



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA EL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍAS

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

“SÍNTESIS, ESTABILIZACIÓN Y FUNCIONALIZACIÓN DE
NANOESTRUCTURAS ANISOTRÓPICAS DE Au”

Tesis

Que para obtener el título de
Maestra en Ciencias de los Materiales

PRESENTA:


I.C.M. Yazmín Mariela Hernández Rodríguez

Director de Tesis:

Dr. Jesús García Serrano

Mineral de la Reforma, Hgo. Enero 2017





El presente trabajo se llevó a cabo en los laboratorios de nanoestructuras y microscopía electrónica de transmisión del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, bajo la dirección del **Dr. Jesús García Serrano**.

Este trabajo se lo dedicó a la persona más importante de mi vida, mi pequeño hijo, gracias por ser mi mayor motivación para ser cada día mejor, por cada “te quiero mamá”, por ser mis fuerzas cuando he sentido caer, simplemente por ser lo más maravilloso que la vida me ha dado. Te amo mi pequeño Onano.

Ha culminado una etapa más en mi vida y quisiera agradecer de todo corazón:

Primero que nada a **Dios** por guiarme en cada paso y decisión que he tomado en la vida, por iluminar mi camino día con día y nunca dejarme vencer, por mandarme a angelitos en diferentes etapas de mi vida para mostrarme que jamás estaré sola.

A ti **mamá** porque a pesar de que hemos pasado por momentos difíciles siempre has estado para mí como mi mejor amiga, apoyándome en cada situación que la vida me ha puesto con tus consejos, cariño, dedicación, pero sobre todo con tu amor de madre, te quiero, también doy gracias por cada regaño porque me has hecho crecer como persona, como madre y como hija.

A ti **papá** porque has sido un buen padre a pesar de las adversidades, has estado conmigo en momentos difíciles y me has brindado tu apoyo en todo momento.

A mis hermanos a quienes quiero con todo mi corazón **Jorge** quien admiró y ha sido un gran consejero en diferentes etapas de mi vida, **Heidi** gracias por cada pleito, cada disgusto y cada momento compartido, a la más pequeña y una excelente amiga **Evelin** por cada platica, cada consejo pero sobre todo gracias a los tres por su cariño y apoyo incondicional así como cada momento compartido.

A mi director de tesis **Dr. Jesús** porque creo que no “tengo que ver otras opciones para trabajar”, gracias doctor por la oportunidad que me brindó de poder trabajar bajo su dirección, por enseñarme a descubrir muchas capacidades que logré utilizar en el trabajo realizado, por cada conocimiento transmitido, por su tiempo y dedicación para poder aclarar muchas dudas durante el trayecto de este trabajo, por los consejos, también por los regaños porque me hicieron ver muchos errores y de igual manera que no siempre tengo la razón, agradezco su amistad y apoyo incondicional a cada una de las ideas que tuve, ha sido un honor trabajar con usted.

A mi compañero de generación **Juan Pablo** porque fue agradable compartir las clases contigo.

A mi compañero de laboratorio **Armando** porque los momentos que compartimos durante el tiempo de permanencia en el mismo fueron agradables en su compañía.

A mis amigos **Esperanza, Cecilio, Andy, José** que en esta etapa me apoyaron con muchos consejos, siempre confiaron en mí y con los cuales tuve pláticas muy amenas y momentos inigualables, gracias por su amistad.

A cada una de las personas que me apoyaron en los diferentes roles que me tocó pasar en esta etapa.

Mil gracias, dios los bendiga y cuide siempre.

Los resultados del presente trabajo fueron presentados en diferentes eventos académicos.

1. “Síntesis y estabilización de nanorodillos de oro mediante el método coloidal, utilizando mezclas de surfactantes”, **Y. M. Hernández Rodríguez**, J. García- Serrano, *VIII Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales*, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 23-25 de septiembre del 2015.
2. “Síntesis de nanorodillos de oro estabilizados con surfactantes iónicos en solución coloidal”, **Y. M. Hernández Rodríguez**, J. García-Serrano, *VII Congreso Nacional de Ciencia e Ingeniería en Materiales*, 2- 4 de marzo del 2016.
3. “Síntesis de nanoestructuras de Au con forma controlada influenciada por la absorción específica de iones haluro”, **Y. M. Hernández Rodríguez**, J. García-Serrano, *II Simposio de Investigación en Ciencia de Materiales del CE-UAEH-SMM*, Mineral de la Reforma, Hidalgo, 21 de abril del 2016.
4. “Size-controlled of gold nanoprisms using iodide ions”, **Y. M. Hernández Rodríguez**, J. García-Serrano, *XXV International Materials Research Congress (IMRC2016)*, Cancún, México, August 14-19, 2016.

CONTENIDO

Dedicatoria	I
Agradecimientos	II
Participación en congresos	IV
Índice de figuras	V
Índice de tablas	IX
Índice de esquemas	X
Abreviaturas	XI
Resumen	XII
Abstract	XIII
Introducción	1
Objetivos	3

CAPÍTULO I. Antecedentes

I.1 Importancia del Oro	4
I.2 Breve historia de la nanociencia y la nanotecnología	5
I.3 Nanoestructuras metálicas	6
I.3.1 Nanoestructuras isotrópicas de Au	6
I.3.2 Nanoestructuras anisotrópicas de Au	8
I.3.2.1 Nanorodillos de oro	10
I.3.2.2 Nanoprismas de oro	14
I.4 Funcionalización de nanoestructuras	17
I.5 Resonancia de Plasmón Superficial	18

CAPÍTULO II. Marco Teórico

II.1 Nanociencia y Nanotecnología	21
II.1.1 Clasificación de nanomateriales	21
II.2 Métodos de síntesis de nanomateriales	22
II.3 Método de la semilla	25
II.3.1 Método coloidal	27
II.3.1.1 Movimiento browniano	28
II.3.2 Método micelar	28
II.3.2.1 Tipos de micelas	29
II.4 Surfactantes	30
II.4.1 Clasificación de surfactantes	31
II.4.2. Propiedades de los surfactantes	33
II.5 Etapas de la formación de nanoestructuras	36
II.5.1 Formación de cúmulos	36
II.5.2 Nucleación	37
II.5.2.1 Nucleación homogénea	37
II.5.2.2 Nucleación heterogénea	37
II.5.3 Crecimiento de núcleos	38
II.5.3.1 Crecimiento controlado por la difusión	38
II.5.3.2 Crecimiento controlado por procesos superficiales	40
II.6 Forma de las nanoestructuras	42
II.6.1 Número Mágico	43
II.7 Estabilización	45
II.7.1 Electrostática	45
II.7.2 Estérica	46

II.8 Funcionalización de nanoestructuras	46
II.8.1 Funcionalización directa	47
II.8.2 Funcionalización indirecta o post-funcionalización	48
II.9 Técnicas de caracterización de nanoestructuras	49
II.9.1 Microscopía Electrónica de Transmisión	49
II.9.2 Espectroscopia de absorción Ultravioleta-Visible	51
II.9.3 Difracción de rayos X	52

CAPÍTULO III. Desarrollo experimental

III.1 Reactivos y disolventes	53
III.2 Equipos	55
III.3 Síntesis de nanorodillos de Au	55
III.3.1 Preparación de la solución semilla	55
III.3.2 Formación de nanorodillos utilizando CTAB	56
III.3.3 Formación de nanorodillos utilizando co-surfactantes	57
III.3.4 Funcionalización de nanorodillos	58
III.4 Síntesis de nanoprismas de Au	59
III.4.1 Preparación de la solución semilla	59
III.4.2 Formación de nanoprismas utilizando iones yoduro	59

CAPÍTULO IV. Resultados y Discusión

IV.1 Formación de nanorodillos de Au	61
IV.1.1 Obtención de semillas de Au	61
IV.1.2 Formación de nanorodillos utilizando CTAB	63
IV.1.2.1 Efecto de la concentración de CTAB en la formación de nanorodillos	63
IV.1.2.2 Efecto del tiempo de maduración de la semilla en la formación de nanorodillos	66
IV.1.2.3 Formación de nanorodillos utilizando CTAB en condiciones optimas	67
IV.1.3 Efecto de la presencia del co-surfactante	73
IV.1.3.1 Uso del SDB como co-surfactante	73
IV.1.3.2 Uso del BDAC como co-surfactante	81
IV.1.4 Funcionalización de nanorodillos	86
IV.1.5 Mecanismo de formación de nanorodillos	88
IV.2 Formación de nanoprismas de Au utilizando CTAB	91
IV.2.1 Preparación de semillas de Au	91
IV.2.2 Formación de nanoprismas	94
IV.2.2.1 Efecto del tipo de semilla en la formación de nanoprismas	94
IV.2.2.2 Efecto de la concentración de iones yoduro en la síntesis	99
IV.2.2.2.1 Efecto del KI	100
IV.2.2.2.2 Efecto del NaI	104
IV.2.2.3 Efecto de la concentración de CTAB en la obtención de nanoprismas	106

IV.2.2.4 Efecto de la concentración de HAuCl_4 en la obtención de nanoprismas	107
IV.2.3 Formación de nanoprismas de Au utilizando iones yoduro en condiciones óptimas	108
IV.2.4 Mecanismo de formación de nanoprismas	112
Conclusiones	116
Referencias	117
Glosario	123

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo I

FIGURA		Página
Figura I.1	Copa Lycurgus exhibida en el museo Británico	7
Figura I.2	Solución coloidal de Au preparada por Michael Faraday	7
Figura I.3	Número de artículos de nanoestructuras anisotrópicas publicados en el período 1998-2009	9
Figura I.4	Formación de la resonancia de plasmón superficial transversal (TSPR) y longitudinal (LSPR) por la interacción de la luz con la superficie del nanorodillo	10
Figura I.5	Rodillo con planos cristalográficos en (111) en los extremos y en las facetas laterales (110). Este tipo de estructuras se forman típicamente usando el método de la semilla	11
Figura I.6	Representación esquemática de la síntesis de rodillos por métodos plantilla	12
Figura I.7	Mecanismo de formación de nanorodillos de oro	13
Figura I.8	Forma y características de un nanoprisma	15
Figura I.9	Cristalografía esquemática de nanoprismas	15
Figura I.10	Formación de la resonancia de plasmón superficial por la interacción de la luz con la superficie de la nanopartícula esférica	18
Figura I.11	Excitación de la oscilación dipolar del plasmón superficial	19
Figura I.12	Rango de resonancia de plasmón superficial de nanoestructuras de oro como una función de su morfología	20

Capítulo II

FIGURA		Página
Figura II.1	Métodos de síntesis de nanoestructuras	23
Figura II.2	Agregación de las nanoestructuras debido al movimiento browniano	28
Figura II.3	Estructura de micelas: a) Micela inversa y b) Micela normal	29
Figura II.4	Representación esquemática de la estructura de un surfactante	30

Figura II.5	Representación esquemática de un surfactante aniónico	32
Figura II.6	Representación esquemática de un surfactante catiónico	32
Figura II.7	Variación de la solubilidad de un surfactante en agua vs temperatura para un surfactante iónico	35
Figura II.8	Efecto de la solubilización y otros factores ambientales moleculares en la estructura micelar	35
Figura II.9	Típica forma de la distribución de tamaño de partícula de un crecimiento controlado puramente por la difusión	40
Figura II.10	Típica forma de la distribución de tamaño de partícula de un crecimiento controlado por procesos superficiales	42
Figura II.11	Ordenamiento de los átomos sobre superficies (111), (100) y (110)	43
Figura II.12	Los poliedros de Wulff son de izquierda a derecha: cubo, cubo truncado, cuboctaedro, octaedro truncado y octaedro. Las facetas (111) se representan en amarillo y las (100) en rojo	43
Figura II.13	a) Nanopartícula más pequeña con tan solo 13 átomos siendo una estructura FCC, b) Cuboctaedro	44
Figura II.14	Nanopartículas que mantienen una estructura FCC, después de la adición de capas de átomos	44
Figura II.15	Representación esquemática de la estabilización (a) electrostática y (b) estérica de nanopartículas metálicas	46
Figura II.16	Esquema general de funcionalización de nanoestructuras, sus componentes y múltiples aplicaciones en el campo de la biomedicina	47
Figura II.17	Representación esquemática de los métodos de funcionalización	48

Capítulo III

FIGURA		Página
Figura III.1	Foto de la solución semilla	57
Figura III.2	(a) Solución semilla 1, (b) Solución semilla 2	60

Capítulo IV

FIGURA		Página
Figura IV.1	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución semilla de Au.	62
Figura IV.2	Imagen de TEM de nanopartículas de Au de la solución semilla y ampliación de una partícula cuasi-esférica	63

Figura IV.3	Espectros de absorción UV-Vis de nanorodillos de Au obtenidos con una concentración de CTAB de 0.01 y 0.3 M.	64
Figura IV.4	Espectros UV-Vis de nanoestructuras de Au obtenidas con diferente concentración de CTAB.	65
Figura IV.5	Espectros de absorción UV-Vis y valores de la SPR de nanorodillos de Au obtenidos con diferente tiempo de maduración de la semilla, tomados cuando las soluciones alcanzaron la estabilidad	67
Figura IV.6	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución de nanorodillos de Au obtenida con las condiciones de reacción óptimas.	69
Figura IV.7	Imágenes de TEM de nanorodillos de Au estabilizadas con CTAB.	70
Figura IV.8	a) Imagen de TEM de nanorodillos de Au estabilizados con CTAB, (b) gráfica de frecuencias de la relación aspecto-radio, (c) distribución de la longitud y (d) distribución del diámetro de los rodillos.	71
Figura IV.9	Imagen de HRTEM de nanorodillos de Au estabilizados con CTAB.	72
Figura IV.10	(a). Imagen típica de TEM de nanorodillos (b) Imagen de HRTEM de nanorodillos de Au (c) Patrón correspondiente de SAED	73
Figura IV.11	Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones coloidales de Au obtenidas con la mezcla CTAB-SDB en diferentes relaciones de volumen.	74
Figura IV.12	Evolución del color de la solución de nanorodillos de Au estabilizados con la mezcla de surfactantes CTAB-SDB durante los primeros 2 minutos.	75
Figura IV.13	Evolución del espectro UV-Vis de nanorodillos de Au con CTAB 95:5 SDB (0.2 M).	76
Figura IV.14	(a y b) Imágenes de TEM de la solución CTAB-SDB (95:05), (c) Distribución de formas de las nanoestructuras de Au y (d) gráfica de frecuencias de la relación de aspecto (l/d).	77
Figura IV.15	Evolución del espectro UV-Vis de nanorodillos de Au con CTAB 85:15 SDB (0.2 M).	78
Figura IV.16	(a y b) Imágenes de TEM de las nanoestructuras obtenidas con la solución CTAB-SDB (85:15), (c) gráfica de frecuencias de la relación de aspecto, (d) Distribución de formas.	79
Figura IV.17	Evolución del espectro UV-Vis de la solución de SDB (0.2 M)	80
Figura IV.18	Imagen de TEM de la solución de SDB (0.2 M)	80
Figura IV.19	Espectros de absorción UV-Vis de nanorodillos de Au utilizando CTAB-BDAC (0.2 M) con diferentes relaciones de volumen.	81
Figura IV.20	Evolución del espectro UV-Vis de nanorodillos de Au con CTAB 70:30 BDAC (0.2 M).	83

Figura IV.21	Imágenes de TEM de la solución CTAB-BDAC (70:30)	84
Figura IV.22	Imágenes de TEM de la solución CTAB-BDAC (80:20)	85
Figura IV.23	Imágenes de TEM de la solución 100 % BDAC	86
Figura IV.24	Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones de nanorodillos funcionalizadas	87
Figura IV.25	Representación esquemática de la formación de una bicapa de CTAB sobre la superficie de un nanorodillo.	88
Figura IV.26	Proceso de nucleación heterogénea utilizando semillas de Au y representación de la micela inversa.	89
Figura IV.27	Crecimiento preferencial de nanorodillos de Au en el interior de las micelas del surfactante	90
Figura IV.28	GNRs estabilizados por el surfactante CTAB en solución coloidal e imagen de TEM de un GNR.	91
Figura IV.29	Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones semillas de Au	92
Figura IV.30	Imágenes de TEM de nanopartículas de Au en la solución de semilla 1 y su distribución de tamaño de partícula.	93
Figura IV.31	Imagen de TEM de nanopartículas de Au de la semilla 2 y distribución de tamaño de partícula	94
Figura IV.32	Imagen de TEM de nanopartículas de Au de la solución de semilla 3 y su distribución de tamaño de partícula.	94
Figura IV.33	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución de nanoprismas de Au obtenidos con la semilla 1 y KI en una concentración de 0.01 M	95
Figura IV.34	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanoprismas de Au sintetizados a partir de la semilla 2 y KI con una concentración de 0.01 M	97
Figura IV.35	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución de nanoprismas de Au sintetizados con la semilla 3 y KI con una concentración de 0.01 M	99
Figura IV.36	Espectros de absorción UV-Vis de nanoprismas de Au obtenidos con la semilla 1 (a) y la semilla 2 (b) y diferentes concentraciones de la solución de KI	101
Figura IV.37	Imágenes de TEM de nanoprismas de Au obtenidos con la semilla 1 y KI con concentración de 100 mM	102
Figura IV.38	Imagen de TEM de nanoprismas de Au obtenidos con la semilla 1 y KI con concentración de 10 mM, así como su distribución de formas.	103
Figura IV.39	Imagen de TEM de nanoprismas de Au obtenidos con la semilla 1 y KI con concentración de 2 mM, así como su distribución de formas.	104
Figura IV.40	Espectros de absorción Uv-Vis de nanoprismas de Au utilizando la semilla 1 y NaI a diferentes concentraciones.	105

Figura IV.41	Espectros de absorción UV-Vis de nanoprismas de Au utilizando semilla 1 y KI o NaI en concentración de 100 mM	106
Figura IV.42	Espectros UV-Vis de nanoprismas de Au obtenidos con diferente concentración de H _{Au} Cl ₄	108
Figura IV.43	Evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución de nanoprismas de Au obtenida con las condiciones de reacción óptimas.	110
Figura IV.44	Imagen de HRTEM de nanoprismas de Au estabilizados con CTAB	111
Figura IV.45	(a) Imagen típica de TEM de nanoprismas (b) Imagen de HRTEM de nanoprisma de Au (c) Patrón SAED correspondiente a un nanoprisma (d) Patrón DRX correspondiente a un nanoprisma.	112
Figura IV.46	Procedimiento realizado para la reducción de los iones de Au	113
Figura IV.47	Proceso de nucleación heterogénea utilizando semillas de Au e imagen de TEM de una partícula poliédrica.	113
Figura IV.48	Crecimiento preferencial de nanopartículas de Au e imágenes de TEM de nanoestructuras con forma hexagonal y triangulo truncado.	114
Figura IV.49	GNPs estabilizados por el surfactante CTAB en solución coloidal e imagen de TEM de un GNP.	115

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA	Página
Tabla I.1	Datos y propiedades del Oro en bulto 5
Tabla I.2	Condiciones de reacción, utilizadas en la síntesis de nanoestructuras anisotrópicas de oro 13
Tabla II.1	Agentes reductores para la síntesis de nanoestructuras metálicas 27
Tabla II.2	Principales grupos funcionales de las partes hidrofóbica e hidrofílica de un surfactante 31
Tabla II.3	Principales grupos funcionales en los surfactantes 32
Tabla II.4	Número de átomos por cada capa que permiten mantener una estructura FCC en las nanopartículas y porcentaje de átomos en la superficie. 44
Tabla III.1	Variables estudiadas durante la síntesis de nanorodillos de Au 57
Tabla III.2	Relación de volumen para mezcla de surfactantes 58
Tabla III.3	Variables estudiadas durante la síntesis de nanoprismas de Au 60
Tabla IV.1	Análisis de datos de rodillos con 100 % CTAB 71

Tabla IV.2	Valores de longitud de ondas de las bandas de TSPR y LSPR de nanorodillos de Au obtenidos con CTAB: BDAC.	83
Tabla IV.3	Valores de longitud de ondas de las bandas de TSPR y LSPR de nanoprismas de Au obtenidos con diferente concentración de CTAB.	105

ÍNDICE DE ESQUEMAS

ESQUEMA		Página
Esquema I.1	Dependencia de las propiedades ópticas con las características de las nanoestructuras.	6
Esquema I.2	Características de las que depende la SPR	20
Esquema II.1	Clasificación de nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones en la escala nanométrica	22
Esquema II.2	Características fundamentales de una nanoestructura	22
Esquema II.3	Tipos de métodos en la aproximación de arriba hacia abajo “top-down”	24
Esquema II.4	Métodos en la aproximación de abajo hacia arriba “bottom-up”	25
Esquema II.5	Etapas del método de la semilla	26
Esquema II.6	Características del surfactante que influyen en la forma de una micela	29
Esquema II.7	Clasificación de los surfactantes	31
Esquema II.8	Propiedades de los surfactantes	33
Esquema II.9	Factores que favorecen una baja CMC	34
Esquema II.10	Etapas en la formación de nanoestructuras	36
Esquema II.11	Teorías y aproximaciones computacionales de la nucleación	37
Esquema III.1	Procedimiento de preparación de la solución semilla	56
Esquema III.2	Esquema general de síntesis de rodillos utilizando semilla	58
Esquema III.3	Ruta de síntesis de nanoprismas de Au	60

ABREVIATURAS

FCC	Cúbica centrada en las caras
SPR	Resonancia de Plasmón Superficial
SERS	Superficie en la dispersión Raman
NA	Nanoestructuras Anisotrópicas
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
TDTAB	Bromuro de tetraoctilamonio
GNRs	Nanorodillos de oro
GNPs	Nanoprismas de oro
TSPR	Resonancia de Plasmón Superficial Transversal
LSPR	Resonancia de Plasmón Superficial Longitudinal
CMC	Concentración crítica micelar
GS	Gemini Surfactante
DDA	Aproximación dipolar discreta
NaBH₄	Borohidruro de sodio
AA	Ácido ascórbico
BDAC	Cloruro de bencildimetilhexadecilamonio
SDB	Bencenosulfonato de sodio
<i>l/d</i>	Relación longitud/diámetro
TEM	Microscopía de Electrónica de Transmisión
UV-Vis	Espectroscopía de absorción Ultravioleta Visible
HRTEM	Microscopía de Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
DRX	Difracción de Rayos X
SAED	Difracción de electrones de área selecta
FT-IR	Espectroscopía de absorción infrarrojo con transformada de Fourier
nm	nanómetros
LBSPR	Resonancia de Plasmón Superficial Longitudinal de Borde
r/v	Relación de volumen
FNPs	Nanoestructuras funcionalizadas

RESUMEN

En el presente trabajo, se reporta el estudio de la formación y propiedades ópticas de nanorodillos y nanoprismas de Au, obtenidos por el método de la semilla y usando los surfactantes; bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), bencenosulfonato de sodio (SDB) y cloruro de bencildimetilhexadecilamonio (BDAC) para dirigir el crecimiento preferencial de las semillas, controlar el tamaño y forma de las nanoestructuras de Au, estabilizar los nanorodillos y nanoprismas en soluciones coloidales acuosas y funcionalizar de manera directa las nanoestructuras anisotrópicas en diferentes disolventes. La síntesis de nanorodillos de Au se llevó a cabo utilizando el método de la semilla, el cual consistió de dos etapas, en la primera, se prepararon semillas de Au con forma y tamaño controlado y después se realizó el crecimiento preferencial de las semillas utilizando los surfactantes CTAB, BDAC y SDB. Por otro lado, para la formación de nanoprismas de Au se utilizó el mismo procedimiento pero además se adicionó KI o NaI al sistema de reacción. Los resultados de TEM revelaron que las semillas de Au utilizadas en la formación de rodillos presentaron forma cuasi-esférica y tamaño promedio de 6.9 nm, mientras que las semillas de los prismas fueron decahédricas con tamaño promedio de 4.5 nm. Además los nanorodillos presentaron una relación longitud: diámetro desde 7:1 hasta 2:1, dependiendo de la concentración de CTAB y el tipo de co-surfactante. Mientras que los prismas se obtuvieron en una combinación de prismas completos y prismas truncados, con una longitud de borde promedio de 40 nm y 3 μm , para una baja y alta concentración de iones yoduro, respectivamente. Finalmente, se reporta el efecto que tiene la concentración y tipo de surfactante, la concentración de iones yoduro, el tiempo de maduración de la semilla y el volumen de AgNO_3 , sobre la Resonancia de Plasmón Superficial de las nanoestructuras anisotrópicas de Au.

ABSTRACT

In the present work, we report the study of the formation and optical properties of Au nanorods and nanoprisms, which were obtained by the seed method and using the surfactants; hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), sodium benzenesulfonate (SDB) and benzyldimethylhexadecylammonium chloride (BDAC) to direct preferential seed growth, control the size and shape of Au nanostructures, stabilize the nanorods and nanoprisms in aqueous colloidal solutions and functionalize the anisotropic nanostructures in different solvents. Synthesis of Au nanorods was carried out using the seed method, which consist of two steps, first, Au seeds were prepared with controlled shape and size and then the preferential seed growth was performed using the surfactants CTAB, BDAC and SDB. On the other hand, for the formation of Au nanoprisms the same procedure was used and KI or NaI was also added to the reaction system. The results of TEM revealed that the Au seeds used in the formation of rods presented quasi-spherical shape and average size of 6.9 nm, whereas the seeds of the prisms were decahedral with an average size of 4.5 nm. In addition, the rods showed a length:diameter ratio from 7:1 to 2:1, depending on the CTAB concentration and the type of co-surfactant. Whereas, the prisms were obtained in a combination of complete prisms and truncated prisms, with an average edge length of 40 nm and 3 μm , for a low and high concentration of iodide ions, respectively. Finally, the effect of concentration and type of surfactant, iodide ion concentration, seed maturation time and AgNO_3 volume on the Surface Plasmon Resonance of the anisotropic nanostructures of Au is reported.

INTRODUCCIÓN

La nanotecnología se puede definir como una ciencia moderna que se encarga del estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales de escala nanométrica. Los materiales nanoestructurados tienen al menos una de sus dimensiones por debajo de 100 nm. Estructuras tales como películas delgadas que forman parte de las llamadas nanoestructuras bidimensionales (2D), nanocables que son estructuras unidimensionales (1D) y nanopartículas (0D) se incluyen en esta clasificación. A diferencia de sus homólogos en bulto, las nanoestructuras tienen una alta relación superficie / volumen, la cual aumenta a medida que disminuye el tamaño de las nanoestructuras, siendo este efecto una de las principales causas de que las propiedades del material cambien drásticamente.

Durante décadas, las nanoestructuras metálicas con tamaños de 1-100 nm han sido de especial interés en la investigación debido a sus propiedades ópticas y electrónicas únicas, que las hacen atractivas para una amplia variedad de aplicaciones. En la escala nanométrica, las propiedades de las partículas metálicas son diferentes a las propiedades del metal en bulto debido a efectos como el confinamiento de electrones en su superficie.

La síntesis controlada de nanoestructuras de Au es un tópico de gran importancia, debido a que las propiedades y funciones de los nanomateriales de Au dependen fuertemente del tamaño y la forma de la nanoestructura. En especial las nanoestructuras anisotrópicas de Au como nanocables, nanocintas, nanoplacas y nanoláminas son atractivas por sus aplicaciones en electrónica, catálisis, fotónica sensores y biomedicina. Además, las nanoestructuras anisotrópicas de Au presentan propiedades ópticas atractivas, por ejemplo una de sus características ópticas más interesante es la presencia de múltiples bandas de absorción correspondientes a la resonancia de plasmón superficial, las cuales están correlacionadas con sus múltiples ejes. Tales estructuras presentan diferentes resonancias de plasmón superficial que son afectadas por variaciones en el tamaño y la forma de la nanoestructura.

En el presente trabajo de tesis, se realizó la síntesis de nanoestructuras anisotrópicas de Au con formas de rodillos y prismas estables en soluciones coloidales, partiendo de semillas de Au y utilizando diversos surfactantes como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), bencenosulfonato de sodio (SDB) y cloruro de bencildimetilhexadecilamonio (BDAC) para dirigir el crecimiento preferencial de las semillas y controlar el tamaño, la forma y la estabilidad de las nanoestructuras. Además, se estudió el efecto que tienen los surfactantes sobre la resonancia de plasmón superficial y las características estructurales de los nanorodillos y nanoprismas de Au. Finalmente, se llevó a cabo el proceso de funcionalización directa utilizando el CTAB, funcionalizando la superficie de las nanoestructuras anisotrópicas y así transferirlas a diferentes disolventes

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Sintetizar nanoestructuras anisotrópicas de Au estables en soluciones coloidales usando el método de la semilla y diferentes especies iónicas para controlar su forma, tamaño y estabilidad, además estudiar sus propiedades ópticas y estructurales.

Objetivos particulares

1. Sintetizar y caracterizar nanorodillos de Au con tamaño controlado usando el método de la semilla y los surfactantes iónicos CTAB, SBD y BDAC para controlar el crecimiento preferencial de las semillas y la estabilidad de los nanorodillos.
2. Sintetizar y caracterizar nanoprismas de Au con tamaño controlado estables en soluciones coloidales utilizando semillas de Au, así como KI y NaI para controlar el crecimiento preferencial de las semillas.
3. Funcionalizar las nanoestructuras anisotrópicas de Au mediante el método de funcionalización directa empleando los surfactantes iónicos CTAB, SBD y BDAC.
4. Estudiar el fenómeno de resonancia de plasmón superficial y las características estructurales de los nanorodillos y nanoprismas de Au mediante las técnicas de espectroscopía UV-Vis, TEM y TED.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Importancia del Oro

Desde su descubrimiento el oro ha sido considerado uno de los metales preciosos más importantes, además se ha reconocido como símbolo de pureza y valor. Debido a su brillo y buena resistencia a la corrosión sus primeros usos fueron ornamentales, cómo lo demuestran varios hallazgos arqueológicos de civilizaciones cómo la egipcia, quienes usaban oro para adornar tumbas, vasijas y amuletos. Hay muchas propiedades físicas y químicas de este metal que son de gran relevancia, entre ellas se pueden mencionar su característica coloración amarilla, su buena conducción térmica y eléctrica, además no es afectado por el aire ni por la mayoría de los agentes químicos por lo que presenta buena resistencia a la corrosión. Algunos datos y propiedades de este metal se presentan en la **Tabla I.1**.

Tabla I.1 Datos y propiedades del oro en bulto ^[1].

El Oro	
Símbolo químico:	Au
Masa atómica:	196.97 g/mol
Estado:	Normalmente se encuentra como un metal nativo
Densidad relativa:	19.3 g/cm ³
Dureza:	2.5-3 en la escala de Mohs
Maleabilidad:	Alta
Ductilidad:	Alta
Punto de fusión:	1060 ° C
Punto de ebullición:	2660 ° C

El oro es un material cristalino que presenta una estructura cúbica centrada en las caras (FCC). Este material así como sus numerosas aleaciones en tamaño bulto tienen múltiples aplicaciones en joyería, comunicaciones, naves espaciales, motores de aviones de reacción y en una gran variedad de productos. Debido a su alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación se usa en forma de capas delgadas electrodepositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas para asegurar una buena conexión con una baja resistencia. Por otro lado, compuestos

de oro como el cloruro áurico (AuCl_3) y el ácido tetracloroaurico ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) son ampliamente utilizados en la industria fotográfica, entre muchas otras aplicaciones.

1.2 Breve historia de la nanociencia y la nanotecnología

La nanociencia y la nanotecnología han impulsado el descubrimiento de nuevos fenómenos físicos y químicos, proporcionando así la base para diferentes tecnologías con aplicación en electrónica ^[2], catálisis ^[3] así como en medicina terapéutica ^[4]. Aunque la nanociencia es considerada una ciencia relativamente moderna y en pleno desarrollo, sus antecedentes están vinculados con diferentes acontecimientos entre los cuales se puede mencionar que, en el año de 1959 el físico estadounidense Richard Feynmann, quien es considerado el padre de la nanociencia, habló por primera vez sobre el futuro de la investigación científica pronunciando lo siguiente: "a mi modo de ver los principios de la Física no se pronuncian en contra de la posibilidad de maniobrar las cosas átomo por átomo", además propuso la fabricación de productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas ^[5]. Posteriormente, en el año de 1974 el ingeniero japonés Norio Taniguchi utilizó por primera vez la palabra nanotecnología, para diferenciar la nano-escala (10^{-9} m) de la micro-escala (10^{-6} m) ^[6]. Fue a inicios de la década de 1980 cuando la nanociencia y la nanotecnología tuvieron un avance destacado gracias a la invención del microscopio de efecto túnel en 1981 por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer, seguido del descubrimiento de los fullerenos en 1985 por Harry Kroto, Richard Smalley y Robert Curl. En el año 1986, K Eric Drexler publicó el libro titulado "Máquinas de Creación", donde popularizó la palabra nanotecnología ^[7] y en 1991 lijima reportó el descubrimiento de los nanotubos de carbono. En la década del 2000 surgieron los primeros productos manufacturados con nanotecnología, por ejemplo bloqueadores solares y cosméticos con nanopartículas de TiO_2 y ZnO . Recientemente, en el 2010 Andre Geim y Konstantin Novoselov obtuvieron el Premio Nobel en Física ^[8] por su descubrimiento del grafeno realizador en el 2004 ^[9] dando inició a uno de los campos de la investigación con mayor auge dentro de la ciencia, ya que este material tiene propiedades excepcionales que se originan en las sutilezas de la física cuántica. Actualmente, miles de investigadores y empresas se centran en el uso de la nanotecnología para fabricar materiales, aparatos y sistemas

con propiedades únicas para aplicaciones en prácticamente todos los campos de la ciencia y la tecnología.

1.3 Nanoestructuras metálicas

Dentro de la nanociencia, el campo de las nanoestructuras, específicamente las metálicas, presentan toda una serie de fascinantes propiedades físicas y químicas debidas principalmente a efectos de tamaño y forma. Las nanoestructuras de metales nobles, tales como Au, Ag y Cu, han atraído gran atención debido a que sus propiedades, principalmente las ópticas, son drásticamente distintas a las del material a granel, demostrando que existe una gran interdependencia con algunos parámetros como se muestra en el **Esquema I.1**



Esquema I.1. Dependencia de las propiedades ópticas con las características de las nanoestructuras.

I.3.1 Nanoestructuras isotrópicas de Au

Tomando en cuenta que la extracción de oro se dio desde la antigüedad, es probable que el oro coloidal se conociera desde hace mucho tiempo. Uno de los primeros reportes documentados data de hace más de mil años y corresponde a la síntesis de oro coloidal utilizado por artesanos para dar cierta coloración a los cristales usados en la elaboración de vitrales ^[8]. La copa Lycurgus mostrada en la **Figura I.1**, construida por los Romanos en el siglo IV a. C. y exhibida ahora en el museo Británico, es una evidencia del uso de oro coloidal con fines decorativos que

se perpetúa hasta la actualidad, en la copa se observa que al incidir radiación electromagnética hay un cambio de coloración debido a la presencia de nanopartículas de oro.



Figura I.1. Copa Lycurgus exhibida en el museo Británico.

Sin embargo, la síntesis de nanopartículas metálicas mediante un método científico fue realizada por Michael Faraday en la década de 1850. Faraday preparó la primera muestra pura de oro coloidal (**Figura I.2**) utilizando una solución de fósforo en disulfuro de carbono para reducir a los iones de oro de una solución de NaAuCl_4 ^[9]. Otros investigadores interesados en la comprensión de la síntesis y propiedades del oro coloidal realizaron algunas aportaciones importantes, entre ellos Mie, quien en 1908 presentó la teoría de la dispersión y la absorción de luz por partículas esféricas ^[10] y en 1912, Richard Gans modificó la teoría de Mie para incluir esferoides ^[11].



Figura I.2. Solución coloidal de Au preparada por Michael Faraday.

Una ruta común en la síntesis de nanopartículas de Au es la reducción de iones de oro a partir de la sal precursora HAuCl_4 , utilizada por primera vez a

principios de 1950 por Turkevitch, quien es considerado como el pionero del método coloidal, para producir nanopartículas de oro utilizando citrato de sodio como agente reductor, desde entonces este método de reducción ha sido utilizado por otros investigadores para controlar el tamaño de nanopartículas isotrópicas de Au ^[12,13]. Otros métodos de síntesis de nanopartículas de Au desarrollados para lograr la uniformidad de tamaño, son el "Método Schmid" publicado en 1981 ^[14] y el "Método Brust- Schiffrin" reportado en 1994 ^[15]. Recientemente, Murphy y colaboradores han demostrado que el tamaño de nanoesferas, es decir de partículas isotrópicas de oro podría ser controlado en el rango de 5 a 40 nm tomando en cuenta el control de la relación entre el precursor y el agente reductor ^[16].

I.3.2. Nanoestructuras anisotrópicas de Au

Uno de los aspectos fascinantes de la ciencia a nanoescala es que la variación en el tamaño y la forma de las nanopartículas afecta las propiedades del material. Debido a esta razón, se han hecho esfuerzos sistemáticos para encontrar diversos parámetros que afectan directamente a las propiedades intrínsecas de los materiales, entre estos, se encontró que la forma desempeña un papel importante en la determinación de las propiedades de los nanomateriales ^[17,18]. La obtención de nanoestructuras con formas anisotrópicas, es decir, partículas no esféricas, da lugar a una variedad de propiedades físico-químicas, debido a que las nanoestructuras anisotrópicas (NA) poseen ejes asimétricos, y esta ruptura de la simetría es el origen de notables propiedades físicas en materiales metálicos y semiconductor. Además, en las nanoestructuras anisotrópicas se puede realizar una funcionalización regioespecífica. Estas características hacen que las nanoestructuras anisotrópicas sean de gran interés científico y tecnológico, por tal motivo las investigaciones de la anisotropía han aumentado durante la última década como se observa en la **Figura I.3**, siendo reciente su uso en aplicaciones biomédicas, ópticas y de detección. Las propiedades que gobiernan el uso de las nanoestructuras anisotrópicas de Au en diversas aplicaciones son la resonancia de plasmón superficial (SPR) y el aumento de superficie en la dispersión Raman (SERS) ^[19].

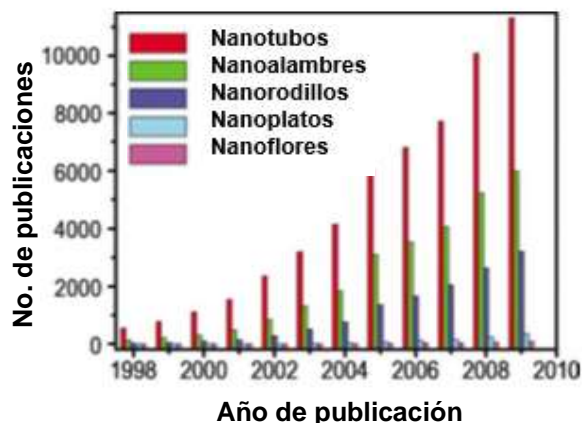


Figura 1.3. Número de artículos de nanoestructuras anisotrópicas publicados en el período 1998-2009^[17].

La existencia de nanoestructuras anisotrópicas de Au fue descubierta al comienzo del siglo 20 por Zsimondy quien en su libro publicado en 1909, señaló que las partículas de oro no son necesariamente esféricas cuando tienen un tamaño de 40 nm o menos, descubriendo diferentes partículas de oro anisotrópicas que exhibían una variedad de colores. Zsimondy inventó el ultramicroscopio, lo que le permitió visualizar las formas de las partículas de oro y recibió el Premio Nobel de química en 1925 por su demostración de la naturaleza heterogénea en las soluciones coloidales y por los métodos que utilizó, los cuales sentaron las bases de la química coloidal moderna ^[20].

Las primeras nanoestructuras anisotrópicas de Au fueron sintetizadas por métodos de deposición de vapor obteniéndose formas hexagonales en 1979 ^[21] y pentagonales en 1981 ^[22]. En 1989, Wiesner y Wokaun obtuvieron nanoestructuras en forma de barra mediante la adición de semillas de Au en soluciones de HAuCl₄ ^[23].

En los últimos años, el método de crecimiento mediante una semilla, popularizado por Jana, Murphy ^[24] y otros, ha tenido éxito en la fabricación de nanoestructuras con formas controladas. En este método, un agente reductor fuerte tal como borohidruro de sodio se utiliza para reducir los iones Au³⁺ para obtener semillas de oro. Cuando un agente reductor débil se introduce en la solución, los iones de Au³⁺ son reducidos sobre la superficie de las semillas existentes. Se ha demostrado que la morfología y el tamaño de estas nanoestructuras pueden ser

controlados mediante la variación de las condiciones de reacción ^[25]. El mecanismo aún no se ha aclarado completamente, pero una hipótesis conocida es que el surfactante se usa como un estabilizante así como un agente de protección terminal para fijar las semillas.

I.3.2.1. Nanorodillos de oro

El confinamiento de electrones en la superficie de las nanoestructuras de oro otorga propiedades dependientes de la forma y del tamaño que no se ve en partículas más grandes. Dentro de los tipos de nanoestructuras anisotrópicas de oro que se han sintetizado, los nanorodillos de oro (GNRs) han recibido gran atención debido a sus propiedades físicas inusuales, presentando la capacidad de absorber la luz en diferentes longitudes de onda, debido a la creación de las resonancias de plasmones en su superficie (SPR). Debido a su forma anisotrópica, los GNRs muestran dos bandas de SPR que corresponden a la oscilación colectiva de los electrones superficiales a lo ancho y largo del rodillo como se observa en la **Figura I.4**. Tales oscilaciones son conocidas como la resonancia de plasmón superficial transversal (TSPR) y la resonancia de plasmón superficial longitudinal (LSPR). La banda de absorción debida a la TSPR se encuentra justo por encima de 500 nm, mientras que la banda correspondiente a la LSPR varía mucho en función de la longitud del rodillo o bien de la relación longitud/diámetro (l/d). A través de la síntesis, es posible obtener GNRs con un LSPR desde los 600 nm hasta el IR cercano (aproximadamente 1100 nm).

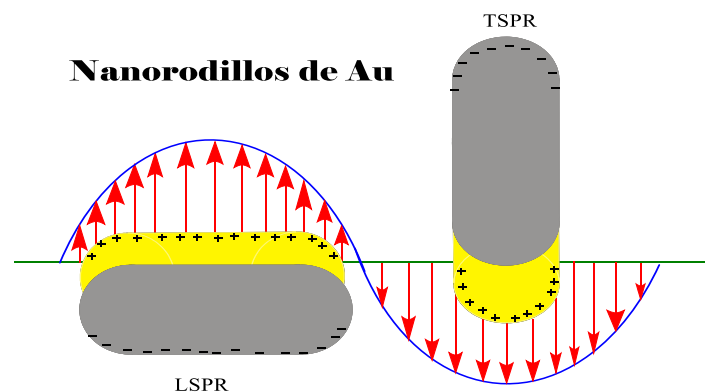


Figura I.4. Formación de la resonancia de plasmón superficial transversal (TSPR) y longitudinal (LSPR) por la interacción de la luz con la superficie del nanorodillo.

La cristalografía de rodillos ha sido estudiada para identificar los planos donde se da el crecimiento, la **Figura I.5** muestra un esquema de un rodillo en el cual las facetas finales son $\{111\}$, mientras que el eje longitudinal es $\{110\}$. Se especula que la familia de planos $\{110\}$ es el sitio de unión preferencial para la bicapa CTAB, forzando el crecimiento anisotrópico ^[26] en los planos de la familia $\{111\}$.

