promedios (y distribución de tamaño) bien diferenciados. Un grupo de ellas presenta un tamaño de menor a los 50,0 nm. Posiblemente partículas que están agregadas, por ello que su tamaño hidrodinámico es mayor.

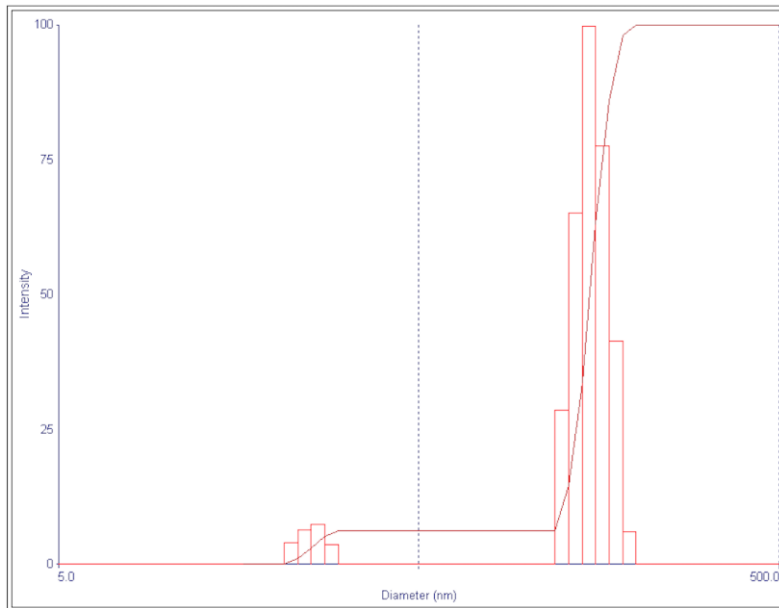
Para la muestra 4 se observa una ligera disminución del tamaño promedio de las nanopartículas, con un tamaño promedio de 123,1 nm (a comparación de los 130,0 nm de la muestra anterior): En el gráfico se nota que hay cuatro grupos de distribución de partículas, dos grupos de partículas con tamaños promedios menores a los 50,0 nm y dos grupos con tamaños superiores a los 100 nm, estas últimas pueden ser atribuidos a partículas que están agregando por lo que su tamaño hidrodinámico es mayor considerándolas como partículas esféricas.



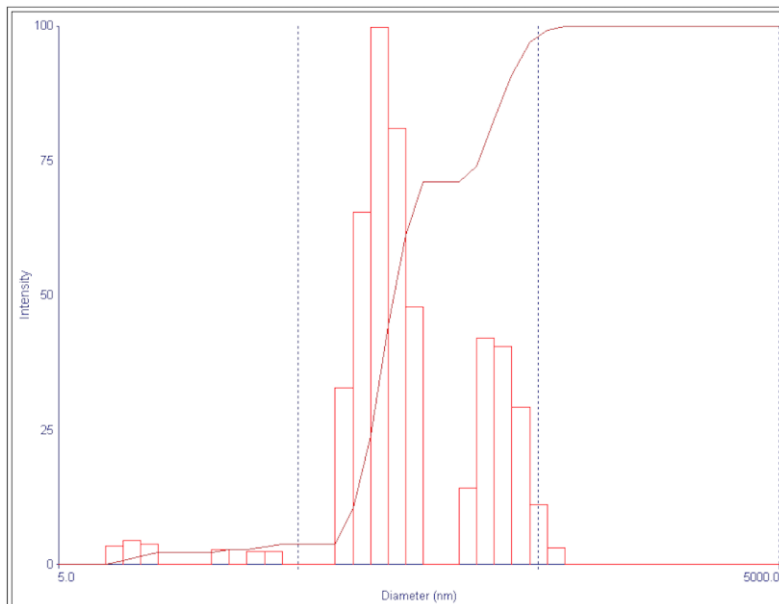
Diámetro efectivo: 323,2 nm Polidispersión: 0,229



Diámetro efectivo: 137,6 nm Polidispersión: 0,22



Diámetro efectivo: 130,0 nm Polidispersión: 0,209



Diámetro efectivo: 123,1 nm Polidispersión: 0,258

Figura 22: Análisis por DLS para las muestras preparadas con el sistema de láseres sincronizados. Los tamaños están entre los 100 nm y 320 nm. Considerando que la técnica mide el tamaño hidrodinámico, se puede suponer que las partículas tienen un menor tamaño a las medidas.

5.3.2 Set de muestras de ablación tiempo de ablación

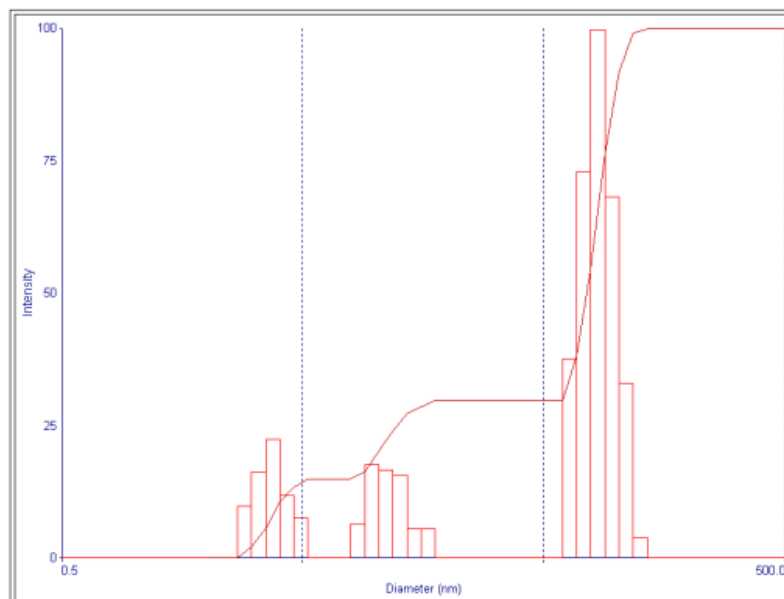
Como se mencionó en los capítulos anteriores, uno de los factores de la eficiencia de la ablación láser es el tiempo de ablación. Para verificar, se hizo un breve estudio de los efectos del tiempo de ablación en el tamaño y dispersión de nanopartículas utilizando la técnica de caracterización de *Light Scattering*. Se trabajaron con cuatro muestras de la

serie T, que se muestra en la figura 23.

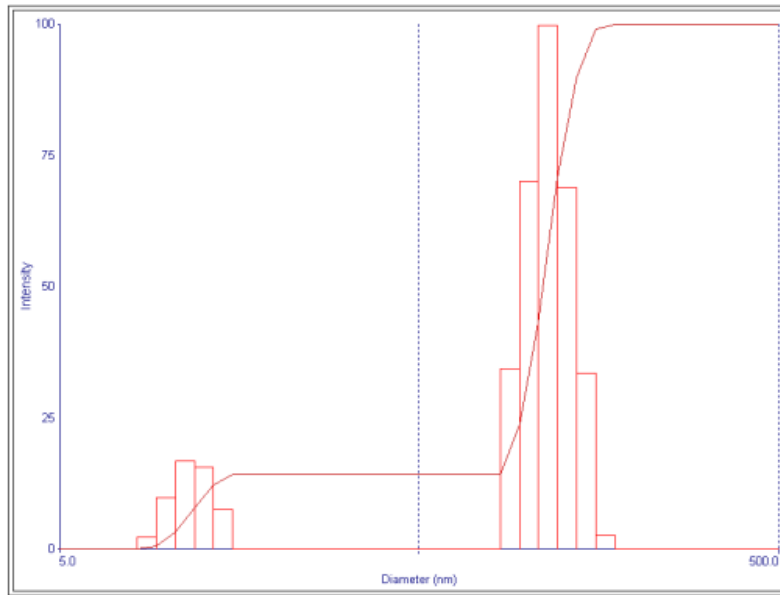


Figura 23: Fotografía de las muestras de nanopartículas preparadas a diferentes tiempos de ablación. La fotografía muestra el efecto Tyndall causado por la presencia de la nanopartículas en la solución.

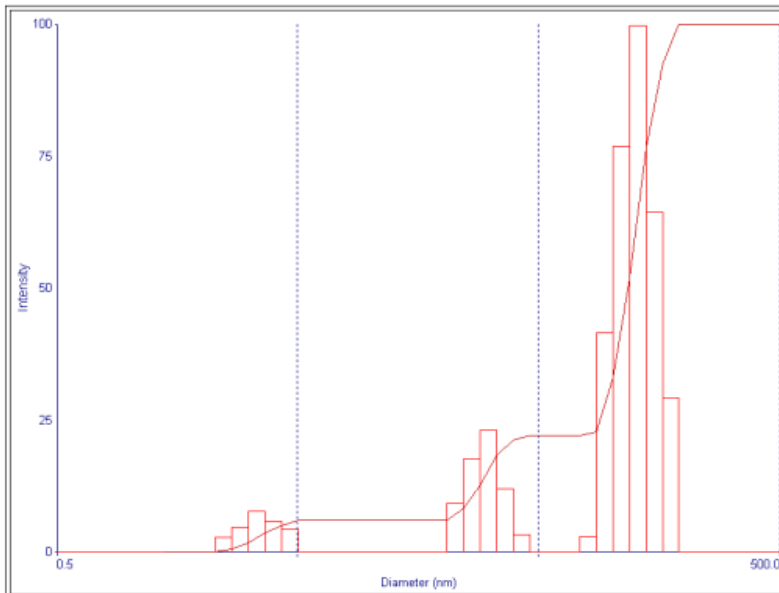
La figura 24 muestra los resultados de la caracterización por *Dynamics Light Scattering*.



