



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**Síntesis y estudio de estabilidad de nanopartículas de Ag
producidas por ablación láser en líquidos**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO DE ALIMENTOS**

PRESENTA

JOSAFAT ALONSO SEGURA ZAVALA

MÉXICO, D.F. , ABRIL DE 2014





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Profesor: FERNANDO COLMENARES LANDIN
VOCAL: Profesor: MARIA DEL PILAR CONSTANZA ORTEGA BERNAL
SECRETARIO: Profesor: CITLALI SANCHEZ AKÉ
1er. SUPLENTE: Profesor: PRAXEDIS ISRAEL SANTAMARIA MATA
2° SUPLENTE: Profesor: CARLOS COSIO CASTAÑEDA

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO DE FOTOFÍSICA Y PELÍCULAS DELGADAS. CCADET

ASESOR DEL TEMA:

Dra. CITLALI SANCHEZ AKÉ

SUSTENTANTE:

JOSAFAT ALONSO SEGURA ZAVALA

Índice general

Resumen.....	1
Objetivo General e Introducción.....	2

Capítulo 1: Antecedentes

1.1 Nanopartículas de Plata (NPs de Ag).....	5
1.2 Ablación láser	
1.2.1 Generalidades.....	6
1.2.2 Interacción de laser con el blanco y expulsión de partículas.....	8
1.2.3 Ablación en líquidos.....	10
1.2.4 Mecanismos de formación de Nanopartículas.....	11
1.2.5 Aglomeración y coagulación.....	12
1.2.6 Reacción de Nanopartículas en líquido.....	13
1.2.7 Ablación en líquidos en general para hacer NPs.....	14

Capítulo 2: Técnicas experimentales

2.1 Arreglo experimental para la síntesis de las NPs.....	20
2.1.1 Descripción del equipo.....	22
2.2 Técnicas y equipos utilizados para la caracterización (tipo, modelo y especificaciones): Espectrometría UV-Vis, Rayos X, Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).....	27

Capítulo 3: Resultados

3.1 Difracción de Rayos X.....	38
3.2 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).....	40
Espectros de Absorción (UV-Vis)	
3.3 Estudio de pico de plasmón en el tiempo.....	43
3.4 Efecto de un tratamiento ultrasónico en la estabilidad de los coloides.....	46
3.5 Irradiación con luz láser (355nm).....	52
3.6 Agregando Dodecilsulfato sódico (SDS).....	54
Conclusiones.....	57
Referencias Capítulo 1.....	58
Referencias Capítulo 2.....	62
Referencias Capítulo 3.....	62

Síntesis y estudio de estabilidad de nanopartículas de Ag producidas por ablación láser en líquidos

Resumen

Este experimento se realizó en el laboratorio de fotofísica del CCADET con la finalidad de dirigir siguientes investigaciones a aplicaciones de nanotecnología. Se usó el método de ablación láser en líquidos para la producción de nanopartículas (NPs) de plata, por las ventajas que presenta ya que no se requiere modificar la atmósfera en la que se van a sintetizar, no genera desechos y la síntesis es rápida en comparación con otros métodos. Para producir las NPs se utilizó un láser pulsado Nd: YAG ($\lambda=1064$ nm, 7 ns de duración de pulso), enfocado en un blanco de plata de alta pureza sumergido en agua desionizada. Las NPs se caracterizaron mediante difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y se estudió su estabilidad usando absorción UV-Vis.

Se encontró mediante XRD que las NPs producidas poseen estructura cúbica centrada en las caras característica de la plata. Se determinó con el equipo de UV-Vis la inestabilidad de las nanopartículas en los primeros 60 minutos, al observar una disminución en los valores de absorbancia. Se realizó un experimento con equipo ultrasónico, en donde se observó una disminución considerable en el espectro de absorbancia de la muestra que se expuso al movimiento con respecto a la muestra en reposo. Con el equipo de UV-Vis se analizaron muestras expuestas a radiación UV ($\lambda=355$ nm) encontrando una disminución en su espectro de absorbancia.

Finalmente con el equipo de UV-Vis se analizaron las muestra a las que se les agregó SDS (Dodecilsulfato sódico) para lograr estabilizar las nanopartículas durante más tiempo. Los resultados encontrados demostraron que las NPs de plata con SDS son más estables que las que no lo contienen.

Objetivo General

Esta tesis tiene como objetivo la síntesis de nanopartículas de plata por ablación laser en líquidos, así como estudiar la influencia de diversos parámetros externos respecto a su estabilidad en intervalos de tiempo de minutos a días.