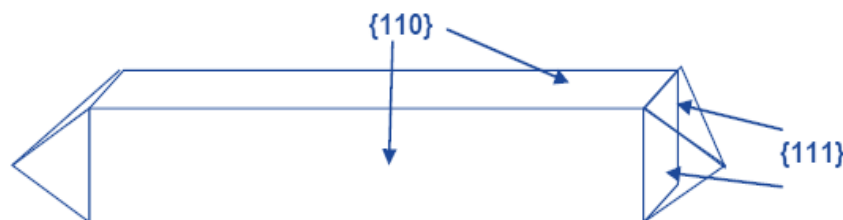


Figura I.5. Rodillo con planos cristalográficos en $\{111\}$ en los extremos y en las facetas laterales $\{110\}$. Este tipo de estructuras se forman típicamente usando el método de la semilla ^[26].

Los tres métodos principales para sintetizar rodillos de oro son: el de plantilla, el electroquímico y el de semilla. El primer reporte de rodillos con alta calidad utiliza un método electroquímico el cual fue precursor de los procedimientos más comunes del crecimiento mediante una semilla. Reportado por Wang y colaboradores ^[27], este enfoque utiliza una celda electroquímica de dos electrodos en la que el ánodo de oro provee una fuente para la reacción mientras que la plantilla para el crecimiento de los rodillos es un sistema mixto de surfactantes como lo fue el bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) y el bromuro de tetraoctilamonio (TDTAB). El método proporciona una ruta sintética para la preparación de rodillos con un alto rendimiento, pero tiene la desventaja de tener un mal control de la forma y tamaño de las estructuras obtenidas.

El método de la plantilla es una ruta química seca, donde no se utilizan solventes ni surfactantes para la síntesis, por lo tanto no hay presencia de otras moléculas en la superficie de los rodillos. El método fue desarrollado por Martin y colaboradores ^[28] quienes utilizaron membranas de policarbonato nanoporosas y alúmina como plantillas para el crecimiento electroquímico de los rodillos (**Figura I.6 a**). El método requiere que una pequeña cantidad de Ag o Cu sea pulverizada en la parte posterior de la plantilla porosa para proporcionar una película conductora (**Figura I.6b**), la cual se utiliza como base para el crecimiento de los rodillos

mediante electro-deposición (**Figura I.6c**). La tercera etapa del método es la eliminación química de la plantilla (**Figura I.6d**) y la dispersión de los rodillos en disolventes acuosos u orgánicos (**Figura I.6e**). El diámetro de los rodillos de Au corresponde al diámetro de la plantilla porosa y la longitud es controlada por el tiempo del proceso de electro-deposición.

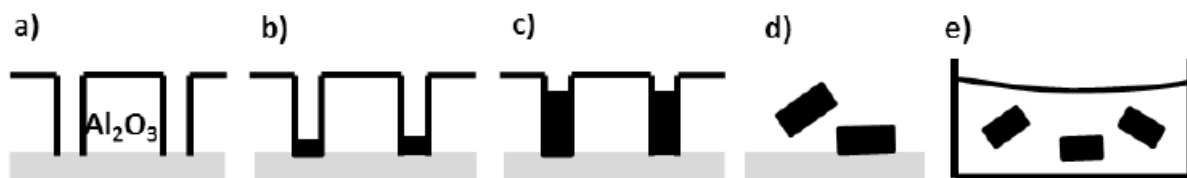


Figura I.6. Representación esquemática de la síntesis de rodillos por métodos plantilla [28].

De los tres métodos, la síntesis mediante semilla es la más usada debido a su alto rendimiento, bajo costo y flexibilidad para ajustar las dimensiones de los rodillos a través de cambios en la concentración de los reactivos químicos utilizados. La primera síntesis de nanorodillos de Au utilizando el método de la semilla fue reportado en el 2001 por Jana y colaboradores ^[29], quienes utilizaron como semillas partículas de Au recubiertas con citrato y llevaron a cabo tres pasos sucesivos de crecimiento para fabricar rodillos con diferente relación longitud/diámetro, obteniendo un buen rendimiento pero con la presencia de nanopartículas con otras formas. Posteriormente, Murphy realizó una hipótesis en la cual menciona que el CTAB actúa como estabilizante y de igual manera como un agente de protección terminal, para permitir el alargamiento en {111} ^[30]. Un año después Nikoobakht y El-Sayed adoptaron el protocolo de crecimiento a partir de una semilla incluyendo el surfactante cloruro de bencildimetilhexadecilamonio (BDAC) para aumentar la relación longitud/ diámetro. Además mediante la variación de la relación de dos surfactantes, nombrando al BDAC como co-surfactante, fueron capaces de sintetizar nanorodillos de oro, con una mayor longitud, lo cual fue atribuido a la presencia del BDAC ^[31].

Se considera que una variedad de nanoestructuras podrían ser producidas mediante el uso de un surfactante para controlar de forma directa el crecimiento de nanopartículas. Además de su papel como un estabilizador de nanopartículas y director de la forma, el CTAB se descompone bajo condiciones hidrotérmicas para

promover la reducción de Au^{3+} a Au^0 , que ayuda en la formación de nanoestructuras con diferentes formas al variar las cantidades de CTAB y ácido ascórbico (AA), como se muestra en la **Tabla I.2**

Tabla I.2 Condiciones de reacción utilizadas en la síntesis de nanoestructuras anisotrópicas de oro [32].

[CTAB]/M	[semilla Au]/M	[Au^{3+}]/M	[AA]/M	Forma	Dimensión/nm	Rendimiento/%
1.6×10^{-2}	1.25×10^{-8}	2.0×10^{-4}	6.0×10^{-3}	Cubo	66	~ 85
1.6×10^{-2}	1.25×10^{-8}	2.0×10^{-4}	3.0×10^{-3}	Hexágono	70	~ 80
1.6×10^{-2}	1.25×10^{-7}	2.0×10^{-4}	6.0×10^{-3}	Triángulo	35	~ 80
1.6×10^{-2}	1.25×10^{-8}	4.0×10^{-4}	6.4×10^{-4}	Cubo	90	~ 70
9.5×10^{-2}	1.25×10^{-7}	4.0×10^{-4}	6.0×10^{-3}	Tetrápodo	30	~ 70
1.6×10^{-2}	1.25×10^{-8}	4.0×10^{-4}	1.2×10^{-2}	Estrella	66	~ 50
5.0×10^{-2}	6.25×10^{-7}	5.0×10^{-4}	3.0×10^{-3}	Tetrápodo	293	~ 75
9.5×10^{-2}	2.5×10^{-7}	4.0×10^{-4}	6.4×10^{-4}	Ramificado	174	~ 95

Por otro lado, Sau y Murphy establecieron diferentes parámetros experimentales en el protocolo de crecimiento de la semilla para desarrollar nanoestructuras de oro de diferentes morfologías tales como cubos, tetrápodos, triángulos y partículas ramificadas, mediante la variación sistemática de las concentraciones de CTAB, ácido ascórbico, semilla de oro, iones de oro y nitrato de plata obteniendo rendimientos superiores al 70% [32]. La necesidad de entender cuál es la función que desempeña el CTAB en la síntesis de nanoestructuras anisotrópicas ha sido constante. En este sentido, Pérez-Juste [33] propuso un mecanismo de formación de nanorodillos de oro, el cual se muestra en la **Figura I.7**, en donde explica la formación de una bicapa del CTAB e intenta dar un panorama de cómo es la interacción del CTAB con la superficie de la nanoestructura.

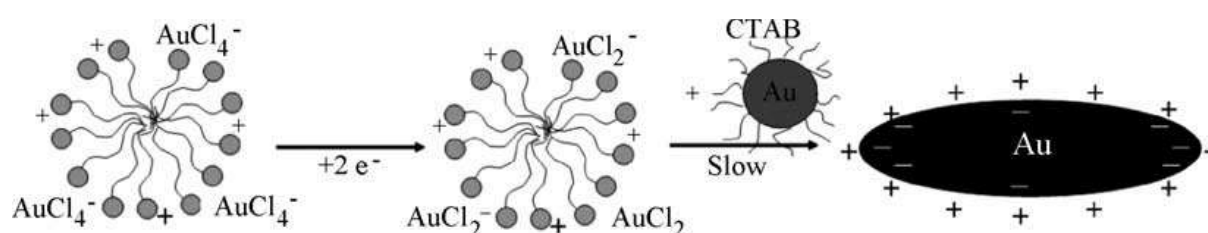


Figura I.7 Mecanismo de formación de nanorodillos de oro [33].

Es bien sabido que el CTAB es un surfactante que ayuda en la formación de nanoestructuras anisotrópicas de oro, sin embargo Danielle K. y colaboradores ^[34] realizaron un estudio siguiendo el método de la semilla reportado por Jana y llevaron a cabo una comparación del CTAB obtenido de diferentes compañías, en dicho estudio concluyen que la existencia de impurezas en el CTAB puede afectar en gran medida la formación de GNRs. Por otro lado, el reductor utilizado tanto para la obtención de la semilla como para tener un crecimiento preferencial también ha sido una variable estudiada por Samal y colaboradores. ^[35] quienes demostraron que el NaBH_4 juega un papel importante en la formación de GNRs ya que ofrece las siguientes ventajas:

- La preparación de GNRs es en un solo paso
- Se reduce significativamente el tiempo de preparación
- Se logra una alta monodispersidad de los GNRs
- Se obtienen diferentes relaciones de longitud/diámetro en función de la concentración del NaBH_4

Se conoce que el CTAB al ser un surfactante es capaz de formar micelas por lo cual Gómez ^[36] se dio a la tarea de sintetizar *gemini* surfactantes (GS) para tratar de igualar la concentración crítica micelar (CMC) que presenta el CTAB en la formación de rodillos, concluyendo que los GS presentan una CMC menor a la del CTAB siendo capaces de obtener rodillos con esta nueva molécula, Finalmente, el tema del tipo de disolvente utilizado en la síntesis de GNRs también fue estudiado por Recio ^[37] en el 2015, quien encontró que la intensidad de la banda de absorción de la LSPR de nanorodillos con una longitud mayor a 100 nm varía en función del tipo de disolvente, atribuyendo esto al cambio en la concentración de los rodillos.

I.3.2.2. Nanoprismas de oro

Aunque los GNRs son las NA más ampliamente estudiadas, recientemente también se ha prestado atención a otros tipos de nanomateriales de oro, por ejemplo las nanoestructuras con forma triangular (GNPs) también conocidas como: nanoprismas, nanotriángulos o nanoplacas triangulares, las cuales tienen dos caras triangulares paralelas de un cierto grosor entre ellas como se muestra en la **Figura I.8**. En los GNPs comúnmente el espesor puede ser de hasta 50 nm, mientras que la

longitud del borde puede variar desde algunos nanómetros hasta varios micrómetros [38].

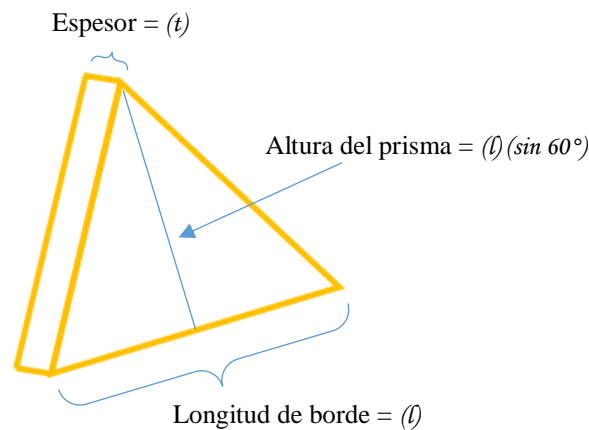


Figura I.8. Forma y características de un nanoprisma.

Por lo general, los GNPs preparados en solución tienen planos {111} en las caras triangulares, mientras que los bordes presentan crecimiento en los planos {110}, {111} o {100} (véase la **Figura 1.9.**). La relación de aspecto (longitud de borde dividido por el espesor) se extiende generalmente de 5 a 40 [38].

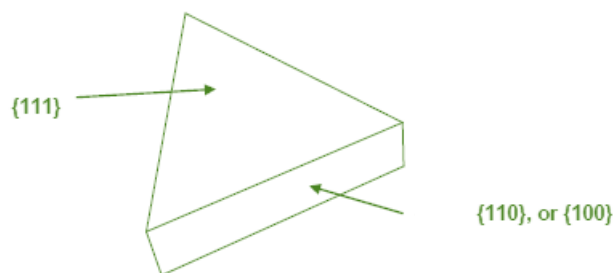


Figura I.9. Cristalografía esquemática de nanoprismas.

Al igual que los GNRs, los GNP_s también exhiben SPR en las regiones del visible y del infrarrojo cercano, debido a las variaciones en la longitud, grosor, medio dieléctrico y la forma de la punta del prisma. En contraste con los modos dipolares de plasmón que se ven en los GNR_s , los GNP_s tienen un modo de plasmón cuadrupolar. Millestone y colaboradores [39] monitorearon la síntesis de GNP_s utilizando espectroscopia UV-Vis-NIR y encontraron resultados comparables a los resultados obtenidos mediante una aproximación discreta.

Dependiendo de la composición y dimensiones, los prismas se pueden preparar ya sea térmicamente o fotoquímicamente [39-40]. Las rutas fotoquímicas, hasta el momento se han utilizado para sintetizar GNPs de plata con un excelente control de tamaño. Los GNPs de oro, por otra parte, se han sintetizado exclusivamente por métodos térmicos con distintos niveles de éxito con respecto a la pureza y control de tamaño [41-42]. Por ejemplo, en el 2005 Millestone [43] basándose en la obra de Murphy [44] llevó a cabo la preparación de pequeñas nanopartículas de oro con un tamaño promedio de 5.2 nm, las cuales utilizó como semilla y mediante un posterior crecimiento de la semilla en un proceso de tres pasos utilizando una solución acuosa que contenía CTAB, los iones de oro ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), el agente reductor (ácido ascórbico) y NaOH, obtuvo prismas con longitud de borde (l) de 144 ± 30 nm. En 2006 Millestone [45] demostró que el método de la semilla desarrollado inicialmente para nanoestructuras isotrópicas de Au se puede utilizar en el contexto de GNPs permitiendo iniciar, detener y reiniciar nuevamente el crecimiento en casi cualquier etapa de la síntesis, logrando obtener un rango de tamaño entre 100 y 300 nm. Sobre la base de estos principios fue capaz de crecer nanoprismas de diferentes longitudes pero manteniendo su forma, espesor y cristalinidad. Esto a su vez condujo a un estudio en el cual Tai Hwan Ha y colaboradores [46] concluyen que con la adición de una pequeña cantidad de iones yoduro en la solución de crecimiento, el producto principal son nanoprismas, mientras que en ausencia del ión yoduro prevalece la presencia de GNRs con una relación longitud/diámetro de 11. De igual forma Huang [47] y sus colegas demostraron que cambiando la concentración de CTAB a través de una ruta hidrotermal, se obtienen diversas nanoestructuras (poliedros, triángulos y placas hexagonales) con un alto rendimiento. El papel fundamental de los aniones haluro en la síntesis de nanoestructuras anisotrópicas de metales nobles ha sido un tema de debate dentro de la comunidad de los nanomateriales, DuChene [48] investigó sistemáticamente las funciones de los aniones cloruro, bromuro y yoduro en el método de la semilla, revelando que se requieren aniones bromuro para la formación de GNRs mientras que la combinación controlada de bromuro y yoduro son necesarios para la producción de GNPs de alta calidad así mismo confirmó que los aniones cloruro son ineficaces en la obtención de arquitecturas anisotrópicas y son perjudiciales para GNPs y GNRs en altas concentraciones.

La aproximación dipolar discreta (DDA), ha sido otra herramienta que ha ayudado a describir como es la SPR de las NA y estudiar las propiedades ópticas de GNPs de Ag, Au, Cu en función de su longitud de borde y la longitud de onda de la radiación. Hermoso y colaboradores ^[49], usaron la DDA para determinar los cambios en las propiedades ópticas de los GNPs al variar la longitud de borde manteniendo constante el espesor, encontrando que hay un corrimiento hacia mayores longitudes de onda conforme la longitud del borde aumenta. Por su parte M. Sun ^[50], optimizó la síntesis de prismas mediante el método de la semilla, variando la concentración de NaI así como el volumen de la semilla, para obtener alta calidad (tamaño monodisperso, punta afilada y pureza) en los GNPs de Au, demostrando que la relación entre la concentración de I y la semilla es un parámetro muy sensible para controlar la calidad de los GNPs.

1.4 Funcionalización de nanoestructuras

La adecuada funcionalización de la superficie de las nanoestructuras es un requisito previo a cada aplicación posible. La funcionalización determina su interacción con el medio ambiente, por lo cual la superficie de la NA debe unirse con el material orgánico o inorgánico adecuado, para adquirir estabilidad bajo las condiciones necesarias, así como para proporcionar una funcionalidad adicional ^[51].

Uno de los métodos de funcionalización más conocidos es el de conjugación de tiol, que fue propuesto inicialmente por Brust, siendo ampliamente utilizado para la funcionalización de nanoestructuras ^[52]. De la misma manera, otros grupos funcionales se pueden introducir a la nanoestructura mediante el uso de moléculas de ligando o una mezcla de diferentes ligandos. Por ejemplo, el intercambio directo de CTAB por el ácido mercaptoundecanoico (MUA) generalmente conduce a la agregación irreversible o a un intercambio parcial ^[53]. Un método de funcionalización de rodillos desarrollado por Wijaya ^[54] incluye un procedimiento de intercambio de ligandos de transferencia de fase de ida y vuelta, en el que el CTAB se transfiere a una solución de acetona altamente concentrada, después se centrifuga para eliminar el exceso de tiol y posteriormente se calienta en presencia de un ácido alquílico como el MUA hasta que se produce la agregación, con lo cual los rodillos se vuelven solubles en medio acuoso. De igual manera la funcionalización de la superficie de nanoestructuras con PEG-tioles se utiliza a menudo para dar un alto grado de

estabilidad y biocompatibilidad, el proceso consiste simplemente en la adición de polietilenglicol (PEG) terminado en grupos tiol a los rodillos sintetizados [55-57]. Vigderman reportó el procedimiento el intercambio completo de CTAB por su análogo trimetilamonio tiolado 16 bromuro de mercapto - hexadeciltrimetilamonio (MTAB) y determinó la composición química de la capa superficial de nanorodillos de Au [58]. Z. Guo [59], optó por utilizar la troponina cardiaca humana (cTnI), que es un biomarcador altamente específico en el diagnóstico clínico de infarto del miocardio, para funcionalizar GNPs. De igual forma Pilipavicius preparó nanocompositos partiendo de nanoprismas de plata que fueron sintetizados por el método sol-gel y funcionalizados con sílice mediante la técnica de recubrimiento por inmersión [60].

1.5 Resonancia de Plasmón Superficial

Las nanoestructuras anisotrópicas fabricadas con metales nobles [61] son especialmente atractivas debido a sus propiedades eléctricas y ópticas siendo aprovechadas en una amplia variedad de áreas incluyendo biosensores, [62,63] dispositivos fotovoltaicos [64], catálisis [65,66], dispositivos termoplasmónicos [67] y bioimágenes [68]. Estas aplicaciones se deben principalmente a la propiedad óptica más estudiada en NA de oro, la SPR que es un fenómeno óptico que surge de la interacción entre una onda electromagnética y los electrones de conducción superficiales de una nanoestructura de metal. En virtud de la irradiación de la luz, los electrones de conducción en una nanoestructura de oro son impulsados por el campo eléctrico a oscilar colectivamente a una frecuencia de resonancia con relación a la cantidad de iones positivos. A esta frecuencia de resonancia, la luz incidente es absorbida por la nanoestructura [69]. En la **Figura I.10** se representa cómo el campo eléctrico de la luz incidente crea un dipolo eléctrico en la superficie de una partícula esférica de metal debido al desplazamiento y oscilación de los electrones libres.

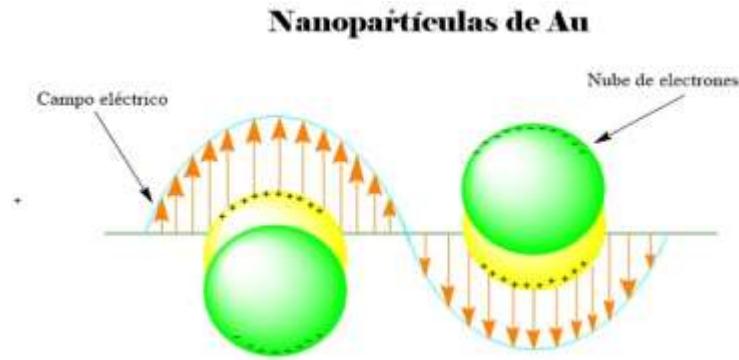


Figura I.10 Formación de la resonancia de plasmón superficial por la interacción de la luz con la superficie de la nanopartícula esférica.

A nivel microscópico, lo que ocurre es que el campo electromagnético alternante de la luz incidente interacciona con la partícula, induciendo una polarización en la superficie de la misma, debida al desplazamiento de los electrones libres con respecto a la red de cationes (**Figura I.11**). La diferencia neta de carga que se genera sobre los bordes de las partículas, actúa como una fuerza restauradora, creando una oscilación dipolar de electrones con una cierta frecuencia [70].

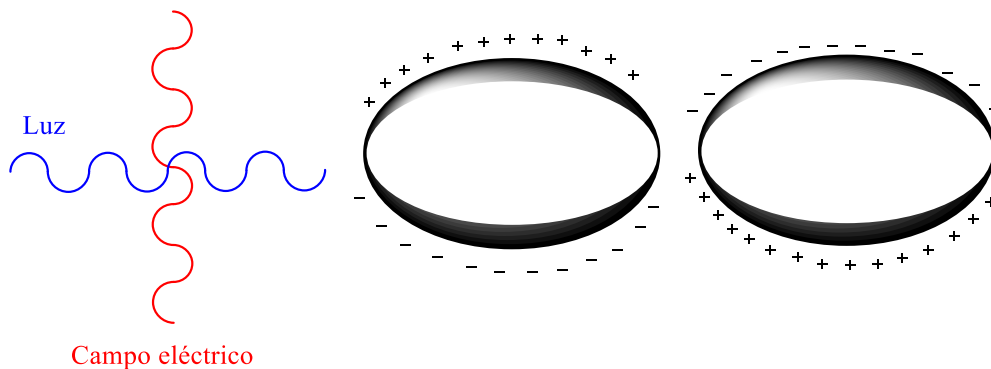


Figura I.11 Excitación de la oscilación dipolar del plasmón superficial.

La energía de la SPR depende de características principales de la nanoestructura las cuales se muestran en el **esquema I.2**:



Esquema I.2. Características de las que depende la SPR.

El fenómeno de SPR de nanoestructuras de Au se presenta bajo ciertas condiciones, en el caso del tamaño, la partícula debe ser mucho más pequeña que la longitud de onda de la luz incidente. Mientras que la forma de las partículas define la superficie de las mismas y produce variaciones en la frecuencia de oscilación de los electrones, de tal manera que nanoestructuras con diferente forma poseen diferentes SPR como se observa en la **Figura I.12** donde se presentan los diferentes rangos de longitud de onda correspondientes a las diferentes morfologías de nanoestructuras de oro [77].

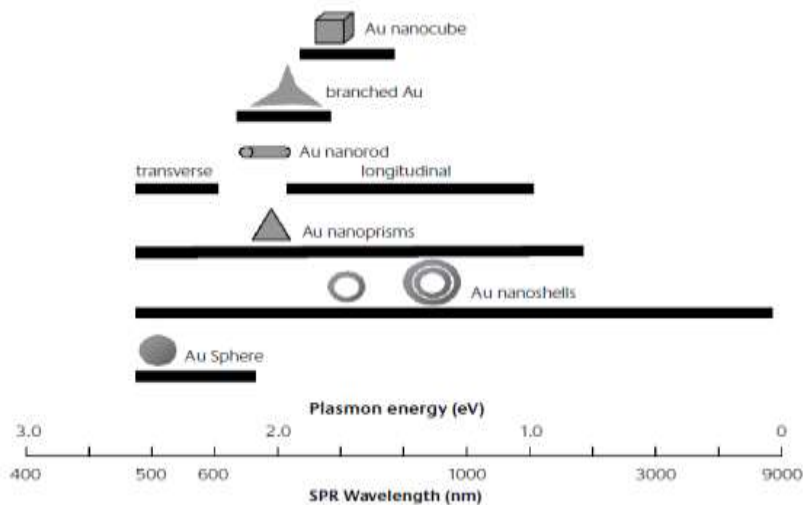


Figura I. 12 Rango de resonancia de plasmón superficial de nanoestructuras de oro como una función de su morfología. [77]

CAPÍTULO II. MARCO TEÓRICO

II.1 Nanociencia y Nanotecnología

La palabra “nanotecnología” es utilizada para definir las ciencias y técnicas que se aplican a un nivel de nanoescala. Se define como “un campo de las ciencias aplicadas dedicado al estudio de la materia a una escala nanométrica, mediante el control y manipulación de átomos, moléculas y partículas”. La nanotecnología también se puede definir como una ciencia moderna que se encarga del estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales de escala nanométrica ^[78].

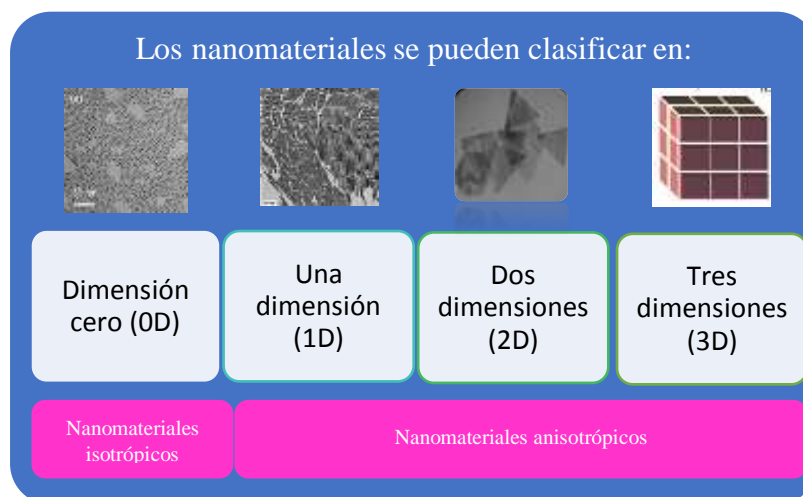
La nanociencia es el estudio de los principios fundamentales de moléculas y estructuras con al menos una dimensión entre 1 y 100 nanómetros, desde el punto de vista de la Física, Química, Biología y la Ciencia de los Materiales. Cuando se manipula la materia a la escala tan minúscula de átomos y moléculas, se presentan fenómenos y propiedades totalmente nuevas, siendo este el principal objetivo de la nanociencia ^[79].

II.1.1 Clasificación de nanomateriales

De acuerdo al número de dimensiones que se encuentren en el régimen nanométrico, los nanomateriales se pueden clasificar en cuatro tipos, como se muestra en la **Esquema II.1**:

- a) **De dimensión cero (0D)**: las tres dimensiones se ubican en un régimen nanométrico como ocurre en las nanopartículas, puntos cuánticos y nanocristales.
- b) **De una dimensión (1D)**: presentan dos de sus dimensiones dentro de la escala nanométrica teniendo una tercera que presenta una longitud variable como es el caso de nanotubos, nanoalambres y nanorodillos.
- c) **De dos dimensiones (2D)**: dos de sus dimensiones tienen tamaño variable, la otra se encuentra dentro del rango nanométrico, manteniendo por lo regular un espesor de 1 a 100 nm, tal es el caso de películas delgadas, grafeno y nanorecubrimientos.

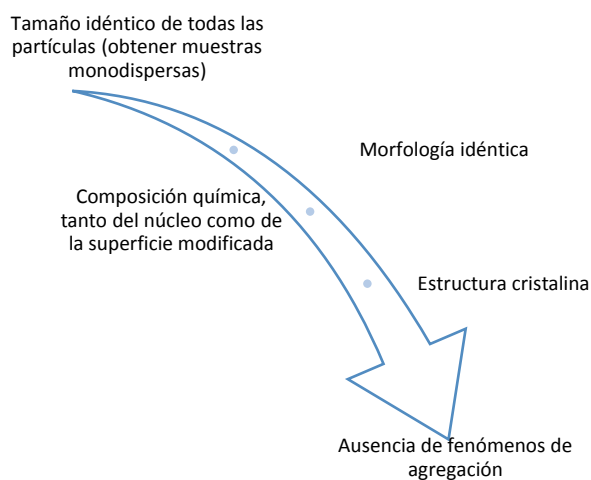
- d) **De tres dimensiones (3D):** son estructuras tridimensionales formadas por el ensamble de unidades nanométricas, como por ejemplo nanocajas, pirámides, estrellas entre otros ^[80].



Esquema II.1. Clasificación de nanomateriales de acuerdo a sus dimensiones en la escala nanométrica.

11.2 Métodos de síntesis de nanomateriales

En la obtención de nanoestructuras, para poder tener una aplicación práctica, las condiciones del proceso necesitan controlarse de manera que se obtengan nanoestructuras con las características mostradas en el **Esquema II.2** ^[81]



Esquema II.2. Características fundamentales de una nanoestructura.

Para poder lograr dichas características se han desarrollado diferentes estrategias de síntesis empleándose métodos físicos y métodos químicos, los cuales se agrupan en métodos de arriba hacia abajo (top-down) y métodos de abajo hacia arriba (bottom-up). En la **Figura II.1**, se muestran ambos tipos de métodos [82].

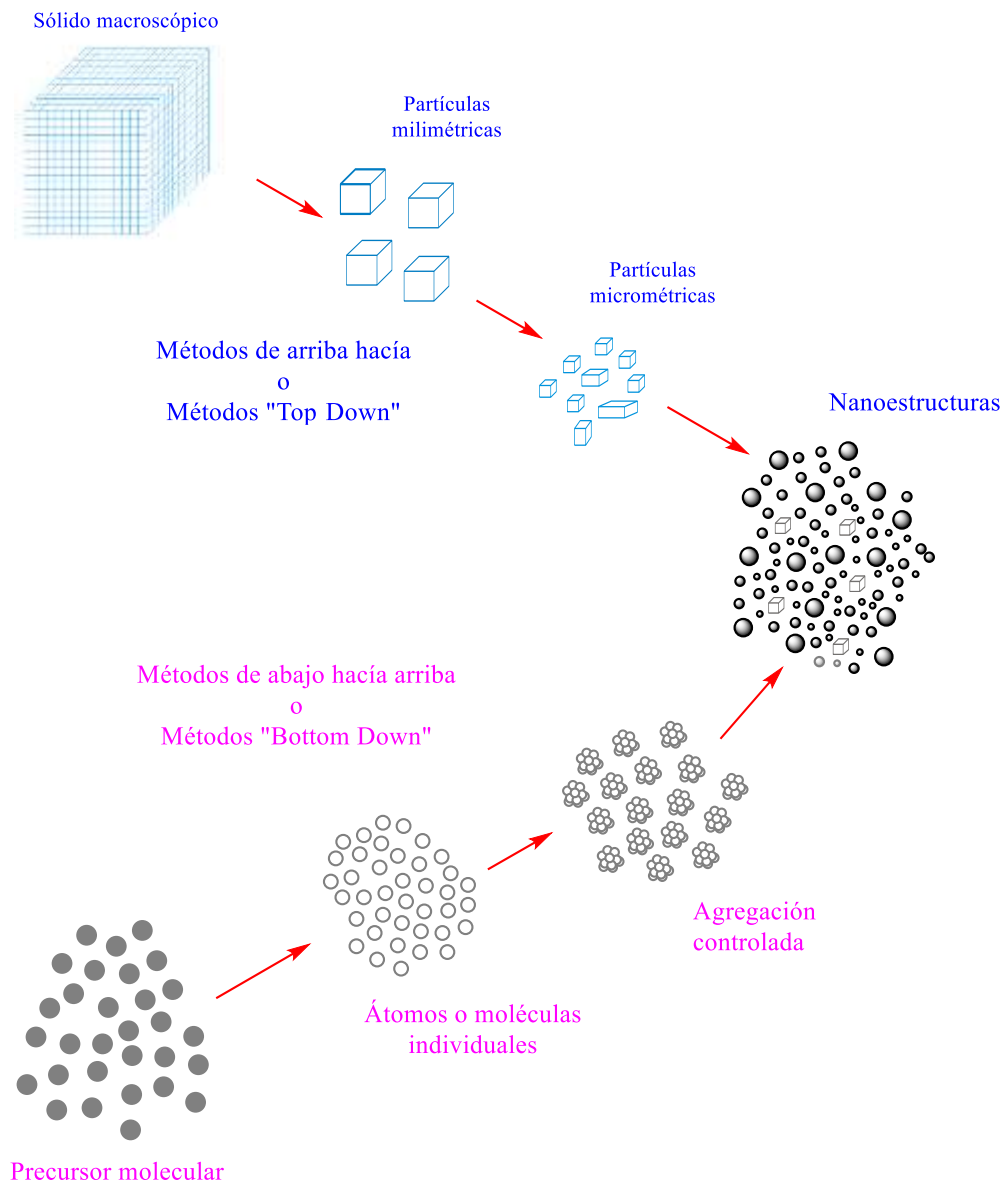
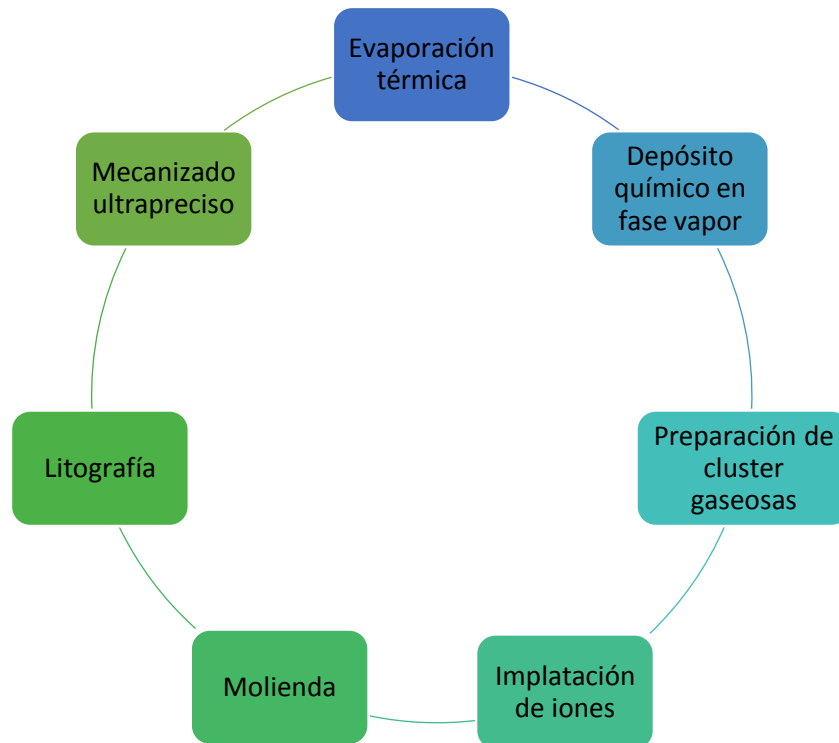


Figura II.1. Métodos de síntesis de nanoestructuras.

Los métodos “**arriba hacia abajo**”(top-down) consisten en la subdivisión de sólidos macroscópicos (bulto) hasta la obtención de nanopartículas. El mayor inconveniente que presentan estos métodos es la imperfección de la estructura en la

superficie. Además, la distribución de tamaño de partícula es muy amplia y las partículas obtenidas son en general mayores a 10 nm y no son reproducibles ^[82].

Existen varios métodos que utilizan la aproximación “*top-down*”, los más representativos se mencionan en el **Esquema II.3** ^[83].



Esquema II.3. Tipos de métodos en la aproximación de arriba hacia abajo “*top-down*”.

Los métodos de **abajo hacia arriba** (*bottom-up*) consisten en la construcción del nanomaterial átomo por átomo o molécula por molécula. En esta aproximación su vertiente más común, la preparación de nanomateriales metálicos parte de la reducción de iones metálicos a sus correspondientes átomos, seguido por la segregación controlada de los átomos. Estos métodos son más adecuados para obtener nanopartículas uniformes y pequeñas mediante el control de la segregación de los átomos en el proceso de síntesis ^[84].

En el **Esquema II.4** se mencionan los principales métodos de síntesis de nanopartículas que utilizan la aproximación “*bottom-up*”, los métodos más empleados son aquellos que utilizan procedimientos químicos.

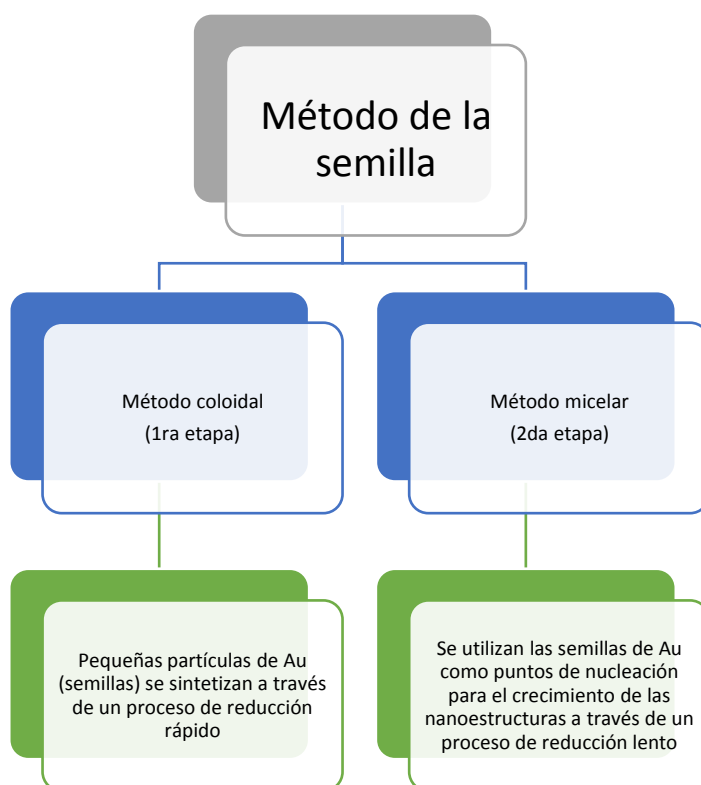


Esquema II.4. Métodos en la aproximación de abajo hacia arriba "bottom-up".

11.3 Método de la semilla

A pesar de que hay un gran número de métodos para la fabricación de nanoestructuras anisotrópicas, el proceso de crecimiento a partir de una semilla es un método ampliamente utilizado para obtener nanoestructuras con formas variadas tales como varillas, alambres, triángulos, estrellas y flores, entre otras. Este método es una forma modificada del método de Zsigmondy, que involucra un proceso de dos pasos para la fabricación de nanopartículas ^[85].

La síntesis de nanoestructuras mediante una semilla se basa en el uso de dos métodos de síntesis de abajo hacia arriba, en dicho método se colocan agentes directores de forma para lograr el crecimiento anisotrópico ^[31, 32, 86]. En el **Esquema II.5** se muestra un ejemplo del método de la semilla.



Esquema II.5 Etapas del método de la semilla.

La morfología del producto final se rige por una variedad de factores los cuales incluyen ^[87]:

- ✓ El tamaño y la forma de la semilla
- ✓ La concentración de los agentes de terminación en la solución de crecimiento
- ✓ La concentración del surfactante
- ✓ Así como la relación de la sal precursora y agente reductor

Diferentes agentes reductores han sido empleados para la obtención de semillas así como para el crecimiento de nanoestructuras anisotrópicas ^[88], dichos agentes pueden dividirse en dos tipos: los **fuertes** que son aquellos que promueven rápidamente la interacción y reducción de los iones metálicos y los **débiles** los cuales llevan a cabo el proceso de reducción de manera lenta. La **Tabla II.1** presenta algunos reductores comúnmente usados en la síntesis de nanoestructuras metálicas.

Tabla II.1 Agentes reductores para la síntesis de nanoestructuras metálicas ^[89,90].

Agente reductor	Temperatura	Velocidad de reducción
Alcoholes, Polioles	> 70 °C	Lenta
Aldehídos y azúcares	< 50 °C	Moderada
Hidracina, H ₃ PO ₄	Ambiente	Rápida
NaBH ₄	Ambiente	Muy rápida
Citratos	Ambiente	Moderada
Ácido Ascórbico	Ambiente	Lenta

II.3.1 Método coloidal

Un coloide puede ser definido como una dispersión de partículas de una sustancia (la fase dispersa) entre un medio dispersor ^[91], formado por otra sustancia, aunque comúnmente se considera una suspensión de partículas en un medio molecular, siempre y cuando las partículas tengan dimensiones en el intervalo de 10 nm a 10 micrómetros. Si las partículas son lo suficientemente grandes, entonces su comportamiento dinámico en suspensión en función del tiempo se regirá por las fuerzas de la gravedad y se dará el fenómeno de sedimentación, en cambio si son lo suficientemente pequeñas su movimiento irregular en suspensión puede ser atribuido a bombardeos colectivos de una multitud de moléculas térmicamente agitadas en una suspensión líquida, tal movimiento se conoce como movimiento Browniano. El tamaño de partícula en una solución coloidal suele oscilar en el rango de nanómetros, por ello el método coloidal es un método eficiente para la producción de nanopartículas ^[92].

El método coloidal para la síntesis de nanopartículas metálicas consiste en disolver una sal del precursor metálico, un agente reductor y un agente estabilizante en una fase continua o dispersante (un líquido en este caso). En algunos casos el agente estabilizador también puede actuar como reductor. En principio el tamaño promedio, la distribución de tamaños y la forma o morfología de las nanopartículas pueden ser controlados variando la concentración de los reactantes, del reductor y del estabilizante así como la naturaleza del medio dispersante.

II.3.1 Movimiento browniano

El movimiento browniano rige el comportamiento de las suspensiones coloidales y es un movimiento aleatorio que se observa en partículas microscópicas inmersas en un medio fluido. El movimiento browniano se debe a que la superficie de las partículas está sometida a fuerzas ejercidas por las pequeñas moléculas del medio que la rodean; este bombardeo de fuerzas a escala atómica no siempre es uniforme en toda la superficie, sino que existen variaciones importantes.

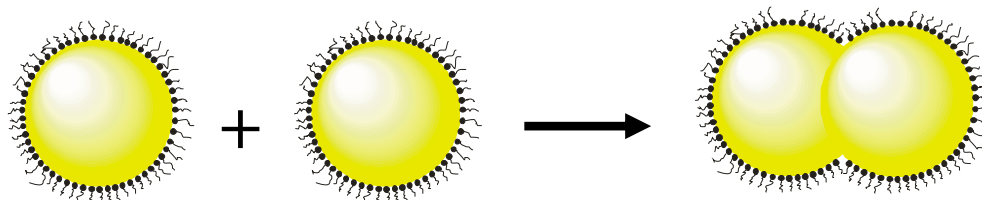


Figura II.2 Agregación de las nanoestructuras debido al movimiento browniano.

II.3.2 Método micelar

En el método micelar la adición de un surfactante favorece la formación de pequeños núcleos y resulta un modo efectivo para controlar el tamaño de las nanoestructuras preparadas a partir de una solución. Durante el proceso de crecimiento el surfactante se absorbe reversiblemente en la superficie de las nanopartículas y las estabiliza controlando su crecimiento. Los surfactantes que se enlazan fuertemente a la superficie ocasionan una lenta adición del material resultando en la formación de nanoestructuras de tamaño menor.

Cuando la concentración del surfactante excede una concentración crítica (concentración crítica micelar, CCM), su estado físico cambia drásticamente y el exceso de moléculas del surfactante se agregan formando micelas^[93].

Las micelas pueden deformarse con el aumento de la concentración del surfactante, adquiriendo diferentes formas las cuales hacen posible la síntesis de nanoestructuras de diferente morfología. La forma de las micelas puede ser influenciada por las características físicas del surfactante, en el **Esquema II.8** se muestran las principales características:



Esquema II.6 Características del surfactante que influyen en la forma de una micela.