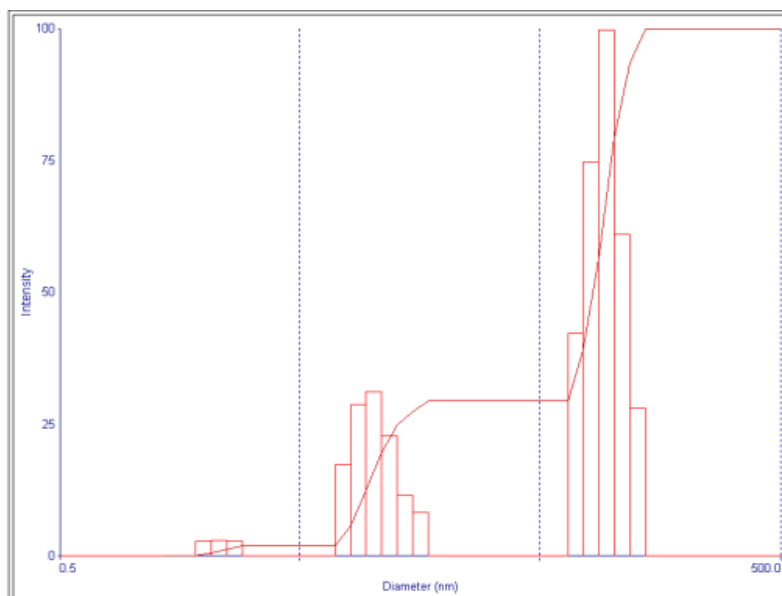
(a) Muestra T1: Diámetro efectivo: 42,2 nm polidispersión: 0,369



(b) Muestra T2: *Diametro efectivo: 76,3 nm polidispersión: 0,338*



(c) Muestra T3: *Diametro efectivo: 82,2 nm polidispersión: 0,296*



(d) Muestra T4: Diámetro efectivo: 43,9 nm polidispersión: 0,368

Figura 24: Análisis por DLS para las muestras a diferentes tiempos de ablación. Las medidas obtenidas por la técnica DLS muestran tamaños menores a 100 nm, lo que indican que las partículas están en el orden nanométrico.

En la muestra T1 se observa tres grupos de tamaño de nanopartículas. En el proceso de ablación, luego de generar las primeras nanopartículas, estas se difunden en el medio líquido, y parte de estas se colocan en el camino óptico del haz láser e interactúan con la luz láser. Las partículas de mayor tamaño logran fragmentarse por la acción del láser de 1064 nm generando nanopartículas de menor tamaño, los mecanismos de fragmentación son por efectos térmicos. Para esta muestra el software nos indica un diámetro efectivo de 42,2 nm con una polidispersión de 0,369.

Para la muestra T2 se observa dos grupos diferenciados de tamaño de nanopartículas, similar al caso anterior parte de las partículas formadas se colocan en el camino óptico del haz del láser y las de mayor tamaño se fragmentan, y posiblemente estas nanopartículas se fusionan unas con otras por medio de coalescencia para formar un solo grupo de tamaño de partículas más pequeñas. Para esta muestra el software nos indica un diámetro efectivo de 76,3,2 nm con una polidispersión de 0,338.

Para la muestra T3 notamos el mismo comportamiento que la muestra T1. Podemos suponer que debido a la concentración de las partículas estas se fragmentan por mecanismos térmicos y logran fusionarse con otras para formar nanopartículas de mayor

tamaño. Para esta muestra el software nos indica un diámetro efectivo de 82,2 nm con una polidispersión de 0,296

Para la muestra T4 notamos los tres grupos de partículas, pero con concentraciones muy diferenciadas, un primer grupo (con un tamaño aproximado de 10 nm) de concentración muy baja, luego un grupo con una concentración mayor, y el tercer grupo (con un tamaño promedio de 80 nm) con una concentración alta. Para esta muestra el software nos indica un diámetro efectivo de 43,9 nm con una polidispersión de 0,368.

La muestra T4 no sigue el comportamiento de las muestras anteriores, el tamaño promedio de las nanopartículas ha disminuido. A mayor tiempo de ablación se incrementa la concentración de las nanopartículas en la solución lo que causa dos efectos: el primero, la absorción de la energía del láser por las nanopartículas suspendidas en el solvente que causa la disminución de la tasa de ablación [66], esto produciría el calentamiento de las partículas suspendidas y el crecimiento de las nanopartículas por mecanismos de coalescencia. La segunda es la fragmentación de las nanopartículas suspendidas en el líquido por la absorción de la luz láser que disminuye el tamaño promedio de las nanopartículas [26].

Suponemos que al llegar a una determinada concentración luego de un determinado tiempo (entre 15 min y 20 min), el haz del láser interactúa con las partículas suspendidas y el segundo fenómeno tiene mayor presencia.

5.4 Análisis por Microscopia Electrónica de Transmisión

Para realizar los análisis de microscopia electrónica de transmisión, se prepararon diferentes muestras, variando diferentes parámetros del láser y el solvente, con el objetivo de ver la reproducibilidad de la técnica con las condiciones de nuestro laboratorio y el efecto de dichos los parámetros, como la longitud de onda, los tiempos de ablación, el sistema óptico de focalización, el sistema de post-irradiación y, mencionamos, el solvente utilizado.

Reproducibilidad de la técnica

Para comprobar si la técnica de ablación láser en medio líquido es reproducible bajo las condiciones del laboratorio, se preparó dos diferentes muestras repitiendo los mismos parámetros, pero preparadas en dos momentos distintos. Lo que queríamos comprobar es la hipótesis que la técnica es reproducible en cualquier momento bajo las mismas condiciones de laboratorio.

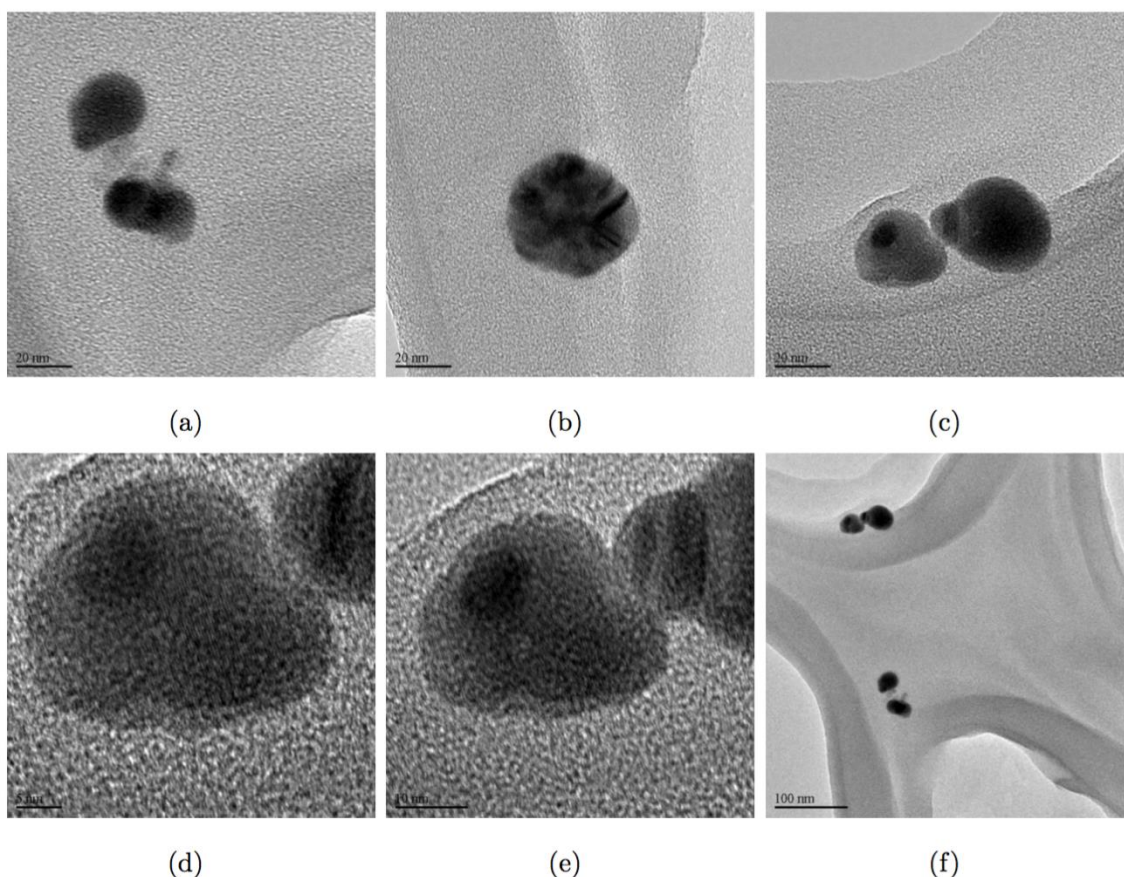


Figura 25: Análisis para la muestra L1A, preparada con una longitud de onda de 1064 nm, sin el tratamiento de post-irradiación. Las pocas cantidades de las partículas muestran que las nanopartículas no son estables y en su mayoría estén precipitando.

Las fotografías de la figura 25 muestran los resultados obtenidos para la muestra L1A del análisis por microscopía electrónica de transmisión. La figura 26 muestra las fotografías de la muestra L1B, que se preparó con los mismos parámetros de ablación láser de la muestra L1A luego de dos horas aproximadamente de preparadas las muestra L1A.

Como podemos notar, en ambos casos se observa que la partícula obtenida por la técnica se encuentra en el tamaño nanométrico (figuras 25 y 26). De las medidas realizadas observamos que el tamaño de las nanopartículas se encuentra aproximadamente entre los 10 nm a 30 nm. En la literatura encontramos que bajo las mismas condiciones del láser se obtiene un tamaño promedio de 30 nm [67]. Otra de las principales características de las fotografías de las figuras 25 y 26 es la baja población de partículas, lo que indica la baja concentración en las muestras. Posiblemente, y considerando los estudios de estabilidad por espectroscopia UV-Vis, las nanopartículas precipitaron en el tiempo.