Introducción

El interés sobre especies químicas de tamaño nanométrico es una de las áreas de trabajo más importantes de la investigación química debido fundamentalmente a la gran variedad de nuevas propiedades y potenciales aplicaciones que se pueden explotar en diversos campos. Por tal motivo el interés en el estudio de los nanomateriales ha tomado gran fuerza en la última década

La nanotecnología es el estudio, diseño, creación, síntesis, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales de tamaños del orden de nanómetros. Los nanomateriales son una nueva clase de materiales cuyo tamaño se encuentra entre 1 a cientos de nm.

Las nanopartículas de metales, de óxidos metálicos o de compuestos basados en metales muestran interesantes propiedades, ópticas, magnéticas, electrónicas, catalíticas, etc. que en general se relacionan con el tamaño y la forma de los nuevos materiales y pueden ser interesantes desde el punto de vista de su aplicación práctica.^[1]

La plata ha sido empleada durante miles de años como metal precioso por el ser humano en aplicaciones como joyería, utensilios, moneda, fotografía o explosivos. De todos estos usos, uno de los más importantes es su empleo como agente desinfectante con fines higiénicos y médicos. Ya desde la antigüedad se empleaban vasijas de plata para almacenar agua o vino ya que se consideraba que se preservaba sus condiciones. También Hipócrates, padre de la medicina moderna, describió el empleo de polvo de plata para su aplicación en la curación de heridas y en el tratamiento de úlceras. Se han empleado sales y compuestos

de plata en diferentes campos biomédicos, especialmente en el tratamiento de quemaduras.^[2]

Se han desarrollado diversos métodos químicos y físicos de síntesis de NPs, con la finalidad de poder diseñar sus dimensiones, su forma, su composición, entre estos métodos encontramos: radiación electromagnética o reactividad química, laser pulsado, foto reducción, reducción química y electrolisis.

Existen también distintas áreas donde se pueden utilizar las nanopartículas como son: la electrónica, medicina y catálisis. La medicina es una de las áreas donde se han utilizado las nanopartículas, en quemaduras serias o crónicas por ejemplo, en las gasas, se utilizan nanopartículas de plata las cuales tienen un poder bactericida. La amplificación de la señal Raman es otra área en la que éstas se pueden utilizar.

El premio Nobel de Física Richard Feynman, considerado el padre de la nanociencia, en 1959 propuso fabricar productos en base a un reordenamiento de átomos y moléculas. Predijo que el trabajar con materiales y dispositivos a nivel nanométrico alteraría la forma en que está estructurada la ciencia haciendo confusos los límites entre la física, la química y la biología. En el año 1963 manifestó que la eliminación de las fronteras entre diferentes disciplinas traería muchos desafíos y nuevas direcciones en la organización de la educación y la investigación.^[3]

Las nanopartículas se produjeron a partir de ablación laser ya que es un método rápido a diferencia de la síntesis química y que no necesita gran cantidad de reactivos. Otra ventaja de este método es que se puede sintetizar nanopartículas casi de cualquier material. En el capítulo 1 aparecen los antecedentes donde se menciona el tipo de material que se utilizó como blanco que fue plata (Ag) al 99.9% de pureza. Se describe el método de ablación laser, las diferentes técnicas donde se utiliza un láser, la interacción que tiene con el material blanco (Ag) y la manera en la que se desprende el material que ha sido irradiado por el láser. De la misma manera se habla de los mecanismos de formación de las nanopartículas

como son: la aglomeración, la coagulación y los diferentes aspectos que rodean estos temas. También se describe la configuración de ablación en líquidos que fue la técnica que se empleó en estos experimentos. Se hizo una revisión bibliográfica, donde algunos autores describen diferentes métodos para la síntesis de nanopartículas, en estos artículos se observó que el blanco de plata ha sido utilizado en gran medida, a diferencia de la utilización de un láser de alta potencia, por lo cual la unión de un láser y la plata es un método prácticamente joven.

En el capítulo 2 se presenta el esquema del sistema experimental que se empleó, para observar como estaba diseñado, también se describe cada uno de los componentes utilizados y su funcionamiento para esta experimentación. De la misma manera están descritos los equipos de caracterización utilizados para obtener resultados, su funcionamiento y la manera en la que se emplearon.