II.3.2.1 Tipos de micelas

Existen dos tipos de micelas como se observa en la **Figura II.10**:

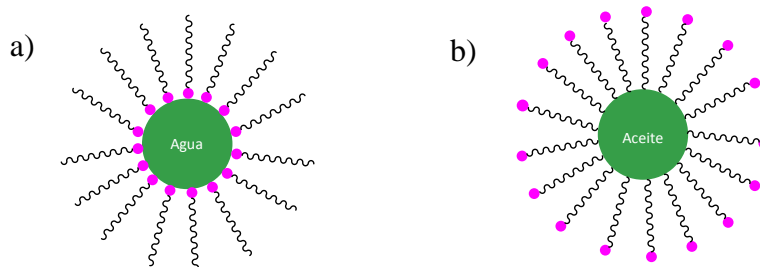


Figura II.3 Estructura de micelas: a) Micela inversa, b) Micela normal.

Una **micela normal** es aquella en donde la parte hidrofóbica (cadenas hidrocarbonadas) del surfactante se orienta hacia el interior de la micela, mientras que la parte hidrofílica está en contacto con el medio acuoso. Las micelas normales se forman por surfactantes iónicos como el dietil sulfosucianato o por la mezcla de surfactantes iónico y no-iónico disueltos en solventes orgánicos.

Las **micelas inversas** son formadas en medios no acuosos donde la parte hidrofílica del surfactante está dirigida al núcleo de la micela y la parte hidrofóbica hacia fuera. En este tipo de micelas no hay una obvia CCM ya que el número de agregados es usualmente pequeño y por tanto no son sensibles a la concentración

del surfactante. Este tipo de micelas resulta de la mezcla de surfactantes, co-surfactante, solvente orgánico y agua. Los surfactantes más comunes son dodecilsulfato de sodio (SDS), bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) y polioxietilenoctilfenil éter (triton-X). Los co-surfactantes usados son por lo general, alcoholes alifáticos con grandes cadenas carbonadas. Los solventes orgánicos pueden ser alcanos o cicloalcanos con 6-8 átomos de carbono.

11.4 Surfactantes

Un surfactante es una sustancia que presenta actividad en la superficie, reduciendo la tensión superficial del líquido en el que esta disuelto o bien la tensión superficial de la interface si hubiera otra fase presente, también se le conocen como “agente de superficie” o tensoactivo, la palabra Surfactante proviene de "**Surface active agent**" (*agente activo de superficie*)^[94].

Así mismo un surfactante es considerado como una sustancia que cuando presenta una baja concentración en un sistema, tiene la propiedad de adsorberse sobre las superficies y las interfaces de dicho sistema, así como de alterar en grado notable las superficies y las energías libres interfaciales de esas superficies (o interfaces). El término interface indica un límite entre dos fases inmiscibles.

Los surfactantes son considerados moléculas anfílicas debido a que cuentan con un parte hidrofóbica conocida como cola y una parte hidrofílica nombrada la cabeza del surfactante, como se muestra en la **Figura II.11**.

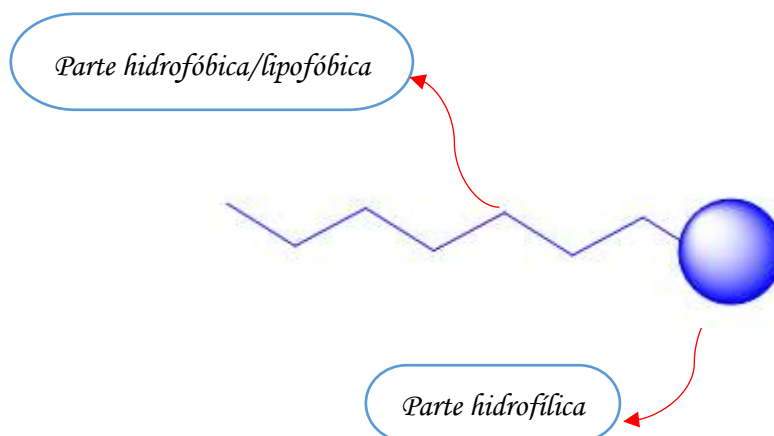


Figura II.4 Representación esquemática de la estructura de un surfactante.

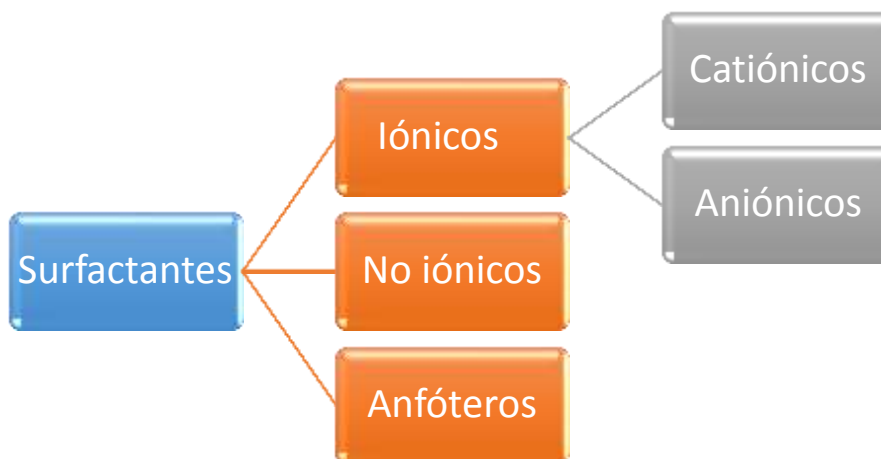
En la **Tabla II.2** se enlista los principales grupos funcionales usados para las partes hidrofóbica e hidrofílica de los surfactantes:

Tabla II.2 Principales grupos funcionales de las partes hidrofóbica e hidrofílica de un surfactante.

Parte hidrofóbica	Parte hidrofílica
Cadenas alquílicas lineales de C ₈ a C ₁₈ , derivados de ácidos grasos naturales.	Grupos ácidos como carboxílico, monoester sulfúrico, sulfónicos, fosfónico.
Cadenas alquílicas de C a C ₃ frecuentemente unidos a núcleos aromáticos como benceno o naftaleno.	Grupos básicos como aminas primarias, secundarias y terciarias, derivados de amonio cuaternario.
Cadenas alquílicas olefínicas de C ₈ a C ₁₈ o más, obtenidas por polimerización de propeno, isobuteno e isómeros de penteno y hexeno.	Grupos no-iónicos: -COO-; -CONH-; -NH- ; -O- ; -CH (OH)-

II.4.1 Clasificación

Dependiendo de la naturaleza de la parte hidrofílica los surfactantes se clasifican en (**Esquema II.7**)^[95]:



Esquema II.7 Clasificación de los surfactantes.

Los surfactantes **iónicos** presentan fuerte afinidad por el agua debido a la fuerte atracción electrostática que se establece con los dipolos del agua.

- ✓ Aniónicos: Son aquellos surfactantes que cuando se ionizan en la solución, el grupo hidrófobo queda cargado negativamente.

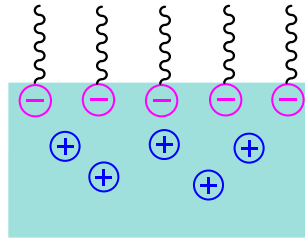


Figura II.5 Representación esquemática de un surfactante aniónico.

- ✓ Catiónicos: Son aquellos surfactantes que al ionizarse el grupo hidrófobo de la molécula queda cargado positivamente.

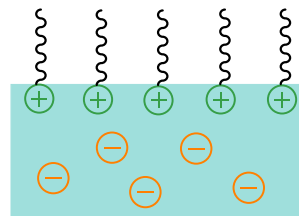


Figura II.6 Representación esquemática de un surfactante catiónico.

En la **Tabla II.3** se muestran los grupos funcionales más comunes encontrados en los surfactantes iónicos tanto del tipo catiónico como del tipo aniónico.

Tabla II.3 Principales grupos funcionales en los surfactantes

Aniónicos	Catiónicos
Tipo sulfonato (SO_3^-)	Sales de aminas (Primarias, Secundarias y Terciarias).
Tipo sulfato ($\text{O} - \text{SO}_3^-$)	Compuestos de amonio cuaternario
Tipo sulfosuccinatos ($\text{C} = \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{SO}_3^- - \text{CO}_3^-$).	Bases no nitrogenadas
Tipo fosfato ($\text{O} - \text{P} - \text{O}_3^-$)	Otras bases nitrogenadas

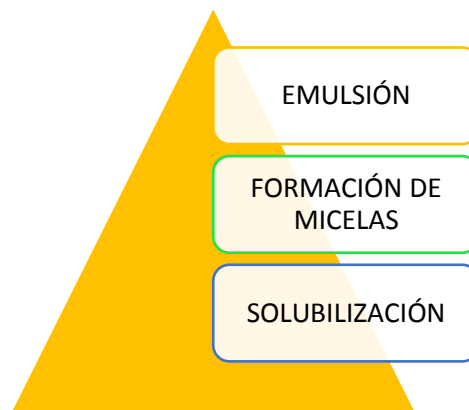
Los surfactantes **no iónicos** son aquellos que sin ionizarse, se solubilizan mediante un efecto combinado de un cierto número de grupos débilmente solubles

(hidrófilos) tales como éter y -OH. En estos surfactantes el grupo hidrofóbico está formado por una cadena larga que tiene grupos débilmente solubles.

Los surfactantes **anfóteros** contienen en su estructura tanto grupos aniónicos como catiónicos.

II.4.2. Propiedades de los surfactantes

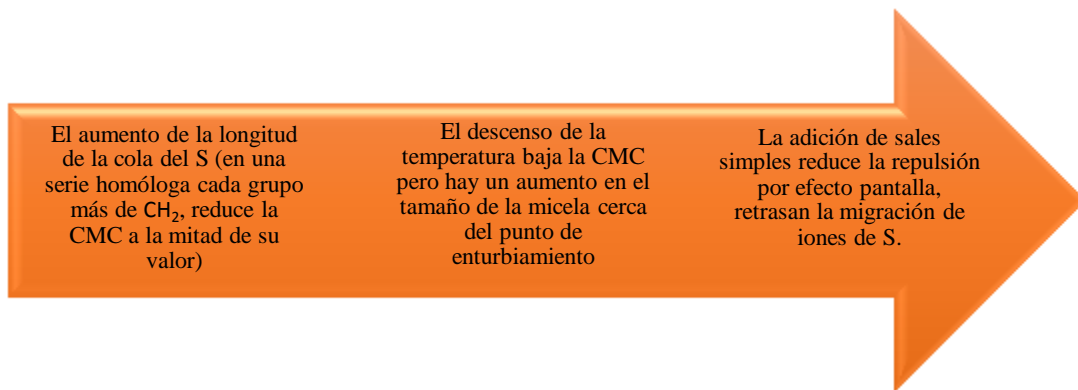
En el **Esquema II.8** se muestran las principales propiedades de un surfactante ^[96]:



Esquema II.8 Propiedades de los surfactantes.

- ✚ **Emulsión:** es un sistema disperso en el que las fases son líquidos no miscibles o parcialmente miscibles. Los glóbulos del líquido dispersado son generalmente de 0.1 a 10 micras de diámetro.
- ✚ **Formación de micelas:** las soluciones de surfactantes tienen propiedades no usuales, en soluciones diluidas se comportan como electrolitos normales, pero a una concentración dada y bien definida ocurren cambios bruscos en su presión osmótica, conductividad eléctrica y tensión superficial. La concentración a la cual la formación de micelas es apreciable se llama **CONCENTRACION MICELAR CRITICA** (CMC) y es aquella concentración a la cual ocurre la formación de micelas, este proceso que se conoce como micelación, siendo el mecanismo por el cual se puede disminuir la tensión superficial. En la superficie la agitación térmica y la repulsión eléctrica entre las cabezas se oponen a este tipo de agregación, por consiguiente una

disminución de la CMC es favorecida por los siguientes factores (**Esquema II.9**):



Esquema II.9 Factores que favorecen una baja CMC.

Existen otros factores que influyen en la CMC como lo son:

- ♥ Competencia entre interacciones
- ♥ Efecto de la estructura del surfactante
- ♥ Efecto del ambiente fisicoquímico

✚ **Solubilización:** se puede definir como la disolución espontánea de una sustancia (sólido, líquido o gas) por la interacción reversible con las micelas de un surfactante en un disolvente, para formar una solución termodinámicamente estable, con reducción de la actividad termodinámica del material solubilizado^[111]. Al aumentar la temperatura, la solubilidad de los surfactantes iónicos tienden a aumentar, aunque este aumento es relativamente lento. Sin embargo, a partir de una cierta temperatura, llamada temperatura de Kraft, se observa que la solubilidad aumenta muy rápidamente como se observa en la **Figura II.7** y puede llegar a una miscibilidad en todo el rango de composición unos pocos grados después.

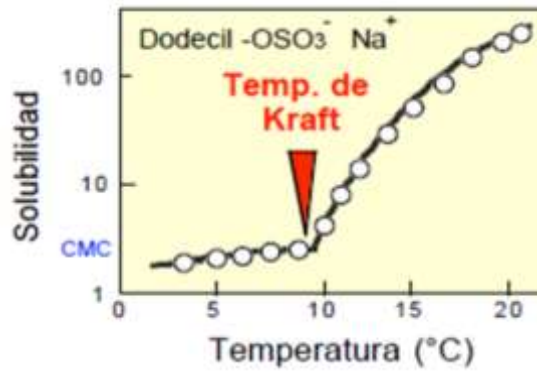


Figura II.7 Variación de la solubilidad de un surfactante en agua vs temperatura, de un surfactante iónico.

La incorporación de solubilizantes en una micela puede cambiar su naturaleza y forma, como se observa en la **Figura II.8** donde se puede ver como es el efecto cuando se lleva a cabo un incremento en la fase no polar así como la temperatura [97].

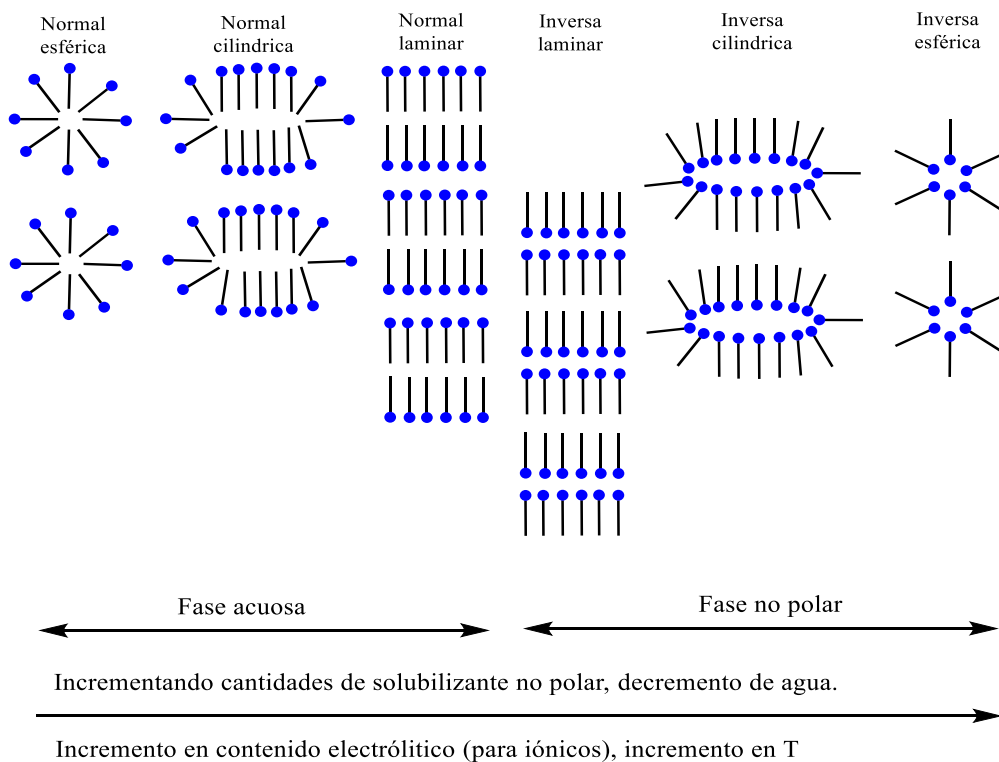
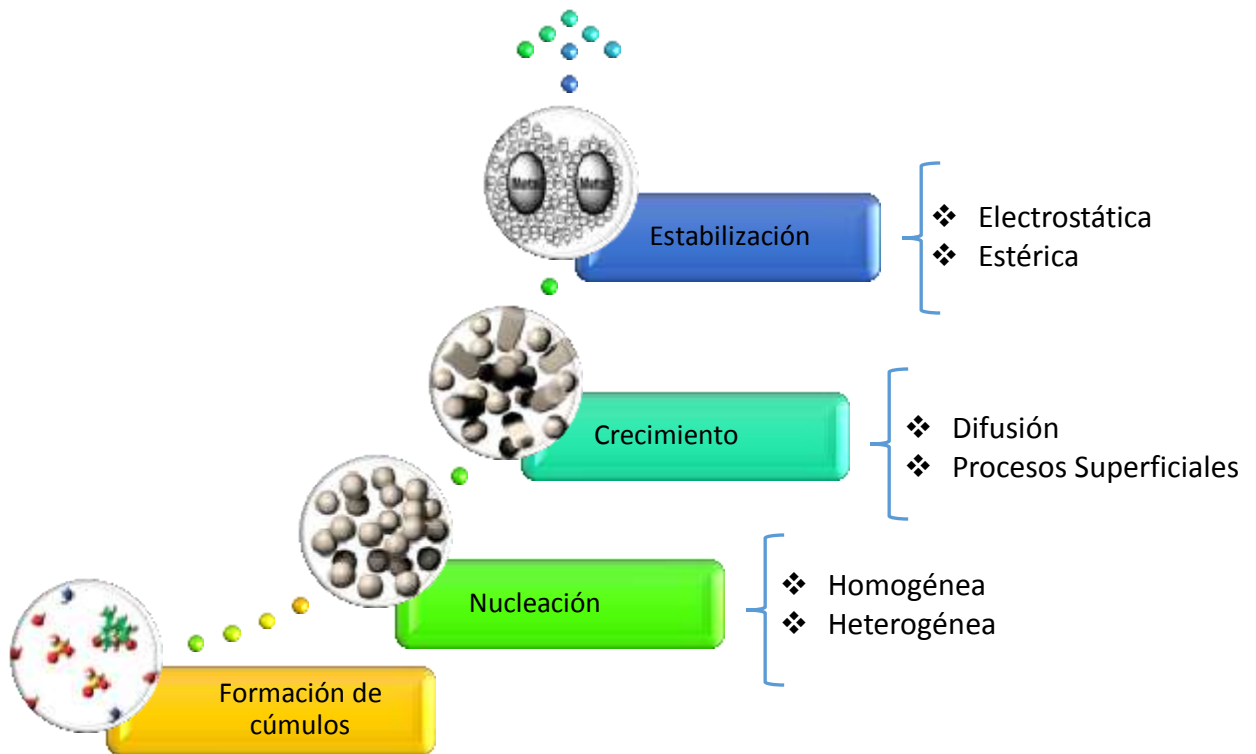


Figura II.8 Efecto de la solubilización y otros factores ambientales moleculares en la estructura micelar.

II.5 Etapas de la formación de nanoestructuras

En el caso de las metodologías ascendentes (bottom-up), en las que se presenta un control más adecuado en la forma y tamaño de la nanoestructura se puede a su vez seguir un enfoque termodinámico o de equilibrio o bien un enfoque cinético, cuando presenta un enfoque de equilibrio hay una serie de etapas que se deben de seguir para la obtención de la nanoestructura como se muestra en el **Esquema II.10**.



Esquema II.10 Etapas en la formación de nanoestructuras.

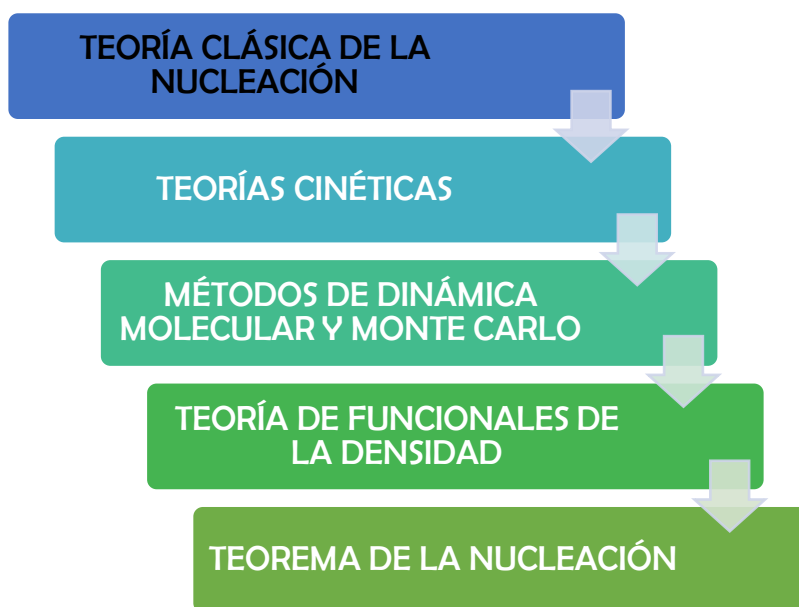
III.5.1 Formación de cúmulos

La formación de cúmulos, los cuales se definen como aquellos agregados de moléculas capaces de absorber o desorber átomos sin alcanzar la energía suficiente para convertirse en un núcleo, es la etapa en la cual la velocidad de desorción es mayor a la de absorción de moléculas en esta la desorción gobierna debido a que las moléculas no son capaces de tener un tamaño crítico.

II.5.2 Nucleación

La nucleación se define generalmente como la creación de embriones moleculares o atómicos antes de la formación de una nueva fase durante la transformación de vapor- líquido-sólido. Este proceso se caracteriza por una disminución tanto en la entalpía como en la entropía del sistema de nucleación (es decir, $H < 0$ y $S < 0$)^[98].

En el **Esquema II.11** se presentan los principales enfoques teóricos y aproximaciones computacionales utilizadas para explicar el proceso de nucleación.



Esquema II.11 Teorías y aproximaciones computacionales de la nucleación.

II.5.2.1 Nucleación homogénea

La nucleación homogénea se caracteriza por que ocurre en ausencia de una interface sólida, siendo el soluto quien proporciona los átomos para formar los núcleos. En este tipo de nucleación se requiere un alto grado de saturación de la solución.

II.5.2.2 Nucleación heterogénea

Es la nucleación que tiene lugar sobre la superficie de estructuras atómicas o moleculares pre-existentes conocidas como semillas, las cuales son adicionadas intencionalmente a la solución. La nucleación heterogénea también puede ocurrir sobre la superficie de impurezas insolubles o incluso sobre alguna irregularidad de

las paredes del recipiente de reacción. Las semillas, las impurezas insolubles y las irregularidades son agentes que provocan la nucleación debido a que la energía superficial requerida para formar un núcleo estable sobre ellos es más baja que si el núcleo se formara sobre el propio líquido puro. Al ser menor, tanto la energía libre total para la formación de un núcleo estable como el tamaño del radio crítico del núcleo requieren de una menor sobresaturación de la solución para producir un núcleo estable. Para que esta nucleación se produzca, el agente de nucleación sólido debe ser mojado por la solución, además el líquido debe solidificar fácilmente sobre el agente de nucleación.

II.5.3 Crecimiento de los núcleos

El proceso de crecimiento de los núcleos involucra múltiples pasos, siendo los principales ^[99]:

- (i) la generación de las especies de crecimiento,
- (ii) la difusión de dichas especies desde el seno de la disolución hasta la superficie en crecimiento,
- (iii) su adsorción sobre la superficie en crecimiento y,
- (iv) el crecimiento superficial a través de la incorporación irreversible de tales especies sobre la superficie del sólido.

Estos pasos pueden agruparse en:

El “**proceso de difusión**” que involucra a los primeros tres pasos.

Los “**procesos superficiales**” desarrollados en el paso iv

La distribución del tamaño de partícula varía dependiendo de cuál de los dos procesos determina el crecimiento de las nanoestructuras, de manera que se tiene:

- ❖ **CRECIMIENTO CONTROLADO POR LA DIFUSIÓN**
- ❖ **CRECIMIENTO CONTROLADO POR PROCESOS SUPERFICIALES**

II.5.3.1 Crecimiento controlado por difusión

Cuando la concentración de las especies de crecimiento se encuentra por debajo del mínimo de la concentración requerida para que ocurra nucleación, la formación de nuevos núcleos se detiene, mientras que continúa el crecimiento de los núcleos ya

formados. Si el proceso de crecimiento está controlado por la difusión de las especies desde el seno de la solución hasta la superficie de la partícula, la velocidad de crecimiento viene dada por:

(1)

$$dr/dt = D(C - C_s) \frac{V_m}{r}$$

Donde r es el radio de los núcleos esféricos, D es el coeficiente de difusión de la especie de crecimiento, C es la concentración en el seno de la disolución, C_s es la concentración de las especies de crecimiento sobre la superficie de la partícula sólida y V_m es el volumen molar de los núcleos. Resolviendo esta ecuación diferencial y suponiendo que el tamaño inicial de los núcleos es r_0 y que el cambio en C es despreciable, tenemos:

$$r^2 = 2D(C - C_s)V_m t + r_0^2 \quad (2)$$

o bien:

$$r^2 = k_D t + r_0^2 \quad (3)$$

Donde $k_D = 2D(C - C_s)V_m$. Así, la diferencia de radios de dos partículas (δr) disminuye a medida que avanza el tiempo y las partículas van creciendo, de acuerdo con:

$$\delta_r = \frac{r_0 \delta r_0}{r} \quad (4)$$

En consecuencia, cuando el proceso de crecimiento es controlado por la difusión, caracterizado por $D \ll K_D r$, se favorece la formación de partículas de tamaño uniforme, mostrando una típica forma de la distribución de tamaño de partícula como se muestra en la **Figura II.9**

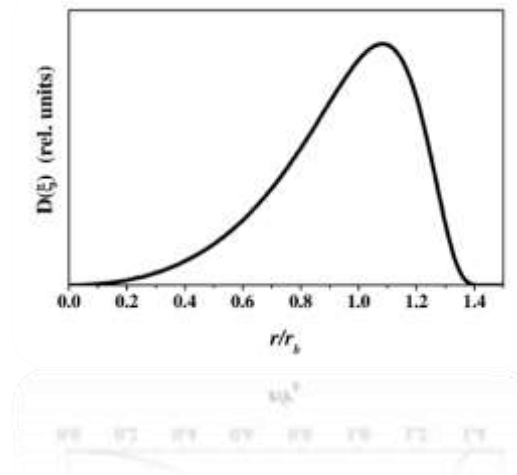


Figura II.9 Típica forma de la distribución de tamaño de partícula de un crecimiento controlado puramente por la difusión

II.5.3.2 Crecimiento controlado por procesos superficiales

Cuando la difusión de especies desde el medio hasta la superficie del sólido en crecimiento es suficientemente rápida, la velocidad de crecimiento estará controlada por el proceso superficial. Hay dos mecanismos para los procesos superficiales: crecimiento mononuclear y crecimiento polinuclear.

El crecimiento mononuclear se produce capa a capa; es decir las especies de crecimiento se incorporan a la partícula formando una capa y las capas siguientes sólo se forman cuando la capa previa se ha completado. Como las especies de crecimiento difunden rápidamente hasta la superficie de la partícula, la velocidad de crecimiento es, de este modo, proporcional al área superficial de la partícula:

$$\frac{dr}{dt} = k_m r^2 \quad (5)$$

donde k_m es la constante de proporcionalidad dependiente de la concentración de especies de crecimiento. La velocidad de crecimiento se obtiene resolviendo la ecuación 5:

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{r_0} - k_m t \quad (6)$$

La diferencia de radios aumenta con el tamaño de los núcleos:

$$(7)$$

$$\delta r = r^2 \frac{\delta r_0}{r_0^2}$$

Sustituyendo la ecuación (6) en la (7) se obtiene:

$$\delta r = \frac{\delta r_0}{(1 - k_m r_0 t)^2} \quad (8)$$

donde $k_m r_0 t < 1$. Esta condición frontera se deriva de la ecuación (6) y su significado es que el radio no puede llegar a ser infinitamente largo. La ecuación (8) muestra que la diferencia de radios aumenta con un prolongado tiempo de crecimiento. Obviamente, este mecanismo de crecimiento no favorece la síntesis de partículas monodispersas.

Por otro lado, el crecimiento poli-nuclear ocurre cuando la concentración superficial es muy elevada, los procesos superficiales son tan rápidos que el crecimiento de una segunda capa ocurre antes de que se complete la primera. En este caso, la velocidad de crecimiento de las partículas es independiente del tamaño de partícula o del tiempo:

$$r = k_p + r_0 \quad (9)$$

La diferencia relativa de radios permanece constante con independencia del tiempo de crecimiento y del tamaño absoluto de partícula:

$$\delta r = \delta r_0 \quad (10)$$

Sin embargo, aunque la diferencia absoluta entre radios permanece invariable, la diferencia relativa puede ser inversamente proporcional al radio de partícula y al tiempo de crecimiento. A medida que la partícula llega a ser más grande, la diferencia de radios se hace más pequeña. La distribución de tamaños en un crecimiento controlado por procesos superficiales es ancha y más simétrica que la obtenida para crecimiento controlado por la difusión como se muestra en la **Figura**

II.10

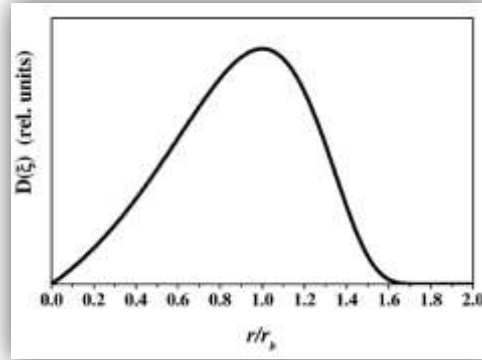


Figura II.10 Típica forma de la distribución de tamaño de partícula de un crecimiento controlado por procesos superficiales.

II.6 Forma de las nanoestructuras

En general, el tamaño y la forma de las nanoestructuras metálicas no dependen únicamente de la cinética de los procesos de reducción de los iones metálicos, nucleación y crecimiento de las nanopartículas, sino también de la concentración de los precursores, condiciones de temperatura, la agregación de capas de átomos en la superficie de las primeras partículas formadas y la capacidad del agente estabilizador para controlar el tamaño y evitar la agregación de las partículas ^[100]. La morfología de pequeñas partículas metálicas viene determinada por la contribución de la energía libre superficial a la energía total. Las leyes de la termodinámica establecen que cualquier material o sistema es estable sólo cuando alcanza el estado de mínima energía libre de Gibbs, la forma de equilibrio termodinámico de un cristal dado viene determinada por la consideración de la energía superficial de todas sus facetas, siendo la forma óptima la que corresponde a un grupo de superficies, combinadas según cierto patrón, que hace mínima la energía superficial.

El problema de la forma de equilibrio de los cristales fue abordado 100 años atrás por Wulff ^[101]. Asumiendo que la forma de equilibrio debe ser un poliedro, Wulff mostró que el mínimo de energía se obtiene cuando la energía superficial de una cara dada (σ_i) dividida por la distancia central hacia esa cara (h_i) es una constante:

$$\frac{\sigma_i}{h_i} = cte$$

Un simple cálculo puede demostrar que, en el caso de un monocristal de estructura (fcc), la faceta (111) la más densamente empaquetada es la más estable, esto es, la de menor energía superficial, seguida de las facetas (110) y (100) (**Figura II.11**). En general, se demuestra que las superficies cristalinas con bajos índices de Miller tienen menor energía superficial que aquellas con índices elevados. Esto explica el hecho de que los cristales estén a menudo delimitados por superficies de bajos índices de Miller.

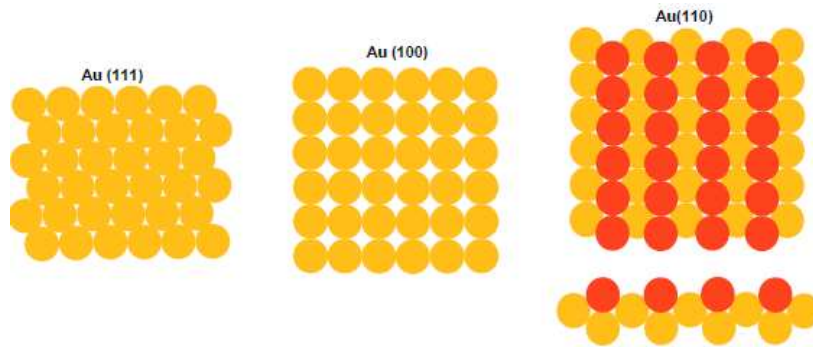


Figura II.11 Ordenamiento de los átomos sobre superficies (111), (100) y (110).

Siguiendo el criterio de Wulff, se tiene que la forma de equilibrio para un cristal fcc, como es el caso del oro, es la de un octaedro truncado (**Figura II.12**), que generalmente se llama poliedro de Wulff.

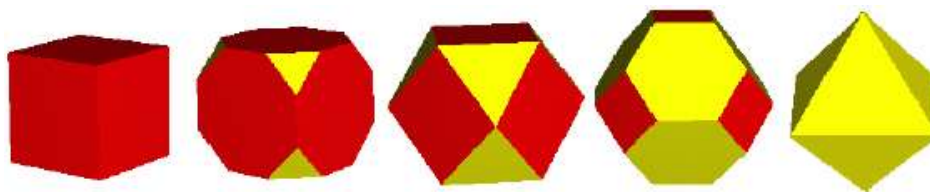


Figura II.12 Los poliedros de Wulff son de izquierda a derecha: cubo, cubo truncado, cuboctaedro, octaedro truncado y octaedro. Las facetas (111) se representan en amarillo y las (100) en rojo.

II.6.1. Número Mágico

Se le llama número mágico estructural o simplemente número mágico, al número de átomos que se agregan en cada capa durante el crecimiento de las partículas, formando nanopartículas de mínimo volumen y mínima densidad que se aproximan a la forma esférica y que presentan estructuras compactas, características de un sólido voluminoso ^[102]. Estos números mágicos comienzan con la nanopartícula más pequeña, la cual solo tiene 13 átomos. La **Figura II.13** muestra los 12 átomos

contiguos que rodean un átomo dado, siendo estos 13 átomos los que forman la nanopartícula más pequeña de una red cúbica centrada en las caras (FCC). Cuando se conectan estos átomos mediante caras planas forman un poliedro de 14 caras denominado cuboctaedro.

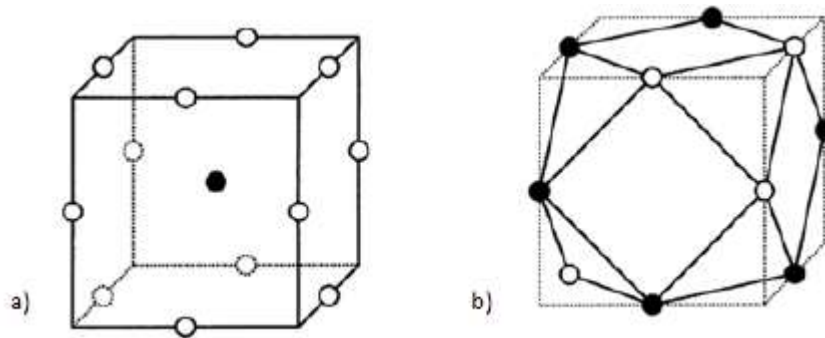


Figura II.13 (a) Nanopartícula más pequeña con tan sólo 13 átomos siendo una estructura FCC, b) Cuboctaedro.

En la **Tabla II.4** se presentan el número total de átomos por cada capa (números mágicos) y el porcentaje de átomos en la superficie para una estructura FCC y la **Figura II.14** muestra partículas con diferente número de capas de átomos, manteniendo su misma forma.

Tabla II.4- Número de átomos por cada capa que permiten mantener una estructura FCC en las nanopartículas y porcentaje (%) de átomos en la superficie.

Capas de átomos envolventes	Número total de átomos	% de átomos en la superficie
1 capa	13	92
2 capas	55	76
3 capas	147	63
4 capas	309	52
5 capas	561	45
7 capas	1415	35

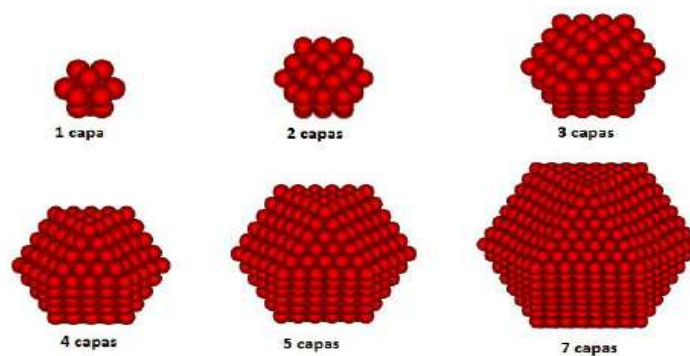


Figura II.14 Nanopartículas que mantienen una estructura FCC después de la adición de capas de átomos

[103].

II.7 Estabilización

Las nanoestructuras tienen una relación área superficial – volumen muy grande, por lo que tienen un exceso de energía libre superficial en comparación a su energía de formación, haciéndolas termodinámicamente inestables. Ellas deben de ser estabilizadas tanto cinética como termodinámicamente por agentes protectores ^[104], los cuales son capaces de superar las fuerzas atractivas de Van der Waals que existen entre las partículas a través de fuerzas repulsivas electrostáticas y estéricas.

En los procesos de síntesis de nanoestructuras, las sustancias que actúan como estabilizadores controlan el proceso de agregación de los átomos o moléculas. La agregación comprende un amplio rango de procesos físicos y químicos, así como las interacciones de corto y largo alcance, adsorción y desorción de iones y especies neutras, formación de enlaces químicos, etc. ^[105].

Tomando en cuenta el tipo de interacción entre el agente estabilizante y la superficie de las nanoestructuras la estabilización puede ser:

- ✓ Electrostática
- ✓ Estérica

II.7.1 Electrostática

La estabilización electrostática, también llamada inorgánica o de carga, se da a través de la adsorción de iones a la superficie electrofílica de las nanoestructuras, la cual conlleva a la formación de una doble capa eléctrica, la cual determina a su vez una fuerza de repulsión coulombica entre las partículas individuales ^[106]. Sin embargo, las nanoestructuras metálicas estabilizadas solo electrostáticamente pueden fácilmente agregarse si la fuerza iónica del medio dispersante se incrementa.

II.7.2 Estérica

En la estabilización estérica ^[107] las nanoestructuras son envueltas por capas de compuestos de alto peso molecular, tales como los polímeros ^[108]. Ellos proveen una barrera estérica que previene el contacto próximo entre dos o más partículas ^[109].

Este modo de estabilización es muy versátil, ya que los polímeros se enlazan débilmente a la superficie de las nanopartículas.

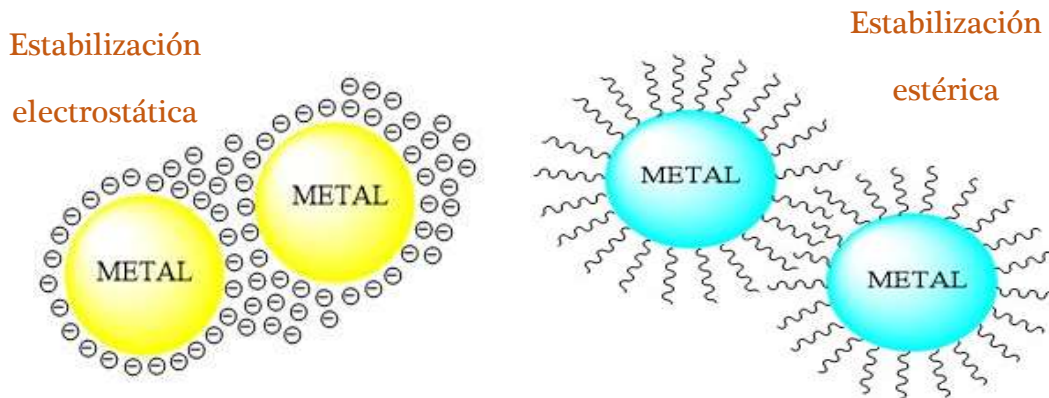


Figura II.15 Representación esquemática de la (a) estabilización electrostática y (b) estérica de nanopartículas metálicas.

11.8 Funcionalización de nanoestructuras

Un proceso que se realiza previamente para preparar a las nanoestructuras para ciertas aplicaciones es la funcionalización de la superficie, lo cual determina su interacción con el medio ambiente. Los procesos utilizados para generar y manipular nanoestructuras funcionalizadas (FNPs) ofrecen nuevas y excitantes posibilidades para el desarrollo de nuevas herramientas multifuncionales para aplicaciones biomédicas y nanotecnológicas ^[110].

La funcionalización de las nanoestructuras puede ser definida como la modificación química de la superficie mediante la adición de grupos funcionales que reaccionan con la superficie de la nanoestructura y la hace compatible con el medio de la aplicación final. Las nanoestructuras pueden ser funcionalizadas con una gran variedad de compuestos químicos, algunos de los principales tipos de compuestos usados para funcionalizar son los tioles, disulfuros, aminas, nitrilos, ácidos carboxílicos, fosfinas y biomoléculas ^[111-116].

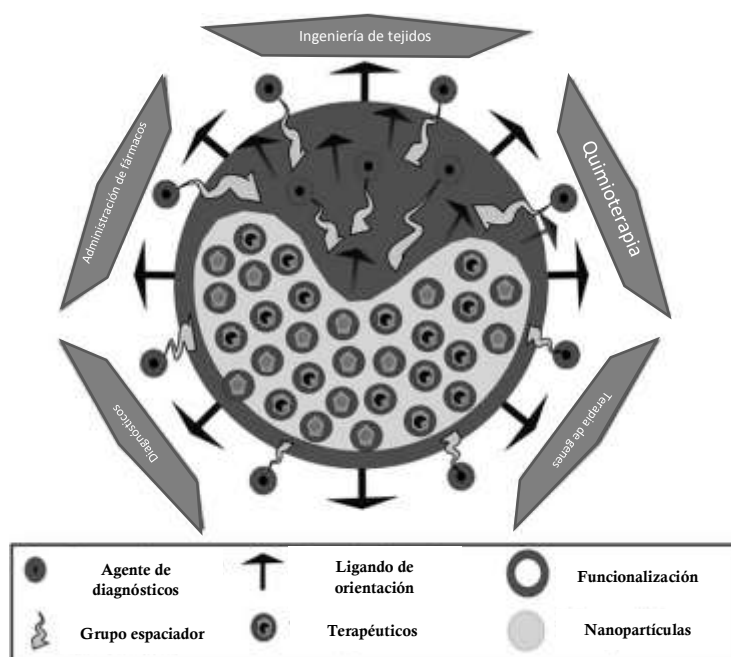


Figura II.16 Esquema general de funcionalización de nanoestructuras, sus componentes y múltiples aplicaciones en el campo de la biomedicina ^[117]

Las nanoestructuras pueden ser funcionalizadas de muchas maneras y en diferentes etapas, de manera que la funcionalización puede ser directa o indirecta.

II.8.1 Funcionalización directa

Este tipo de funcionalización es aquella en la cual el agente ligante conocido como aquel que muestra una interacción con la superficie de la nanoestructura es un compuesto orgánico bifuncional. En este enfoque, uno de los grupos funcionales se utiliza para conectar a la superficie de la nanoestructura denominado agente complejante y el segundo grupo contiene la funcionalidad activa requerida es decir cuenta con el grupo funcional adecuado para poder llevar a cabo la funcionalización, requiere una única etapa de conjugación.