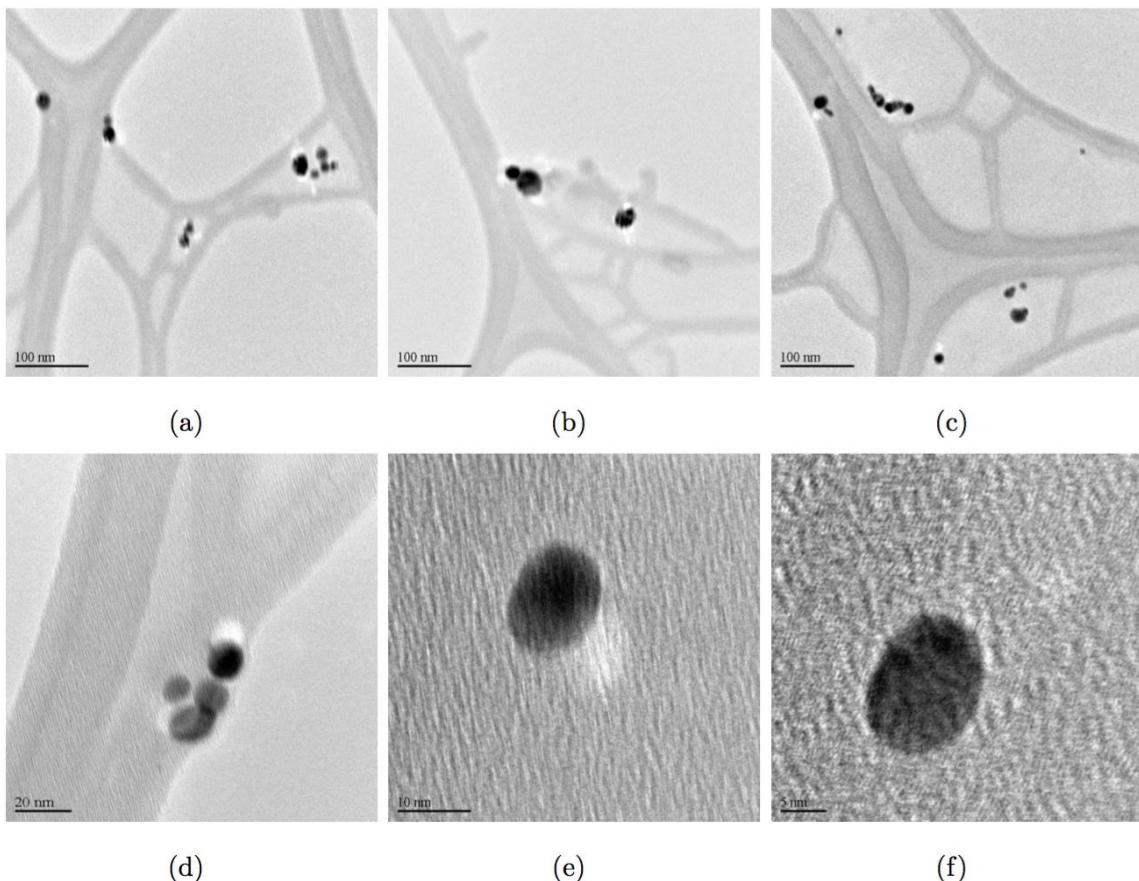


Figura 26: Análisis para la muestra L1B, utilizando las mismas condiciones de la muestra L1A, muestran que las partículas tienen las mismas características que la muestra L1A.

Tratamiento post irradiación

La literatura señala que hay una mejora en el tamaño promedio y la distribución de tamaño cuando sobre las nanopartículas, ya preparadas, se hace incidir luz láser desfocalizada, retirando previamente la muestra-blanco. En este caso se utilizó un sistema óptico compuesto por una lente divergente, para lograr la expansión de la luz láser y cubrir mayor volumen de nanopartículas. Por lo que las muestras L2A y L2B se hace uso de una post-irradiación, como menciona la literatura [11, 15, 56].

Las figuras 27 y 28 se pueden observar las fotografías de las imágenes de la microscopía electrónica de transmisión para estas muestras. De la figura 27 observamos que el tamaño promedio de 28,8 nm, una gran cantidad de partículas, con una baja dispersión de tamaño de nanopartículas. De la figura 28 observamos que el tamaño promedio de 29,5 nm, una baja cantidad de partículas, con una baja dispersión de tamaño de nanopartículas. El tamaño promedio para imagen concuerda que la baja dispersidad en la distribución de tamaño de las nanopartículas preparadas por el método.

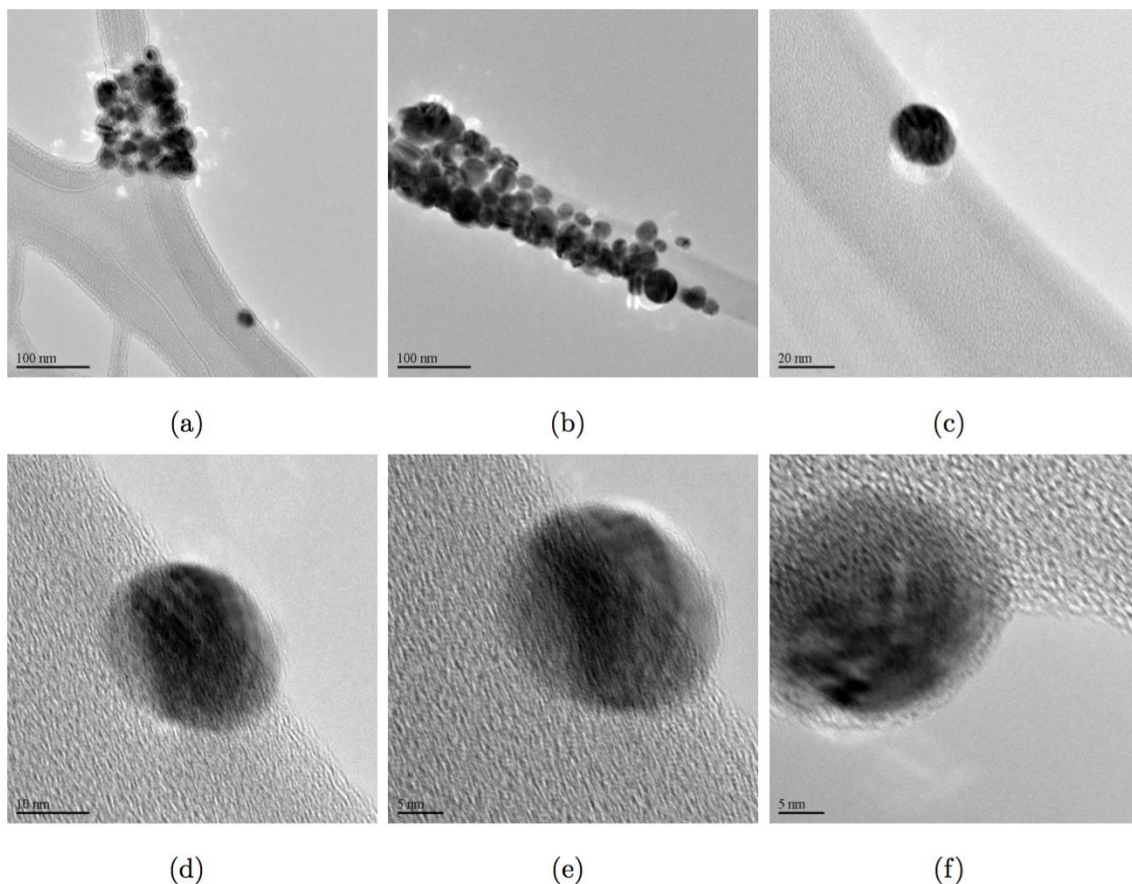


Figura 27: Análisis para la muestra L2A. Se observa los efectos del uso de la post-irradiación en la preparación de la nanopartículas. Se observa una mayor cantidad de partículas, lo que indica la fragmentación de las partículas en el solvente por la interacción con el pulso laser de post irradiación.

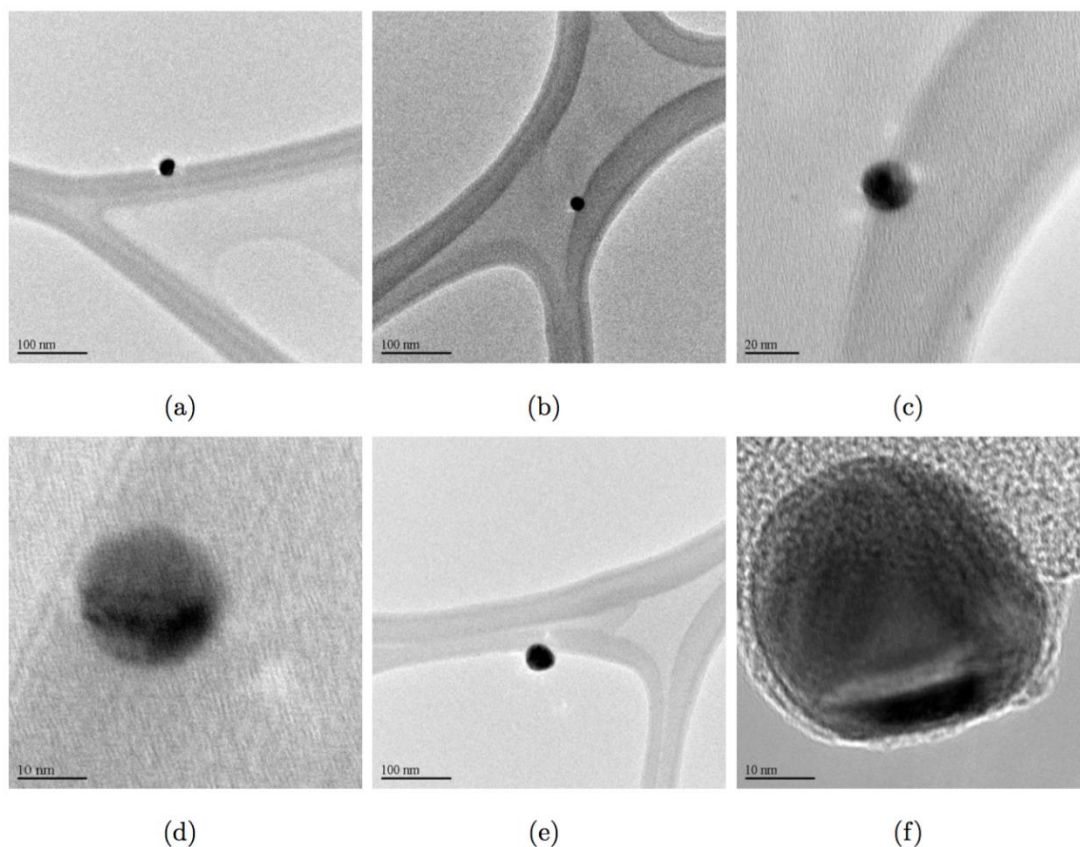


Figura 28: Análisis para la muestra L2B. A pesar del uso de una longitud de onda cerca de la longitud de onda del máximo del espectro de absorción para las nanopartículas de plata, se observa una mínima cantidad de partículas.

En ambos casos, podemos observar que las partículas formadas tienen un tamaño en el rango nanométrico, como se muestra en las figuras 27 y 28, pero notamos que hay una diferencia entre las dos muestras, para la muestra L2A podemos ver que hay mayor cantidad de partículas que la muestra L2B, como se puede observar en las figuras mencionadas. La post-irradiación de una longitud de onda de 1064 nm es más efectiva para mejorar la distribución de tamaño y la cantidad de partículas en la solución.