En el capítulo 3 se encuentran los resultados obtenidos del estudio de las nanopartículas de plata, con las diferentes técnicas de caracterización. En estos resultados se puede observar la estructura cristalina de las nanopartículas y su inestabilidad en el tiempo. De igual forma se encuentran los análisis de las nanopartículas y su discusión acerca de que es lo más conveniente para la estabilidad de las nanopartículas de plata. Se obtuvieron diferentes resultados al variar algunas condiciones como son: movimiento con frecuencias ultrasónicas, radiación de laser a 355 nm y estabilidad con SDS (Dodecilsulfato sódico).

Al final aparecen las conclusiones de este trabajo de tesis

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Nanopartículas de Plata (NPs de Ag)

La plata es un elemento químico de símbolo Ag, su número atómico es 47 y su masa molar es 107.87 g/mol, es un metal pesado y noble. La plata es un metal dúctil y maleable, ligeramente más duro que el oro, con color metálico brillante, se clasifica como un metal precioso y lo hace un metal altamente usado en joyería, decoraciones, utensilios, monedas y en arte. Es un elemento escaso, algunas veces se encuentra en la naturaleza como elemento libre (plata nativa) o mezclada con otros metales. La plata pura es un metal moderadamente suave, de color blanco, cuando se pule adquiere un lustre brillante y refleja el 95% de la luz que incide sobre ella, su densidad es 10.5 veces la del agua. La calidad de la plata, su pureza se expresa como partes de plata pura por cada 1000 partes del metal total por lo cual la plata comercial tiene una pureza de ley 0.999 (99.9%)^[4]. Algunos compuestos de la plata son fotosensibles ya que su estructura puede ser modificada por acción de los fotones de luz, lo cual permite grabar una imagen para después dar un proceso de revelado por métodos químicos, por lo que la plata también es usada en fotografía^[5].

La plata tiene usos adicionales como son: en los sistemas ópticos y como espejos debido a la alta reflectividad que posee. Otro uso importante está en el campo de la salud, ya que compuestos de plata poseen efectos tóxicos en bacterias, algas y hongos, presentando una cierta toxicidad en el ser humano, por lo cual desde hace muchos años se ha tomado como un desinfectante.

La estructura cristalina de la plata es cúbica centrada en las caras como se muestra en la Fig. 1.

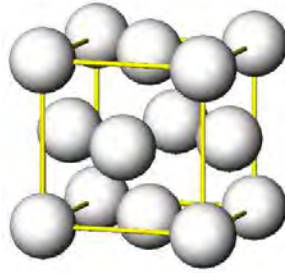


Fig.1 Estructura cristalina de la plata. Cubica centrada en las caras.

La plata es soluble en ácido nítrico (HNO_3) lo cual produce nitrato de plata (AgNO_3), el cual es usado como materia prima para la síntesis de varios compuestos de plata.

Las nanopartículas de plata son materiales objeto de investigación, debido a sus propiedades funcionales únicas, las cuales conducen a aplicaciones variadas en las áreas de catálisis^[6], fotónica de plasmones^[7], espectroscopia de superficie amplificada en superficie Raman (SERS)^[8], medicina y biología.

1.2 Ablación láser

1.2.1 Generalidades

Ablación se refiere al procedimiento que se usa para extraer parte de la superficie de un material sólido por fusión o evaporación. Laser significa “**L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation”, su traducción: “Luz amplificada por emisión estimulada de radiación”. El término ablación láser consiste en utilizar un pulso láser de alta potencia como fuente de energía para la extracción de material de un blanco (sólido o incluso líquido). La extracción de material, mediante pulsos laser de corta duración y alta intensidad se denomina ablación con láser pulsado (*pulsed laser ablation* PLA), este proceso por lo regular es llevado a cabo en un sistema de vacío, pero también puede producirse en líquidos.

La extracción del material ocurre mediante fusión, sublimación, ionización, erosión y/o explosión provocada cuando el haz focalizado incide en el blanco. El material es eyectado preferentemente de manera perpendicular al blanco formando un plasma producido por láser (PPL). Los principales procesos involucrados en ablación laser son:

- Absorción
- Reflexión
- Procesos termodinámicos
(cambios de fase, evaporación)
- Generación de plasma
- Ondas de choque (gas)
- Ondas de compresión (sólido)
- Interacción láser-plasma
- Expansión del plasma