Una limitación de este tipo de funcionalización directa es la incompatibilidad del grupo funcional con el proceso de preparación por ejemplo, el agente complejante puede reaccionar con la superficie de la partícula ^[118]. Otra razón es el impedimento estérico, que puede ocasionar el compuesto orgánico utilizado.

II.8.2 Funcionalización indirecta o post-funcionalización

El segundo tipo de funcionalización es la indirecta o también conocida como post-funcionalización, es el método de funcionalización más utilizado debido a que la metodología es más versátil y existe una amplia compatibilidad para que exista un buen control en el tamaño y dispersión de las nanoestructuras en el disolvente utilizado. De manera general se puede describir en dos pasos en el primero se hace reaccionar un grupo quelante como se observa en la **Figura II.17** dicho grupo presenta una interacción con la superficie de la nanoestructura, posteriormente el segundo paso se adiciona un grupo funcional que tendrá la estructura adecuada para tener interacción con el medio en que se tendrá la nanoestructura. Se puede describir de manera general como se da la síntesis de nanoestructura con la adición de un grupo quelante y la adición de un grupo funcional.

La principal ventaja de este tipo de funcionalización es la gran cantidad de agentes de acoplamiento comercialmente disponibles. El principal problema con este método es que el grupo funcional debe tener una alta afinidad a las superficies de las nanoestructuras y no puede existir como grupo aislado.

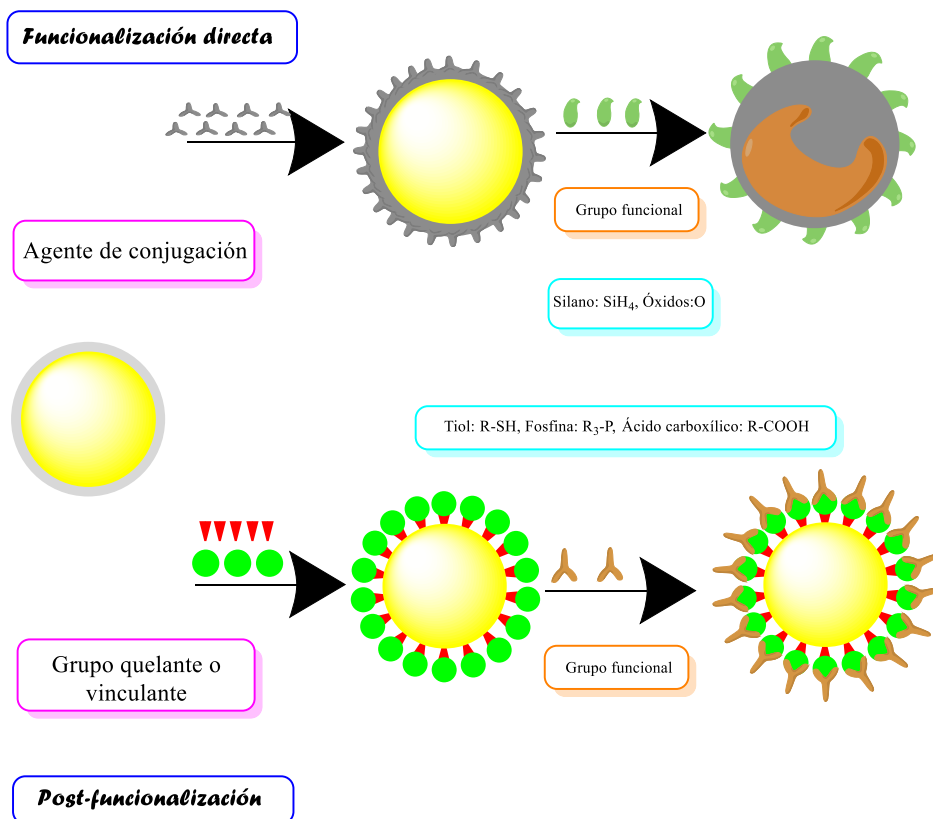


Figura II.17 Representación esquemática de los métodos de funcionalización.

II.9 Técnicas de caracterización de nanoestructuras

El desarrollo de la nanociencia y la nanotecnología depende fuertemente de las técnicas de caracterización de nanomateriales, tales como la microscopía electrónica, la difracción de rayos X, la difracción de electrones, las espectroscopias de absorción ultravioleta-visible y de infrarrojo o la espectroscopia Raman, sin las cuales, no sería posible visualizar el arreglo de los átomos en los materiales, determinar el tamaño y forma de las nanoestructuras, confirmar la naturaleza cristalina y determinar los parámetros de celda así como las distancias interplanares de los nanomateriales, monitorear la formación, crecimiento y estabilización de nanoestructuras o bien estudiar las interacciones fisicoquímicas entre las nanoestructuras y los agentes que las estabilizan y funcionalizan.

II.9.1 Microscopía Electrónica de Transmisión

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) es la técnica más importante para la nanociencia debido a que nos permite visualizar las nanoestructuras y así determinar su morfología, tamaño y arreglo atómico. De igual manera con técnicas acopladas al microscopio es posible determinar la composición elemental y química de las nanoestructuras. Un TEM funciona de manera similar a un microscopio óptico excepto que usa un haz de electrones como fuente de iluminación para obtener imágenes de un objeto. De manera general un TEM funciona de la siguiente forma; un flujo de electrones es formado por una fuente de electrones (que pueden ser de emisión termoiónica, emisión de campo, emisión termoiónica asistida por un campo o emisión por efecto Schottky) y acelerado hacia la muestra usando un potencial eléctrico positivo. El flujo de electrones es confinado y enfocado usando un sistema de lentes magnéticas y aperturas, obteniendo un haz monocromático. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra ocurren ciertos fenómenos durante los cuales, cierta cantidad de electrones son absorbidos o dispersados por la muestra y el resto son transmitidos. Los electrones transmitidos pueden ser de tres tipos: 1. Electrones transmitidos sin dispersión que son aquellos electrones que atraviesan la muestra sin desviarse de su trayectoria, 2. Electrones transmitidos dispersados elásticamente son aquellos que al atravesar la muestra son desviados de su trayectoria original pero no pierden energía y 3. Electrones

transmitidos dispersados inelásticamente son aquellos electrones que logran atravesar la muestra pero que durante su interacción con ella sufren una desviación de su trayectoria y además pierden parte de su energía. Otro sistema de lentes recoge los electrones transmitidos y los proyecta sobre una pantalla fluorescente formando imágenes o patrones de difracción

La gran ventaja que ofrece la técnica de TEM reside en su elevado rango de amplificación de la imagen del objeto bajo estudio, que va desde 50 hasta más de 10^6 veces el tamaño original y en su capacidad para suministrar tanto imágenes como información de difracción.

La elevada amplificación o resolución de TEM es un resultado de la pequeña longitud de onda efectiva del electrón, λ , la cual viene dada por la relación de De Broglie:

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2mqV}}$$

donde m y q son la masa y la carga del electrón, h es la constante de Planck y V es la diferencia de potencial mediante la cual los electrones son acelerados. Cuanto mayor sea el voltaje de operación de un TEM, mayor será su resolución espacial lateral. Teóricamente, la resolución instrumental para discriminar entre dos puntos próximos es proporcional a $\lambda^{3/4}$. Los TEM de elevado voltaje alcanzan resoluciones superiores a 0.2 nm y presentan la ventaja adicional de un mayor poder de penetración electrónica, debido a que los electrones de alta energía interactúan fuertemente con la materia que los de baja energía. Una limitación de TEM es su escasa resolución en profundidad. La información de los electrones dispersados en una imagen TEM se origina por una muestra tridimensional, pero es proyectada en un detector en dos dimensiones. Por consiguiente, la información estructural a lo largo de la dirección del haz se superpone sobre la imagen plana^[119].

Una técnica acoplada a TEM y que es de gran utilidad en la nanociencia, es la difracción de electrones transmitidos (TED) ya que es utilizada para el estudio de nanoestructuras cristalinas, debido a que nos proporciona por medio de patrones de difracción información cristalográfica, por ejemplo mediante esta técnica es posible determinar los planos en los que ocurrió el crecimiento cristalino preferencial de nanoestructuras anisotrópicas. En un microscopio electrónico de transmisión al incidir un haz de electrones (ondas electrónicas) sobre un objeto, cada uno de los átomos que forman el objeto producen la dispersión de la onda; o sea, cada uno de

los átomos actúa como centro emisor de ondas secundarias. El haz que incide sobre la muestra puede estar formado por ondas que viajan en direcciones paralelas, dando lugar a la técnica de difracción de electrones de área selecta (SAED); pero también pueden viajar en direcciones que se intersectan, o se enfocan, en la superficie de la muestra, dando lugar a la difracción de electrones de haz convergente (CBED).

II.9.2 Espectroscopia de absorción Ultravioleta- Visible

La espectroscopia de absorción UV-Vis, es una herramienta indispensable para la caracterización de nanoestructuras metálicas como el Au, Ag y Cu, debido a que éstas presenta un efecto físico con la absorción de la radiación UV-Vis conocido como resonancia de plasmón superficial (SPR por sus siglas en inglés, *surface plasmon resonance*). En los espectros de UV-Vis de nanoestructuras, el número, la posición y la intensidad de las bandas de SPR dependen del tamaño, la forma y la población existente de nanoestructuras ^[120].

La espectroscopía UV-Vis se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética (en el rango de longitudes de onda del ultravioleta y visible) que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Las líneas características observadas en los espectros de absorción de átomos casi aislados e iones, debidas a las transiciones entre niveles de energía cuantizados, son extremadamente agudas. En consecuencia, sus longitudes de onda o energías fotónicas pueden ser determinadas con gran exactitud. Las líneas son características de un átomo o ión particular y pueden ser usadas para propósitos de identificación. Los espectros moleculares, aunque menos que los espectros atómicos, son también generalmente agudos. Las posiciones de las líneas espectrales pueden ser determinadas con suficiente exactitud como para verificar la estructura electrónica de moléculas. Además, la espectroscopia de absorción UV-Vis es una herramienta indispensable para la caracterización de nanoestructuras metálicas. El efecto físico de la absorción de la radiación UV-Vis por las nanoestructuras metálicas es conocida como resonancia de plasmón superficial (SPR por sus siglas en inglés, *surface plasmon resonance*) ^[121].

II.9.3 Difracción de rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una técnica experimental muy importante que ha sido ampliamente usada para abordar los problemas relacionados con la estructura cristalina de los sólidos, incluyendo constantes de red y geometría, identificación de materiales desconocidos, orientación de monocristales, orientaciones preferentes de policristales, defectos, etc. En esta técnica, un haz colimado de rayos X, con una longitud de onda típica en el rango de 0.7 a 2 Å, se hace incidir sobre una muestra, siendo difractada por las fases cristalinas de acuerdo con la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin\theta$$

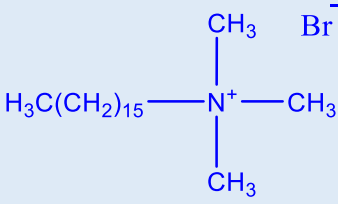
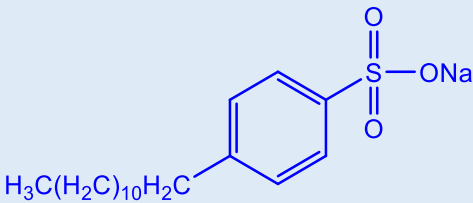
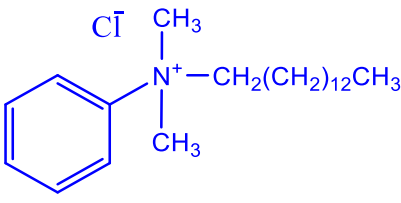
donde d es el espaciado entre los planos atómicos en la fase cristalina y λ es la longitud de onda de los rayos X.

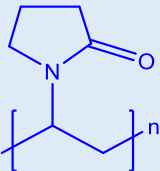
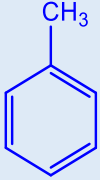
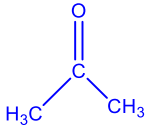
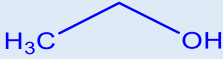

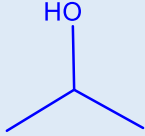
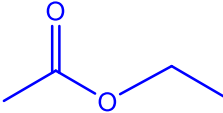
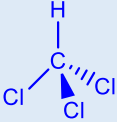
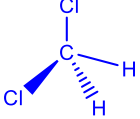
En el método de *difracción de polvos*, se hace uso de un haz de rayos X con longitud de onda monocromática que se dirige hacia una muestra pulverizada dispersa en un soporte, y la intensidad de la difracción se mide a medida que el detector se mueve a diferentes ángulos ^[122].

CAPÍTULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

III.1 Reactivos y disolventes

A continuación se mencionan las principales características de los reactivos y solventes utilizados para la síntesis de nanorodillos y nanoprismas de Au.

Reactivo/disolvente	Características
Ácido tetracloroáurico trihidratado	H ₂ AuCl ₄ ·3H ₂ O (Aldrich), Pureza del 99.9 %, P.M. 393.83 g/mol.
Hidróxido de sodio	NaOH (Aldrich), Pureza del 99.9 %, P. M. 39.997 g/mol.
Nitrato de plata	AgNO ₃ (Aldrich), Pureza del 99.9%, P. M. 169.86 g/mol.
Borohidruro de sodio	NaBH ₄ (Fluka), Pureza ≥99%, P.M. 37.83 g/mol
Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB)	CH ₃ (CH ₂) ₁₅ N ⁺ (Br ⁻) (CH ₃) ₃ (Sigma), Pureza del 99 %, P. M. 364.45 g/mol.
	
Ácido Ascórbico	C ₆ H ₈ O ₆ (Sigma), Pureza del 99 %, P. M. 176.12 g/mol
Bencenosulfonato de sodio (SDB)	CH ₃ (CH ₂) ₁₁ C ₆ H ₄ SO ₃ Na (Aldrich), Pureza del 99 %, P.M. 348.48 g/mol,
	
Cloruro de bencil dimetilhexadecilamonio (BDAC)	CH ₃ (CH ₂) ₁₃ N ⁺ (Cl ⁻)(CH ₃) ₂ CH ₂ C ₆ H ₅ (Sigma), Pureza del 99 %, P.M. 368.04 g/mol,
	
Yoduro de Potasio	KI (Aldrich), Pureza 98 %, P.M. 166 g/mol

<p>Polivinilpirrolidona</p> 	<p>$(C_6H_9NO)_n$, (Sigma Aldrich), wt 40,000 g/mol</p>
<p>Yoduro de sodio</p>	<p>NaI (Aldrich), Pureza 98 %, P.M. 149.89 g/mol</p>
<p>Tolueno</p> 	<p>$C_6H_5CH_3$, P.M. 92.13 g/mol</p>
<p>Acetona</p> 	<p>$CH_3(CO)CH_3$, P.M. 58.08 g/mol</p>
<p>Etanol</p> 	<p>CH_3-CH_2-OH, P.M. 46.07 g/mol</p>
<p>Metanol</p> 	<p>CH_3-OH, P.M. 32.04 g/mol</p>
<p>Alcohol isopropílico</p> 	<p>$CH_3CH(OH)CH_3$, P.M. 60.09 g/mol</p>
<p>Acetato de etilo</p> 	<p>$CH_3-COO-CH_2-CH_3$, P.M. 88.11 g/mol</p>
<p>Cloroformo</p> 	<p>$CHCl_3$, P.M. 119.38 g/mol</p>
<p>Diclorometano</p> 	<p>CH_2Cl_2, P.M. 84.933 g/mol</p>

III.2 Equipos

Espectroscopía de absorción Ultravioleta Visible (UV-Vis): Para las mediciones de absorción UV-Vis se utilizó un espectrofotómetro UV-Vis, marca Perkin–Elmer (modelo Lambda 2S). Las muestras fueron colocadas en celdas de cuarzo de 1 cm x 1 cm x 3 cm y los espectros fueron tomados a temperatura ambiente en el rango de 350 a 1100 nm.

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM): Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión y los patrones de difracción de electrones se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL (modelo JEM-2100) operado a un voltaje de aceleración de 200 KV. Las muestras fueron preparadas depositando una gota de la solución coloidal de nanoestructuras en una rejilla de Cu recubierta con grafito y dejando secar en un desecador con vacío.

Microscopía Electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM): Las imágenes de HRTEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL (modelo JEM-2100F-STEM) equipado con un cañón de electrones del tipo emisión de campo- Schottky. Las muestras fueron preparadas depositando una gota de la solución coloidal de nanoestructuras en una rejilla de Cu recubierta con grafito y dejando secar en un desecador con vacío.

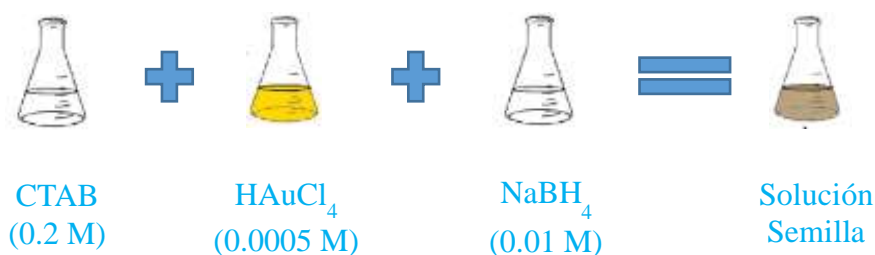
Difracción de Rayos X (DRX): Los difractogramas de rayos X se obtuvieron en un difractómetro de rayos X marca INEL (modelo EQUINOX 2000). Las muestras fueron preparadas en modo de película, en un sustrato de silicio se colocaron algunas gotas de la solución coloidal de las nanoestructuras se dejaron secar a temperatura ambiente.

III.3 Síntesis de nanorodillos de Au

III.3.1 Preparación de la solución semilla

La preparación de la solución semilla se llevó a cabo siguiendo el método reportado por Babak Nikoobakht y colaboradores ^[31]. El procedimiento utilizado en la preparación de la solución semilla se muestra en el **Esquema III.1**. En un vaso de

precipitados de 25 mL, se adicionaron 5 mL de una solución de CTAB (0.2 M) y 5 mL de una solución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (0.0005 M), posteriormente se agregaron 0.6 mL de una solución de NaBH_4 (0.01 M) recién preparada y fría, la solución se mantuvo en agitación constante observándose que inmediatamente después de adicionar el borohidruro de sodio el color de la solución cambio de amarillo a un café tenue. El color final de la solución semilla se puede apreciar en la fotografía mostrada en la **Figura III.1**.



Esquema III.1 Procedimiento de preparación de la solución semilla.



Figura III.1 Foto de la solución semilla

III.3.2 Formación de nanorodillos utilizando CTAB

La síntesis de nanorodillos coloidales de Au se llevó a cabo siguiendo el método reportado por Jana y colaboradores ^[15]. El procedimiento consistió en preparar soluciones de AgNO_3 (4×10^{-3} M), HAuCl_4 (1×10^{-3} M), ácido ascórbico (7.88×10^{-2} M) y CTAB (0.2 M), posteriormente, en un vaso de precipitados de 25 mL, se adicionaron 5 mL de la solución de CTAB, 0.2 mL de AgNO_3 y 5 mL de HAuCl_4 manteniéndose una agitación vigorosa. La solución resultante adquirió un color amarillo pero al agregarle 70 μL de ácido ascórbico la solución se puso transparente, por último se adicionaron 12 μL de la solución semilla. La solución obtenida fue monitoreada por espectroscopía Ultravioleta-Visible.

El mismo procedimiento se llevó a cabo variando la concentración de la solución de CTAB, el volumen de AgNO_3 , el volumen de la solución de la semilla o el tiempo de maduración de la semilla, tales variaciones se resumen en la **Tabla III.1**.

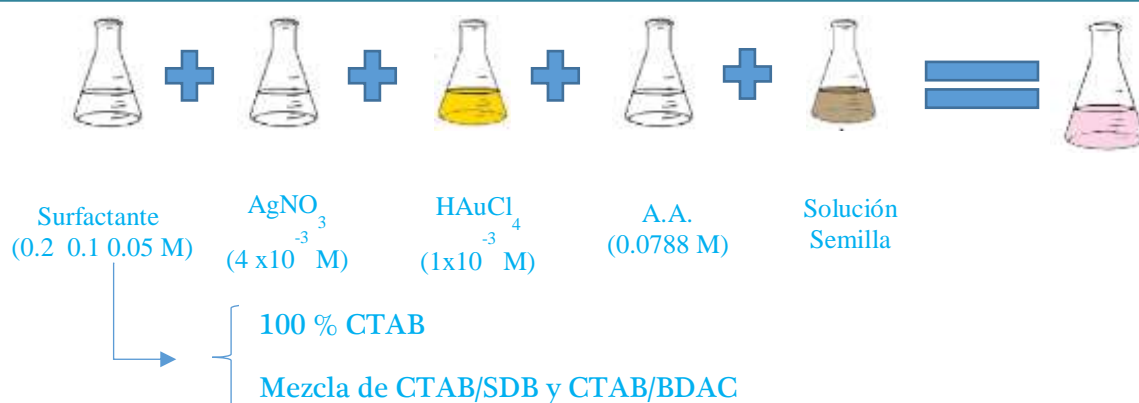
Tabla III.1 Variables estudiadas durante la síntesis de nanorodillos de Au

Variables	Cantidad
Concentración de la solución del CTAB (M)	0.01, 0.02, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5
Tiempo de maduración de la semilla (minutos)	5, 30, 60, 90, 120, 180
Volumen de AgNO_3 (mL)	0, 0.1, 0.15, 0.2, 0.25
Volumen de semilla (μL)	5, 10, 12, 20, 25

III.3.3 Formación de nanorodillos utilizando co-surfactantes

El método de síntesis de nanorodillos coloidales de Au utilizando una mezcla de surfactantes consistió en preparar soluciones de AgNO_3 (4×10^{-3} M), HAuCl_4 (1×10^{-3} M), ácido ascórbico (0.0788 M), CTAB (0.2 M), SBD (0.2 M) y BDAC (0.2 M). Posteriormente en un vaso de precipitados de 25 mL, se colocaron 5 mL de la mezcla de dos surfactantes preparada con las proporciones que se muestran en la **Tabla III.2**, después se agregaron 0.2 mL de la solución de AgNO_3 y 5 mL de la solución de HAuCl_4 . La solución resultante fue puesta en agitación vigorosa y se le agregaron 70 μL de la solución de ácido ascórbico y 12 μL de la solución semilla. La solución obtenida fue monitoreada por espectroscopia ultravioleta visible. En el **Esquema III.2** se representa el procedimiento general de síntesis de los nanorodillos obtenidos con la 100% CTAB y con la mezcla de surfactantes.

Finalmente, se repitió el mismo experimento pero usando soluciones de los surfactantes con concentraciones de 0.1 y 0.05 M



Esquema III.2 Esquema general de síntesis de rodillos utilizando semilla.

Tabla III.2 Relación de volumen para mezcla de surfactantes

Volumen total 5 mL		
Relación	CTAB (mL)	SBD o BDAC (mL)
95:05	4.75	0.25
90:10	4.50	0.5
85:15	4.25	0.75
80:20	4.00	1.00
70:30	3.5	1.5
60:40	3.0	2.0
50:50	2.5	2.5
40:60	2.0	3.0
30:70	1.5	3.5
20:80	1.0	4.0
10:90	0.5	4.5
100	0	5

III.3.4 Funcionalización de nanorodillos

La funcionalización se llevó a cabo utilizando el método de funcionalización directa. En un vaso de precipitados de 10 mL. se adicionó 1 mL de la solución de nanorodillos con condiciones óptimas, adicionándose 4 mL etanol, la solución se mantuvo en constante agitación, observándose una completa solubilidad. El procedimiento de preparación se repitió utilizando diferentes solventes (acetona, acetato de etilo, alcohol isopropílico, cloroformo, diclorometano, metanol, tolueno)

III.4 Síntesis de nanoprismas de Au

III.4.1 Preparación de la solución semilla

La preparación de la solución semilla se llevó a cabo utilizando el método coloidal. En un vaso de precipitados de 10 mL, se adicionaron 1.5 mL de una solución de PVP (0.01 M) y 0.5 mL de una solución de HAuCl_4 (0.001 M). A continuación se adicionaron 70 μL de una solución de NaBH_4 (0.01 M) recién preparada y fría, la solución se mantuvo en agitación constante a los pocos minutos se observó cambio de color en la solución. El procedimiento de preparación de la semilla 1 se repitió dos veces más pero utilizando diferente volumen (50 y 30 μL) de NaBH_4 (0.01 M) para obtener la semillas 2 y 3, respectivamente. En la **Figura III.2** se muestran las fotografías de las soluciones de las semillas 1 y 2.

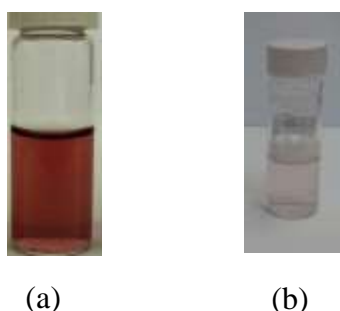


Figura III.2. (a) Solución semilla 1 y (b) Solución semilla 2

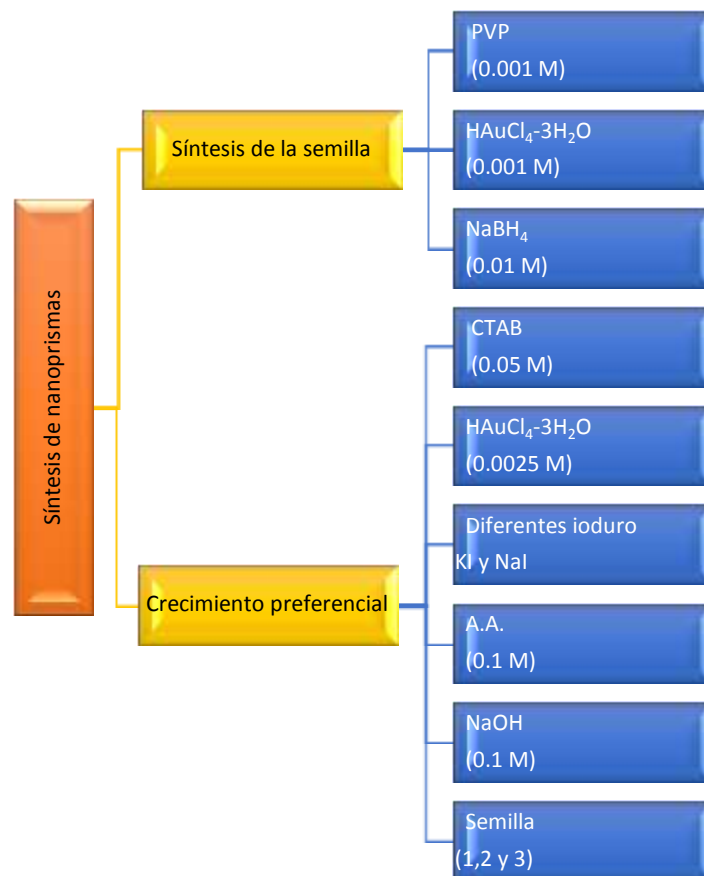
III.4.2 Formación de nanoprismas de Au utilizando KI

La síntesis de nanoprismas coloidales de Au se realizó mediante una variante del método reportado por Tai Hwan Ha y colaboradores^[46]. El procedimiento consistió en preparar soluciones de HAuCl_4 (2.5 mM), ácido ascórbico (0.1 M), CTAB (0.05 M) y KI (100 mM). Posteriormente, en un vaso de precipitados de 25 mL, se adicionaron 5 mL de solución de CTAB y 5 mL de HAuCl_4 manteniéndose una agitación vigorosa, la solución resultante adquirió un color amarillo pero al agregarle 55 μL de KI se observó como la coloración amarilla se hace más tenue. A continuación se agregaron 55 μL de ácido ascórbico y en ese momento la solución se puso transparente. Finalmente, se adicionaron 55 μL de hidróxido de sodio y 30 μL de la solución semilla 1. La solución obtenida fue monitoreada por espectroscopía ultravioleta-visible.

El mismo procedimiento se llevó a cabo variando el tamaño de la semilla concentraciones del CTAB, así como el uso de dos ioduros el KI y NaI en diferentes concentraciones al igual que el HAuCl_4 , como se menciona en la **Tabla III.3**. En el **Esquema III.3** se representa la ruta de síntesis de nanoprismas de Au obtenidos en presencia de KI.

Tabla III. 3 Variables estudiadas durante la síntesis de nanoprismas de Au

Variable	Cantidad
Tipo de semilla	1, 2, 3
Concentración de CTAB (M)	0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.02, 0.01
Concentración de la solución del NaI (mM)	200, 150, 100, 50, 10, 5, 2.5
Concentración de la solución del HAuCl_4 (mM)	1, 0.5, 0.25
Concentración de la solución del KI (mM)	200, 150, 100, 50, 10, 5, 2.5



Esquema III.3. Ruta de síntesis de nanoprismas de Au.

CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las diferentes etapas del desarrollo de nanoestructuras anisotrópicas de oro. La interpretación y discusión de los resultados se aborda de acuerdo a la secuencia experimental, es decir primero se presentan y discuten los resultados de la obtención de nanorodillos de oro explicando desde la formación de las semillas hasta el efecto que tienen los parámetros como la concentración de CTAB, tiempo de maduración de la semilla y tipo de co-surfactante en la formación, estabilización y funcionalización de los nanorodillos de Au. Posteriormente, se discuten los resultados de la obtención de nanoprismas de Au iniciando con el análisis de las diferentes semillas utilizadas para el crecimiento de nanoprismas, después el estudio del crecimiento preferencial inducido por la presencia de iones yoduro y finalmente el efecto que tiene la variación de la concentración de CTAB, $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, KI y NaI sobre la formación de los nanoprismas, así como su de estabilización y funcionalización.

IV.1 Formación de nanorodillos de Au

IV.1.1 Obtención de semillas de Au

Como se mencionó en el desarrollo experimental las nanopartículas de Au utilizadas como semillas en la formación de nanorodillos se prepararon utilizando $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, CTAB y NaBH_4 , este último es un agente reductor fuerte y por lo tanto al ser adicionado a la solución da inicio la reacción de reducción de los iones de oro. La solución obtenida fue monitoreada por espectroscopía de absorción ultravioleta visible (UV-Vis) para verificar la formación de nanopartículas de Au. En la **Figura IV.1** se muestran los espectros UV-Vis de la solución semilla adquiridos a diferentes tiempos de reacción. En el primer espectro tomado a los cinco minutos, se observa una banda de absorción cuyo máximo se localiza en 498 nm, la presencia de dicha banda es la principal evidencia de la formación de nanopartículas de Au, ya que se sabe que partículas de Au con tamaño nanométrico presentan una banda de absorción en la región del espectro visible, la cual es debida a la oscilación colectiva de los electrones de la superficie de las partículas provocada por la interacción con la radiación UV-Vis, tal comportamiento es conocido como la resonancia de plasmón

superficial (SPR) y se presenta en nanopartículas de metales como Au, Ag y Cu, mientras que no se presenta en los átomos individuales ni en los sólidos macroscópicos de tales elementos químicos. Además, la posición y número de bandas de SPR depende fuertemente de parámetros como el tamaño, la forma y la composición de las nanopartículas, así como de la constante dieléctrica del medio de dispersión. En los espectros adquiridos durante los siguientes 15 minutos se observa un paulatino aumento en la intensidad de la banda de SPR y un pequeño desplazamiento de 4 nm hacia mayor longitud de onda, lo primero es ocasionado por el aumento en el número de partículas formadas, mientras que el desplazamiento se debe a un ligero aumento en el tamaño promedio de las partículas. Sin embargo, cuando el tiempo de reacción alcanza los 30 minutos el máximo de la banda de SPR se observa en los 516 nm, indicando un mayor incremento en el tamaño de partícula.

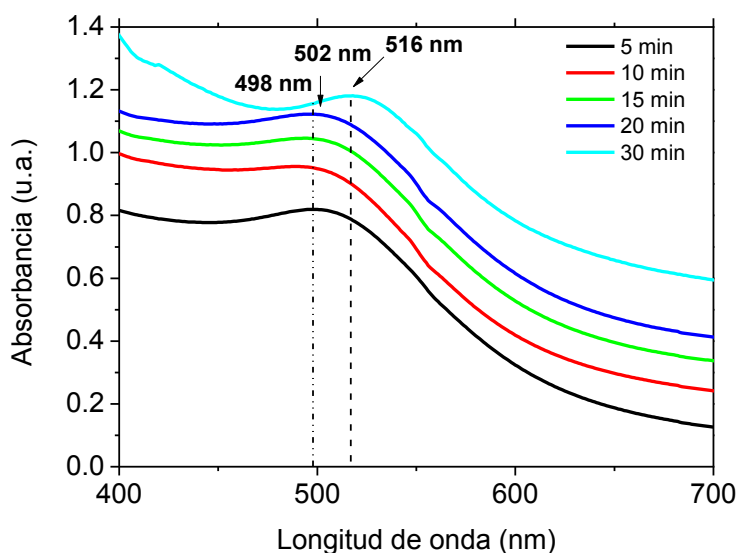


Figura IV. 1 Evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución semilla de Au.

La **Figura IV. 2** muestra una imagen de TEM de las partículas presentes en la solución semilla a los 20 minutos de la adición del NaBH_4 . En la imagen se observan partículas con tamaño de 3 a 12 nm que en su mayoría presentan una forma aparentemente cuasi-esférica. De acuerdo a las imágenes de TEM y los espectros UV-Vis de la solución semilla, se puede suponer que hasta los 20 min de haber sido preparada la solución se tienen nanopartículas con tamaño muy pequeño, mientras

que a tiempos de reacción mayor el tamaño de las partículas ya es lo suficientemente grande como para ser utilizadas como semillas.

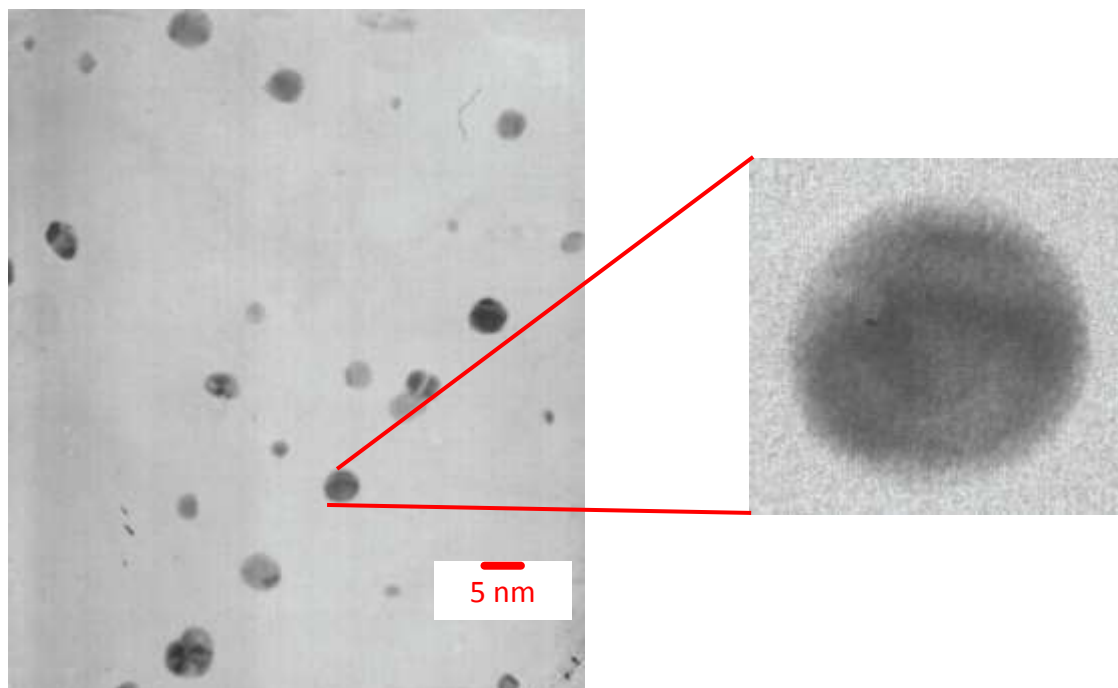


Figura IV. 2 Imagen de TEM de nanopartículas de Au de la solución semilla y ampliificación de una partícula cuasi-esférica.

IV.1.2 Formación de nanorodillos utilizando CTAB

IV.1.2.1 Efecto de la concentración de CTAB en la formación de nanorodillos

Los primeros rodillos reportados en el presente trabajo se prepararon siguiendo el procedimiento reportado por Nikoobakht y El-Sayed^[31], quienes utilizaron el surfactante CTAB para formar nanorodillos con una relación longitud/diámetro (l/d) desde 1.5 hasta 4.5 dependiendo del volumen de la solución de AgNO_3 utilizada en la síntesis. En nuestro caso se realizó la síntesis variando la concentración de la solución de CTAB desde 0.01 hasta 0.5 M, con la finalidad de estudiar su efecto sobre las características de los rodillos. Todas las soluciones preparadas fueron monitoreadas usando espectroscopía UV-Vis para verificar la formación de nanoestructuras de Au mediante la detección y evolución del fenómeno de SPR.

En la **Figura IV.3** se muestra la evolución del espectro de absorción UV-Vis de las soluciones preparadas con una concentración de CTAB de 0.01 y 0.3 M, respectivamente. En el primer caso, el espectro de absorción tomado a los 5 minutos de reacción presenta una sola banda de SPR de nanopartículas de Au localizada en

553 nm, se aprecia que la intensidad de la banda aumenta considerablemente con el transcurso del tiempo alcanzando su valor máximo a los 30 minutos y durante los siguientes 30 minutos prácticamente permanece sin cambio. Es importante mencionar que la obtención de una sola banda de absorción indica que la forma de las partículas es esférica, lo cual demuestra que la concentración de 0.01 M no es adecuada para la formación de nanoestructuras anisotrópicas.

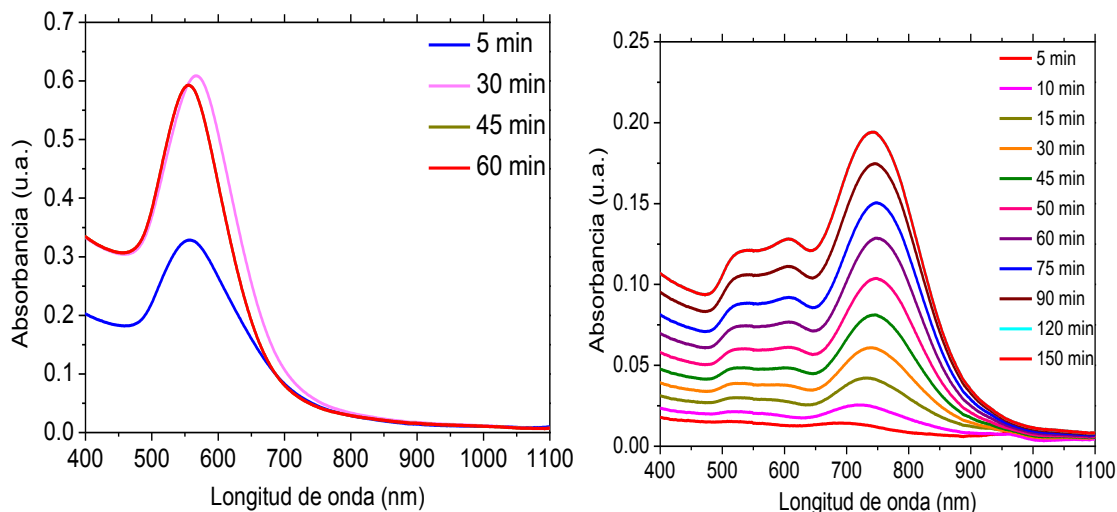


Figura IV. 3 Espectros de absorción de UV-Vis de nanorodillos de Au obtenidos con una concentración de CTAB de 0.01 y 0.3 M.

Por otro lado, cuando se utilizó CTAB en concentración de 0.3 M, los espectros de la solución obtenidos a partir de los 50 minutos muestran claramente la presencia de tres bandas de absorción cuyos máximos se localizan en 525, 603 y 740 nm. Mientras que la banda en 603 nm puede ser atribuida a la SPR de nanopartículas de Au con forma esférica, las bandas en 525 y 740 nm son atribuidas a la SPR de nanorodillos de Au, ya que este tipo de estructura presenta dos tipos de SPR, es decir, la oscilación colectiva de los electrones superficiales es tanto transversal (TSPR) como longitudinal (LSPR). La baja intensidad de la banda en 603 nm sugiere que la concentración de partículas con forma esférica es baja comparada con la de rodillos. Finalmente, se puede observar que con el transcurso del tiempo la intensidad de las bandas aumenta hasta alcanzar su valor máximo a las 2 horas y después se mantienen sin cambio, lo cual significa que la concentración de las nanoestructuras de Au aumenta durante las dos primeras horas y después se mantiene constante indicando que se alcanzó la estabilización de la solución

coloidal, es decir, después de las 2 horas ya no hay formación de nuevas nanoestructuras ni cambio en el tamaño y forma de las partículas ya formadas.

En la **Figura IV.4**, se presentan los espectros UV-Vis de las soluciones coloidales de nanorodillos de Au con diferente concentración de CTAB, obtenidos cuando las soluciones alcanzaron la estabilidad. En casi todas los espectros se observan dos bandas de SPR características de los nanorodillos (GNRs), siendo esta una evidencia de la obtención de nanorodillos de Au, excepto a la concentración de 0.01 M que como se comentó anteriormente sólo muestra una banda debida a la formación de nanopartículas con forma esférica. Además, es importante mencionar que cuando se utilizó una concentración de 0.4 y 0.5 M, la solución resultante se torna viscoso y hay muy poca formación de rodillos, lo cual se ve reflejado en la baja intensidad de las bandas de SPR y estas fueron muy difíciles de trabajar.

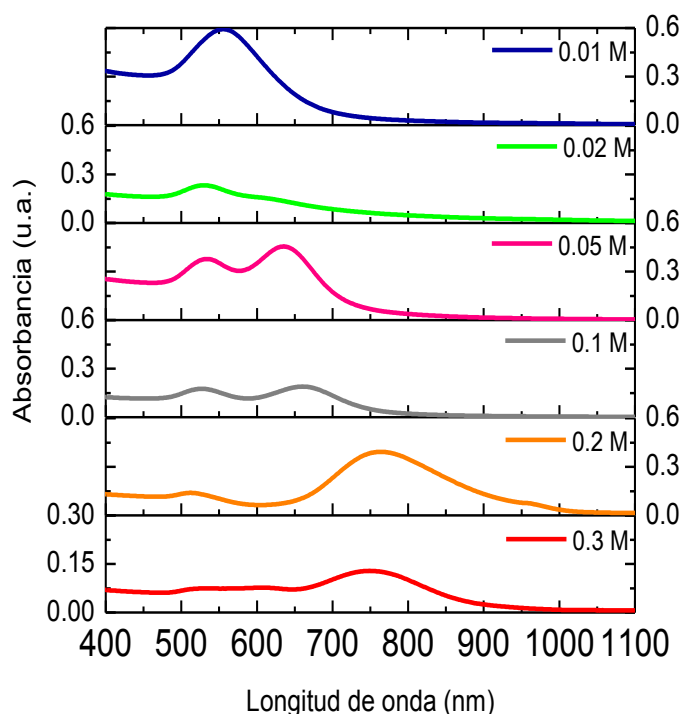


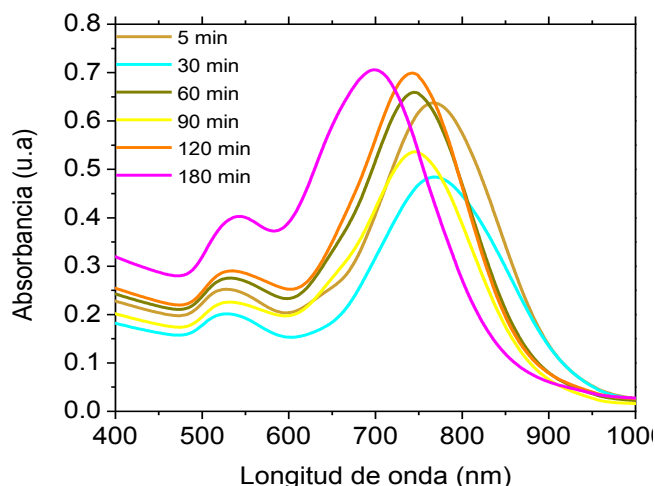
Figura IV. 4. Espectros UV-Vis de nanoestructuras de Au obtenidas con diferente concentración de CTAB.