Considerando los mecanismos de la interacción entre la luz láser y las nanopartículas en el líquido, las nanopartículas se pueden calentar hasta el punto de ebullición por la absorción de fotones durante el pulso láser. Las nanopartículas se fragmentan en más pequeñas hasta la liberación de grupos de átomos. Estos procesos ocurren en la escala de los nanosegundos (orden de tiempo de nuestro segundo pulso láser) [15]. Como la absorción de la luz láser de 532 nm de longitud de onda es mayor a la absorción a una longitud de onda de 1064 nm el mecanismo antes mencionado se hace presente y las nanopartículas de plata se precipitan por el crecimiento por mecanismos de

coalescencia [15]. Otra observación importante que notamos de las figuras 27 y 28 se observan sombras entre las nanopartículas, similar a los resultados reportados por [67], que posiblemente corresponden a estructuras en forma de nanodiscos. Los mecanismos de formación de nanoestructuras diferentes a esferas, aún no es clara, por lo que dejaremos la explicación de su formación para trabajos posteriores.

Cambio de longitud de onda

Hay trabajos que indican que el diámetro promedio y la distribución de tamaño de las nanopartículas disminuyen cuando se utiliza una luz láser de longitud de onda más corta [2]. La muestra L3 que se utiliza 532 nm para la preparación de las partículas. La figura 29 muestra las fotografías del análisis por microscopía electrónica de transmisión.

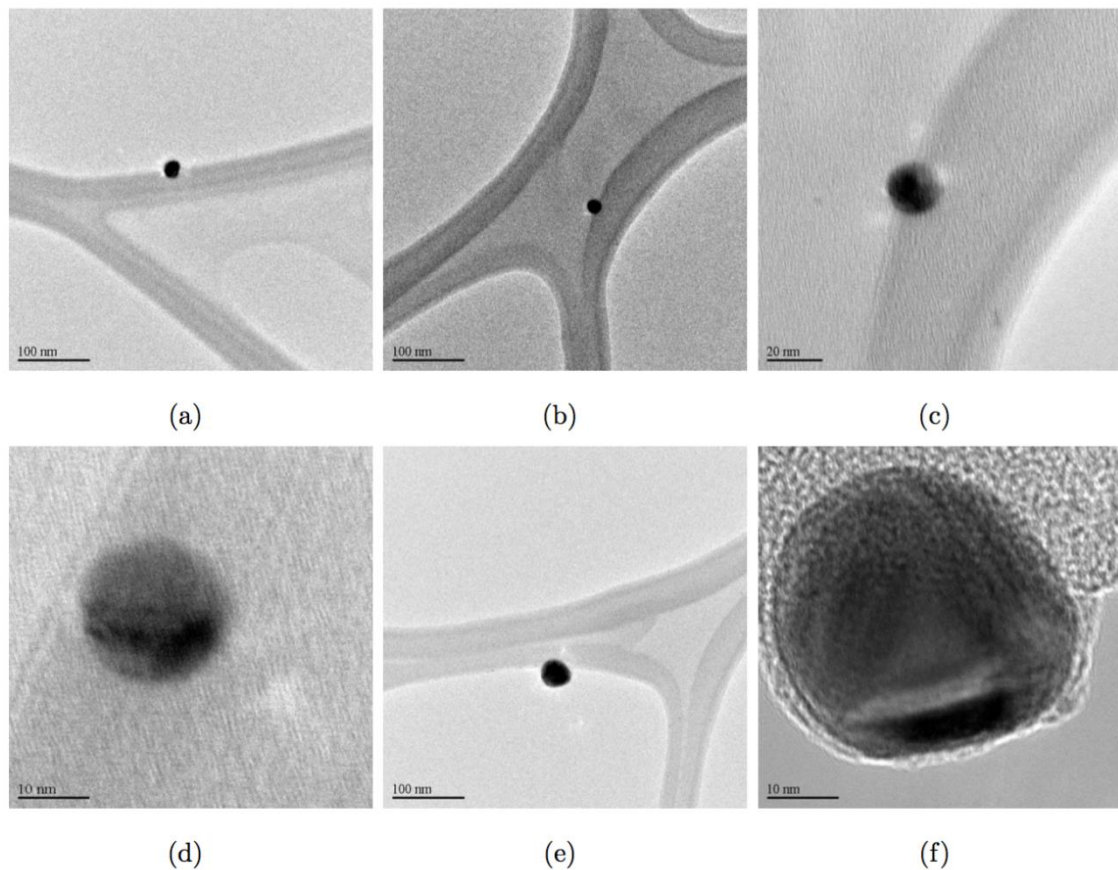


Figura 29: Análisis para la muestra L3. Usando las mismas condiciones que la muestra L1A o L2A pero cambiando la longitud de onda a el primer armónico. Al igual que la muestra L1A se observa una baja cantidad de partículas en la solución.

Se puede observar que hay presencia de nanopartículas formadas en un rango de 15 nm a 35 nm, la mayoría de forma esférica. Acorde con lo que muestra las referencias

se puede observar un cambio a comparación de los resultados de la muestra L2A, pero este caso no es muy significativo. No se muestran cambios significativos quizás porque Tsuji y sus colaboradores utilizaron agitación magnética para homogenizar la concentración de la solución lo que evita la autoabsorción de la intensidad del láser por las partículas dispersadas en la solución, por lo que Tsuji logra una mayor eficiencia en la producción de las nanopartículas, a comparación de nuestro caso. En nuestro caso no es significativo los cambios en las características de las partículas con el cambio de longitud de onda para la ablación láser.

Uso de sistema de focalización

En la literatura también se hace referencia al uso de lentes para lograr un aumento en la irradiancia de láser en la zona de la incidencia del láser en la muestra [2, 4, 56, 63]. Por lo que manteniendo los parámetros anteriores se hizo uso de dos lentes convergentes para focalizar el láser sobre la muestra. Estas muestras se denominaron L4 y L5.

Se indicó que no encontraron nanopartículas para estas muestras. Hay dos posibles explicaciones para este hecho, la primera que la técnica de ablación láser no funcione bajo estas condiciones, pero esta suposición no es válida por los primeros resultados reportados y la observación de la coloración típica amarilla en las muestras. La segunda explicación está relacionada a la estabilidad de las nanopartículas, las referencias indican que las nanopartículas preparadas por esta técnica tiene la particularidad de no ser muy estables en el tiempo por lo que hace uso de alguna sustancia que logra estabilizar las nanopartículas [56, 60], esta hipótesis se puede validar observando la coloración de la muestra es de un amarillo muy débil, la solución se observa muy transparente, lo que nos indica la precipitación de las nanopartículas de plata y que no haya partículas suficientes para realizar los análisis de microscopia electrónica debido a la precipitación de estas.

Adición de sustancias estabilizantes

La estabilidad de las nanopartículas está asociada al tipo de solvente o si se adiciona algún tipo de agente estabilizante como PVP, SDS o NaCl [23, 56, 63]. Una de las ventajas de la técnica, mencionada anteriormente, es proporcionar nanopartículas en un medio libre de sustancias secundarias o elementos adicionales que lo hace ideal para aplicaciones biotecnológicas. Bajo esa premisa se procedió a cambiar el solvente, inicialmente se utilizó agua ultrapura siguiendo las indicaciones de la literatura [2, 4, 11].

En segunda instancia se utilizó etanol [11, 24] para preparar dos muestras. En la primera, denominada L6, y en la segunda, denominada L7, se mantuvo los parámetros anteriores de la muestra L6, pero se retiró el sistema de focalización. No se ha reportado fotografías de la muestra L7, por lo que decimos que también las nanopartículas han precipitado a un mayor tamaño.

La figura 30 muestra las fotografías del análisis de microscopía electrónica de transmisión para la muestra L6. Hay que recordar que el solvente usado es etanol.

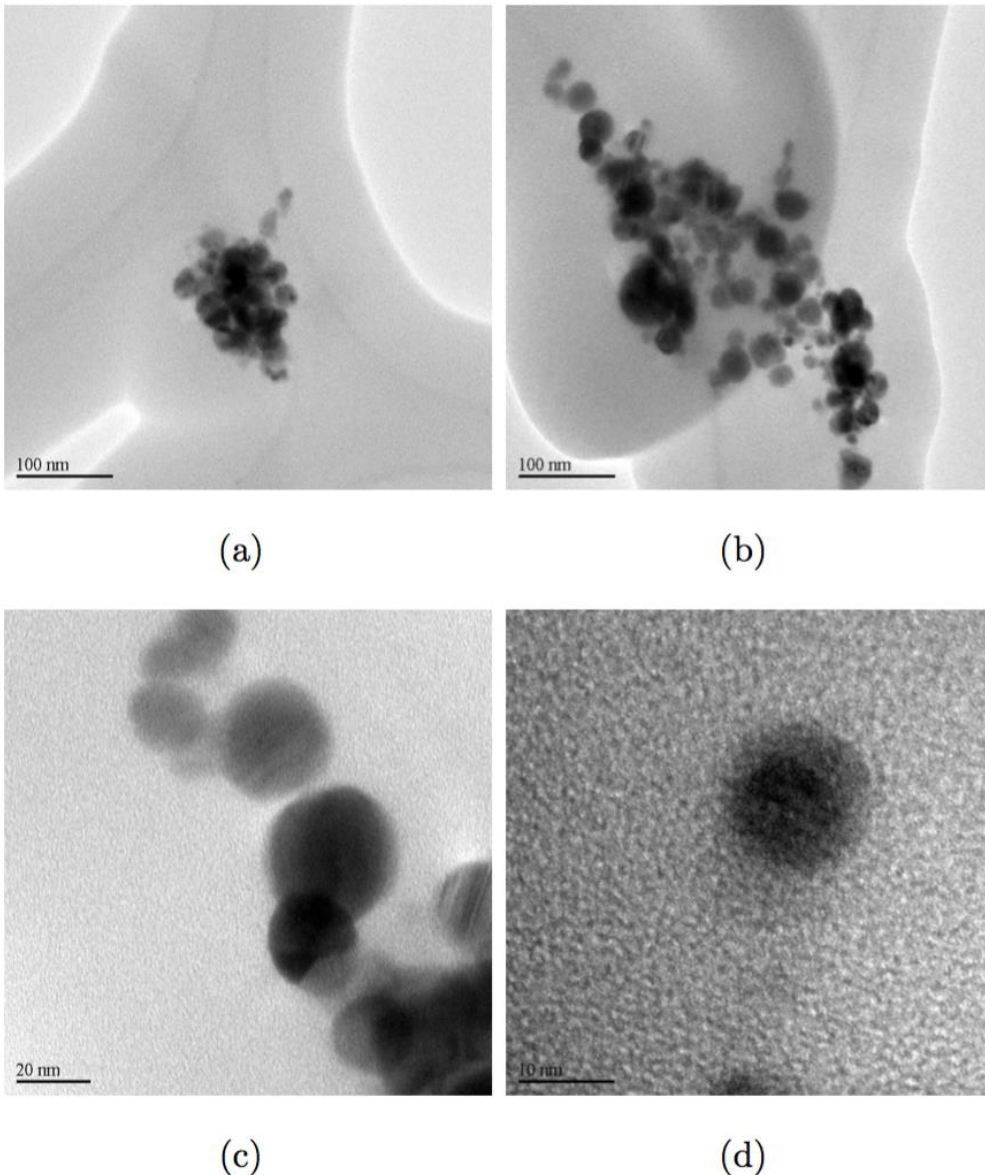


Figura 30: Análisis para la muestra L6. Para observar el efecto del cambio del solvente en la técnica de ablación laser, en la muestra L6 se utilizó etanol como solvente. Y se observa una mayor dispersión de partículas en el solvente.