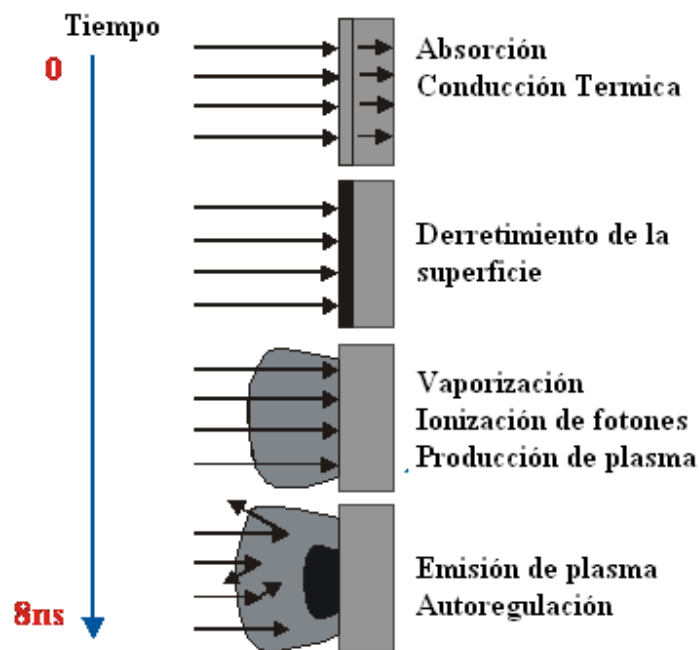


Fig.2 Descripción grafica de los Procesos de ablación

El proceso de ablación con láseres pulsados de nanosegundos se puede dividir en cuatro etapas. Las dos primeras son ilustradas en la Fig. 2.

1. El haz laser incide sobre el blanco y es absorbido por los electrones del mismo. Estos electrones causan el calentamiento de la muestra en decenas de picosegundos. En esta etapa las interacciones sólido-láser son dominantes.
2. Una proporción del blanco es eyectada, pero el sólido sigue absorbiendo energía del láser lo cual produce una delgada capa de vapor ionizado sobre la superficie del blanco. Aquí las interacciones láser-plasma son dominantes.
3. El plasma se expande adiabáticamente en tres dimensiones. Típicamente a este plasma en expansión se le denomina pluma. Si la expansión se lleva a cabo en vacío, entonces la forma y velocidad de la pluma alcanzara valores constantes de forma asintótica. En el caso de que haya un gas presente en la cámara de vacío o que sea en presencia de un líquido, la alta presión inicial de la pluma hará que su expansión durante los primeros nanosegundos (ns) tenga un comportamiento igual al que tendría si se expandiera en vacío.
4. En la cuarta etapa, que sucede después de unos cuantos microsegundos, la expansión de la pluma está determinada por la interacción de los átomos de dicha pluma con la del gas o con el líquido.

1.2.2 Interacción de laser con el blanco y expulsión de partículas

Cuando un pulso laser alcanza una superficie de la muestra, parte de la energía es reflejada por la superficie. La reflectividad depende del material y la longitud de onda del laser. La energía absorbida por la muestra se transfiere de fotones a electrones, después la energía se difunde en el material. Los pulsos de alta energía pueden causar reacciones fotoquímicas que interactúan con átomos y moléculas de la superficie. La superficie caliente puede alcanzar temperaturas cercanas a la temperatura crítica y causar proceso de vaporización rápida. Esta

vaporización resultante en el plasma consiste en átomos ionizados y electrones vaporizados.

El plasma se expande y se calienta por la absorción de fotones, posteriormente el vapor se enfría y las partículas comienzan a caer en forma de aerosol. Después la energía se difunde en el material a través de la transferencia de calor.

En un sistema donde está un líquido presente, al interactuar el láser con el blanco típicamente salen expulsadas partículas con forma esférica que se forman en la interface líquido-sólido. Cuando el pulso laser de alta energía causa un calentamiento rápido y se vaporiza el material del blanco, resulta en la formación del material que se quiere obtener. El pulso láser puede provocar la formación de una cavidad en la capa superficial del blanco. El material vaporizado genera una pluma de vapor que se propaga hacia el exterior. La presión y la temperatura de la pluma de ablación son muy grandes, especialmente en la etapa inicial de la formación de la pluma de vapor. La presión alta puede empujar el líquido desde el punto donde el laser incide con el blanco, a este sitio se le llama centro caliente, y después la masa fundida se enfría y forma un cráter en forma de volcán (Ver Fig. 3). Cuando la presión es suficientemente grande el impulso resultante supera la tensión superficial, que está sosteniendo el líquido a la superficie y expulsa las gotas^[9].