Los espectros UV-Vis de las soluciones revelan que la concentración de CTAB es un factor clave para la obtención de nanorodillos, encontrándose que a medida que aumenta la concentración de CTAB desde 0.02 hasta 0.2 M, se

presenta un corrimiento de la banda de LSPR hacia mayor longitud de onda, hasta alcanzar un valor de 770 nm a la concentración de 0.2 M. Cabe mencionar que la relación entre la longitud (l) y el diámetro (d) de los rodillos determina la separación entre las bandas de TSPR y LSPR, de manera que a mayor separación mayor es el valor de la relación l/d . Podemos concluir que la concentración de 0.2 M es la idónea para la obtención de nanorodillos, debido a que a dicha concentración se obtiene la mayor separación de las bandas de TSPR (510 nm) y LSPR (765 nm).

IV.1.2.2 Efecto del tiempo de maduración de la semilla en la formación de nanorodillos

Otro de los factores que se estudió durante el proceso de formación de nanorodillos de Au fue el tiempo de maduración de la semilla, es decir el tiempo que transcurrió desde que se preparó la solución hasta el momento en que se utilizó, ya que como se comentó en la sección IV.1.1 el tamaño y forma de las partículas de la solución semilla sufre un cambio con el transcurso del tiempo. En la **Figura IV.5** se muestran los espectros de absorción UV-Vis de las soluciones coloidales de nanorodillos de Au obtenidos con semillas de Au con diferentes tiempos de maduración. Se puede apreciar que aun cuando se obtienen las dos bandas de SPR características de rodillos de Au existe un cambio significativo en la posición de las bandas a medida que aumenta el tiempo de maduración de la semilla. En la **Figura IV.5** se muestran los valores de los máximos de absorción de las bandas de TSPR y LSPR de los diferentes espectros. Se puede apreciar que a los 30 minutos de maduración de la semilla se tiene el máximo valor (770 nm) de longitud de onda de la banda de LSPR, se observa de igual manera que conforme aumenta el tiempo de maduración de la semilla está llega a no ser óptima para obtener altos valores de LSPR, debido a que los espectros muestran un corrimiento de la banda de SPR hacia bajas longitudes de onda, lo que indica una disminución en la relación l/d de los rodillos.



Tiempo (min)	TSPR (nm)	LSPR (nm)
5	526	768
30	526	770
60	524	767
90	531	745
120	526	741
180	540	698

Figura IV.5. Espectros de absorción UV-Vis y valores de la SPR de nanorodillos de Au obtenidos con diferente tiempo de maduración de la semilla, tomados cuando las soluciones se estabilizaron.

Es importante mencionar que también se estudió el efecto que tiene la variación del volumen tanto de la solución semillas así como del AgNO_3 en la formación de nanorodillos, encontrándose que a mayor volumen de la solución semilla se obtienen espectros UV-Vis cuyas bandas de SPR presentan mayor absorbancia lo cual indica un aumento en la cantidad de nanorodillos, sin embargo, la posición de las bandas de TSPR y LSPR de los rodillos no cambia con la variación de dicho parámetro. Con respecto al volumen de la solución de AgNO_3 se observó que usando volúmenes de nitrato de plata igual o menores a 0.15 mL no hay formación de rodillos y por lo tanto los espectros UV-Vis de las soluciones correspondientes no muestran la banda de LSPR, mientras que con un volumen igual o mayor a 0.25 mL las soluciones se tornan muy turbias y los espectros UV-Vis muestra demasiada dispersión haciendo difícil monitorear las soluciones. Por lo tanto, se considera que el volumen de AgNO_3 adecuado para la formación de nanorodillos de Au es de 0.2 mL.

IV.1.2.3 Formación de nanorodillos utilizando las condiciones de reacción óptimas

En la **Figura IV.6** se muestra la evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución coloidal de nanorodillos de Au obtenida con las condiciones de reacción optimizadas previamente, es decir, utilizando una solución del surfactante catiónico

CTAB con concentración de 0.2 M, 12 μL de una solución semilla con un tiempo de maduración menor a 30 minutos y un volumen de solución de AgNO_3 de 0.2 mL. Cabe mencionar que al mezclar la solución de CTAB con las de AgNO_3 y HAuCl_4 , la solución resultante presentó un color amarillo, pero cuando se adicionó la solución de ácido ascórbico (AA) dicha solución se tornó incolora y a los pocos minutos de adicionar las semillas la solución cambió a color rojo.

El espectro tomado a los 5 minutos de reacción presenta las bandas de TSPR y LSPR de nanorodillos de Au en 512 y 796 nm, respectivamente. Con el transcurso del tiempo la banda perteneciente a la TSPR permanece sin cambio mientras que la de LSPR presenta desplazamiento, primero hacía mayores longitudes de onda llegando a los 829 nm para un tiempo de reacción de 30 minutos y después hacia menores longitudes de onda hasta alcanzar los 763 nm a un día de reacción y a partir de ese momento la posición de la banda ya no muestra cambio indicando que la solución coloidal había alcanzado la estabilización, la cual se mantuvo durante varios meses como lo demuestra el traslape de los espectros tomados desde los quince días, aunque durante varios días se observó un incremento en la absorbancia debido al incremento de la población de nanorodillos en la solución coloidal, la presencia de la LSPR y TSPR indica que la formación de los nanorodillos continua por un largo tiempo.

Como se comentó anteriormente, la posición de las bandas de TSPR y LSPR refleja la relación l/d de los rodillos, de manera que el desplazamiento de la banda de LSPR hacia mayores longitudes de onda puede atribuirse al crecimiento preferencial de los rodillos, debido a que los átomos de Au se adicionan a los planos localizados en los extremos de los nanorodillos, de manera que crecen en longitud, ocasionando que la relación l/d aumente. Mientras que el posterior desplazamiento de la banda hacia menores longitudes de onda sugiere que después de un tiempo la adición de átomos ocurre en plano cristalino transversal del rodillo haciendo que aumente su diámetro y por lo tanto disminuyendo la relación l/d . Tal comportamiento en el crecimiento de los rodillos se presenta de manera esquemática en la **Figura IV.6**, donde se puede observar cómo se lleva a cabo el crecimiento preferencial de los rodillos conforme pasa el tiempo, alcanzando una longitud máxima para posteriormente mostrar un aumento en su diámetro.

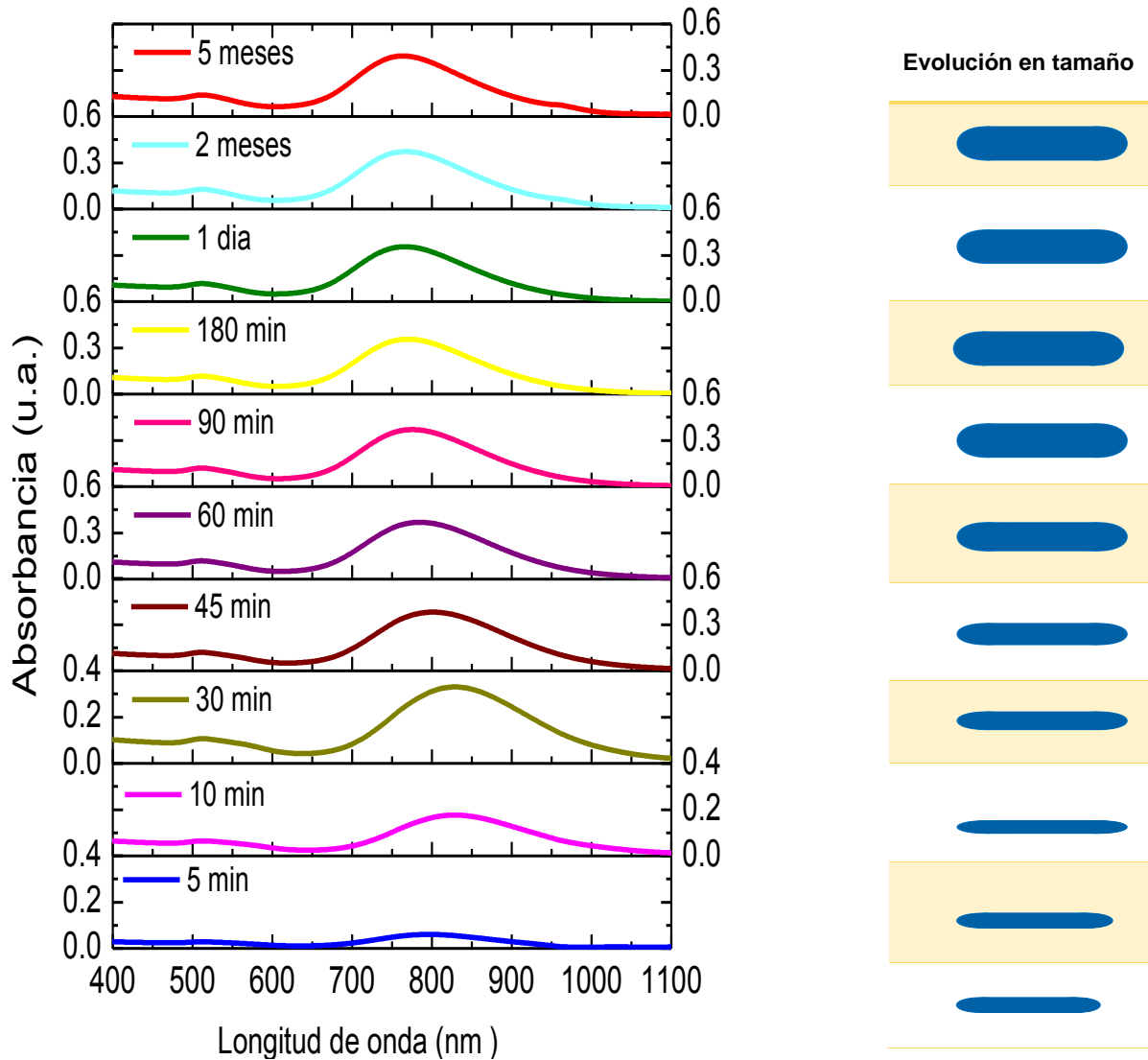


Figura IV.6 Evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución de nanorodillos de Au obtenida con las condiciones de reacción óptimas.

En la **Figura IV.7** se muestra las imágenes de TEM de nanorodillos de Au estabilizados por el surfactante catiónico CTAB en medio acuoso usando las condiciones óptimas de reacción. El análisis de las imágenes revela que la mayoría de los nanorodillos tiene una longitud entre 40 y 45 nm, mientras que su diámetro varía entre 9 y 10 nm, obteniéndose así una relación longitud/diámetro de 4:1. Además, se observa claramente que casi el cien por ciento de la población de nanoestructuras tiene forma de rodillo.

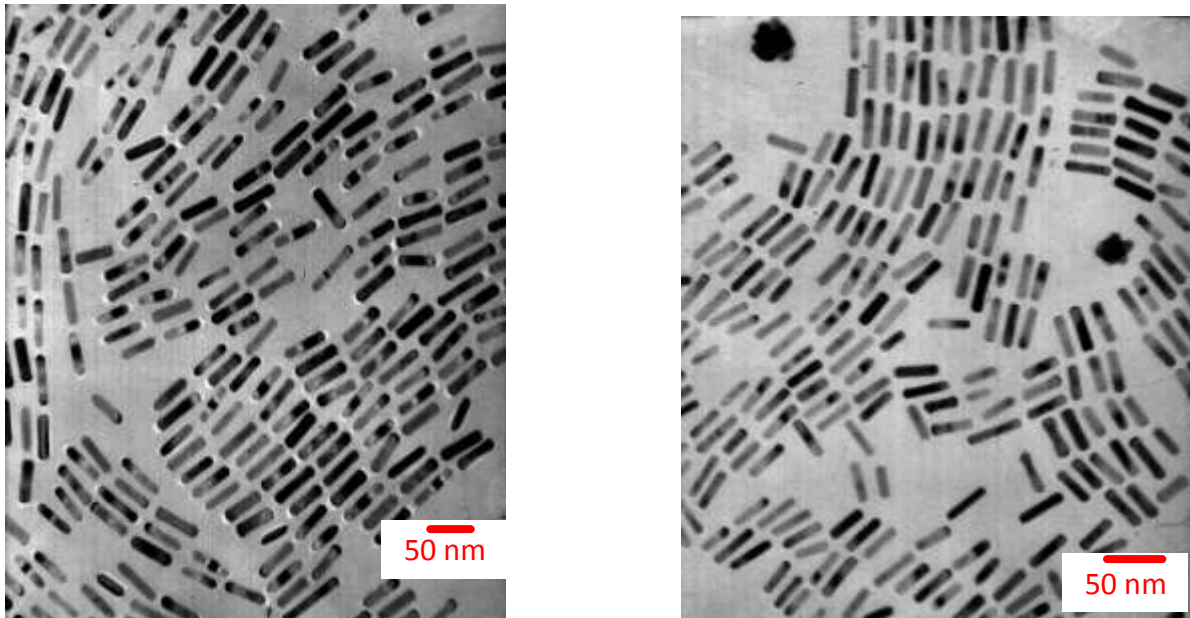


Figura IV.7 Imágenes de TEM de nanorodillos de Au estabilizadas con CTAB.

En la **Figura IV.8** se muestra otra imagen de TEM de los nanorodillos y también se presentan los histogramas de tamaño y de la relación longitud/diámetro, los cuales fueron obtenidos mediante el análisis de la imagen. Mientras que los datos del análisis se presentan en la **Tabla IV.1**. Desde los histogramas se puede ver que la longitud promedio de los rodillos es de 47.2 nm y su diámetro promedio es de 11 nm, además en su mayoría los rodillos tienen un aspecto de 4:1 en su longitud/diámetro.

Tabla IV.1 Análisis de datos de rodillos con 100 % CTAB

Diámetro	Longitud	L/d	Diámetro	Longitud	L/d
10	46	5	11	45	4
11	46	4	11	48	4
10	46	5	11	50	5
10	50	5	13	49	4
9	49	5	11	51	5
11	62	6	11	48	4
10	48	5	10	44	4
12	47	4	11	47	4
11	47	4	10	56	6
11	51	5	11	44	4
14	53	4	12	47	4
11	57	5	13	47	4
10	38	4	11	45	4
11	44	4	9	61	7
12	44	4	12	47	4
9	47	5	10	35	4
11	53	5			

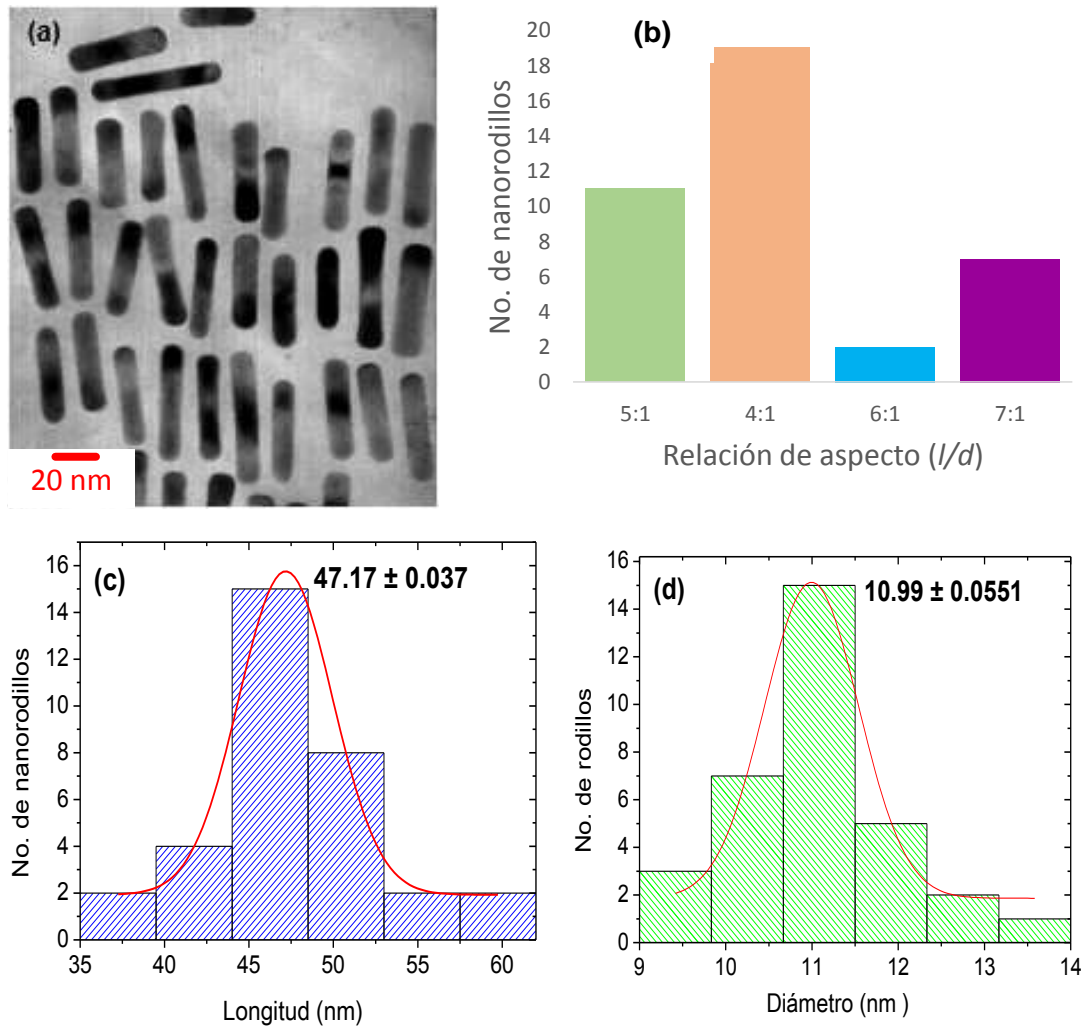


Figura IV.8 (a) Imagen de TEM, (b) gráfica de la relación longitud-radio, (c) distribución de la longitud y (d) distribución del diámetro de nanorodillos de Au estabilizados con CTAB.

En la **Figura IV.9** se muestran imágenes de HRTEM en donde se puede ver el arreglo atómico dentro de los nanorodillos de Au. Se llevó a cabo la medición de la distancia interplanar la cual tiene 0.236 nm que de acuerdo a la ficha de PDF del Au [99-101-3073] corresponde a distancia interplanar de los planos con índices de Miller de [111]. En una de las imágenes también se puede ver como existe una capa de menos de 1 nm de espesor (marcada de rojo), la cual es atribuida al surfactante CTAB, que envuelve al rodillo y actúa como agente estabilizador, esto se atribuye al contraste observado con respecto a la nanoestructura.

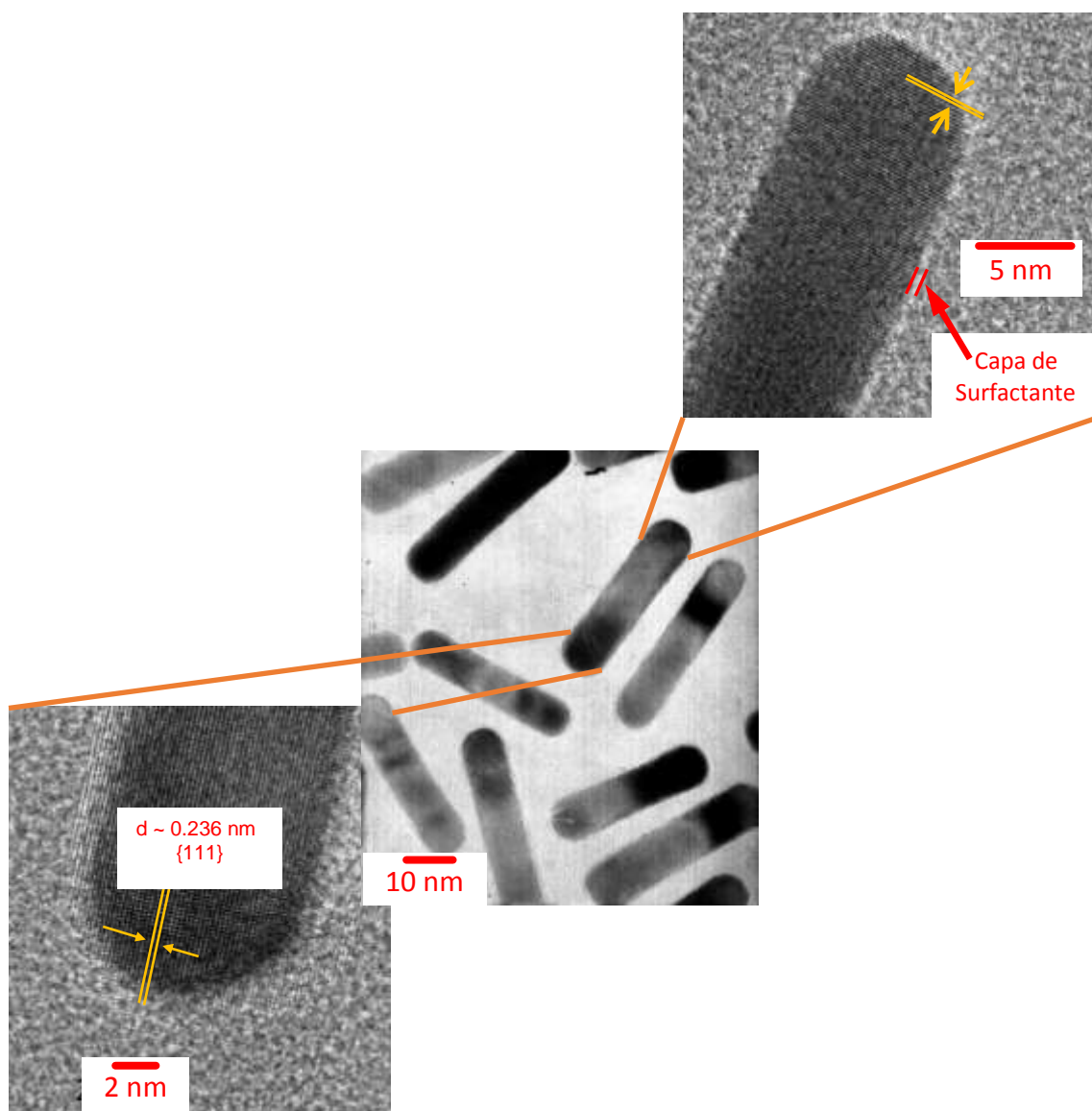


Figura IV.9 Imágenes de HRTEM de nanorodillos de Au estabilizados con CTAB.

En la **Figuras IV.10** se muestran otras imágenes de TEM y los patrones de difracción de electrones y rayos X de nanorodillos de oro estabilizados con CTAB. El patrón de difracción de DRX muestra las líneas características de Au, las cuales son comparadas con la ficha [99-101-3073]. En la figura se señalan los índices de Miller que provocaron la difracción así como la línea debida al sustrato de silicio.

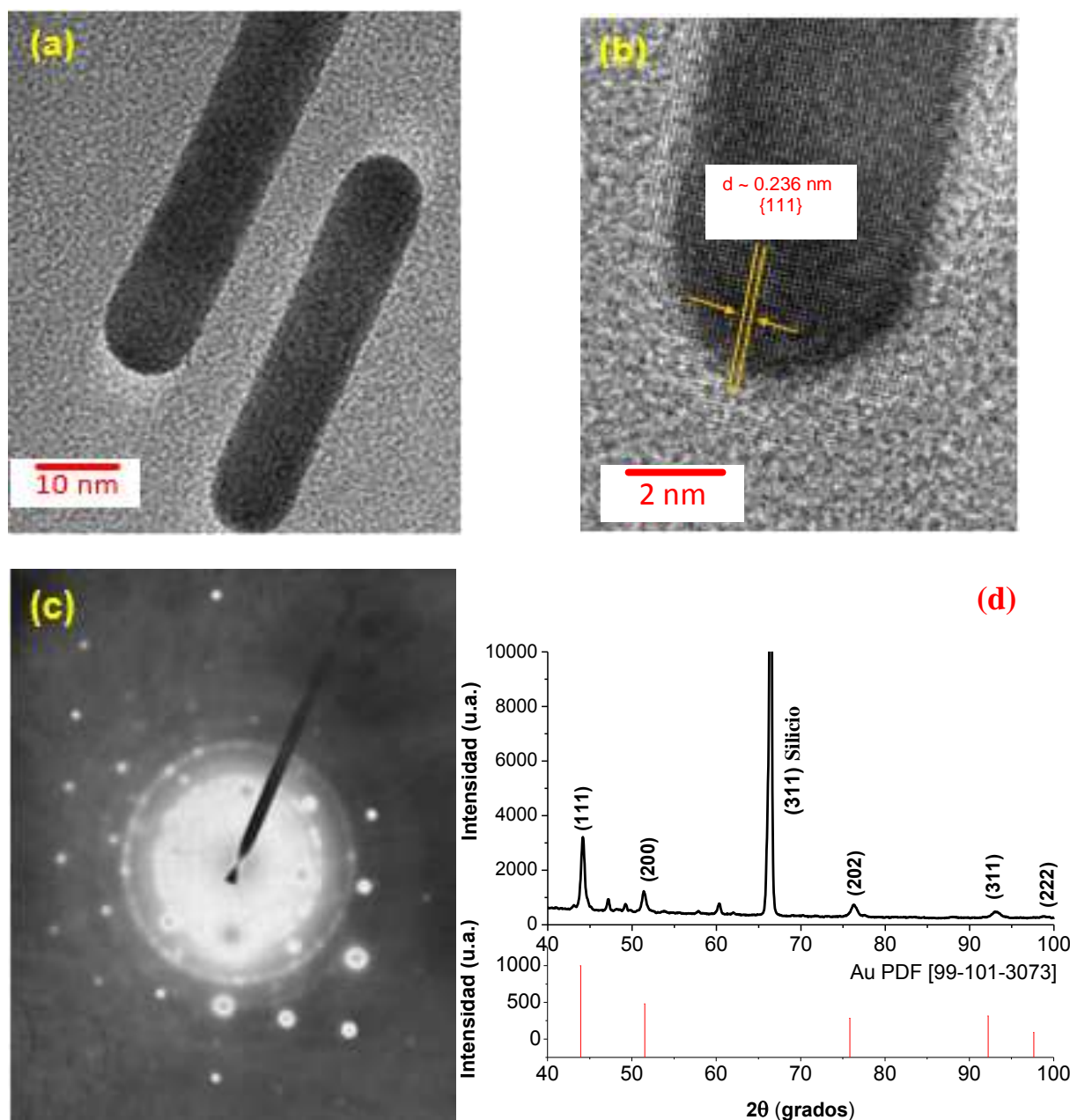


Figura IV.10 (a) Imagen de TEM, (b) Imagen de HRTEM, (c) Patrón de SAED y (d) patrón de XRD de nanorodillos de Au estabilizados con CTAB

IV.1.3 Efecto de la presencia del co-surfactante

IV.1.3.1 Uso del SDB como co-surfactante

Para estudiar el papel que juega la presencia de un co-surfactante en la formación de nanorodillos de Au se utilizaron soluciones del surfactante aniónico SDB y del surfactante catiónico BDAC mezcladas con la solución del surfactante catiónico CTAB, utilizando diferentes relaciones de volumen, pero manteniendo el volumen total de la mezcla en 5 mL. Es importante mencionar que las condiciones de

reacción utilizadas fueron las mismas que se establecieron en la síntesis de nanorodillos con 100 % CTAB. Al igual que los casos anteriores, las soluciones coloidales obtenidas con las diferentes mezclas fueron monitoreadas por espectroscopía de absorción ultravioleta visible para verificar la formación de GNRs.

En la obtención de nanoestructuras de Au utilizando la mezcla de los surfactantes CTAB y SDB, se prepararon soluciones con relaciones de volumen CTAB: SDB de 95:5, 90:10, 85:15, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 y 0:100. Sin embargo, sólo las mezclas con un contenido menor o igual al 15 % de SDB dieron resultados satisfactorios para la obtención de nanoestructuras anisotrópicas de Au con forma de rodillos, tal como se demuestra a continuación.

En la **Figura IV.11**, se muestran los espectros de absorción UV-Vis de las soluciones obtenidas con las mezclas CTAB: SDB preparadas con diferente relación en volumen. Se puede apreciar que cuando se utilizaron las soluciones 95:5, 90:10 y 85:15 se obtienen dos bandas de absorción en el espectro UV-Vis, lo cual es una evidencia de la obtención de nanoestructuras anisotrópicas. En cambio en el resto de las soluciones sólo se presenta una banda de absorción, indicando la obtención de partículas isotrópicas. Es decir, un contenido de SDB mayor al 15 % en volumen evita el crecimiento preferencial de las semillas de Au.

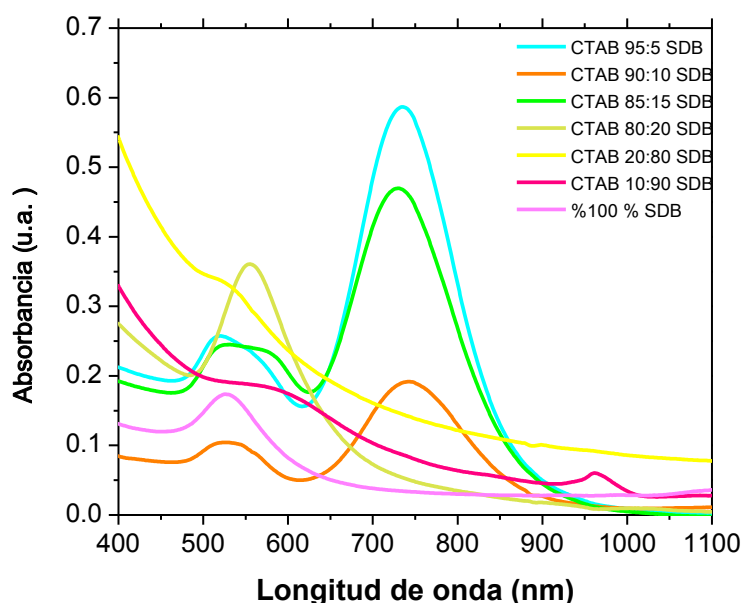


Figura IV.11 Espectros UV-Vis de las soluciones coloidales de Au obtenidas con la mezcla CTAB-SDB en diferentes relaciones de volumen.

Cabe mencionar que las soluciones formadas por la mezcla CTAB: SDB (95:5, 90:10 y 85:15) en presencia de AgNO_3 y HAuCl_4 , presentaron un color amarillo tenue, lo cual se atribuye a la presencia de SDB. Sin embargo, cuando se adicionó la solución de ácido ascórbico las soluciones se volvieron transparentes y a los pocos minutos de haber adicionado las semillas de Au, las soluciones sufrieron cambios de color que terminaron en un color azul marino oscuro. En la **Figura IV.12** se presentan varias fotografías de una de las soluciones coloidales, tales fotos fueron tomadas durante los dos primeros minutos después de adicionar las semillas de oro, a partir de ese momento el color de la soluciones prácticamente ya no cambio, está evolución en el color sugiere que la formación de las nanoestructuras de Au ocurre en los primeros minutos de reacción y después sólo hay pequeños cambios en la densidad de nanoestructuras y en la forma y tamaño de las mismas.



Figura IV.12 Evolución del color de la solución de nanorodillos de Au estabilizados con la mezcla de surfactantes CTAB-SDB durante los primeros 2 minutos.

Las soluciones coloidales que condujeron a la formación de nanoestructuras anisotrópicas fueron estudiadas con mayor detalle mediante las técnicas de espectroscopía UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión. En la **Figura IV.13** se muestra la evolución del espectro UV-Vis de la solución coloidal de Au obtenida con la mezcla 95:5. Se observa que desde el espectro adquirido a los 5 minutos de reacción ya se obtienen dos bandas de absorción con máximos en 547 y 787 nm, las cuales corresponden a la TSPR y LSPR de nanorodillos de Au. Después de 60 minutos, las bandas sufren un desplazamiento hacia menores longitudes de onda, de manera que la banda que originalmente estaba en 547 nm se desplaza hasta los 533 nm, mientras que la banda de LSPR se desplaza de 787 a 746 nm, además en ambas bandas se observa un considerable aumento de intensidad. El desplazamiento de las bandas está relacionado con la disminución en el tamaño

promedio de los nanorodillos y el aumento de intensidad con el incremento del número de rodillos en la solución. Cuando el tiempo de reacción alcanza los 90 min, la posición de la banda en 533 nm ya no cambia y la banda en 746 nm se desplaza ligeramente hasta los 741 nm. A partir de ese momento la posición de dichas bandas se mantiene sin cambio como se puede notar en el espectro de la solución después de dos días de haber sido preparada. Al comparar la posición de las bandas de TSPR (533 nm) y LSPR (741 nm) de la solución estable de nanorodillos obtenida en este caso con las posiciones de 512 nm (TSPR) y 763 nm (LSPR) obtenidas al usar 100 % CTAB, se encontró que usando CTAB: SDB en proporción 95:5 se tiene una menor separación entre las dos bandas de SPR, así como un menor valor de longitud de onda de la banda de LSPR. Lo anterior sugiere que al adicionar una pequeña cantidad del surfactante aniónico SDB al surfactante CTAB, se disminuye la relación longitud/diámetro de los rodillos.

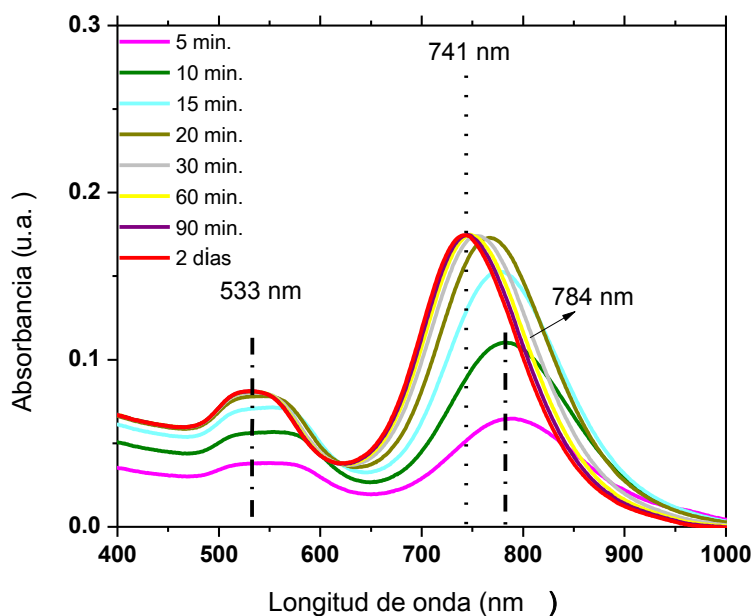


Figura IV.13 Evolución del espectro UV-Vis de nanorodillos de Au con CTAB 95:5 SDB (0.2 M).

La determinación de la forma, tamaño y relación longitud/diámetro de las nanoestructuras de Au obtenidas con la solución 95:5 fue realizada mediante imágenes de TEM. En la **Figura IV.14** son mostradas las imágenes de TEM de dicha solución observándose que efectivamente se tiene la obtención de nanorodillos, lo cual corrobora el resultado de espectroscopía UV-Vis. Sin embargo, además de

rodillos también se observan partículas con otras formas, la distribución de la forma de las partículas es mostrada en la **Figura IV.14c** y en ella se puede apreciar que más del 70 % de las nanoestructuras presentan la forma de rodillo. El análisis de las dimensiones de los rodillos reveló que estos tienen una relación entre su longitud y diámetro de 3:1 y 2:1, la relación de aspecto de los rodillos es presentada en la **Figura IV.14d**. Este resultado confirma lo obtenido por espectroscopía UV-Vis con respecto a que la presencia del co-surfactante SDB afecta el crecimiento de las semillas de Au, provocando que el crecimiento preferencial que conduce a la formación de rodillos sea menor y por lo tanto se obtengan rodillos más pequeños.

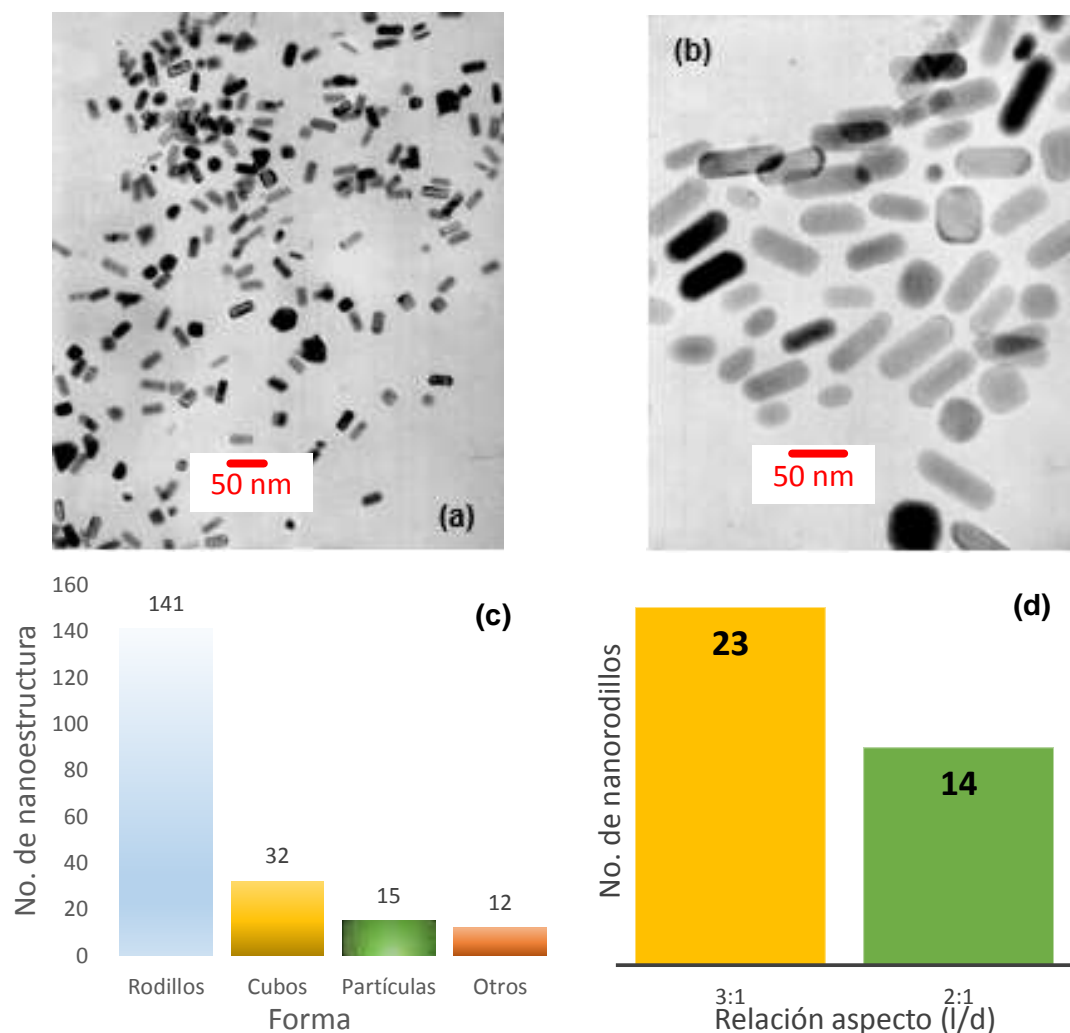


Figura IV.14 (a y b) Imágenes de TEM de la solución CTAB-SDB (95:05), (c) Distribución de formas y (d) gráfica de frecuencias de la relación de aspecto (l/d) de las nanoestructuras de Au.

Por otro lado, cuando se utilizó la mezcla 85:15 (CTAB: SBD) los espectros UV-Vis mostrados en la **Figura IV.15** revelaron la presencia de las dos bandas de

absorción características de los GNRs. Aunque en este caso la posición de las bandas de TSPR y LSPR en la solución ya estable, fueron encontradas en 521 y 727 nm, respectivamente. Al igual que en el caso anterior, durante el transcurso del tiempo de reacción se observaron desplazamientos de las bandas e incrementos en sus intensidades, lo cual como se mencionó anteriormente está relacionado con variaciones en las dimensiones promedio y cantidad de las nanoestructuras. Para esta solución se alcanzó la estabilización después de 90 minutos de reacción. El hecho de tener un valor de longitud de onda de la banda de LSPR menor que el obtenido con la mezcla 95:5, indica que las dimensiones de los nanorodillos disminuyeron y por lo tanto se espera que la relación longitud/diámetro sea menor que con la mezcla 95:5.

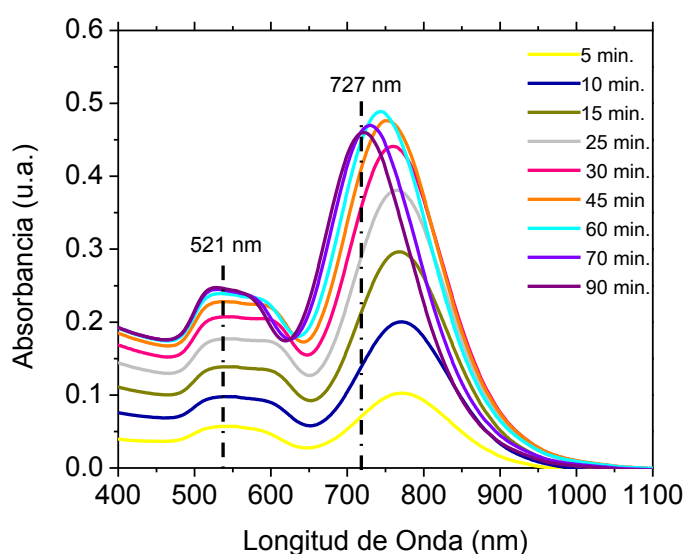


Figura IV.15 Evolución del espectro UV-Vis de nanorodillos de Au con CTAB 85:15 SDB (0.2 M).

Las imágenes de TEM (**Figura IV.16 a y b**) revelaron que efectivamente con la mezcla CTAB: SDB 85:15 se obtienen en su mayoría (aprox. el 64 %) nanorodillos, aunque también se forman partículas con forma de cubos y algunos aglomerados de partículas. En la **Figura IV.16c** se muestra la distribución de formas de las nanoestructuras obtenidas con la mezcla 85:15. Del análisis de las imágenes de TEM se determinó que los rodillos tienen una relación de aspecto (l/d) de 3:1 y 2:1, siendo la relación de 2:1 la que se presenta con mayor frecuencia, como se puede ver en la gráfica de distribución de tamaño mostrado en la **Figura IV.16 d**.