Como observamos, para dicha se observa hay una mayor dispersión de tamaño de nanopartículas, y un tamaño promedio de 35 nm superior los tamaños obtenidos anteriormente. Como en la referencia, nosotros encontramos un aumento de tamaño de las nanopartículas al aumentar la fluencia del láser en la zona de incidencia tal como se menciona en la literatura [63]. Así mismo observamos una mayor dispersión de tamaño de las nanopartículas y una alta concentración de las mismas. Una hipótesis para el aumento de la dispersión de tamaño es debido a las moléculas de etanol recubren los núcleos de las partículas de plata y evitan su crecimiento, pero debido a la interacción entre el solvente y el haz láser, este logra evaporar algunas de las moléculas que recubren lo primeros núcleos formados y se logre el crecimiento de las nanopartículas por coalescencia. Además, pequeñas moléculas polares, como en el caso del agua, crean una fuerte doble capa eléctrica alrededor de las nanopartículas, y debido a la interacción eléctrica entre las especies ablatadas y esta capa, el crecimiento de las nanopartículas son restringidas durante el proceso de ablación.

En todos los casos, se observa que el tamaño de las partículas preparadas por la técnica de ablación láser está dentro del rango nanométrico. Aunque en algunos casos no se reportaron partículas del tamaño nanométrico. Los experimentos nos indican que se mejora la producción de las nanopartículas con el uso de 1064 nm como longitud de onda para la ablación láser como para el tratamiento de post-irradiación, utilizando agua pura como solvente.

Para la preparación de este juego de nanopartículas no se utilizó ningún tipo de agitación (mecánica o magnética) para la preparación de las muestras. La agitación no es un parámetro considerado importante, pero en la experiencia es un parámetro que tiene una gran repercusión en el resultado de las nanopartículas.

Conclusiones

La técnica de ablación láser en medios líquidos utilizando dos láseres sincronizados permite producir partículas de tamaño en el orden nanométrico, y se realizó las caracterizaciones por diferentes técnicas, espectroscopia UV-Vis, dispersión dinámica de la luz (*DLS*), y microscopía electrónica de electrones (*TEM*), comprobando que el tamaño de las partículas está en el orden nanométrico.

Para la producción de las partículas en el orden nanométrico por la técnica de ablación láser se utilizó las longitudes de onda fundamental y el primer armónico, con una frecuencia de repetición de 10 Hz, y una duración de pulso de 6 ns de duración de pulso y una potencia de 850 mJ en su longitud fundamental para el láser Brilliant; 8 ns de duración de pulso y una potencia de 100 mJ en su longitud fundamental para el láser Sky. En algunos casos se utilizó un sistema de focalización compuesta de una lente convergente y adicionalmente un espejo dicróico (para lograr la incidencia horizontal con el cabezal del láser colocado en posición horizontal).

Las condiciones óptimas para la preparación son el uso de un haz de láser con una longitud de onda de 1064 nm para la ablación láser sin el uso de sistema de focalización, y el uso de un tratamiento de post-irradiación con un haz de láser de 1064 nm de longitud de onda, utilizando agua pura como solvente.

Entre los parámetros que influyen en el tamaño promedio de partículas, y la distribución de tamaño podemos mencionar, la longitud de onda del láser, el tipo de solvente utilizado, el uso de sistemas de focalización, y el tiempo de ablación. El uso de un haz de láser sincronizado no focalizado resulta en una mejora en el tamaño promedio de las partículas, así mismo se logra la estabilidad de las partículas.

La caracterización por microscopía electrónica de transmisión mostró que el tamaño de las partículas de plata preparadas por la técnica se encuentra entre 10,0 nm y 30,0 nm, además que las partículas, en su mayoría, tiene forma esférica y una baja

dispersión de tamaño de ellas con un tamaño promedio de 30 nm. Además, el uso de un post irradiación permite obtener mayor cantidad de partículas.

La caracterización por espectroscopia UV-Vis presenta máximos del plasmón cerca de los 400 nm, que indica que las partículas preparadas por la técnica tienen tamaños en el orden nanométrico entre 10 nm y 50 nm. La forma del plasmón también indica una baja dispersión de tamaño de las partículas en concordancia con las imágenes mostradas en las imágenes mostradas en la microscopía electrónica de transmisión.

La caracterización por DLS muestra que el tamaño hidrodinámico de las partículas se encuentra entre 40 nm y 130 nm, que confirma el tamaño promedio de las nanopartículas obtenidas por la caracterización por espectroscopia UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión. Los tamaños grandes (130 nm) se pueden considerar otros tipos de formas de las partículas como *nanorod* o nanotriángulos, considerando las limitaciones de la técnica.

El estudio de la estabilidad de las nanopartículas preparadas por la técnica de ablación láser utilizando dos láseres sincronizados permite obtener partículas de tamaño en el orden nanométrico en agua destilada sin presencia de agentes residuales lo que lo hace ideal para su uso en aplicaciones biológicas y bactericidas.

Trabajos a futuro

Como se ha dicho, el presente trabajo abre las puertas a la preparación de diferentes tipos de nanopartículas, controlando ciertos parámetros y condiciones de laboratorio. Por lo que el primer trabajo a futuro que se recomienda es la preparación de partículas de otros metales, como oro y titanio.

Utilizar la técnica de *spray pirolisis* para fijar las nanopartículas en un sustrato de vidrio y poder hacer caracterizaciones por microscopia electrónica de barrido (SEM de sus siglas en inglés) como una alternativa a la microscopia electrónica de transmisión, y caracterizaciones por rayos X.

Mejorar el sistema de focalización e implementar un sistema de agitación para homogenizar la muestra y evitar los efectos de la concentración de las partículas en el solvente.

Implementar un sistema para impregnar las nanopartículas en frutas y verduras para prevenir la aparición de microorganismos patógenos, para la preservación de los alimentos.

Con el sistema sincronizado, utilizar diferentes tipos de longitudes de onda para la post-irradiación sincronizada, así como variar el tiempo de separación de los pulsos para mejorar la estabilidad de las nanopartículas.

Referencias

- [1] Alain Nouailhat, (2007), *An Introduction to Nanoscience and Nanotechnology*, Gran Bretaña, WILEY.
- [2] Takeshi Tsuji, Kenzo Iryo, Norihisa Watanabe, Masaharu Tsuji, *Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size*. Applied Surface Science 202 (2002) 80-85.
- [3] Masanori Sakamoto, Mamoru Fujistuka, Tetsuro Majima, *Light as a construction tool of metal nanoparticles: synthesis and mechanism*. Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, 10 (2006) 33-56
- [4] Kholoud M. M., Abou El-Nour, Ala'a Eftaiha, Adbuirhman Al-Warthan, Reda A. A. Ammar; *Synthesis and applications of silver nanoparticles*; Arabian Journal of Chemistry 3 (2010) 135-140
- [5] A. S. Nikolov, N. N. Nedyalkov, R. G. Nikov, P. A. Atanasov, M. T. Alexandrov; *Characterization of Ag and Au nanoparticles created by nanosecond pulsed laser ablation in double distilled water*; Applied Surface Science 257 (2011) 5278-5282
- [6] C. Tornari, "Nuevos desarrollos tecnológicos textiles," Trabajo final de grado, Universidad de Palermo, Facultad de Diseño y Comunicación, 2012.
- [7] Miguel Monge; *Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericida*; An. Quim, 105 (2009) 33-41
- [8] I. Sondi and B. Salopek-Sondi, *Silver nanoparticles as antimicrobial agent: A case study on E. coli as a model for Gram-negative bacteria*; Journal of Colloid and Interface Science, 275 (2004) 177–182
- [9] M. Rai, A. Yadav, and A. Gade, *Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials*, Biotechnology Advances, 27 (2009) 76–83.
- [10] N. V. A. Nuñez, *Nanopartículas de plata como microbicida: actividad y mecanismos de acción contra la infección por el virus de inmunodeficiencia humana (VIH) y diferentes bacterias resistentes a antibióticos*. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Nueva León, 2010.
- [11] F. Bozon-Verduraz, R. Brayner, V. V. Valerii, N. A. Kirichenko, V. S. Aleksandr, and A. S. Georgii, *Production of nanoparticles by laser-induced ablation of metals in liquids*; Quantum Electronics, 33 (8) (2003) 714–720
- [12] A. Slistan-Grijalva, R. Herrera-Urbina, J. F. Rivas-Silva, M. Ávalos Borja, F. F.

- Castillón-Barraza, and A. Posada-Amarillas, *Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol*; *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 27 (2005) 104–112
- [13] A. Aqel, K. M. M. A. El-Nour, R. A. A. Ammar, and A. Al-Warthan, *Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation*; *Arabian Journal of Chemistry*, 5 (2012) 1–23
- [14] D. Jang, D. Kim; *Synthesis of nanoparticles by pulse laser ablation of consolidated metal microparticles* *Applied Physics A* 79 (2004) 1985-1988
- [15] N. V. Tarasenko, A. V. Butsen, and E. A. Nevar, *Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids*; *Applied Surface Science*, 247 (1-4) (2005) 418–422
- [16] M. Vaezzadeh, M. Saeidi, and M. Zarei; *Laser ablation and influence of Debye temperature and laser parameters on size and number of nanoparticles*; *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 42 (5) (2010) 1787–1789
- [17] R. A. Ganeev, M. Baba, A. I. Rysanyansky, M. Suzuki, H. Kuroda, *Characterization of optical and nonlinear optical properties of silver nanoparticles prepared by laser ablation in various liquids*. *Optics communications* 240 (2004) 437-448.
- [18] Takeshi Tsuji, Kenzo Iryo, Yukio Nishimura, Masaharu Tsuji, *Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 145 (2001) 201-207
- [19] Takeshi Tsuji, Yasuyuki Tsuboi, Boboru Kitamura, Masaharu Tsuji; *Microsecond-resolved imaging of laser ablation at solid-liquid interface: investigation of formation process of nano-size metal colloids*; *Applied Surface Science* 229 (2004) 365-371
- [20] A. Baladi and R. Sarraf Mamoory, *Investigation of different liquid media and ablation times on pulsed laser ablation synthesis of aluminum nanoparticles*, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 7559–7564.
- [21] N. V. Tarasenko and a. V. Butsen, *Laser synthesis and modification of composite nanoparticles in liquids*; *Quantum Electronics*, 40 (11) (2010) 986–1003
- [22] N. V. Tarasenko, A. V. Butsen, E. A. Nevar, and N. A. Savastenko; *Synthesis of nanosized particles during laser ablation of gold in water*; *Applied Surface Science*; 13 (2006) 4439–4444

- [23] T. Tsuji, Y. Okazaki, and M. Tsuji, *Photo-induced morphological conversions of silver nanoparticles prepared using laser ablation in water-Enhanced morphological conversions using halogen etching*; Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 194 (2008) 247–253
- [24] S. I. Dolgaev, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev, and F. Bozon-Verduraz, *Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment*, Applied Surface Science, 186 (2002) 546–551.
- [25] Mitsuhiro Honda, Taku Goto, Tatsuki Owashi, Alex G. Rozhin, Shigeru Yamaguchi, Tsuyohito Ito and Sergei A. Kulinich; ZnO nanorods prepared via ablation of Zn with millisecond laser in liquid media; Physical Chemistry Chemical Physics 18 (2016) 23628-23637
- [26] N. Acacia, F. Barreca, E. Barletta, D. Spadaro, G. Currò, F. Neria; *Laser ablation synthesis of indium oxide nanoparticles in water*; Applied Surface Science 256 (2010) 6918–6922
- [27] M. Vinod, K.G. Gopchandran; Ag@Au core–shell nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in water: Effect of plasmon coupling and their SERS performance; Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 149 (2015) 913-919
- [28] Sree Satya Bharati, M., Byram, C., & Soma, V. R. . Femtosecond Laser Fabricated Ag@Au and Cu@Au Alloy Nanoparticles for Surface Enhanced Raman Spectroscopy Based Trace Explosives Detection. Frontiers in Physics, 6 (2018) 1-6
- [29] V. V. Mody, R. Siwale, A. Singh, and H. R. Mody, *Introduction to metallic nanoparticles*, Journal of pharmacy and bioallied sciences, 2 (2010) 282–289
- [30] S. Horikoshi and N. Serpone, *Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications*. Wiley, 2013.
- [31] M. Salavati-Niasari, F. Davar, and N. Mir, “Synthesis and characterization of metallic copper nanoparticles via thermal decomposition,” Polyhedron, vol. 27, no. 17, pp. 3514–3518, 2008.
- [32] James J. Watkins, Jason M. Blackburn, and Thomas J. McCarthy; *Chemical Fluid Deposition: Reactive Deposition of Platinum Metal from Carbon Dioxide Solution*; Chemistry of Materials., 11 (1999) 213–215
- [33] S. C. Tsai Y. L. Song C. S. Tsai C. C. Yang W. Y. Chiu H. M. Lin; Ultrasonic spray pyrolysis for nanoparticles synthesis; Journal of Materials Science; 39 (2004)

- [34] Chetna Dhand, Neeraj Dwivedi, Xian Jun Loh, Alice Ng Jie Ying, Navin Kumar Verma, Roger W. Beuerman, Rajamani Lakshminarayanan; and Seeram Ramakrishna; *Methods and strategies for the synthesis of diverse nanoparticles and their applications: a comprehensive overview*; RSC Advances 5 (2015) 105003–105037
- [35] G. Franci, A. Falanga, S. Galdiero, L. Palomba, M. Rai, G. Morelli, and M. Galdiero, *Silver Nanoparticles as Potential Antibacterial Agents*, *Molecules*, 20 (2015) 8856–8874.
- [36] N. V. A. Nuñez, Nanopartículas de plata como microbicida: actividad y mecanismos de acción contra la infección por el virus de inmunodeficiencia humana (VIH) y diferentes bacterias resistentes a antibióticos. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Nueva León, 2010.
- [37] Zijie Yan, Douglas B. Chrisey; Pulsed laser ablation in liquid for micro/nanostructure generation; *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 13 (2012) 204-223.
- [38] M. Dell'Aglio, R. Gaudio, O de Pascale, A de Giacomo; Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquid during nanoparticle productions; *Applied Surface Science* 348 (2015) 4-9.
- [39] De Giacomo A1, Dell'Aglio M, Santagata A, Gaudio R, De Pascale O, Wagener P, Messina GC, Compagnini G, Barcikowski S.; *Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production*; *Phys Chem Chem Phys*. 15(9) (2013) 3083 - 3092.
- [40] G. W. Yang; Laser ablation in liquid: Applications in the synthesis of nanocrystal; *Progress in Materials Science* 52 (2007) 648 – 698.
- [41] F. Taccogna, M Dell'Aglio; M. Rutigliano, G. Valenza, and A De Giacomo; On the growth mechanism of nanoparticles in plasma during pulsed ablation in liquids.
- [42] Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid; Philipp Wagener, Shyjumon Ibrahimkutti, Andreas Menzel, Anton Plech and Stephan Barcikowski; *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 3068-3074
- [43] J Tomko, S. M. O'Malley, Cory Trout, J. J. Naddeo, Richard Jimenez, Julianne C. Griepenburg, Wafaa Soliman, D. M. Dubb; Cavitation bubble dynamics and nanoparticle size distribution in laser ablation in liquid; *Colloids and Surface A*:

- Physicochemical and Engineering Aspects 522 (2017) 368 – 372.
- [44] N.N. Nedyalkov, S.E. Imamova, P.A. Atanasov, R.A. Toshkova, E.G. Gardeva, L.S. Yossifova, M.T. Alexandrov, M. Obara; Interaction of gold nanoparticles with nanosecond laser pulses: Nanoparticle heating; *Applied Surface Science* 257 (2011) 5456–5459
- [45] Turkkey Salminen, *Production of nanomaterials by Pulse Laser Ablation*, Tampere University Technology, Finland, 2013.
- [46] Stephan Barcikowski, Ana Menéndez-Manjón, Boris Chichkov, Marijus Brikas, and Gediminas Račiukaitis; ; Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow; *Applied Physics Letter* 91 (2007) 083113.
- [47] Abubaker Hassan Hamad; Chapter 12: *Effects of Different Laser Pulse Regimes (Nanosecond, Picosecond and Femtosecond) on the Ablation of Materials for Production of Nanoparticles in Liquid Solution* (2016).
- [48] A. Yariv, *Introduction to Optical Electronics*, 2d ed. New York: Holt Rinchart & Winston, 1976.
- [49] John H. Goncz and P. Bruce Newell, *Spectra of Pulsed and Continuous Xenon Discharges*; *Journal of the Optical Society of America*; 56 (1966) 87-92.
- [50] The first north American electron microscope, brochure por conmemorar el 40 aniversario, 1978 Universidad de Toronto.
- [51] Li Yang, *Self-Assembly and Ordering Nanomaterials by Liquid-Phase Pulsed Laser Ablation*, School of Chemistry - University of Bristol, PhD Thesis - November 2007
- [52] A. Cuadros-Moreno, R. Casañas Pimentel, E. San Martín-Martínez, J. Yañes Hernandez; *Dispersión de luz dinámica en la determinación de tamaño de nanopartículas poliméricas*; *Latin-American Journal of Physics Education* 8 (2014)
- [53] Julieta Cabrera Sotelo, “Hidrogeles de PVA-PVP conteniendo nanopartículas de plata obtenidas por radiación gamma”, Asamblea Nacional de Rectores, 2010.
- [54] T. Ownen, *Fundamentos de espectroscopia UV-Visible moderna*. Agilent Technologies, 2000.
- [55] Lambda 25, 35, 45 User’s Guide, 2000 PerkinElmer, Inc, United Kingdom.
- [56] C. H. Bae, S. H. Nam, and S. M. Park, “Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl solution,” *Applied Surface Science*, vol. 197-

198, pp. 628–634, 2002.

- [57] G. A. T. Anzualdo, *Propiedades ópticas de nanocompuestos basados en plata, producidas por técnicas dc y rf magnetron sputtering*, Tesis de Maestría Universidad Nacional de Ingeniería, 2011.
- [58] Brilliant Brilliant B, INSTRUCTION MANUAL. Quantell.fr, 2008.
- [59] Ultra Sky Laser, OPERATING MANUAL. Quantell.fr, 2008.
- [60] M. Darroudi, M. B. Ahmad, R. Zamiri, A. H. Abdullah, N. A. Ibrahim, K. Shameli, and M. Shahril Husin, *Preparation and characterization of gelatin mediated silver nanoparticles by laser ablation*, *Journal of Alloys and Compounds*, 509 (2011) 1301–1304.
- [61] F. Hajiesmaeilbaigi, A. Mohammadalipour, J. Sabbaghzadeh, S. Hoseinkhani, and H.R. Fallah; *Preparation of silver nanoparticles by laser ablation and fragmentation in pure water*; *Laser Physics Letters* 3; 5 (2006) 252–256
- [62] Jorge Eduardo Morales, *Fijación de nanopartículas de plata sintetizadas a partir de nitrato de plata y etilenglicol en soportes de vidrio*, Informe de suficiencia de grado, 2011.
- [63] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow, and H. Sawabe, “Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution,” *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 104, no. 39, pp. 9111–9117, 2000.
- [64] J. Y. Piquemal, G. Viau, P. Beaunier, F. Bozon-Verduraz, and F. Fiévet, *One-step construction of silver nanowires in hexagonal mesoporous silica using the polyol process*, *Materials Research Bulletin*, 38 (2003) 389–394.
- [65] Takeshi Tsuji, Yuuki Okazaki, Takanori Higuchi, Masaharu Tsuji, *Laser-induced morphology changes of silver colloids prepared by laser ablation in water Enhancement of anisotropic shape conversions by chloride ions*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 183 (2006) 297–303.
- [66] A. Baladi and R. Sarraf Mamoozy, *Investigation of different liquid media and ablation times on pulsed laser ablation synthesis of aluminum nanoparticles*, *Applied Surface Science*, 256 (2010) 7559–7564.
- [67] A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev, R. Brayner, and F. Bozon-Verduraz, *Nanodisks of Au and Ag produced by laser ablation in liquid environment*, *Chemical Physics Letters*, 3 (2001) 182–186.
- [68] Iftikhar Ahmed, Zhizhang (David) Chen, *Computational Electromagnetics—Retrospective and Outlook*, Springer, London, 2015.