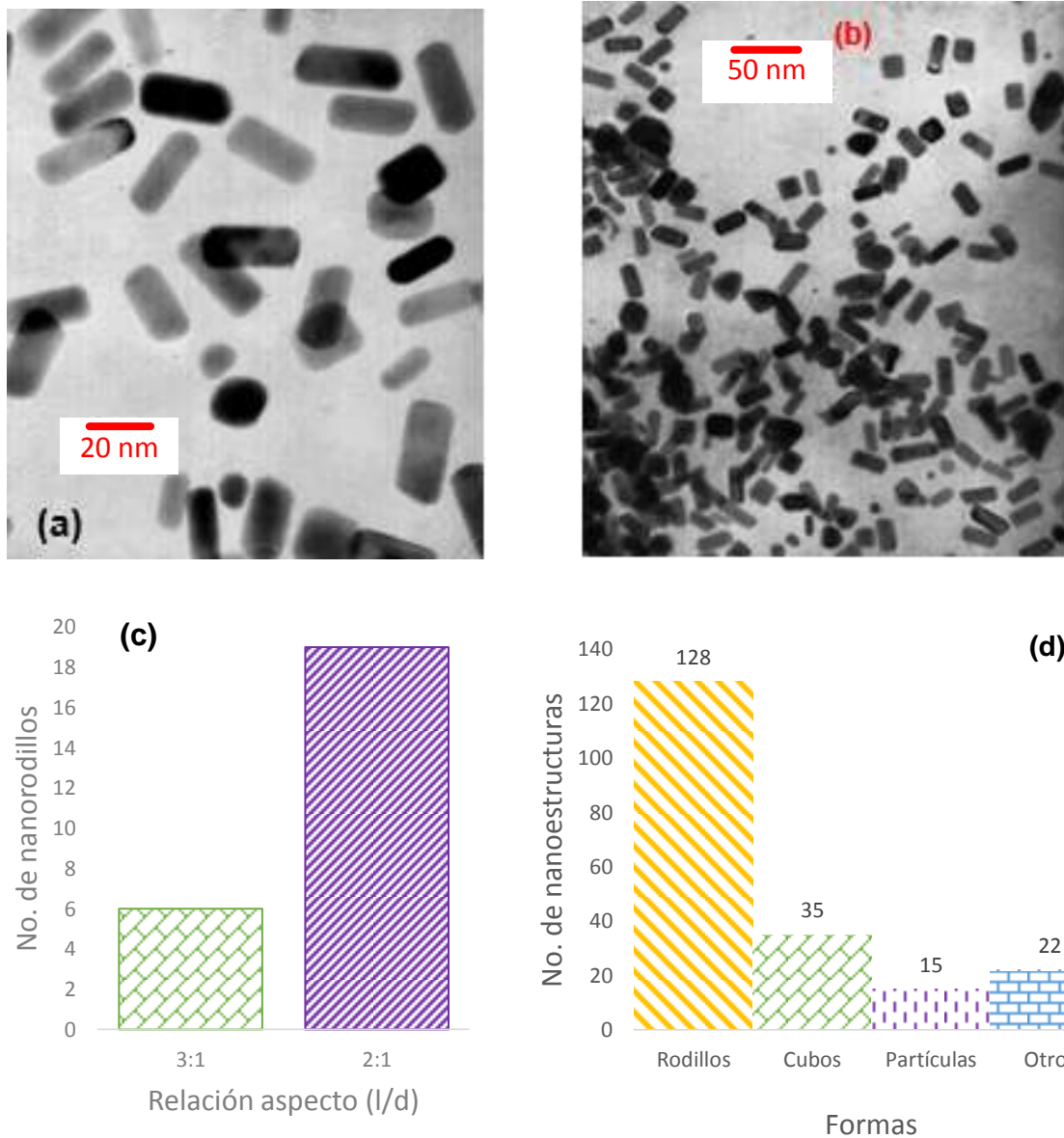


Figura IV.16 (a y b) Imágenes de TEM de las nanoestructuras obtenidas con la solución CTAB-SDB (85:15), (c) gráfica de frecuencias de la relación de aspecto, (d) Distribución de formas.

Los resultados de espectroscopia UV-Vis obtenidos al utilizar solo el surfactante SDB (0.2 M) se muestran en la **Figura IV.17**. Los espectros de UV-Vis revelan la presencia de una sola banda de SPR presentando un máximo en los 518 nm, indicándonos que el SDB por sí solo no es un surfactante que ayude a tener diferentes formas en las nanoestructuras como lo es el CTAB, en la evolución de los espectros se observa que transcurridos los 30 minutos la banda tiene una alta absorbancia, pero conforme transcurre el tiempo esta banda sufre una disminución en intensidad indicando que la solución no muestra estabilidad.

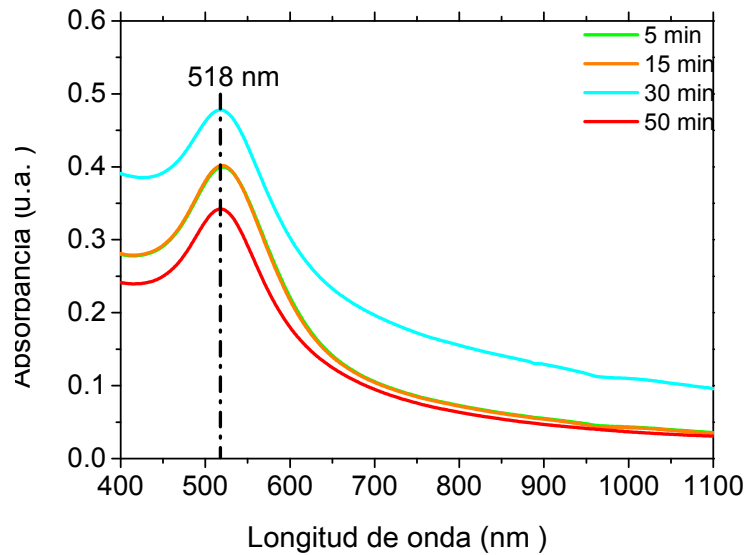


Figura IV.17 Evolución del espectro UV-Vis de la solución de nanoestructuras de Au con SDB.

En la **Figura IV.18** se presentan las imágenes de TEM de la solución de SDB, en donde se puede observar en la imagen de la izquierda que hay formación de aglomerados mientras que en la imagen de alta ampliación se puede observar que los aglomerados están compuestos por nanopartículas cuyo tamaño varía desde los 7 nm hasta que 13 nm.

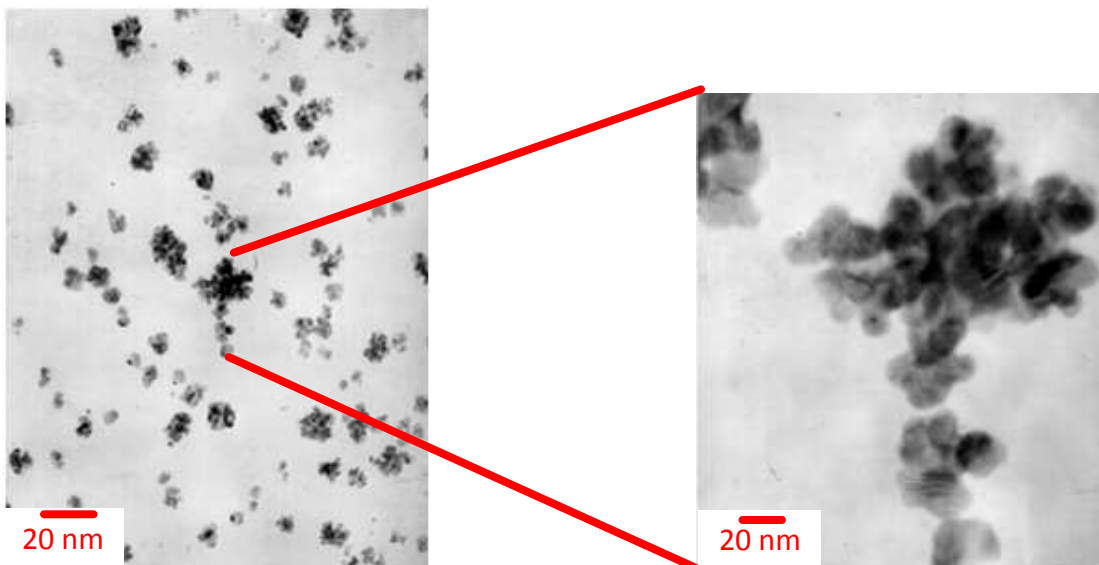


Figura IV.18 Imagen de TEM de nanopartículas de Au formadas en la solución SDB (0.2 M)

IV.1.3.2 Uso del BDAC como co-surfactante

Para el estudio de la presencia del co-surfactante catiónico BDAC mezclado con CTAB se utilizaron diferentes relaciones de volumen, pero manteniendo el volumen total de la mezcla en 5 mL y las condiciones de reacción que se establecieron en la síntesis de nanorodillos con 100 % CTAB. Las soluciones coloidales obtenidas con las diferentes mezclas fueron caracterizadas por espectroscopía ultravioleta visible y microscopía electrónica de transmisión.

En la síntesis de nanoestructuras de Au utilizando la mezcla de los surfactantes CTAB y BDAC, se prepararon soluciones con relaciones de volumen CTAB: BDAC de 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 y 0:100. En este caso, todas las mezclas presentaron resultados satisfactorios para la obtención de nanoestructuras anisotrópicas de Au con forma de rodillos, como se demuestra a continuación.

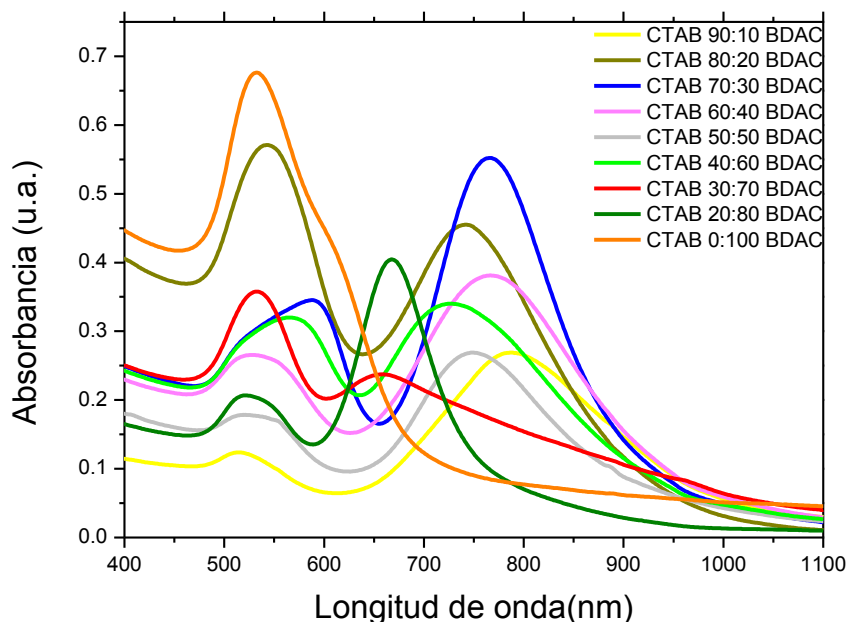


Figura IV.19 Espectros de absorción UV-Vis de nanorodillos de Au utilizando CTAB-BDAC (0.2 M) con diferentes relaciones de volumen.

En la **Figura IV.19** se muestran los espectros de absorción UV-Vis de las soluciones obtenidas con las mezclas CTAB:BDAC preparadas con diferente relación en volumen, después de haber mostrado estabilidad. Se puede apreciar que

en todos los espectros existe la presencia de dos bandas de absorción, lo cual es una evidencia de la obtención de nanoestructuras anisotrópicas. En la **Tabla IV.2**, se resumen las posiciones de las bandas de TSPR y LSPR de todos los espectros. Se puede notar que la solución 90:10 presenta las bandas en 517 y 787 nm, mientras que, cuando aumenta la proporción de BDAC en la mezcla, en general se observa que la banda de LSPR presenta un corrimiento hacia menores longitudes de onda, indicando que la relación l/d de los rodillos disminuye. Finalmente, la solución coloidal obtenida con 100 % BDAC muestra la banda de TSPR en 531, pero la banda debida a la LSPR no se define bien dado que se traslapa con la banda de TSPR de manera que se aprecia como un hombro con máximo en 605 nm, lo que sugiere que los rodillos obtenidos con esta solución deben tener una relación l/d muy pequeña.

Tabla IV.2. Valores de longitud de ondas de las bandas de TSPR y LSPR de nanorodillos de Au obtenidos con CTAB: BDAC.

Relación	Concentraciones	
CTAB/BDAC	0.2 M	
	TSPR (nm)	LSPR (nm)
90-10	517	787
70-30	588	765
60-40	524	766
50-50	528	746
40-60	567	723
30-70	530	652
20-80	519	669
0-100	531	605

Debido a que todas las mezclas de CTAB: BDAC condujeron a la formación de nanoestructuras anisotrópicas se estudió con mayor detalle una de las soluciones que presentó mayor desplazamiento de la banda de LSPR y otra que presentó menor desplazamiento, los resultados de su caracterización por espectroscopía UV-Vis y microscopía electrónica de transmisión se presenta a continuación. En la **Figura IV.20** se muestra la evolución del espectro UV-Vis de la solución coloidal de Au obtenida con la mezcla 70:30, en el espectro obtenido a los cinco minutos de reacción se observan las bandas pertenecientes a la SPR de los nanorodillos

mostrando máximos en 576 y 792 nm, asignadas a la TSPR y LSPR, respectivamente.

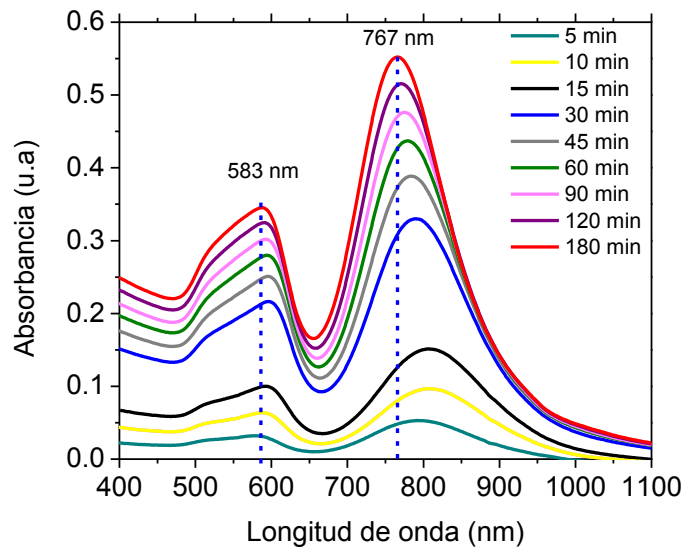


Figura IV.20 Evolución del espectro UV-Vis de nanorodillos de Au con CTAB 70:30 BDAC (0.2 M).

En el espectro de 15 minutos la banda de LSPR tiene un máximo por encima de los 800 nm y para tiempos de reacción mayores la banda de LSPR sufre un desplazamiento hacia menores longitudes de onda, de manera que transcurridos los 180 minutos, tiempo cuando la solución alcanza la estabilidad, la banda tiene su máximo en los 767 nm. Es importante mencionar que la banda de los 577 nm observada a los 5 minutos sufre un ligero corrimiento hasta los 587 nm a los 180 minutos, aunque esta no se define bien, debido a que como se observa en la Figura IV. 20 puede que exista la presencia del traslape de dos bandas una perteneciente a la formación de nanopartículas isotrópicas y la correspondiente a la TSPR de los nanorodillos. Al comparar la posición de las bandas de TSPR (583 nm) y LSPR (767 nm) de la solución estable de nanorodillos obtenida en este caso con las posiciones de 512 nm (TSPR) y 763 nm (LSPR) obtenidas al usar 100 % CTAB, se encontró que usando CTAB: BDAC en proporción 70:30 se tiene una menor separación entre las dos bandas de SPR, así como un valor parecido de longitud de onda de la banda de LSPR. Lo anterior sugiere que al adicionar dicha cantidad del surfactante catiónico BDAC al surfactante CTAB, este puede estar afectando en cierta manera, el diámetro del rodillo y de igual manera puede estar provocando la presencia de otro tipo de nanoestructuras en la solución coloidal, lo que está relacionado con el traslape de bandas en la región de 500 a 650 nm.

La determinación de la morfología y tamaño de las nanoestructuras presentes en la solución CTAB: BDAC (70: 30) se llevó a cabo por microscopía electrónica de transmisión. En la **Figura IV.21** se presentan imágenes de TEM, en la cuales se ve la formación de pequeños aglomerados compuestos por la presencia de nanorodillos. En la imagen de la derecha se puede observar un rodillo el cual presenta un diámetro de 5 nm aproximadamente y 35 nm de longitud, cuya relación de aspecto es de 7:1, mencionando que los resultados obtenidos por TEM concuerdan con los obtenidos por UV-Vis, atribuyéndose la formación de aglomerados al ancho de la banda correspondiente a la TSPR, presente en los 583 nm.

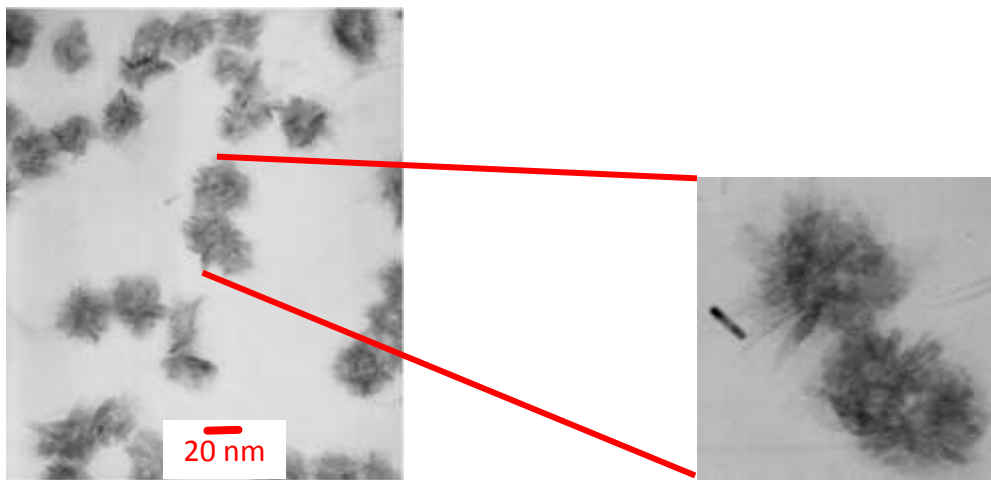


Figura IV.21 Imágenes de TEM de la solución CTAB-BDAC (70:30)

Por otro lado, en el caso cuando se utilizó la mezcla CTAB:BDAC 20:80 en donde las bandas de TSPR y LSPR se localizan en los 519 y 669 nm, indicando que los rodillos tienen una menor relación de aspecto, las imágenes de TEM mostradas en la **Figura IV.22** revelaron la existencia de nanorodillos, que presentan tamaños entre los 30 y 40 nm en su longitud y 18 nm en promedio en su diámetro, de igual manera se puede delimitar que la formación de rodillos está acompañada por la presencia de algunos otros tipos de nanoestructuras.

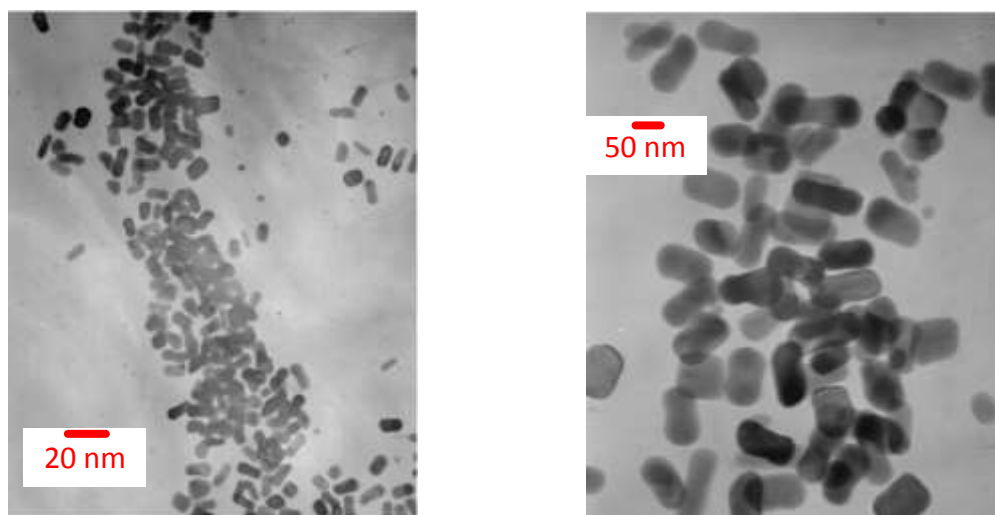


Figura IV.22 Imágenes de TEM de la solución CTAB-BDAC (80:20)

Finalmente, los resultados obtenidos al utilizar el co-surfactante BDAC al 100 % revelaron que el espectro UV-Vis (ver **Figura IV.16**) presenta una banda bien definida en los 513 nm pero también otra banda que se traslapa con la anterior y cuyo máximo está aproximadamente en los 605 nm. Cuando esta solución fue caracterizada por TEM, se observó la presencia de rodillos con longitudes menores a los 25 nm, así de igual manera se visualizó que los diámetros son muy pequeños, por lo que se espera que la relación de aspecto sea de 6:1 o más alta. Los resultados de UV-Vis y TEM demuestran que el BDAC es capaz de conducir a la formación de nanorodillos pequeños con relaciones l/d aunque también se tiene la formación de algunas nanopartículas cuasi-esféricas.

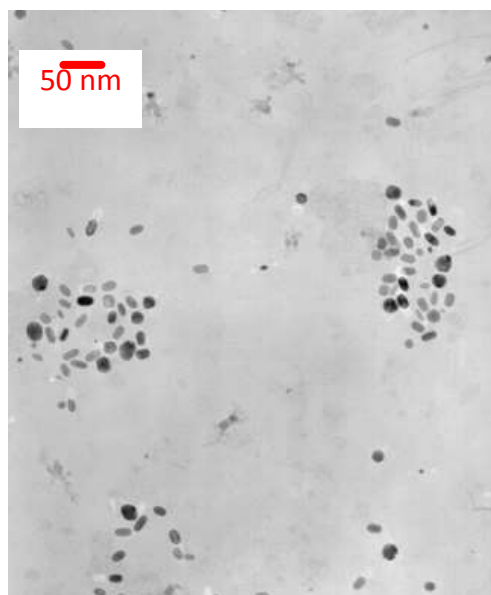


Figura IV.23 Imágenes de TEM de la solución 100 % BDAC.

IV.1.4 Funcionalización de nanorodillos

La funcionalización de nanoestructuras anisotrópicas ha sido un tópico de gran interés, debido a que en nanoestructuras como los rodillos y prismas después de haber sido sintetizadas en solución concentrada de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB), según Nikoobakht toda la superficie de la nanoestructura se recubre no covalentemente con una bicapa de dicho surfactante^[117]. Basándonos en esta información se llevó a cabo el proceso de funcionalización directa de los nanorodillos obtenidos en las soluciones acuosas de CTAB. Como se mencionó en el desarrollo experimental, para la funcionalización de los rodillos de Au, se tomó 1 mL de la solución coloidal que contenía a las nanoestructuras y se adicionó a 4 mL de diferentes disolventes. Las nuevas soluciones fueron monitoreadas usando espectroscopía UV-Vis, para verificar la presencia de las nanoestructuras y para estudiar el efecto del disolvente tanto en las bandas de SPR como en la interacción de la bicapa del surfactante con la superficie de los nanorodillos.

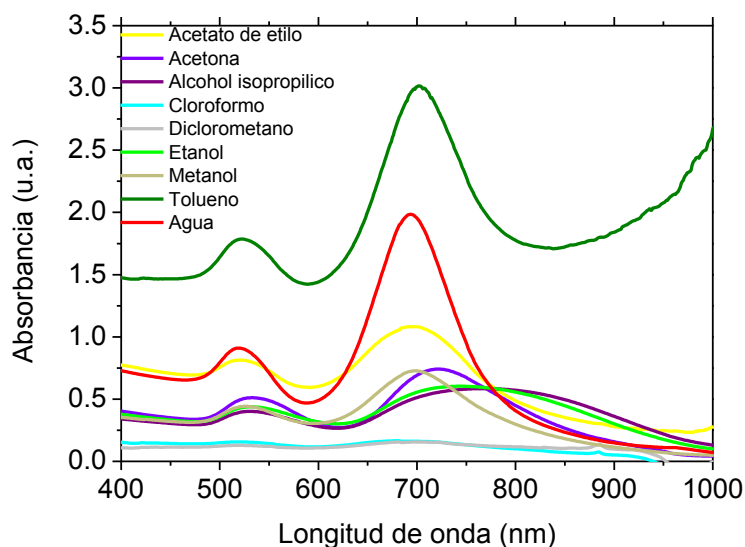


Figura IV. 24 Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones de nanorodillos funcionalizadas.

En la **Figura IV.24** se muestran los espectros UV-Vis de nanorodillos de Au dispersos en diferentes disolventes. Se puede notar que en disolventes como diclorometano y cloroformo, las bandas de SPR características de nanorodillos de Au prácticamente desaparecen, indicando la prácticamente nula existencia de rodillos en los tales disolventes. En cambio, en disolventes como acetona, acetato de etilo, metanol e incluso etanol y alcohol isopropílico se tienen presentes las dos bandas de SPR características de nanorodillos de Au. En principio, el obtener las bandas de absorción debidas a la TSPR y LSPR de rodillos indica que estos fueron funcionalizados exitosamente, ya que de lo contrario en lugar de lograrse la re-dispersión de los rodillos en los disolventes, se presentaría la precipitación del sistema nanorodillos-surfactante. Es importante mencionar que la funcionalización de la superficie de las nanoestructuras de Au es favorecida por la polaridad de los solventes utilizados, la cual permite la buena interacción con las moléculas del surfactante enlazadas directamente a la superficie de la nanoestructura. En la **Figura IV.25** se esquematiza como es la formación de la bicapa del CTAB sobre la superficie de la nanoestructura. Aquí se puede observar que en la primera capa de surfactante la cabeza interacciona con la superficie del rodillo mientras que la cabeza de la segunda capa queda libre para interaccionar con el medio en el que se están colocando los nanorodillos. Debido a que en la cabeza del CTAB está presente un grupo polar, no hay una buena interacción con los disolventes no-

polares tales como diclorometano y cloroformo, así que la bicapa del CTAB no es capaz de funcionalizar a los rodillos de Au en disolventes no-polares. Mientras que, en medios polares tales como acetato de etilo, acetona y metanol, la parte polar del surfactante interacciona muy bien con las moléculas del disolvente logrando funcionalizar a los nanorodillos.

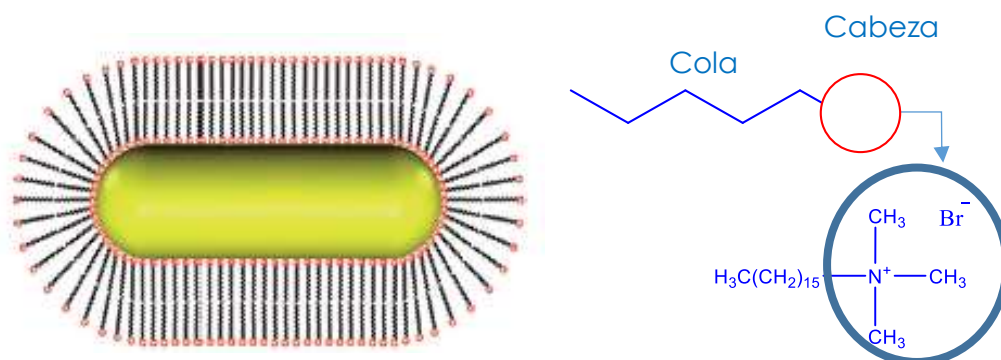


Figura IV. 25 Representación esquemática de la formación de la bicapa de CTAB sobre la superficie de un nanorodillo.

Es importante mencionar que en el caso del tolueno debido a la inmiscibilidad con el agua, no se logró la transferencia del sistema nanorodillos-surfactante y por lo tanto el espectro obtenido es resultado de la lectura de la solución acuosa.

Por otro lado, en los espectros UV-Vis se puede observar que las bandas de TSPR y LSPR de los nanorodillos de Au tienen una posición ligeramente desplazada con respecto al espectro de los rodillos en agua. Tal efecto puede ser causado por las diferencias en la constante dieléctrica del medio de dispersión, la cual varía para cada disolvente. Finalmente, cuando se tiene los rodillos dispersos en medios como metanol y alcohol isopropílico se puede atribuir que la funcionalización de los nanorodillos se debe a una co-micelización, es decir de la formación de micelas mixtas conteniendo los dos grupos anfílicos.

IV.1.5 Mecanismo de Formación de nanorodillos

En base a los resultados de TEM, TED y UV-Vis se propone un mecanismo para explicar la formación de GNRs, en el cual se toma en cuenta las tres etapas necesarias para la formación de nanoestructuras, es decir, la nucleación, el crecimiento y la estabilización.

Etapas de nucleación. Como se muestra en la **Figura IV.26**, la nucleación para la síntesis de GNRs es del tipo heterogéneo, debido a que se utilizan pequeñas

partículas de Au con formas poliédricas llamadas “semillas”. Tales partículas tienen caras con diferente actividad superficial y por lo tanto la adición de átomos no es igual en todas las caras, siendo esto una ventaja para controlar la forma de las nanoestructuras obtenidas a partir de semillas. Por otro lado, en la síntesis de GNRs se utilizó una concentración de CTAB superior a la concentración crítica micelar (CMC), lo cual ocasiona que las moléculas del surfactante se ordenen formando micelas inversas cilíndricas, este proceso se conoce como micelación. En el mecanismo propuesto se supone que la nucleación tiene lugar en el interior de las micelas del CTAB.

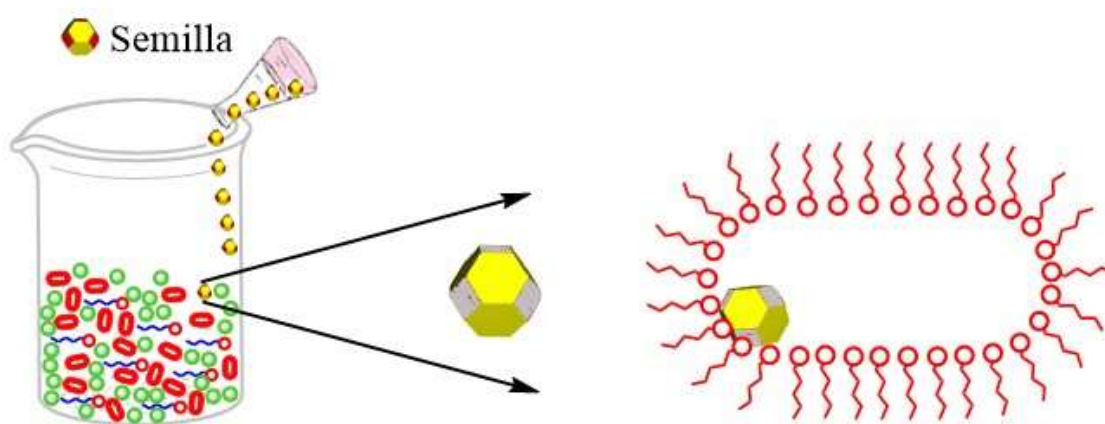


Figura IV.26. Proceso de nucleación heterogénea utilizando semillas de Au y representación de la micela inversa.

Etapas de crecimiento. Una vez que los núcleos están en el interior de las micelas, el crecimiento de estos se da por la adición de los átomos de Au que atraviesan la pared de la micela, el proceso es controlado por la difusión de los átomos desde el seno de la solución hasta las superficies activas de las semillas. En la **Figura IV.27** se representa como los átomos se adicionan a los núcleos, de manera que favorecen un crecimiento longitudinal, el resultado es la formación de rodillos con una relación l/d cada vez mayor. El crecimiento longitudinal es limitado por la longitud del cilindro de las micelas. Una vez alcanzada la longitud máxima, la adición de más átomos conduce a un crecimiento transversal aumentando el diámetro de los rodillos y por lo tanto disminuyendo la relación l/d . Lo anterior podría explicar los resultados obtenidos por UV-Vis, ya que como se mencionó en la sección IV.1.2.3, la evolución de la banda de absorción de LSPR indica que la relación l/d de los nanorodillos varía con el tiempo, coincidiendo con el mecanismo

de crecimiento propuesto. De acuerdo a los patrones de TED y las imágenes de HRTEM los rodillos crecen en los planos (110). Evidentemente las micelas fungen como un agente direccionador de forma y debido a que tienen forma cilíndrica permiten la formación de nanorodillos, además se puede suponer que el tamaño de las micelas determina la longitud de los rodillos. Es por eso que, los resultados de UV-Vis y TEM muestran la obtención de nanorodillos con forma controlada y una distribución de tamaño monodispersa.

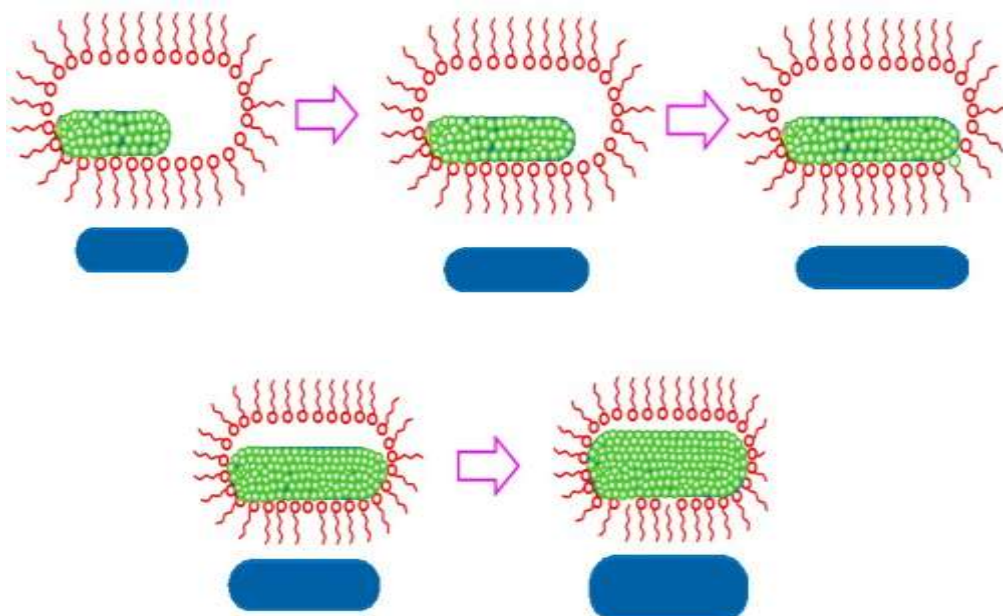


Figura IV.27. Crecimiento preferencial de nanorodillos de Au en el interior de las micelas del surfactante

Eta de estabilización. Los GNRs son estabilizados en la solución coloidal mediante un mecanismo de estabilización electrostática, que puede ser explicado de la siguiente forma: La parte hidrofílica del CTAB constituida por el grupo amina, se ioniza en la solución de reacción e interacciona electrostáticamente con la superficie de los rodillos. Debido a la alta concentración de CTAB, una segunda capa del surfactante interacciona con la primera mediante fuerzas de Van Der Waals, esto se debe a que las moléculas del surfactante se acomodan cola con cola. De tal manera que la superficie de los nanorodillos queda rodeada por una bicapa del surfactante como se muestra en la **Figura IV.28**. De acuerdo a los resultados de espectroscopia UV-Vis, los rodillos de Au se mantienen estables durante varios meses indicando que este tipo de estabilización electrostática es muy efectiva.

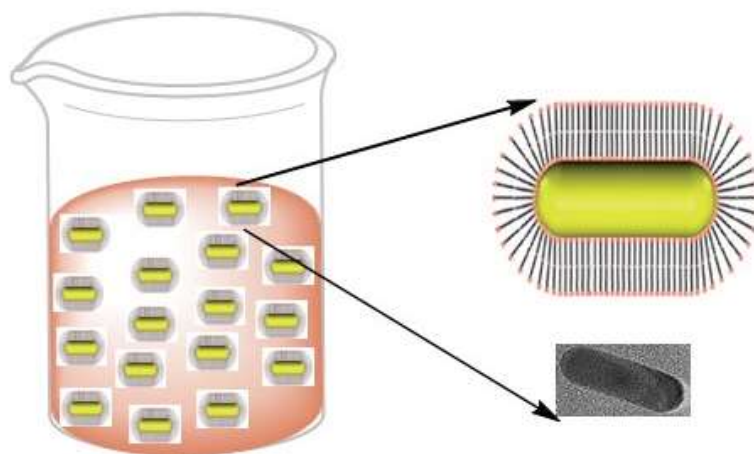


Figura IV.28. GNRs estabilizados por el surfactante CTAB en solución coloidal e imagen de TEM de un GNR.

IV.2 Formación de nanoprismas de Au

IV.2.1 Preparación de semillas de Au

Como se mencionó en el desarrollo experimental las nanopartículas de Au utilizadas como semillas en la formación de nanoprismas se prepararon utilizando $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, PVP y NaBH_4 , este último en tres diferentes volúmenes (70, 50 y 30 μL). El NaBH_4 es un agente reductor fuerte y por lo tanto al ser adicionado a la solución da inicio la reacción de reducción de los iones de oro. En las tres síntesis realizadas se observó que cuando se tiene solo PVP y $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ la solución es incolora, observándose que el color de la solución cambia al agregarse el NaBH_4 . Las soluciones obtenidas fueron monitoreadas por espectroscopia de absorción ultravioleta visible para verificar la formación de nanopartículas de Au.

En la **Figura IV.29** se muestran los espectros UV-Vis de las soluciones semillas adquiridos al tiempo donde las tres soluciones muestran estabilidad. Se observa que los tres espectros presentan la banda de SPR característica de nanopartículas de Au. La semilla 1, que fue preparada con 70 μL de NaBH_4 , tiene la banda de SPR con su máximo de absorción localizado en 515 nm. Mientras que la semilla 2, que fue preparada con 50 μL de NaBH_4 muestra el máximo en los 517 nm y finalmente la semilla 3 (con 30 μL de NaBH_4) muestra la banda de SPR en 519 nm.

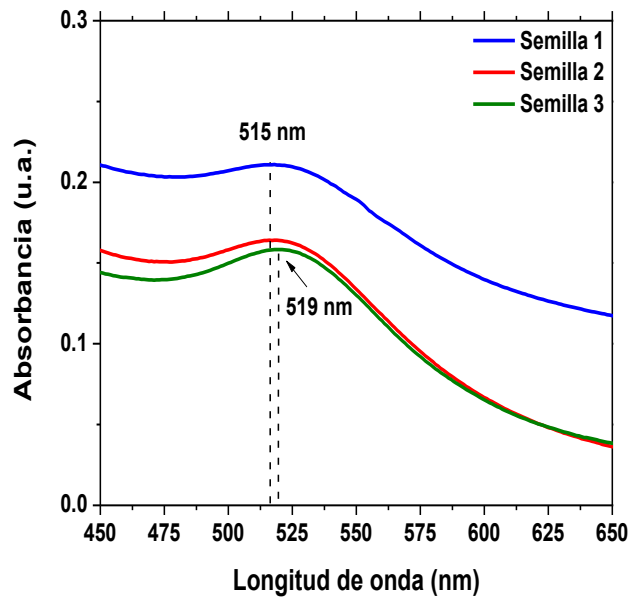


Figura IV. 29 Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones semillas de Au.

Lo anterior indica que el NaBH_4 juega un papel importante en la obtención de las nanopartículas, de manera que a mayor volumen de reductor menor es el tamaño de partícula, esto se puede asegurar ya que cuando el volumen de reductor disminuye la banda de SPR presenta un claro corrimiento hacia el rojo provocado por el aumento en el tamaño promedio de las nanopartículas.

La **Figura IV.30** muestran las imágenes de TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas con el polímero PVP en la solución **semilla 1** (SPR=515 nm), así como la distribución de tamaño de partícula. El análisis de TEM de la solución reveló la formación de partículas con forma cuasi-esférica y tamaños entre 2-7 nm. El histograma de tamaño de partícula (**Figura IV.30 c**) reveló que el tamaño promedio es de 3.9 nm. La moda de acuerdo al tamaño de la partícula es de 4 nm, debido a que el 48 % de las nanopartículas presentaron este tamaño. El patrón de difracción de DRX (**Figura IV.30 d**) de las nanopartículas de Au, muestra las líneas de difracción correspondientes a los planos (111), (200), (202) y (301) de Au, cuyas posiciones fueron comparadas con la ficha [99-101-3073].

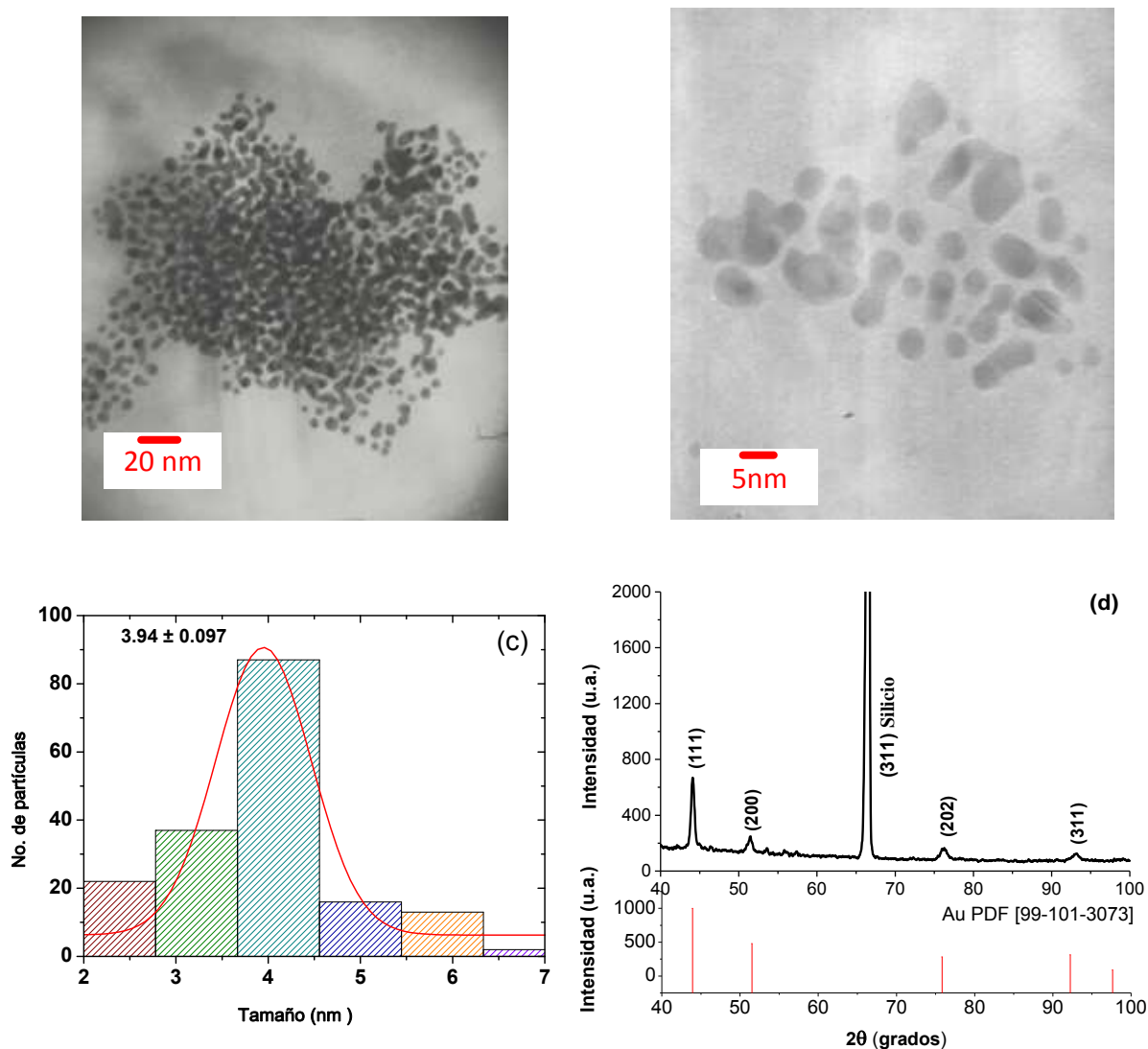


Figura IV. 30 Imágenes de TEM de nanopartículas de Au en la solución de semilla 1, distribución de tamaño de partícula y patrón de difracción de rayos X de las semillas de Au.