- [69] https://www.wakari.io/sharing/bundle/Jackie/Mie_scattering_efficiencies_code
- [70] Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV#vis Spectroscopy Vincenzo Amendola, and Moreno Meneghetti *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113 (11), 4277-4285.
- [71] Wolfgang Haiss, Nguyen Thanh, Jenny Aveyard and David Fernig, "Determination of Size and Concentration of Golden Nanoparticles from UV-Vis Spectra", *Anal. Chem.*, vol. 79, pp. 4215-4221. 2007.

Anexo A

Código en Python para la simulación del plasmón de absorción de las nanopartículas de plata.

```
import matplotlib.pyplot as plt
import numpy as np
import pylab as pl
import math
from scipy.special import sph_jn, sph_yn

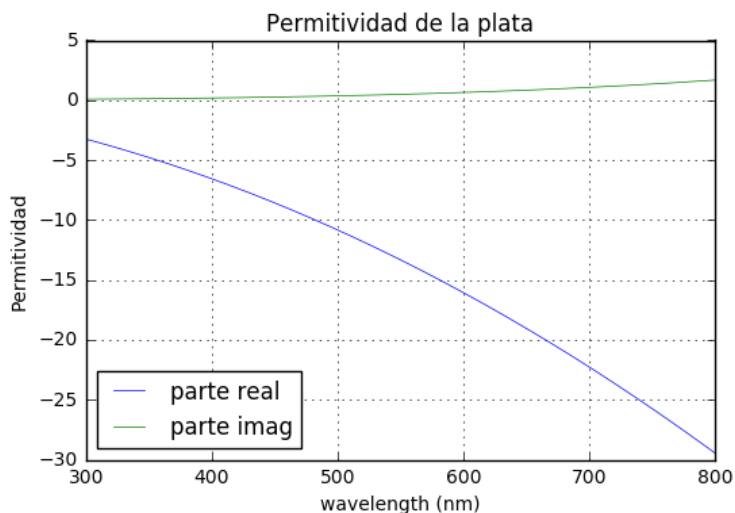
radius = 36      #particle radius (nm)
n_medium = 1.33   #refractive index of surround medium
wavelength_start = 300.0 #wavelength range lower limit (nm)
wavelength_end = 800.0 #wavelength range upper limit (nm)
wavelength_points = 400 #total number of datapoint to be calculated

wavelength0_array = np.linspace(wavelength_start,wavelength_end,wavelength_points)
array_lens = len(wavelength0_array)

omega = 2*np.pi*3.0e3/wavelength0_array
epsilon_inf = 1 #anterior 5.9673
omega_d = 125.83 # Anterior 132.0
gamma_d = 0.72923 # Anterior 1.0
tor_1 = 7.0
Bomega_1 = 12.397 # Anterior 41.0
deta_epsilon = 5.9245 # Anterior 1.09

epsilon = epsilon_inf - omega_d**2/(omega*(omega+1j*gamma_d)) - deta_epsilon*Bomega_1**2/((omega**2-
Bomega_1**2)+1j*tor_1*omega)
n_particle = np.sqrt(epsilon)

plt.title('Permitividad de la plata')
plt.plot(wavelength0_array,epsilon.real,wavelength0_array,epsilon.imag, lw=.5)
plt.legend(('parte real','parte imag'),loc='lower left')
plt.xlabel('wavelength (nm)')
plt.ylabel('Permitividad')
plt.grid(True)
plt.show()
```



```
Qscat = np.zeros(array_lens)
Qext = np.zeros(array_lens)
Qabs = np.zeros(array_lens)
```

```

for i in range(array_lens):
    wavelength0 = wavelength0_array[i]

    wavelength = wavelength0/n_medium
    m = n_particle[i]/n_medium      #relative index
    k_medium = 2*np.pi/wavelength
    k_particle = m*k_medium
    r0 = k_medium * radius
    r1 = k_particle * radius

    Nmax = r0 + 4*r0**(1.0/3.0) + 3 #maximum order to truncate at given size parameter ka
    Nmax = int(np.ceil(Nmax))
    n = np.arange(1,Nmax+1)

    j0_temp = sph_jn(Nmax,r0)[0]      #spherical Bessel function array
    j0 = np.delete(j0_temp,0)        #delete sph_jn(0,r0) to calculate jn(n,r0)
    j0_1 = np.delete(j0_temp,-1)     #for calculating jn(n-1,r0)

    y0_temp = sph_yn(Nmax,r0)[0]
    y0 = np.delete(y0_temp,0)
    y0_1 = np.delete(y0_temp,-1)

    j1_temp = sph_jn(Nmax,r1)[0]
    j1 = np.delete(j1_temp,0)
    j1_1 = np.delete(j1_temp,-1)

    h0 = j0 + 1j*y0
    h0_1 = j0_1 + 1j*y0_1

    j0d = r0*j0_1 - n*j0
    j1d = r1*j1_1 - n*j1
    h0d = r0*h0_1 - n*h0

    #The coefficients of the scattered field
    a = ( m**2*j1*j0d - j0*j1d ) / ( m**2*j1*h0d - h0*j1d )
    b = ( j1*j0d - j0*j1d ) / ( j1*h0d - h0*j1d )

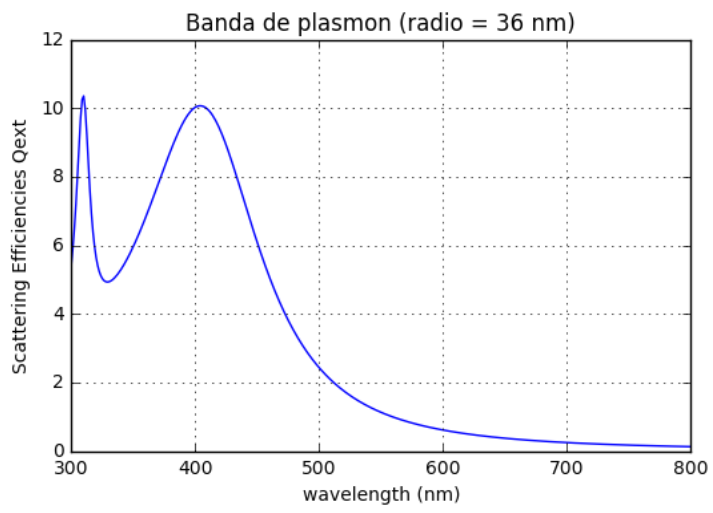
    #The coefficients incide particle
    c = ( j0*h0d - h0*j0d ) / ( j1*h0d - h0*j1d )
    d = ( m*j0*h0d - m*h0*j0d ) / ( m**2*j1*h0d - h0*j1d )

    #calculate cross section (nm^2)
    Qscat[i] = (2/r0**2)*sum((2*n+1)*(abs(a)**2+abs(b)**2))
    Qext[i] = (2/r0**2)*sum((2*n+1)*(a+b).real)

Qabs = Qext - Qscat

plt.rcParams.update({'font.size': 10})
plt.title('Banda de plasmon (radio = %.0f nm)' %radius)
plt.plot(wavelength0_array,Qext, lw=1)
plt.xlabel('wavelength (nm)')
plt.ylabel('Scattering Efficiencies Qext')
plt.grid(True)
plt.show()

```



Anexo B

Obtención de curvas de la banda de plasmón superficial

Como se ha mencionado la teoría de Mie es una solución de las ecuaciones de Maxwell aplicable a la dispersión de una onda plana por una partícula esférica, isotrópica y no magnética en un medio isotrópico no absorbente. Teniendo en cuenta las consideraciones anteriores y asumimos que en la región de interés no hay fuentes de carga eléctrica, entonces las ecuaciones de Maxwell pueden ser escritas como:

$$\nabla \times \vec{H}(r,t) = \varepsilon(r) \frac{\partial \vec{E}(r,t)}{\partial t} \quad \text{C.3}$$

$$\nabla \times \vec{E}(r,t) = -\mu(r) \frac{\partial \vec{H}(r,t)}{\partial t} \quad \text{C.4}$$

$$\nabla \cdot \vec{E}(r,t) = 0 \quad \text{C.5}$$

$$\nabla \cdot \vec{H}(r,t) = 0 \quad \text{C.6}$$

A partir de las anteriores ecuaciones, se puede demostrar que un campo electromagnético (\vec{E} y \vec{H}) variable en el tiempo en un medio isotrópico, debe de satisfacer las ecuaciones de Helmholtz:

$$\nabla^2 \vec{E} + k^2 \vec{E} = 0 \quad \text{C.7}$$

$$\nabla^2 \vec{H} + k^2 \vec{H} = 0 \quad \text{C.8}$$

donde: $k^2 = \omega^2 \frac{\varepsilon(r)\mu(r)}{c^2}$

La esencia de la teoría de Mie es considerar la dispersión de la luz por un objeto esférico, es decir permite describir los campos electromagnéticos entrantes y salientes de la esfera como la contribución multipolar y con la ayuda de las condiciones de frontera adecuados en la interfaz metal – dieléctrico es posible determinar los coeficientes del resultado de la expansión.

A continuación, se define las eficiencias de Mie: la sección transversal de extinción, absorción y dispersión de una partícula esférica.

$$Q_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad \text{C.9}$$

$$Q_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{n=0}^{\infty} (2n+1) (|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad \text{C.10}$$

$$Q_{abs} = Q_{ext} - Q_{sca} \quad \text{C.11}$$

Donde a^n y b_n representan los coeficientes de Mie.

$$a_n = \frac{\psi_n(x)\psi_n'(mx) - m\psi_n(mx)\psi_n'(x)}{\xi_n(x)\psi_n'(mx) - m\psi_n(mx)\xi_n'(x)} \quad \text{C.12}$$

$$b_n = \frac{m\psi_n(x)\psi_n'(mx) - \psi_n(mx)\psi_n'(x)}{m\xi_n(x)\psi_n'(mx) - \psi_n(mx)\xi_n'(x)} \quad \text{C.13}$$

Donde $m = n_1/n_2$ es el índice de refracción relativo y $x = \frac{2\pi R}{\lambda}$ es el parámetro de tamaño, donde R es el radio de la esfera y λ es la longitud de onda de la luz incidente en el vacío. Las funciones ψ_n y ξ_n es las funciones esféricas de Riccati–Bessel, definidas como:

$$\psi_n = \sqrt{\frac{nx}{2}} J_{n+\frac{1}{2}}(x) \quad \text{C.14}$$

$$\xi_n = \sqrt{\frac{nx}{2}} \left[J_{n+\frac{1}{2}}(x) + iY_{n+\frac{1}{2}}(x) \right] \quad \text{C.15}$$

J_n y Y_n son las funciones de Bessel de primera y segunda clase.