La **Figura IV.31** muestra una imagen de TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas con el polímero PVP en la solución **semilla 2** (SPR=517 nm). Se encontró que las partículas presentan forma cuasi-esférica y tamaños entre 3 y 9 nm. El tamaño promedio es de 5.9 nm, mientras que la moda es de 6 nm debido a que el 47 % de las nanopartículas presentaron este tamaño.

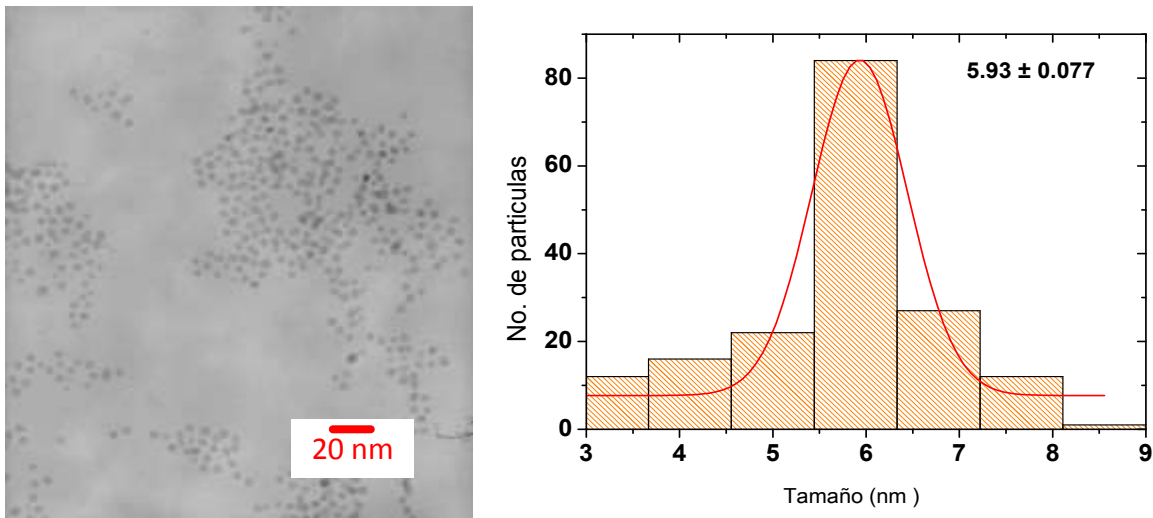


Figura IV.31 Imagen de TEM de nanopartículas de Au de la semilla 2 y distribución de tamaño de partícula

La **Figura IV.32** muestra una imagen de TEM de las nanopartículas de Au estabilizadas con el polímero PVP en la solución **semilla 3** (SPR=519 nm), así como la distribución de tamaño de partícula. El análisis de TEM muestra la formación de partículas con forma cuasi-esférica y tamaños entre 6 y 14 nm. El tamaño promedio es de 9.9 nm y el 38 % de las nanopartículas presentan un tamaño de 10 nm.

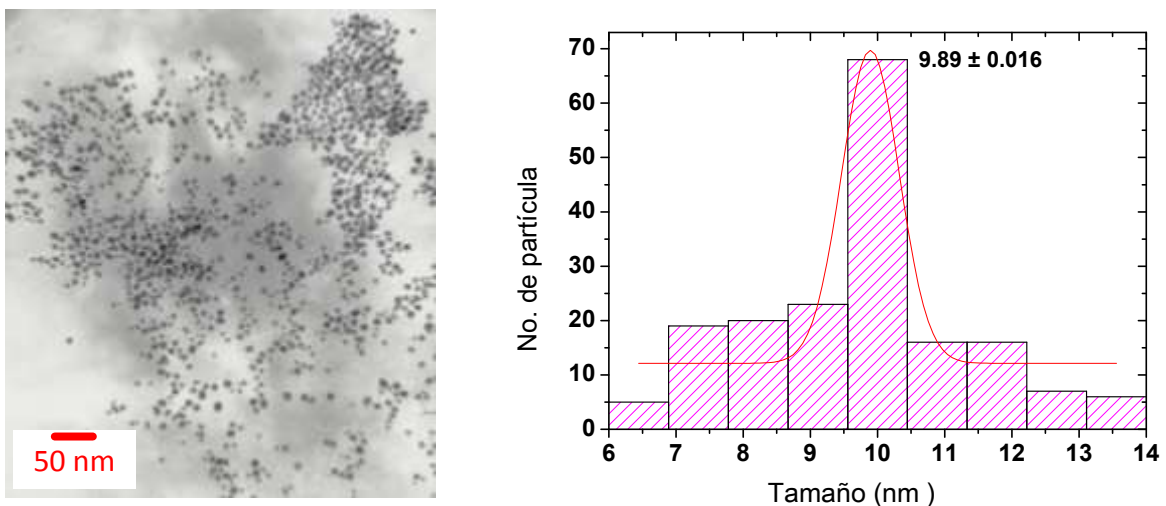


Figura IV. 32 Imagen de TEM de nanopartículas de Au de la solución de semilla 3 y su distribución de tamaño de partícula.

IV.2.2 Formación de nanoprismas

IV.2.2.1 Efecto del tipo de semilla en la síntesis de nanoprismas de Au

Como se mencionó en el desarrollo experimental, los nanoprismas de Au reportados en el presente trabajo se prepararon mediante una variante del método desarrollado

por Tai Hwan Ha y colaboradores [35], quienes utilizaron el surfactante CTAC, KI y semillas de Au con tamaño promedio de 3.8 ± 1.5 nm para formar nanoprismas con un rendimiento del 45 ± 5 % y con una longitud de borde de 98 ± 7 nm. En nuestro caso se realizó la síntesis de nanoprismas de Au en presencia del surfactante CTAB y utilizando NaOH, así como tres diferentes semillas de Au, con la finalidad de estudiar el efecto del tipo de semilla sobre el tamaño de los nanoprismas. Todas las soluciones preparadas con las diferentes semillas fueron monitoreadas por espectroscopía UV-Vis para verificar la formación de nanoestructuras de Au mediante la detección y evolución del fenómeno de SPR.

En la **Figura IV.33** se muestran los espectros UV-Vis de la solución coloidal de nanoprismas de Au obtenida con la semilla 1 y KI. Los espectros fueron tomados en el intervalo de tiempo de reacción de 5 a 45 minutos.

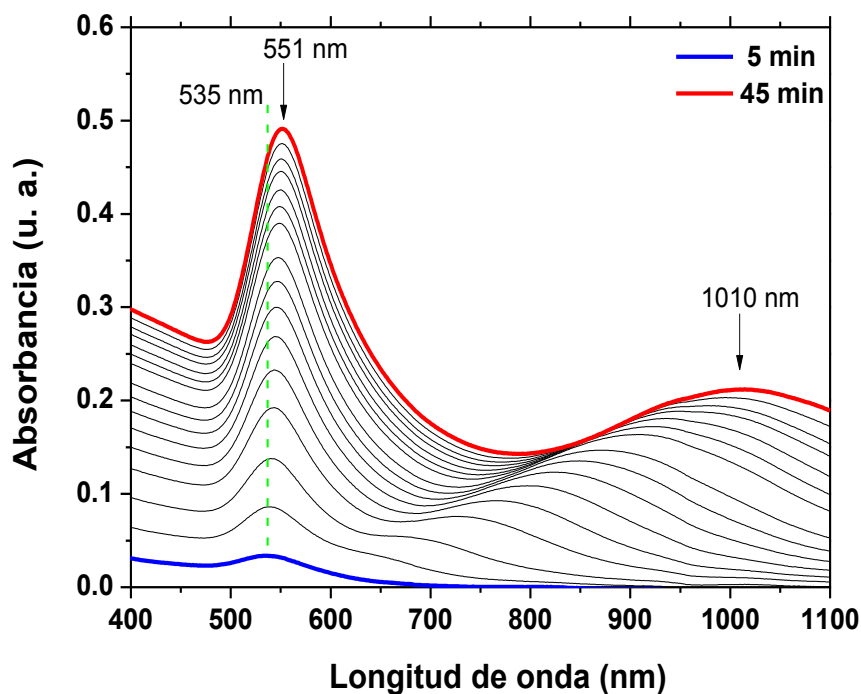


Figura IV. 33 Evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución de nanoprismas de Au obtenidos con la semilla 1 y KI en una concentración de 0.1 M

En el primer espectro adquirido a los 5 minutos de reacción se observa una sola banda en 535 nm, la cual corresponde a la SPR de nanopartículas de Au, es obvio que tales partículas son el resultado del crecimiento de las nanopartículas de la solución semilla 1, ya que como se comentó en la sección IV.2.1 las partículas de

la semilla 1 tienen tamaños de 2 a 7 nm y su banda de SPR se localiza en los 515 nm, de manera que cuando inicia el crecimiento de las semillas las partículas aumentan su tamaño y por lo tanto su banda de SPR se recorre a mayores longitudes de onda. Se puede apreciar que conforme transcurre el tiempo de reacción surge una pequeña banda de absorción alrededor de los 650 nm, la cual sufre un continuo desplazamiento hacia mayor longitud de onda, hasta alcanzar los 1010 nm cuando el tiempo de reacción es de 45 minutos, dicho desplazamiento es acompañado del aumento en la intensidad de la banda. La banda de absorción ha sido asignada a la oscilación colectiva de los electrones superficiales localizados a lo largo de la longitud del borde de los nanoprismas de Au, a la cual se le llama la resonancia de plasmon superficial longitudinal (LBSPR) de prismas. Se ha reportado que la longitud de onda a la que se presenta dicha banda depende fuertemente de la longitud de los prismas, obteniéndose una banda a longitudes de onda cercanas a los 700 nm para prismas con longitud promedio de 115 nm ^[123]. Mientras que la banda se presenta a mayor longitud de onda conforme aumenta el tamaño de los prismas, llegando incluso a localizarse en la región del infrarrojo cercano, aproximadamente en 900 nm para prismas con longitudes promedio de 220 nm ^[34]. En el caso de la presente investigación, el comportamiento de la banda de LBSPR de los prismas indica que después de varios minutos de la reacción de crecimiento se forman prismas con un tamaño pequeño, pero al transcurrir el tiempo continúa el crecimiento preferencial a lo largo de la longitud de los prismas hasta formarse prismas con tamaños tan grandes que dan origen a la absorción en la región del infrarrojo (1010 nm).

Con respecto a la banda que inicio en 535 nm, se observa que el aumento en el tiempo de reacción ocasiona un considerable aumento en la intensidad y un ensanchamiento de la banda, además de un ligero desplazamiento hacia mayor longitud de onda, alcanzando los 551 nm a los 45 minutos de reacción. El aumento en la intensidad es el reflejo del incremento en la densidad de partículas de Au formadas en la solución y el desplazamiento de la banda está relacionado con el aumento en el tamaño promedio de las nanopartículas. Mientras que el ensanchamiento de la banda puede ser ocasionado por la polidispersidad de tamaños de las partículas, pero también puede ser debido al traslape de la banda de SPR de nanopartículas esféricas o cuasi-esféricas con la banda debida a la

oscilación colectiva de los electrones superficiales en torno al espesor de los prismas, la cual se le llama la resonancia de plasmón superficial transversal de prismas (TSPR).

Por lo tanto, los resultados de espectroscopía UV-Vis de la solución preparada con la semilla 1 revelaron que se obtienen tanto partículas isotrópicas (esféricas o cuasi-esféricas) como anisotrópicas (con forma de prismas). Esto demuestra que en una cierta cantidad de partículas de la solución se logró un crecimiento cristalino preferencial que condujo a la formación de prismas, cuyas dimensiones fueron aumentando con el transcurso del tiempo de reacción. Otro de los resultados importantes fue que la solución coloidal de nanoprismas de Au se mantiene estable durante meses, lo cual se ve reflejado en que los espectros UV-Vis de la solución no cambian a partir del tiempo de reacción de 45 minutos.

Por otro lado, cuando se utilizó la solución semilla 2 para sintetizar nanoprismas de Au, se encontraron ciertas similitudes que el caso de la semilla 1, pero también algunas diferencias como se comenta más adelante. La **Figura IV.34** muestra los espectros UV-Vis de la solución coloidal preparada con la semilla 2, tomados a diferentes tiempos dentro del intervalo de 5 minutos a 1 mes de haber sido preparada la solución. Es importante recordar que la solución semilla 2 tiene nanopartículas de Au con tamaños de 3-9 nm y su espectro UV-Vis muestra la banda de SPR en 517 nm.

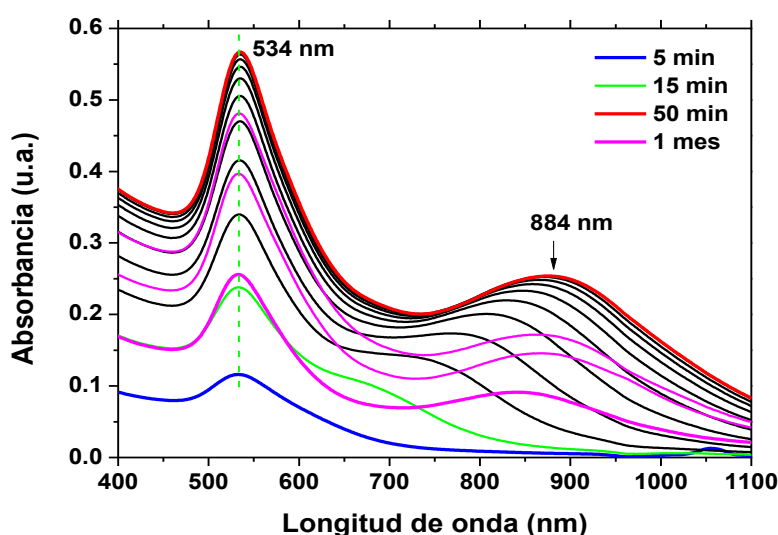


Figura IV. 34 Evolución del espectro de absorción UV-Vis de nanoprismas de Au sintetizados a partir de la semilla 2 y KI con una concentración de 0.1 M

En el espectro adquirido a los 5 minutos de reacción sólo se observa una banda en 534 nm, la cual es asignada a la SPR de nanopartículas isotrópicas de Au. Mientras que en el espectro tomado a los 15 minutos ya se aprecia una banda localizada en 677 nm que es debida a la LBSPR de prismas. Dicha banda sufre un desplazamiento hacia mayor longitud de onda al transcurrir el tiempo de reacción, alcanzando el valor de 884 nm a los 50 minutos de reacción. Lo anterior indica que la longitud de los prismas aumenta al incrementarse el tiempo de reacción. Sin embargo, a diferencia de los prismas preparados con la semilla 1, en este caso la banda de LBSPR no se mantiene estable sino que se vuelve a desplazar cuando el tiempo de reacción supera los 3 días de reacción, llegando a presentar un valor de 848 nm a los tres meses. El desplazamiento de la banda de LBSPR de prismas hacia menores longitudes de onda es acompañado de una notoria disminución en la intensidad de la banda, lo cual indica que la solución no se mantiene estable a partir de los 3 días y por lo tanto se presenta la precipitación de las nanoestructuras más grandes, dejando en la solución a los nanoprismas más pequeños y a las nanopartículas isotrópicas. Por otro lado, debido a que la longitud de onda de la banda de LBSPR de los prismas preparados con la semilla 2 llegó a un valor máximo de 884 nm y que en el caso de los prismas preparados con la semilla 1 el valor máximo fue de 1010 nm, se puede concluir que las partículas de la semilla 1 tienen un mayor crecimiento preferencial permitiendo obtener prismas más grandes, además que también permite obtener soluciones coloidales más estables.

Finalmente, en el caso de la solución coloidal de prismas de Au preparada con la semilla 3 (con tamaño de partícula entre 6 y 14 nm), los espectros de absorción UV-Vis mostrados en la **Figura IV.35**, revelaron que la banda de LBSPR de prismas tiene muy baja intensidad mientras que la banda debida a la SPR de nanopartículas esféricas muestra una alta intensidad. Lo anterior indica que con la semilla 3 no se tiene un buen crecimiento preferencial que conduzca a la formación de nanoestructuras anisotrópicas de Au, lo cual seguramente se debe a que la mayoría de las partículas de la solución semilla tienen tamaños suficientemente grandes cuya forma no permite el crecimiento preferencial en ciertos planos de la superficie de la partícula sino que al contrario el crecimiento de las partículas ocurre por igual en toda la superficie, generando partículas con forma isotrópica. La baja intensidad de la banda de LSPR de prismas y su posición máxima de 910 nm,

sugiere que sólo una pequeña cantidad de semillas lograron crecer preferencialmente formando prismas, sin embargo los resultados de UV-Vis sugiere que las dimensiones de dichos prismas son mayores a los obtenidos con la semilla 2 pero menores que los obtenidos con la semilla 1.

En general se puede deducir que la semilla 3 no es adecuada para la formación de nanoprismas de Au ya que sólo se obtiene una pequeña cantidad de prismas. La semilla 2 tampoco es adecuada ya que aunque si forma prismas, la solución coloidal no se mantiene estable por largos periodos de tiempo. De manera que la semilla adecuada para la síntesis de nanoprismas es la semilla 1 ya que la solución se mantiene estable por largo tiempo y además se obtienen prismas con un mayor rendimiento.

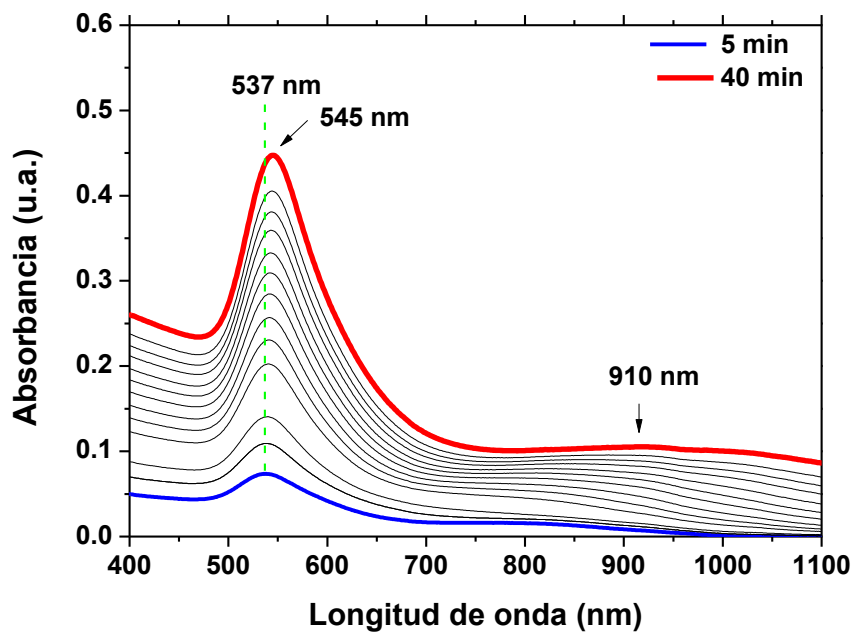


Figura IV. 35 Evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución de nanoprismas de Au sintetizados con la semilla 3 y KI con una concentración de 0.1 M

IV.2.2.2 Efecto de la concentración de iones yoduro en la síntesis

Otro de los parámetros que se estudió durante la síntesis de nanoprismas de Au fue la concentración de iones yoduro, para lo cual se adicionaron 6 μL de las soluciones de KI o NaI en diferentes concentraciones y se determinó su efecto sobre la SPR y características de los nanoprismas.

IV.2.2.2.1 Efecto del KI en la síntesis de prismas de Au

En las **Figuras IV.36a y IV.36b**, se muestran los espectros de absorción UV-Vis de las soluciones coloidales de nanoprismas de Au obtenidos con diferentes concentraciones de KI y usando las semillas 1 y 2, respectivamente. En ambos casos, los espectros de las soluciones coloidales revelaron la presencia de las bandas de SPR de prismas de Au, una banda a longitudes de onda largas que es debida a la longitud del borde de los prismas y otra a longitudes de onda corta que corresponde al espesor de los prismas. Aunque es importante mencionar que la intensidad de la banda a longitud de onda corta es demasiado intensa, lo cual podría indicar la presencia de nanopartículas esféricas o semi-esféricas, las cuales contribuyen a dicha absorción, ya que ese tipo de partículas presentan su SPR a valores entre 515 y 560 nm, dependiendo de su tamaño.

En el caso cuando se utilizó la semilla 1, con tamaño de partícula de 3 a 6 nm, el espectro de la solución preparada con KI en concentración de 100 mM que se muestra en la **Figura IV.36a**, presentó las bandas de SPR de los prismas en 549 nm y 1025 nm, pero a medida que la concentración de la sal de yoduro disminuye la banda localizada a 1025 nm se desplaza progresivamente hacia menores valores llegando a los 803 nm en la solución con la concentración de KI de 2 mM, en cambio la banda en 549 nm prácticamente no sufre cambio al variar la concentración del KI. La posición de la primera banda está asociada a la LBSPR de prismas y mientras más grande sea la longitud del prisma mayor será la longitud de onda de la banda de absorción. De manera que los espectros de UV-Vis sugieren que a bajas concentraciones de KI se obtienen prismas con una longitud de borde pequeña y con alta concentración de KI los prismas son más grandes.

En la **Figura IV.36b** se muestran los espectros de las soluciones preparadas con la semilla 2 (cuyo tamaño de partícula fue de 3 a 9 nm). En este caso se observó el mismo comportamiento, es decir, se obtuvieron las dos bandas de la SPR de nanoestructuras de Au, las cuales se localizaron en 533 y 928 nm cuando la concentración de KI fue de 100 mM, mientras que cuando la concentración disminuyó a 10, 5 y 2.5 mM, la banda de LBSPR de prismas se presentó en 877, 792 y 742 nm, respectivamente. Nuevamente se observó que la variación en la concentración de KI no afecta la posición de la banda de SPR correspondiente al espesor de los prismas, ya que esta se mantuvo entre los 531 y 534 nm. Al igual que

en el caso anterior, los prismas con mayor longitud del borde se obtiene con alta concentración de KI.

Comparando los espectros de las soluciones obtenidas con la semilla 1 (**Figuras IV.36a**) y la semilla 2 (**Figura IV.36b**) es evidente que mayores longitudes de onda de la banda de LSPR son obtenidos con la semilla 1, lo cual indica que los prismas más grandes se obtienen con dicha semilla.

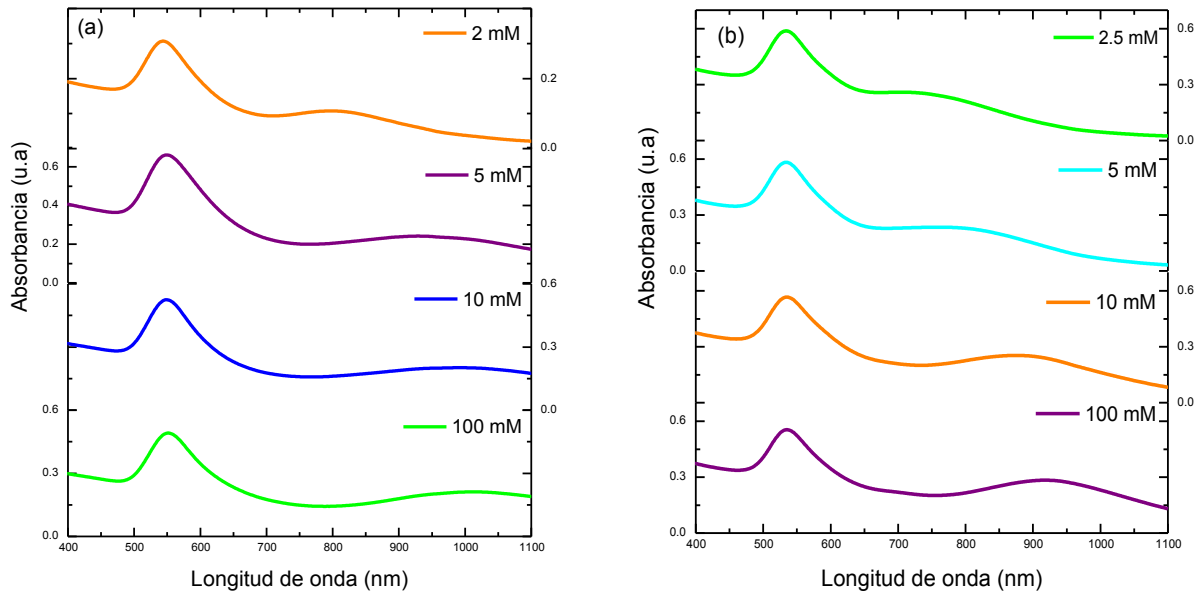


Figura IV.36 Espectros de absorción UV-Vis de nanoprismas de Au obtenidos con la semilla 1 (a) y la semilla 2 (b) y diferentes concentraciones de la solución de KI

La **Figura IV.37** muestra las imágenes de TEM de los nanoprismas de Au obtenidos en la solución coloidal preparada con KI en una concentración de 100 mM y la semilla 1. En las imágenes se observa la presencia de nanoprismas con longitud de borde desde los 350 nm hasta los 700 nm, algunos de los prismas están completos mientras que otros presentan truncamiento en las esquinas. En la imagen **a** se aprecia que el espesor de los nanoprismas es muy delgado tanto que se puede ver el apilamiento de alguno de ellos, así mismo en la imagen **b** se observa un nanoprisma completo y otro con truncamiento en las esquinas. Los resultados de TEM concuerdan con los resultados obtenidos por UV-Vis (véase **Figura IV.36a**) en cuanto a que el tamaño de los prismas obtenidos con una alta concentración de KI es mayor que a bajas concentraciones.

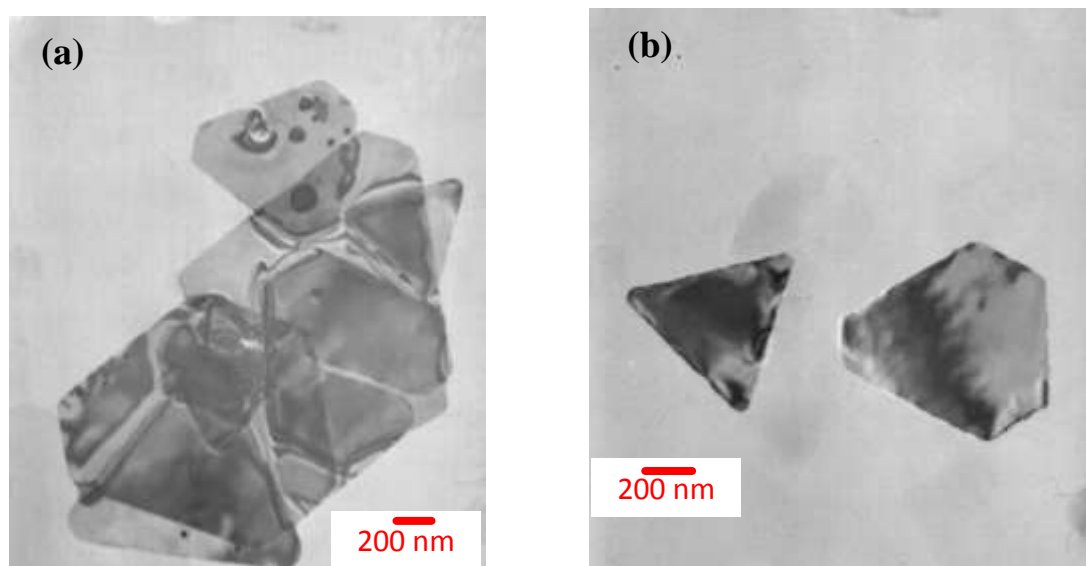


Figura IV.37 Imágenes de TEM de nanoprismas de Au obtenidos con la semilla 1 y KI con concentración de 100 mM

La **Figura IV.38** muestra las imágenes de TEM de los nanoprismas de Au obtenidos en la solución coloidal preparada con KI en una concentración de 10 mM y la semilla 1. En las imágenes se observa la presencia de nanoprismas con longitud de borde desde los 40 nm hasta los 350 nm, algunos de los prismas están completos mientras que otros presentan truncamiento en las esquinas. En la imagen **a** se aprecia que existe polidispersidad en los prismas pero de igual manera se puede ver que hay presencia de otro tipo de nanoestructuras con forma hexagonal y de poliedros. Así mismo en la imagen **b** se observa una distribución de formas en el cual nos arroja que hay mayor porcentaje de nanoprismas. Los resultados de TEM concuerdan con los resultados obtenidos por UV-Vis (véase **Figura IV.36a**) en el hecho de que en cuanto a la polidispersidad en el tamaño de la longitud del borde de los nanoprismas.

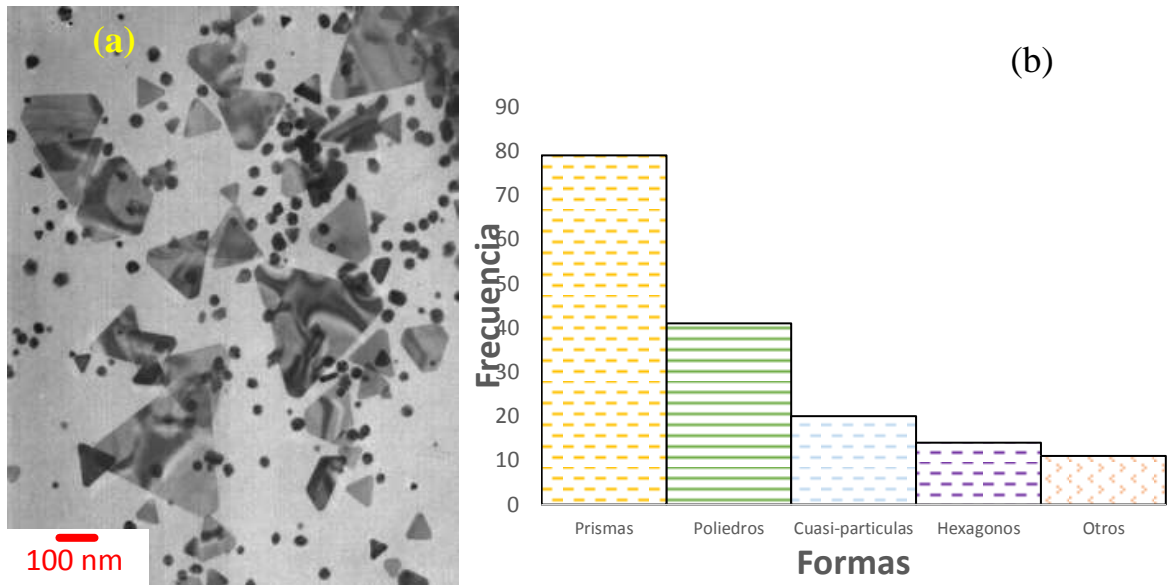


Figura IV.38 Imagen de TEM de nanoprismas de Au obtenidos con la semilla 1 y KI con concentración de 10 mM, así como su distribución de formas.

Finalmente, la **Figura IV.39** muestra las imágenes de TEM de los nanoprismas de Au obtenidos en la solución coloidal preparada con KI en concentración de 2 mM y la semilla 1. En las imágenes se observa la presencia de nanoprismas con longitud de borde de 30-50 nm, nuevamente algunos de los prismas están completos mientras que otros presentan truncamiento en las esquinas. Al igual que en el caso anterior se observan partículas con forma hexagonal y poliédrica. Los resultados de TEM concuerdan con los resultados obtenidos por UV-Vis (véase **Figura IV.3a**) en el hecho de que en la banda de la LBSPR se observa un ensanchamiento lo cual nos indicando polidispersidad en el tamaño de la longitud del borde de los nanoprismas.

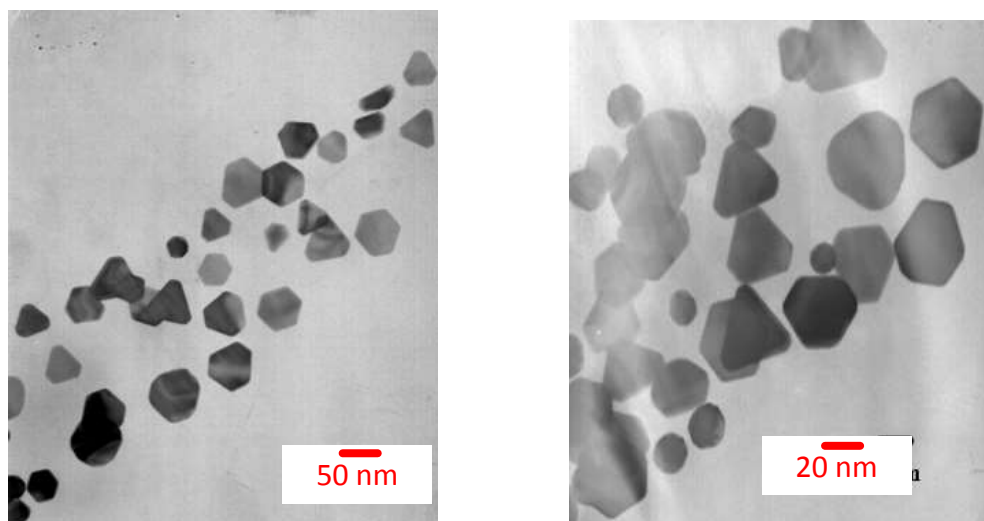


Figura IV.39 Imágenes de TEM de nanoprismas de Au obtenidos con la semilla 1 y KI con concentración de 10 mM, así como su distribución de formas.

IV.2.2.2.2 Efecto del NaI en la formación de nanoprismas de Au

En la **Figura IV.40** se muestran los espectros UV-Vis de las soluciones coloidales preparadas utilizando yoduro de sodio en diferentes concentraciones, en dichos espectros se observa claramente la presencia de las bandas correspondientes a la SPR de los nanoprismas. Cuando se tiene una baja concentración de NaI (1 mM) se observa como el máximo correspondiente a la LSPR está en los 1053 nm y SPR del espesor en 534 nm, pero a medida que la concentración aumenta la banda de la LSPR sufre un corrimiento hacia menores longitudes de onda, mostrando máximos en 994, 911, 893 y 880 nm, mientras que la banda de los 534 nm permanece constante en todas las concentraciones. En todos los espectros se puede distinguir un hombro que acompaña a la banda de los 534 nm, el cual puede ser debido a que los prismas presentan un SPR cuadrupolar, siendo esta consecuencia de la forma de las nanoestructuras, en el caso de los prismas se llega a hablar de este tipo de SPR debido a que puede existir en truncamiento de los mismos, lo que daría diferente respuesta ante la interacción con la radiación electromagnética. Así mismo se puede mencionar que la banda de los 534 nm, es referente a la población existente de nanopartículas esféricas y cuasi-esféricas en la solución de síntesis de nanoprismas. Es importante mencionar que las intensidades de las bandas de SPR de nanopartículas esféricas y de nanoprismas mantienen una relación de 2:1, lo cual sugiere que hay una mayor cantidad de partículas esféricas en la solución coloidal.

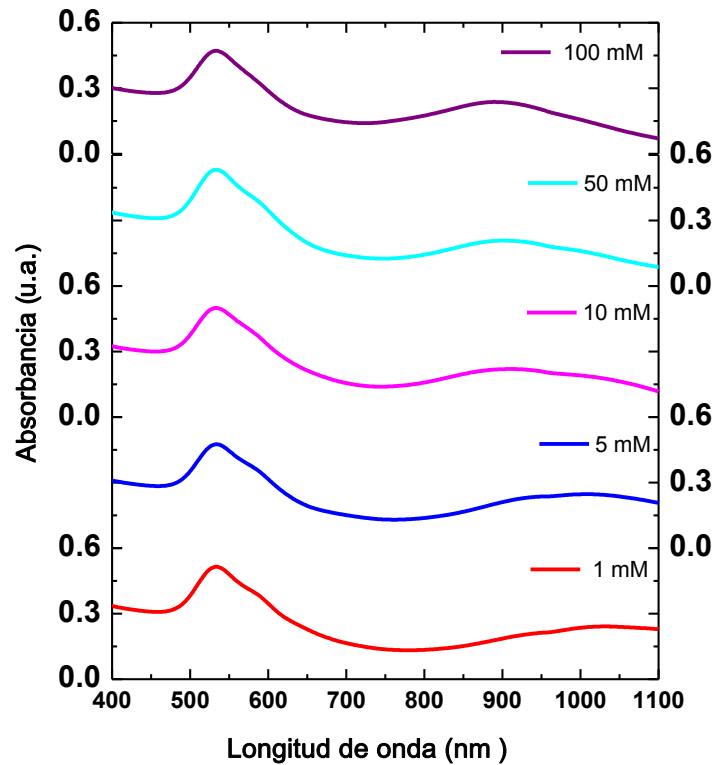


Figura IV.40 Espectros de absorción *Uv-Vis* de nanoprismas de Au utilizando la semilla 1 y NaI a diferentes concentraciones.

Cuando se hace la comparación de la presencia del KI y NaI en la solución de crecimiento a la misma concentración (100 mM), se puede observar (véase **Figura IV.41**) que ambos espectros muestra las dos bandas de SPR de nanoprismas de Au, sin embargo cuando se utiliza KI la posición de las bandas se localiza a una mayor longitud de onda comparada con las bandas de la solución con NaI. Lo anterior estaría confirmando que el tamaño de la longitud de borde de los nanoprismas obtenidos con KI es más grande que cuando se utiliza NaI.

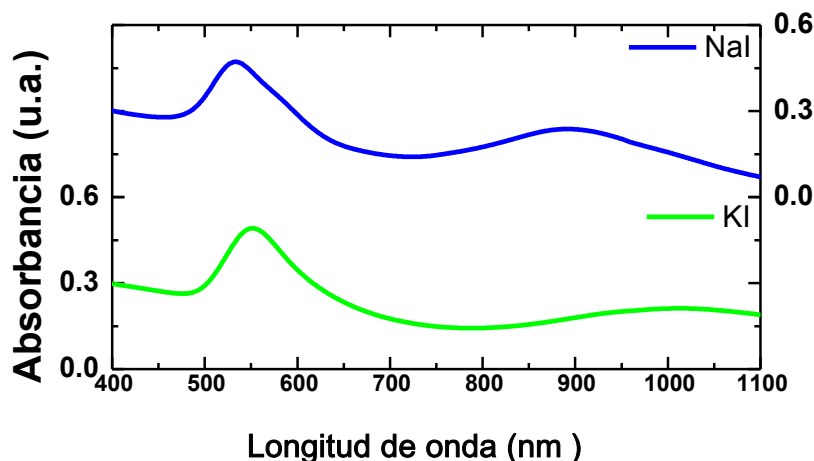


Figura IV.41 Espectros de absorción UV-Vis de nanoprismas de Au utilizando semilla 1 y KI o NaI en concentración de 100 mM.

IV.2.2.3 Efecto de la concentración de CTAB en la obtención de nanoprismas de Au

Uno de los parámetros estudiados durante la obtención de GNPs fue la concentración del surfactante CTAB, determinándose el efecto que tiene sobre la LBSPR así como en las características de los nanoprismas. Cabe mencionar que en este estudio los nanoprismas se sintetizaron usando la semilla 1 y KI con una concentración de 100 mM. Al igual que en los experimentos anteriores, las soluciones coloidales de nanoprismas obtenidas con las 4 diferentes concentraciones de CTAB, fueron monitoreadas con espectroscopía UV-Vis. Los espectros de las cuatro soluciones ya estabilizadas mostraron las bandas de SPR características de GNPs, la posición del máximo de absorción de dichas bandas se resume en la **Tabla IV.3**.

Tabla IV.3. Valores de longitud de ondas de las bandas de TSPR y LBSPR de nanoprismas de Au obtenidos con diferente concentración de CTAB.

Concentración de CTAB [M]	TSPR (nm)	LBSPR (nm)
0.01	595	Ausente
0.02	543	804
0.05	543	1010
0.2	530	Ausente

Se puede notar que a las concentraciones de 0.01 y 0.2 M sólo se obtiene una banda de absorción, lo que indica que las partículas de Au que se forman tienen

forma esférica o cuasi-esferas. Por lo que se concluye que las concentraciones de 0.01 y 0.2 M no son adecuadas para la formación de nanoestructuras anisotrópicas. En cambio, para las soluciones obtenidas con las concentraciones de CTAB de 0.02 M y 0.05 M, si se observa la presencia de las bandas pertenecientes a la TSPR y LBSPR de nanoprismas de Au. La diferencia entre los espectros UV-Vis de estas dos soluciones es que cuando se tiene una concentración de 0.05 M, la banda de LBSPR está en 1010 nm y para la concentración de 0.2 M la misma banda se encuentra en 804 nm. Lo cual sugiere que a una concentración de 0.05 M se obtienen prismas con dimensiones más grandes que con 0.02 M. Se puede determinar que la concentración de 0.05 M es la idónea para la obtención de nanoprismas debido a que a dicha concentración se obtiene la mayor separación de las bandas de TSPR (543 nm) y LBSPR (1010 nm), además de una mayor absorbancia en la banda de la LBSPR.

IV.2.2.4 Efecto de la concentración de HAuCl_4 en la obtención de nanoprismas de Au

Finalmente, se estudió el comportamiento de la SPR de prismas de Au con la variación de la concentración de la sal precursora HAuCl_4 , utilizando en la síntesis de los prismas la semilla 1, KI en una concentración de 100 mM y CTAB con una concentración de 0.05 M. En la **Figura IV.42**, se observan los espectros UV-Vis de las soluciones coloidales de nanoestructuras de Au obtenidas con las 3 diferentes concentraciones de HAuCl_4 . Se puede apreciar que a una concentración de 1×10^{-3} M, únicamente hay una banda de absorción indicando que se tiene la formación de nanoestructuras isotrópicas en dicha solución, la cual es debida a la SPR de nanopartículas de Au. Lo anterior indica que a una alta concentración de HAuCl_4 , no se puede tener un crecimiento preferencial que conduzca a la formación de nanoprismas, lo cual puede deberse a que existe un exceso de átomos de Au, en comparación con la cantidad de iones yoduro proporcionada por el KI. Mientras que a las concentraciones de 5×10^{-4} y 2.5×10^{-4} M, si se obtienen las dos bandas de SPR características de nanoprismas de Au. Sin embargo, tomando en cuenta la baja intensidad de las bandas y la pequeña separación entre ellas que muestra el espectro de la solución con concentración de 5×10^{-4} M, es posible suponer que la cantidad de prismas obtenidos es pequeña y las dimensiones de los prismas

también deben ser pequeñas. Por el contrario, con la concentración de 2.5×10^{-4} M, se obtienen bandas mucho más intensas y con mayor separación entre ellas, ya que estas están en 548 y 846 nm, lo cual demuestra que se forman prismas con mayores dimensiones y además en mayor cantidad.