Cuando el tamaño de las partículas es más pequeño que el camino libre medio de los electrones de conducción la magnitud de la parte real y parte imaginaria de la función dieléctrica depende del tamaño de la misma. Usando el modelo de Drude, la función dieléctrica se puede expresar como:

$$\varepsilon'_r(\omega) = \varepsilon'_\infty + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_d^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_r^2} \quad \text{C.16}$$

$$\varepsilon''_r(\omega) = \varepsilon''_\infty + \frac{i\omega_p^2\omega_r}{\omega(\omega^2 + \omega_d^2)} - \frac{i\omega_p^2\omega_d}{\omega(\omega^2 + \omega_r^2)} \quad \text{C.17}$$

Donde ε_∞ representa la función dieléctrica del material en granel. ω , ω_p , y ω_d son la frecuencia de la luz incidente, la frecuencia del plasmón, y la frecuencia de amortiguamiento del metal a tamaño macrométrico. En las ecuaciones anteriores no se considera la aportación de los pares de polos en las transiciones entre bandas. Para incluir los efectos de los pares de polos en las transiciones entre bandas se considera la función dieléctrica del modelo de Drude Lorentz, que se expresa por [68]:

$$\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_n \frac{-\omega_{D,n}^2}{\omega^2 - i\omega\nu_n} + \sum_n \frac{\Delta\varepsilon_n\omega_{L,n}^2}{\omega_{L,n}^2 + 2i\omega\delta_n - \omega^2} \quad \text{C.18}$$

Donde ω es la frecuencia de la luz incidente, ω_L representa frecuencia del amortiguamiento del oscilador y δ es el ancho espectral de los osciladores de Lorentz. Esta función se aproxima con mayor exactitud a los datos experimentales, como se puede observar en la figura C.1:

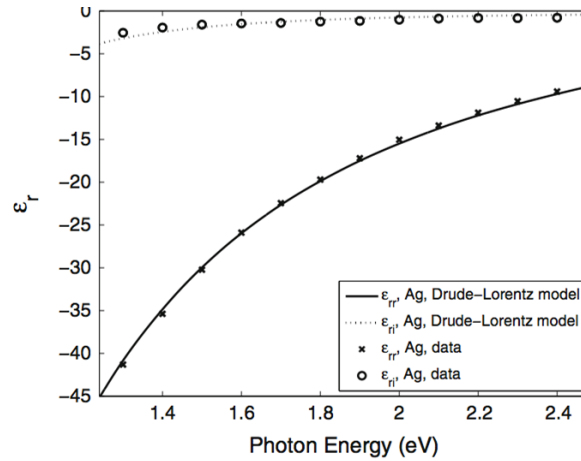


Figura C.1: Grafico de comparación modelo de Drude-Lorentz vs datos experimentales para la función dieléctrica de la plata [68]

El código utilizado para la simulación de la banda de plasmón para las nanopartículas de plata se basó en el trabajo del Dr. Chenglong Zhao [69] que realizó la simulación de las curvas del plasmón superficial para el oro. Para el caso de la plata, se utilizó los siguientes valores obtenidos de la literatura [68]:

$$\varepsilon_{\infty} = 1, \quad \omega_{D,n} = 1,2583 \times 10^{16} \text{ rad/s}, \quad \nu_1 = 7,2923 \times 10^{13} \text{ rad/s}, \quad \Delta\varepsilon_n (n=1,2) = 5,9245, \\ \omega_{L,n} (n=1,2) = 1,2397 \times 10^{15} \text{ rad/s}, \quad \delta_n (n=1,2) = 0,2519 \times 10^{15} \text{ rad/s}$$

Los espectros de absorción UV-Vis de N partículas idénticas por unidad de volumen puede ser determinada por la sección transversal de extinción. En el caso de las nanopartículas esféricas de plata separada entre ellas por una gran distancia y con una superficie limpia bajo la consideración que las nanopartículas de plata mantienen la densidad que el material macrométrico, la absorbancia puede ser obtenida por la siguiente relación:

$$A = I\sigma_{ext} \frac{C_{Ag}}{101,273r^3} \quad \text{C.19}$$

Donde r es el radio de la partícula, I es el camino óptico, C_{Ag} es la concentración de las partículas neutras de plata, y σ_{ext} es la sección transversal de extinción de una sola partícula. La figura C.2 muestra los resultados de la simulación experimental utilizando el código en Python, y la similitud con los resultados obtenidos por la referencia para tamaños desde los 10 nm hasta 40 nm. [12]:

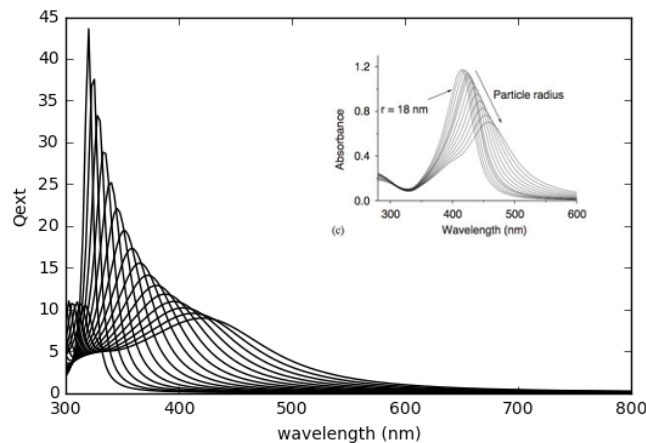


Figura C.2: Resultados de la simulación para nanopartículas de 10,0 nm a 40,0 nm.

Como se puede apreciar los picos máximos del plasmón superficial se encuentran alrededor de los 400 nm, con una ligera disminución de la intensidad a mayores tamaños.

Hay trabajos que desarrollan técnicas más complejas a partir de las soluciones de Mie a la dispersión de la luz por nanopartículas para determinar el tamaño de

nanopartículas a partir de los espectros de la plasmón superficial, considerando de la dependencia del tamaño promedio en la banda del plasmón [70,71].

Haiss y sus colaboradores [49] buscaron una relación entre el diámetro de la nanopartícula obtenida con la longitud de onda del pico máximo de la banda de plasmón de las nanopartículas de oro, a partir de la simulación de las curvas de los plasmones de espectros de absorción. Para nanopartículas con tamaños entre 25 nm y 120 nm la posición calculada del pico de resonancia plásmónica utilizando la teoría de Mie para nanopartículas metálicas se acerca a los valores obtenidos experimentalmente [71]. Para tamaños menores a 25 nm la posición del pico observado experimentalmente es menor que lo predicho por la teoría. Esto se puede atribuir al pronunciado incremento en la proporción de los átomos en la superficie [71],

Siguiendo la metodología de Haiss, procedemos a graficar el diámetro de las nanopartículas vs la longitud de onda del pico del plasmon superficial, y mostramos en la figura C.3.

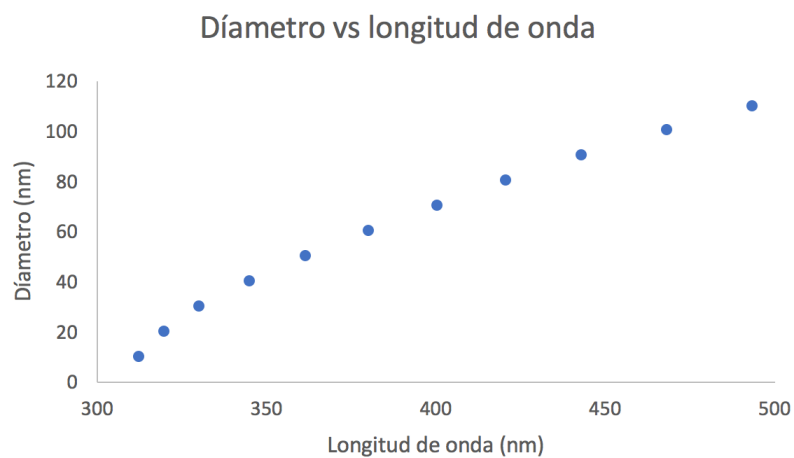


Figura C.3: Resultados de la simulación para nanopartículas de 10,0 nm a 110,0 nm.

Como propone Haiss [49] se observa una tendencia en los puntos de la gráfica 13, por ello hacemos un ajuste de curvas y encontramos que la mejor tendencia es con una ecuación polinómica de segundo orden que mostramos en la gráfica 14. Del ajuste encontramos la siguiente ecuación:

$$d = -0,0014x^2 + 1,6216x - 359,39$$

Que nos servirá como primera aproximación para la determinación del tamaño de

nanopartículas de plata en el presente experimento, cuando se obtienen los espectros de UV-Vis de las partículas preparadas por la técnica.

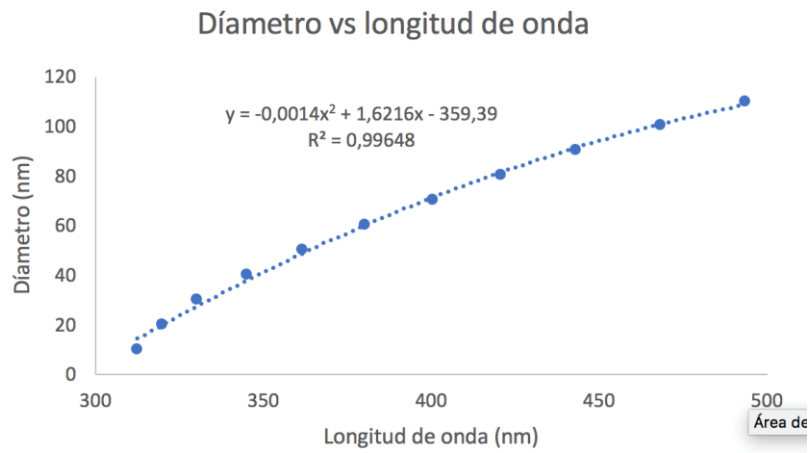


Figura C.4: Resultados de la simulación para nanopartículas entre 10,0 nm y 110,0 nm con el ajuste de curvas polinómica.