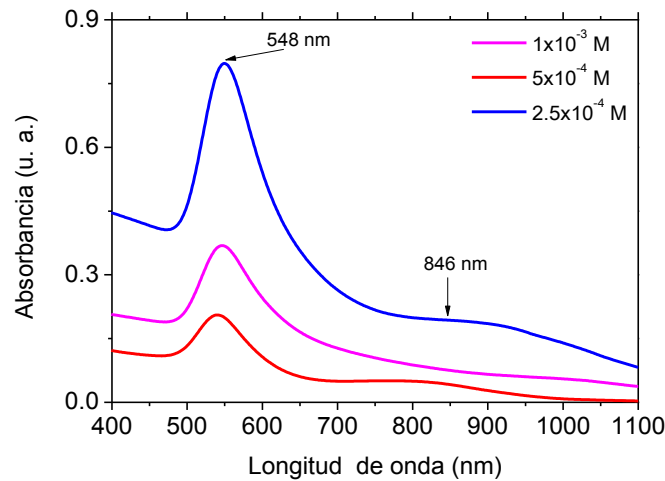


Figura IV.42 Espectros UV-Vis de nanoprismas de Au obtenidos con diferente concentración de $\text{H[AuCl}_4\text{]}$.

IV.2.3 Formación de nanoprismas de Au utilizando iones yoduro en condiciones optimas

En la **Figura IV.43** se muestra la evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución coloidal de nanoprismas de Au obtenida con las condiciones de reacción optimizadas previamente, es decir, utilizando una solución del surfactante catiónico CTAB con concentración de 0.05 M, 30 μL de una solución semilla con un tamaño promedio de 3.9 nm y una concentración de solución de KI de 100 mM. Cabe mencionar que al mezclar la solución de CTAB con las de $\text{H[AuCl}_4\text{]}$, la solución resultante presentó un color amarillo, pero cuando se adiciono la solución de KI dicha solución presentó una coloración amarilla tenue conforme se agregó el A.A. esta fue tornándose transparente y a los pocos minutos de adicionar la semilla esta tomó un color violeta.

El espectro tomado a los 5 minutos de reacción presenta las bandas de TSPR y LBSPR de nanoprismas de Au en 530 y 679 nm, respectivamente. Con el transcurso del tiempo la banda perteneciente a la TSPR permanece sin cambio mientras que la de LBSPR presenta desplazamiento, hacia mayores longitudes de onda llegando a un máximo 918 nm para un tiempo de reacción de 15 días a partir

de ese momento la posición de la banda ya no cambio indicando que la solución coloidal había alcanzado la estabilización, la cual se mantuvo durante varios meses como lo demuestra el traslape de los espectros tomados desde los quince días, aunque durante varios días se observó un incremento en la absorbancia debido al incremento de la población de nanoprismas en la solución coloidal, indicando que la formación de los nanoprismas continua por un largo tiempo.

Como se comentó anteriormente, la posición de las bandas de TSPR y LBSPR refleja la relación l/t de los prismas, por lo cual cuando existe un desplazamiento de la banda de LBSPR hacia mayores longitudes de onda puede atribuirse al crecimiento preferencial de los rodillos, debido a que los átomos de Au se adicionan a los planos localizados en los extremos de los nanoprismas, de manera que crecen en longitud, ocasionando que la relación l/d aumente. Tal comportamiento en el crecimiento de los prismas se representa de manera esquemática en la **Figura IV.40**, donde se puede observar cómo se lleva a cabo el crecimiento preferencial de los prismas conforme pasa el tiempo, donde se puede observar el crecimiento uniforme en la longitud del prisma hasta que este llega a un límite, siendo este el presentado cuando se presenta un máximo en el espectro UV-Vis.

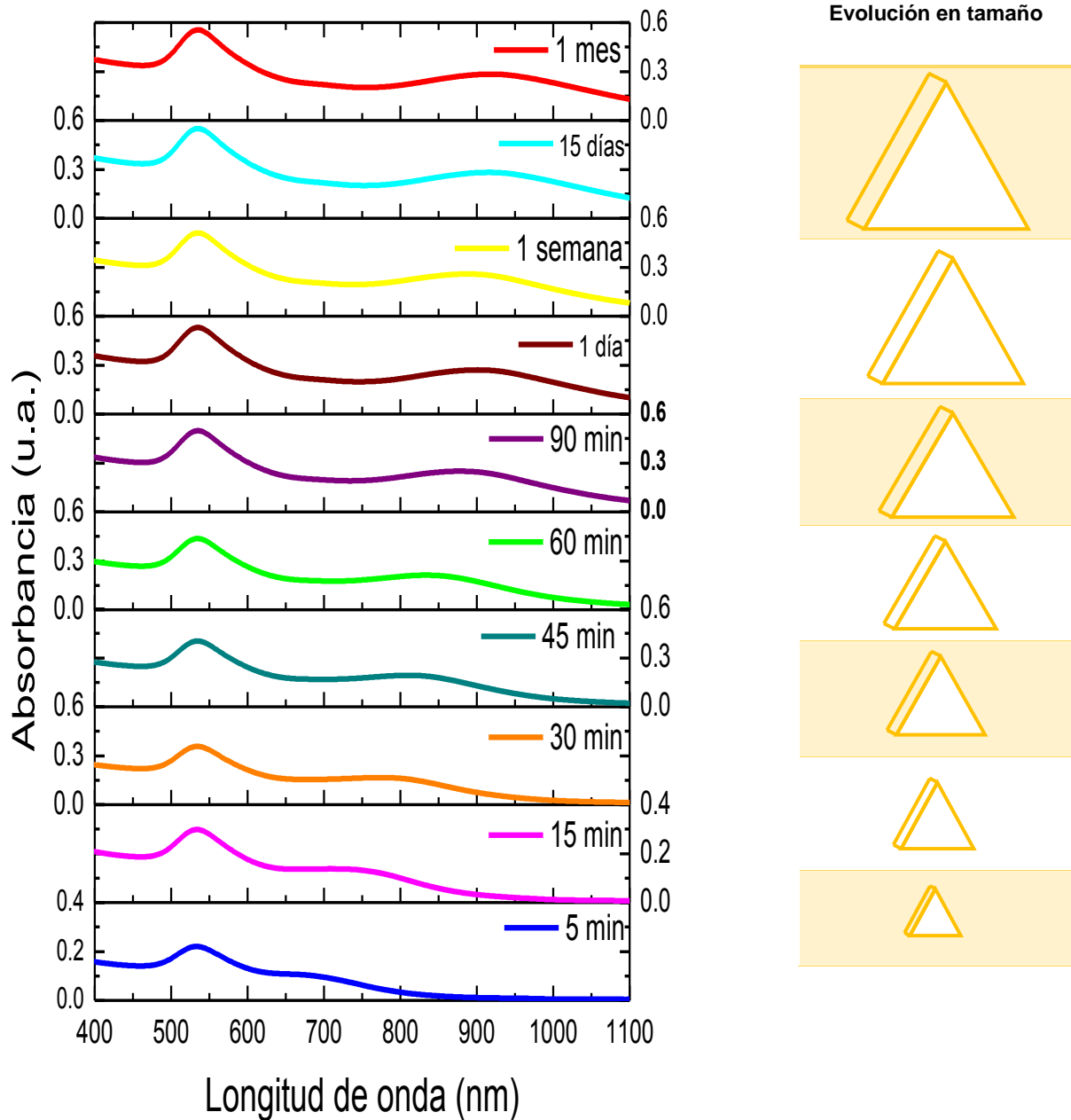


Figura IV.43 Evolución del espectro de absorción UV-Vis de la solución de nanoprismas de Au obtenida con las condiciones de reacción óptimas.

En la **Figura IV.44** se muestran imágenes de HRTEM de nanoprismas de Au obtenidos con las condiciones de reacción óptimas, en donde se puede observar que el borde de los prismas es redondeado, nuevamente se aprecia la capa del surfactante que rodea a la nanoestructura, además se aprecian las líneas de átomos con una distancia de separación entre ellas de 0.145 nm que corresponde a

distancia interplanar de la familia de planos con índices de Miller {220}.de acuerdo a la ficha PDF del Au [99-101-3073].

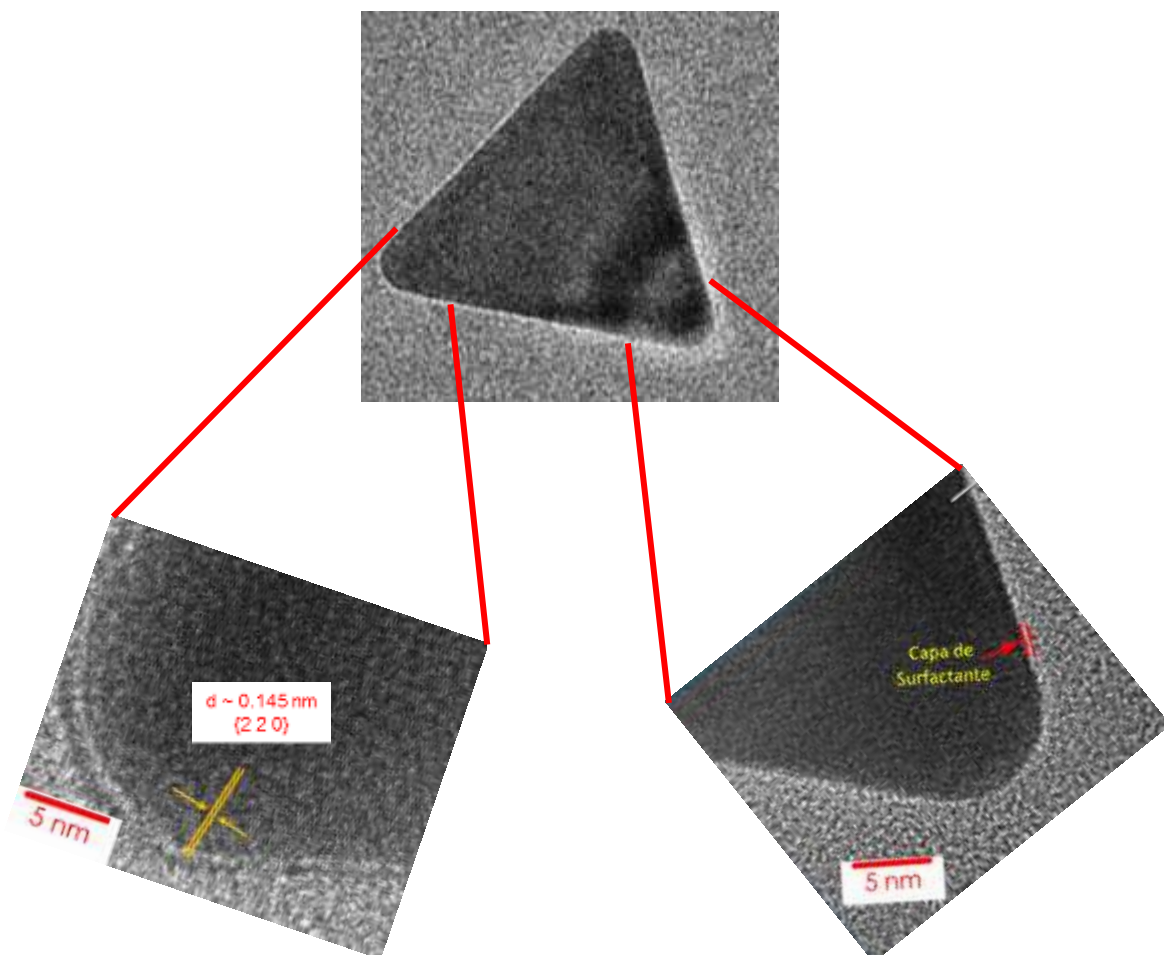


Figura IV.44 Imagen de HRTEM de nanoprismas de Au estabilizados con CTAB.

En la **Figura IV.45** se muestran la imagen de TEM de un nanoprisma así como la de HRTEM y los patrones de difracción de electrones y rayos X de nanoprismas de oro estabilizados con CTAB. El patrón de difracción de DRX muestra las líneas características de Au, las cuales son comparadas con la ficha [99-101-3073]. En la **Figura IV.45** se señalan los índices de Miller que provocaron la difracción así como la línea debida al sustrato de sílicio.

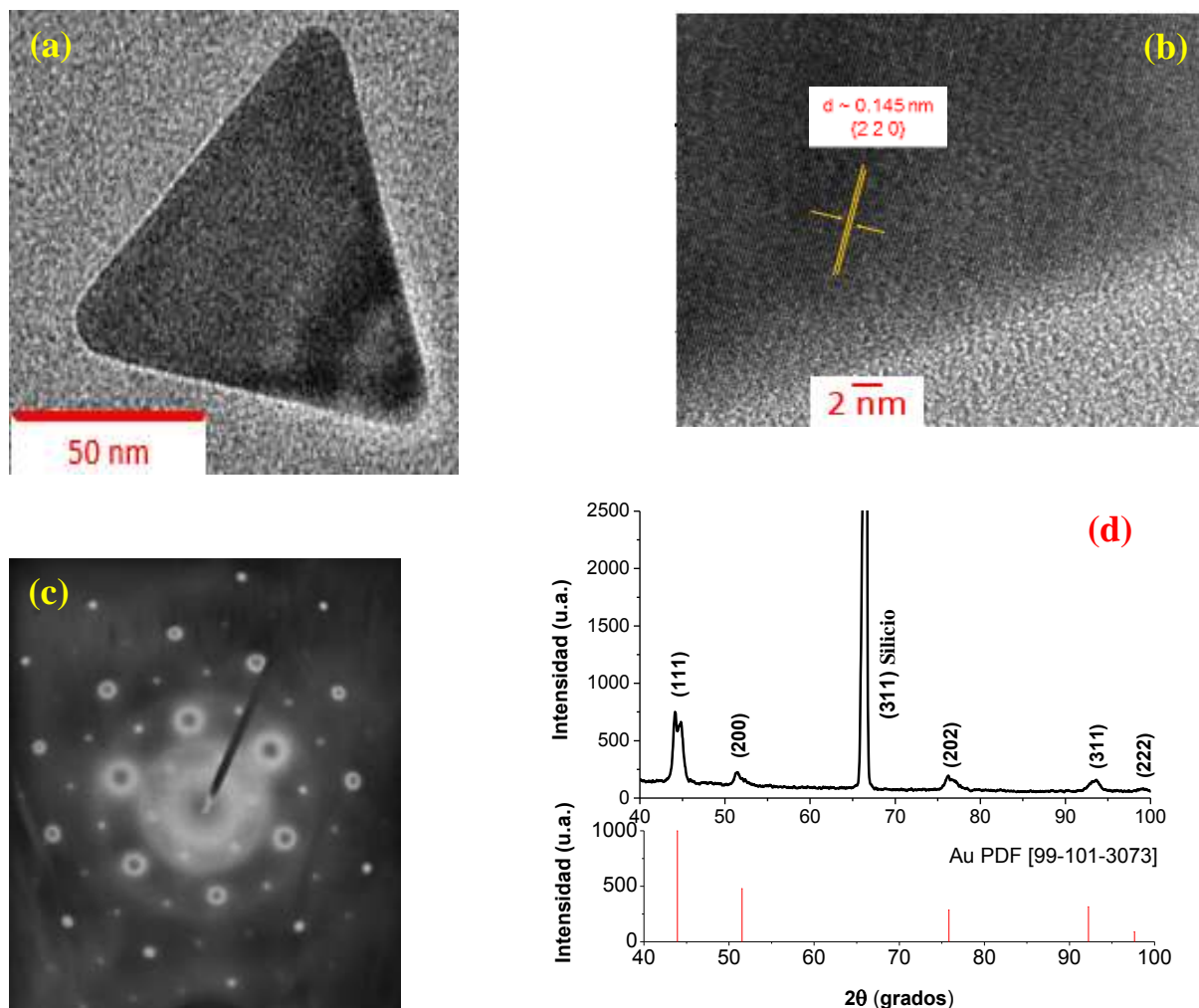


Figura IV.45 (a) Imagen típica de TEM de nanoprismas (b) Imagen de HRTEM de nanoprisma de Au (c) Patrón SAED correspondiente a un nanoprisma, (d) Patrón DRX correspondiente a un nanoprisma.

IV.2.4 Mecanismo de Formación de nanoprismas

Basándose en los resultados de TEM, TED y UV-Vis se propone un mecanismo para la formación de los GNPs, en el cual se aborda la reducción de los iones de Au, así como las principales etapas de los procesos de nucleación, crecimiento y estabilización de los nanoprismas de oro. En la **Figura IV.46** se muestran los pasos realizados en la etapa de reducción de los iones Au^{+3} a Au^0 . El proceso de reducción inicia cuando a la mezcla de CTAB, HAuCl_4 y KI o NaI se le adiciona la solución del agente reductor ácido ascórbico e inmediatamente después la solución de NaOH, este último con la finalidad de desprotonar el ácido ascórbico aumentando la efectividad del reductor ^[124].

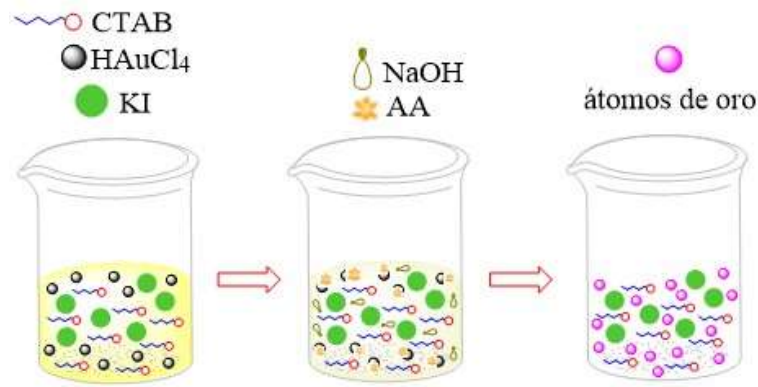


Figura IV.46. Procedimiento realizado para la reducción de los iones de Au

Una vez iniciada la formación de átomos de Au, se adicionan las partículas de Au llamadas semillas y entonces los átomos de oro se incorporan a éstas formando los núcleos, este proceso por lo tanto es una nucleación heterogénea, como se muestra en la **Figura IV.47**, la nucleación heterogénea tiene la ventaja de que se parte de partículas con forma pre-definida, cuyas caras presentan diferente actividad superficial debido a las diferentes orientaciones cristalinas que poseen y por lo tanto, aportan caras activas para un posterior crecimiento. Los iones ioduro presentes en el sistema de reacción interaccionan preferencialmente con ciertas superficies de la semilla actuando como agentes pasivantes, lo que ocasiona que los átomos de Au se adicionen solamente a ciertas facetas del cristal. Hasta este punto, las partículas presenta la forma de un poliedro con ciertas superficies pasivadas y otras libres para permitir el crecimiento preferencial de los núcleos.

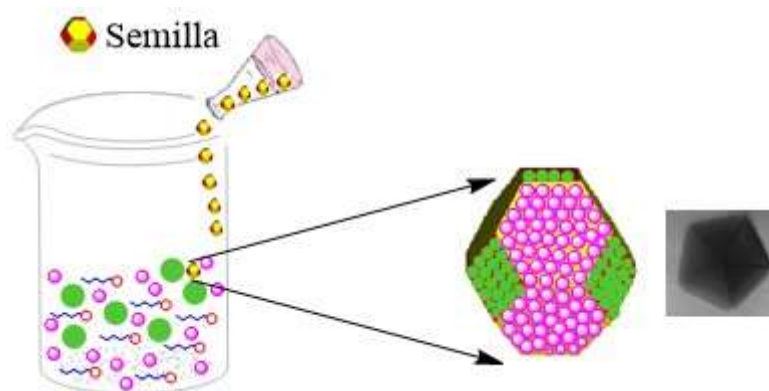


Figura IV.47 Proceso de nucleación heterogénea utilizando semillas de Au e imagen de TEM de una partícula polidrica.

El proceso de crecimiento de los núcleos es controlado por la difusión de los átomos de Au desde el seno de la solución hasta la superficie de la partícula,

cumpliendo así la teoría de Wulff ^[100]. En la **Figura IV.48** se puede observar como la adición de los átomos de Au, se da de manera uniforme y controlada capa a capa que, de acuerdo a los patrones de TED y las imágenes de HRTEM es en los planos (220). Además, en las imágenes de TEM también se aprecian partículas con forma hexagonal, la cual es la forma previa a la obtención de la forma triangular característica de los nanoprismas de Au, sin embargo, en tales partículas los átomos se adicionan sólo en tres de los lados del hexágono, por lo que en un determinado momento del crecimiento se tiene prismas truncados. Por otro lado, se dice que el crecimiento es regido por la difusión ya que como se observa en las imágenes de TEM, las superficies de las nanoestructuras no muestran defectos.

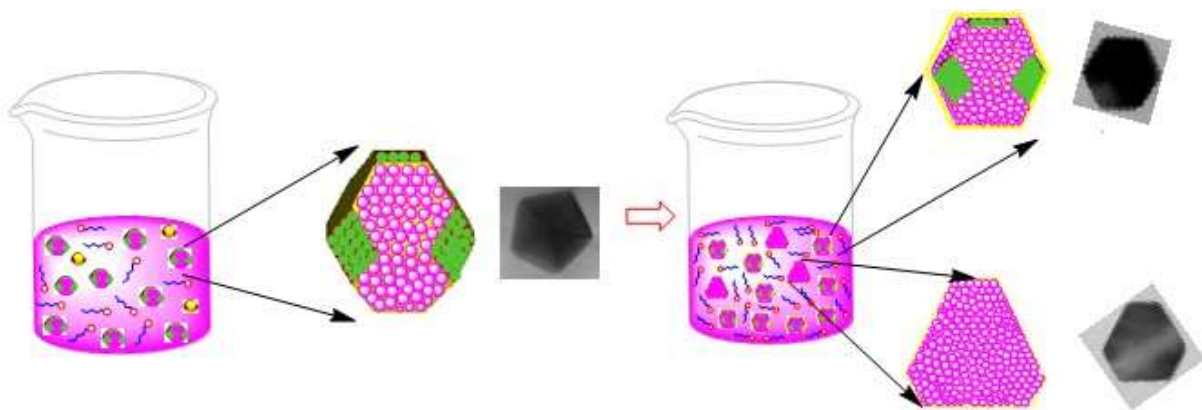


Figura IV.48 Crecimiento preferencial de nanopartículas de Au e imágenes de TEM de nanoestructuras con forma hexagonal y triángulo truncado.

Finalmente, en el proceso de estabilización de los GNPs el grupo amina del surfactante CTAB interacciona con la superficie de los nanoprismas, rodeando a la nanoestructura y realizando una estabilización electrostática, como se muestra en la **Figura IV.49** De acuerdo a los espectros de UV-Vis, el CTAB logra estabilizar a los GNPs durante meses. Es importante mencionar que debido a que se utilizó una concentración de CTAB por debajo de la CMC, éste no fue capaz de formar micelas dentro del sistema y por lo tanto se puede suponer que no interfiere en el control de la forma y tamaño de los GNPs.

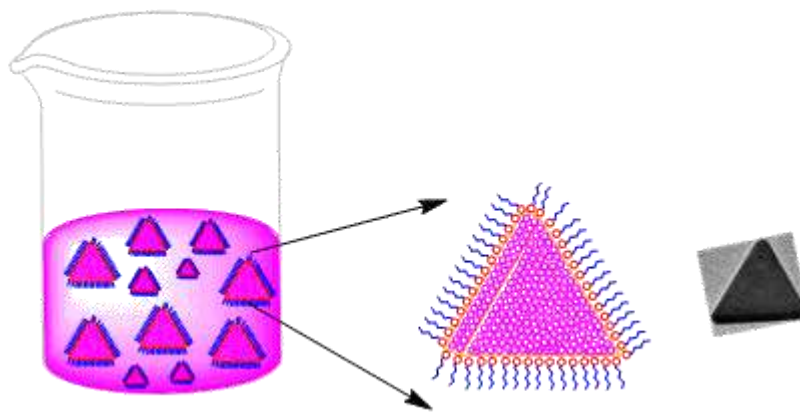


Figura IV.49 GNPs estabilizados por el surfactante CTAB en solución coloidal e imagen de TEM de un GNP.

CONCLUSIONES

- ✓ Usando el método de la semilla y el surfactante CTAB se sintetizaron nanorodillos de Au con una longitud promedio de 47 nm y una relación longitud: diámetro de 4:1, mientras que con la incorporación de un co-surfactante se logró variar las dimensiones de los rodillos lográndose relaciones longitud: diámetro de hasta 7:1 con CTAB-BDAC y 2:1 con CTAB-SDB, demostrando que el uso de surfactantes iónicos es un medio efectivo para la formación de nanorodillos de Au de diferentes tamaños.
- ✓ Se encontró que la adición de KI conduce a la formación de nanoprismas de Au, cuyas dimensiones dependen fuertemente de la concentración de iones yoduro, obteniéndose que con una concentración 2 mM se forman nanoprismas con longitudes de 50 a 70 nm y al usar una concentración de 100 mM la longitud varía entre 350 y 700 nm. Además, se observó que usando NaI también se obtienen nanoprismas, pero en este caso el tamaño de los nanoprismas disminuye con el aumento de la concentración de iones yoduro.
- ✓ Las nanoestructuras anisotrópicas fueron estabilizadas durante varios meses en soluciones coloidales y además fueron funcionalizadas con CTAB en solventes como acetona, acetato de etilo, alcohol isopropílico, metanol y etanol mediante la formación de micelas, encontrándose que los solventes altamente polares interactúan con las micelas directas del surfactante, mientras que los solventes de baja polaridad ocasionan la formación de micelas inversas.
- ✓ El estudio de la resonancia de plasmón superficial de los nanorodillos y nanoprismas, reveló que la posición de la banda del modo longitudinal depende fuertemente del tamaño de las nanoestructuras, mostrando un desplazamiento hacia mayor longitud de onda conforme aumenta la longitud de los rodillos y prismas, llegando incluso a la región del infrarrojo cercano para nanoestructuras con longitudes de varios cientos de nanómetros.

REFERENCIAS

1. URL:http://www.australianminesatlas.gov.au/education/down_under/gold/properties.html
2. Y. Cui, Z. H. Zhong, D. L. Wang, W. U. Wang, C. M. Lieber, *Nano Lett.* (2003), 3, 149.
3. Y.-H. Chen, U. Nickel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* (1993), 89, 2479
4. D. S. Seferos, D. A. Giljohann, H. D. Hill, A. E. Prigodich, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem.Soc.* (2007), 129, 15477.
5. Richard P. Feynman., (1960) 23, 5.
6. N. Taniguchi, (Tokyo: Japan Society of Precision Engineering, 1974).
7. K. Eric Drexler, K. E., M. Minsky, “Engines of creation”. *Anchor Books* (1986).
8. Vanga R. Reddy, *Synlett.* (2006), 11, 1791–1792.
9. Faraday, M. *Philos. Trans. R. Soc. London* (1857), 147, 145.
10. Mie G *Phys.*, (1908), 25, 377.
11. R. Gans, *Ann. Phys.*, (1912), 37, 881.
12. M. Hu, J. Chen, Z. Li, Y.; L. Au.; Hartland, G. V.; Li, X.; Marquez, M.; Xia,Y., *Chem. Soc. Rew.*,(2006), 35, 1084.
13. G. Schmid, R. Pfeil, R. Boese, F. Bandermann, S. Meyer,G. H. M. Calis, J. W. A. van der Velden, *Chem. Ber.*, (1981), 114, 3634.
14. M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, R. Whyman, *J. Chem. Soc.*, (1994), 801, 1498.
15. N. R. Jana, L. Gearheart,C. J. Murphy, *Chem. Mater.*, (2001),13, 2313.
16. Panikkanvalappil R. Sajanlal, Theruvakkattil S. Sreepasad, Akshaya K. Samal,Thalappil Pradeep. *Nano Reviews* (2011); 2, 83.
17. Tao AR, Habas S, Yang P. *Small* (2008); 4, 325.
18. Pileni MP. *J Phys Chem C* (2007); 111, 9019.
19. J. Zhu, S. Liu, O. Palchik, Y. Koltypin and A. Gedanken, *Langmuir*, (2000), 16, 6396.
20. C. Y. Yang, K. Heinemann, M. J. Yacaman, H. Poppa, *Thin Solid Films*, (1979), 58, 163.
21. A.Renou, M. Gillet, *Surf. Sci.*, (1981), 106, 27.
22. J. Wiesner, A. Wokaun, *Chem. Phys. Lett.* (1989), 157, 569.

23. C.J. Murphy, T.K. Sau, AM Gole, C.J. Orendorff, J. Gao, L. Gou, et al. *J Phys Chem B* (2005), 109, 13857.
24. A. Gole, C. J. Murphy, *Chem Mater* (2004), 16 (19), 3633.
25. T. Y. Olson,; J. Z. Zhang, , *J Mater Sci Technol* (2008), 24 (4), 433-446.
26. Murphy et. al., *Chem. Commun.*, (2001), 617.
27. S.-S. Chang , C.-W. Shih , C.-D. Chen , W.-C. Lai , C. R. C. Wang , *Langmuir* (1999) , 15 , 701 .
28. Charles R. Martin, *Science*, (1994), 266, 1961.
29. N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, *J. Phys. Chem. B*, (2001), 105 (19), 406.
30. C. J. Murphy, C. J. Johnson, E. Dujardin, S. Davis, S. Mann, *J. Mater. Chem.*, (2002), 12, 1765.
31. B. Nikoobakht, M. A. El-Sayed, *Chem Mater*, (2003), 15, 1957.
32. TK Sau, CJ Murphy. *J. Am Chem Soc* (2004), 126, 8648.
33. J. Pérez-Juste, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, P. Mulvaney, *Coordination Chemistry Reviews*, (2005), 249, 1870.
34. D. K. Smith, B. A. Korgel, *Langmuir* (2008), 24, 644.
35. A.K. Samal, T. S. Sreeprasad, T. Pradeep, *J Nanopart Res*, (2010), 12, 1777.
36. S. Gómez-Grana, F. Hubert, F. Testard, A. Guerrero-Martínez, I. Grillo, Luis M. Liz-Marzán, O. Spalla, *Langmuir* (2012), 28, 1453.
37. F. J. Recio, N. Zabala, A. Rivacoba, P. Crespo, A. Ayuela, P. M. Echenique, and A. Hernando, *J. Phys. Chem. C*, (2015), 119, 7856.
38. J. E. Millstone, S. J. Hurst, G. S. Métraux, J. I. Cutler, C. A. Mirkin, *Small* (2009), 5 (6), 646.
39. R. Jin, Y. Cao, C. A. Mirkin, Kelly, K. L.; Schatz, G. C.; Zheng, J. G. *Science* (2001), 294, 1901.
40. Sun, Y.; Mayers, B.; Xia, Y. *Nano Lett.* (2003), 3, 675.
41. F. Kim, S. Connor, H. Song, T. Kuykendall, P. Yang, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (2004), 43, 3673.
42. S. S. Shankar, A. Rai, B. Ankamwar, A. Singh, A. Ahmad, M. Sastry, *Nat. Mater.* (2004), 3, 482-488.
43. J. E. Millstone, S. Park, K. L. Shuford, L. Qin, George C. Schatz, Chad A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* (2005), 127, 5312.
44. B. Busbee, S. Obare, C. J. Murphy, *Adv. Mater.* (2003), 15, 414.
45. J. E. Millstone, G. S. Métraux, C. A. Mirkin, *Adv. Funct. Mater.* (2006), 16, 1209.

46. T.Hwan Ha, H. Koo, B. Hyun Chung, *J. Phys. Chem. C*, (2007), 111, 3.1123.
47. Y. Huang, W. Wang, H. Liang, H. Xu, *Cryst Growth Des* (2009), 9 (2), 858.
48. J. S. DuChene, W. Niu, J. M. Abendroth, Q. Sun, W. Zhao, F. Huo, W. D. Wei, *Chem. Mater.* (2013), 25, 1392.
49. W. Hermoso, T. V. Alves, C.S. de Oliveira, E.G. Moriya, F. R. Ornellas, P. H.C. Camargo, *Chemical Physics* (2013), 423, 142.
50. M. Sun, G. Ran, Q. Fu, W. Xu, *Journal of Experimental Nanoscience*, (2015), 10, 17, 1309.
51. L. Vigderman, B. P. Khanal , E. R. Zubarev, *Adv. Mater.* (2012), 24, 4811.
52. M. Brust, M. Walker, D. Bethel, D.J. Schiffrin, Whyman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1994), 7, 801.
53. B. Thierry, J. Ng, T. Krieg, H. J. Griesser, *Chem. Commun.* (2009), 1, 1724.
54. A. Wijaya, K. Hamad-Schifferli , *Langmuir* (2008), 24 , 9966.
55. B. C. Rostro-Kohanloo, et. al., *Nanotechnology*, (2009), 20, 434005.
56. H. Liao, J. H. Hafner , *Chem. Mater.*, (2005) , 17, 4636.
57. E. B. Dickerson , E. C. Dreaden , X. Huang , I. H. El-Sayed , H. Chu ,S. Pushpanketh , J. F. McDonald , M. A. El-Sayed , *Cancer Lett.* (2008), 269, 57.
58. L. Vigderman, P. Manna, E. R. Zubarev, *Angew. Chem. Int. Ed.* (2012), 51, 636.
59. Z. Guo et al., *Journal of Colloid and Interface Science* (2010), 348, 29.
60. J Pilipavicius, A Chodosovskaja, A Beganskiene A Kareiva, *Conf. Series: Materials Science and Engineering*, (2015), 77, 012006.
61. M. R. Langille , M. L. Personick , J. Zhang , C. A. Mirkin , *J. Am. Chem. Soc.* (2012), 134, 14542.
62. J. N. Anker , W. P. Hall , O. Lyandres , N. C. Shah , J. Zhao ,R. P. Van Duyne , *Nat. Mater.* (2008), 7, 442.
63. K. A. Willets, R. P. Van Duyne, *Annu. Rev. Phys. Chem.* (2007), 58 , 267.
64. H. A. Atwater, A. Polman, *Nat. Mater.* (2010), 9, 205.
65. E. M. Larsson, C. Langhammer , I. Zoric , B. Kasemo, *Science*, (2009), 326, 1091.
66. H. Jing, Q. F. Zhang, N. Large, C. M. Yu , D. A. Blom, P. Nordlander ,H. Wang, *Nano Lett.* (2014), 14, 3674.
67. G. von Maltzahn, J. H. Park, A. Agrawal, N. K. Bandaru,S. K. Das , M. J. Sailor , S. N. Bhatia, *Cancer Res.* (2009), 69, 3892.
68. X. Huang, M. A. El-Sayed , *J. Adv. Res.* (2010), 1, 13.
69. M.Hu, et.al., *Chem. Soc. Rev.*, (2006), 35, 1084.

70. Cecilia Noguez, *J. Phys. Chem. C* (2007), 111, 3806.
71. D. M. Ledwith, A. M. Whelan, J. M. Kelly, *J. Mater. Chem.* (2007), 17, 2459.
72. T. R. Jensen, M. D. Malinsky, C. L. Haynes, R. P. Van Duyne, *J. Phys. Chem. B* (2000), 104, 10549.
73. P. Mulvaney, *Langmuir* (1996), 12, 788.
74. R. A. Caruso, M. Antonietti, *Chem. Mater.* (2001), 13, 3272.
75. P. K. Jain, M. A. El-Sayed, *Chem. Phys. Lett.* (2010), 487, 153.
76. J. J. Mock, D. R. Smith, S. Schultz, *Nano Lett.* (2003), 3, 485.
77. M. Tréguer-Delapierre, J. Majimel, S. Mornet, E. Duguet, S. Ravaine, *Gold Bulletin* (2008), 41, 195.
78. E. Abad, G.H. (2005). What is nanotechnology? *Nanotechnology Perceptions*.
79. Warren H. Hunt, Jr., (2004), *Nanomaterials: Nomenclature, Novelty, and Necessity*,; 1-18.
80. Hu J, Odom TW, Lieber CM. *Acc Chem Res* (1999), 32, 435.
81. Guozhong, (2004) *C. Nanostructures and Nanomaterials* Imperial College Press.
82. N. Toshima, T. Yonezawa. *New Journal of Chemistry* (1998), 23, 1179.
83. A. B. Sifontes, et.al., *M Quim. Nova*, (2010), 33, 1266.
84. Rao, C. N. R., Müller, A., y Cheetham, A. K. (2004), *The Chemistry of Nanomaterials* (vols. 1 y 2). Weinheim: Wiley-VCH.
85. Zsigmondy R. (1917) *The chemistry of colloids*. New York: John Wiley,.
86. N. R. Jana; L. Gearheart, C. Murphy, *J. Adv. Mater.* (2001), 13, 1389.
87. S. E. Lohse, N.D. Burrows, L. Scarabelli, L. M. Liz-Marzán, J. Murphy *Chem. Mater.* (2014), 26, 34.
88. M. Hu, et.al, *Chem. Soc. Rev.*, (2006), 35, 1084.
89. D.V. Goia, E. Mattijevic. *New Journal of Chemistry*. (1998), 22, 1203.
90. F. Dumur, A. Guerlin, E. Dumas, D. Bertin, D. Gigmes, C. R. Mayer, *Gold Bull* (2011), 44, 119.
91. Jong, K. P. Weinheim: *Wiley-VCH*, (2009), 185, 1897.
92. B. Lindman, H. Wennerström (1980) *Topics in Current Chem.* 87, 1-83, Springer, Berlín.
93. C. Buida, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El Sayed, *Chem. Rev.* (2005), 105, 1025.
94. "IUPAC Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units *Pure Appl. Chem.* (1982) 31, 579.
95. A. Berthod *J. Chim. Phys.* (1983) 80 (5), 407-24

96. H. N. Singh, S. Swarup, S. M. Saleem, *J. Colloid Interface Sci.*, (1979), 68, 128.
97. P. Mukerjee, S. K. Mysel J., "Critical Micelle Concentration of aqueous Surfactant Systems", National Standard Ref. Data Ser., N° 36, Nat. Bureau of Standards EUA. (1971)
98. R. Zhang, A. Khalizov, L. Wang, M. Hu, W. Xu, *Chem. Rev.* (2012), 112, 1957.
99. E. Ruckenstein, Y.S. Djikaev, *Advances in Colloid and Interface Science* (2005), 118, 51.
100. Z. Qingbo, X. Jianping, Y. Yang, J. Yue, *Nanoscale.* (2010), 5, 1962.
101. G. Wulff, *Zeitschrift Fur Krystallographie Und Mineralogie* (1901), 34, 449.
102. Tom Mortier, Thesis "An experimental study on the preparation of gold nanoparticles and their properties" Katholieke Universiteit Leuven (2006).
103. K.J. Klabunde. (2001) *Nanoscale Materials in Chemistry*. John Wiley & Sons Inc., New York,
104. J.D. Aiken, Li, Y. Homstein Finke, R.G. *J. Mol. Catal. A: Chem.* (1996), 114, 29.
105. B. J. Homstein, R.G. Finke, *Chem. Mater*, (2003), 16, 139.
106. R. A Sperling, W. Parak, *J. Philos. Trans. R. Soc. A* (2010), 368, 1333.
107. H. Hirai, Y. Nakao, N. Toshima, K. Adachi, *Chem. Lett.* (1976), 5, 905.
108. A. B. R. Mayer, J.E. Mark, S. H. Hausner, *Angew. Makromol, Chem.* (1998), 259, 43.
109. R. A. Sperling, W. J. Parak, *Phil. Trans. R. Soc. A* (2010), 368, 1333.
110. S. Roux, B. Garcia, J.L. Bridot, M. Salome, *Langmuir*, (2005), 21, 2526.
111. M. Zlatos, et.al., *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127, 12400.
112. Ulman, A. *Chem. Rev.*, (1996), 96, 1533.
113. H. Fan, et.al, *J. Am. Chem. Soc.*, (2005), 127, 13746.
114. E. Ramirez, et.al., *Chem.* (2004), 689, 4601.
115. G.H. Woehle, Hutchison, J.E. *Inorg. Chem.*, (2005), 44, 6149.
116. M-A Neouze, U. Monatsh, *Chem.*, (2008), 139, 183.

117. R. Subbiah, M. Veerapandian, K.S. Yun, *Sciences Current Medicinal Chemistry*, **(2010)**, 17, 4559.
118. Moghimi, S.M.; Hunter, A.C.; Murray, J.C. *Pharmacol. Rev.*, **(2001)**, 53, 318.
119. Williams D., Carter Barry C. **(2009)** *Transmission Electron Microscopy*, Second Edition. Editorial: Springer.
120. Challa Kumar **(2013)** *UV-VIS and Photoluminescence Spectroscopy for Nanomaterials Characterization*. Editorial: Springer.
121. Raether H **(1988)** *Surface plasmon on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer, Berlin
122. Viudez Navarro, A. Tesis “Síntesis, caracterización y ensamblaje de nanopartículas de oro protegidas por monocapas moleculares” (Doctorado). Universidad de Córdoba **(2011)**.
123. Z. Guo et al. *Journal of Colloid and Interface Science* **(2010)**, 348, 29.

GLOSARIO

Agentes quelantes: son sustancias complejas conformadas por el enlace entre un metal y un compuesto que posee dos o más ligandos. Cuando se procede a crear un quelato se dice que sucede una **quelación**.

Agente reductor: especie química encargada de reducir a otra sustancia, ya que dona electrones y hace que otra sustancia se reduzca, al hacer esta donación de electrones esta sustancia se oxida así que podemos decir que el agente reductor es la sustancia que se oxida.

Coloides: son sustancias que consisten en un medio homogéneo y de partículas dispersadas en dicho medio.

Constante dieléctrica: sirve para determinar el grado de susceptibilidad que tiene un material en presencia a un campo eléctrico.

Emulsión: es un sistema constituido por dos fases líquidas inmiscibles, unas de las cuales se dispersa a través de la otra en forma de gotas muy pequeñas.

Funcionalización: es la modificación química de la superficie mediante la adición de grupos funcionales que reaccionan con la superficie de la nanoestructura y la hace compatible con el medio de la aplicación final

Ionización: es el proceso mediante el cual se producen iones. Éstos son átomos o moléculas cargadas eléctricamente debido al exceso o falta de electrones respecto a un átomo o molécula neutra. A la especie con más electrones que el átomo o molécula neutros se le llama **anión**, y posee una carga negativa, y a la que tiene menos electrones **catión**, teniendo una carga neta positiva.

Micela: es una formación geométrica de moléculas que tienen una "cabeza" polar y una "cola" de naturaleza no polar adheridas a un partícula o glóbulo de una sustancia que se encuentra en un medio en el cual no es soluble.

Nanociencia: El estudio de los principios fundamentales de moléculas y estructuras con al menos una dimensión aproximadamente entre 1 y 100 nanómetros.

Nanoestructuras: son agregados de átomos con tamaños entre 1 y 100 nanómetros.

Nanómetro: (símbolo nm) es una unidad de longitud. Es igual a la milmillonésima parte de un metro.

Nanorodillos: nanoestructuras que tienen forma de bastones largos o espigas, con un diámetro en la nanoescala y una longitud mucho más larga.

Nanotecnología: el diseño, caracterización, producción y aplicación de materiales, dispositivos y sistemas con tamaños y forma controlada en el rango nanométrico.

Núcleo: es un conjunto de átomos que han sobrepasado un nivel de energía que les permite mantener su ordenamiento dentro del líquido. Este conjunto de átomos no podrá mantenerse unido a menos que alcance un cierto tamaño.

Punto de enturbiamiento: es la temperatura por encima de la cual una solución acuosa de un surfactante soluble en agua se vuelve turbia.

Resonancia de Plasmón Superficial: es un fenómeno óptico que surge de la interacción entre una onda electromagnética y los electrones de conducción superficiales de una nanoestructura de metal.

Surfactante: son sustancias que presentan actividad en la superficie, reduciendo la tensión superficial del líquido en el que está disuelto o bien la tensión superficial de la interfase si hubiera otra fase presente.

Semilla: partículas que sirven como sitios de nucleación para la reducción de metales.

Tensión superficial: es la cantidad de energía que se requiere para incrementar la superficie de un líquido por unidad de área, surge por las fuerzas que actúan cohesionando las moléculas de los líquidos.