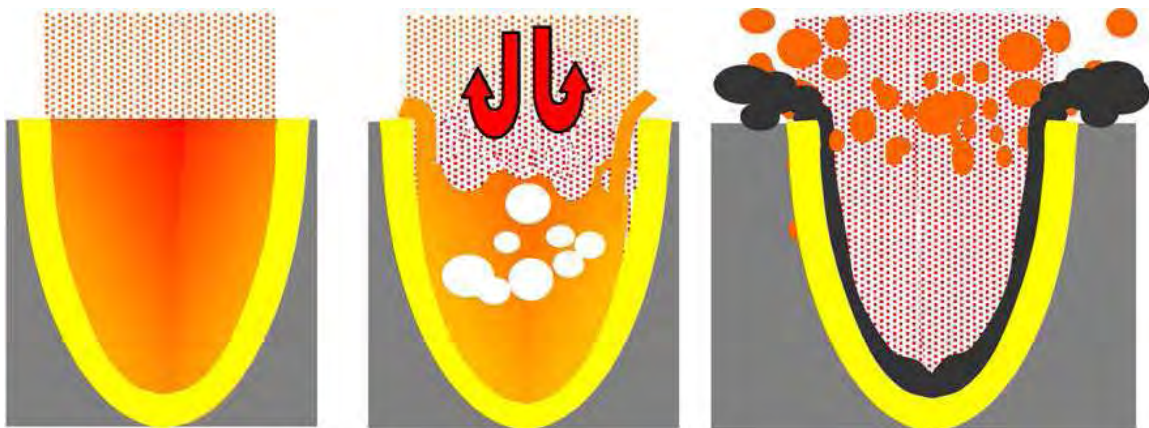


Fig. 3 Formación del cráter por ablación laser.^[10]

1.2.3 Ablación en líquidos

La ablación en líquidos o en inglés “Pulsed Laser Ablation in Liquids” (PLAL), como su nombre lo indica, se hace en un líquido el cual puede ser H₂O, líquido orgánico o mezcla de líquidos. La presencia del líquido facilita que se formen nanopartículas sin pérdida de material, ya que éstas se quedan dentro del medio.

El método de PLAL es un método simple para preparar NPs de metales, semiconductores y polímeros. El hecho de realizar este método en un medio líquido, permite obtener partículas en suspensión, sin la necesidad de estar bajo ciertas condiciones (presión, gas, temperatura, etc.)

Existen diferentes técnicas para preparar nanopartículas como son:

- Depósito por laser pulsado
- Reducción química
- Foto-reducción
- Reducción electroquímica.
- Electrólisis
- Microondas inducida
- Pirólisis por pulverización

De todos estos métodos el que nosotros utilizamos fue el de Depósito por Laser Pulsado ya que es un procedimiento relativamente nuevo que se utiliza para hacer nanomateriales.

Su principal ventaja es que genera nanopartículas sin la necesidad de que tengan que unirse con algún otro tipo de sustancia, lo cual permite tener nanopartículas del material en estudio. Cuando un haz de alta potencia de laser pulsado irradia en un blanco de metal en un líquido transparente, produce en la interface sólido-líquido una expansión del plasma y su interacción con el medio. Este proceso se lleva a cabo en microsegundos y nos da la formación de las nanopartículas (NPs).

La formación de nano estructuras se atribuye principalmente a la combinación de enfriamiento ultrarrápido de plasma caliente producido a través de fundido y evaporando en la capa fina y su interacción con el medio. Las nanopartículas expulsadas salen a una velocidad aproximada de 200 m/s.^[11]

1.2.4 Mecanismos de formación de Nanopartículas

Existe cierta complejidad en los mecanismos de formación de nanopartículas de metal durante la ablación laser en líquidos como son reacciones en el plasma donde tiene alta temperatura y alta presión. Ésto debido a la expulsión de material que contiene átomos, iones metálicos y gotas que son emitidos por la interacción del laser con la placa de metal.

El primer mecanismo es la interacción del láser con el blanco de metal, que lleva a un acoplamiento electrón-fonón que a su vez conduce a una transferencia de la energía electrónica dentro de la red. La alta temperatura y la alta presión del plasma se producen en la interface sólido-líquido después de la interacción entre el laser y el blanco.

El segundo mecanismo es la expansión adiabática del plasma conduce al enfriamiento de la pluma de metal y esto conduce a la formación de agrupaciones de metales.

El tercer mecanismo se da al finalizar el plasma, los agregados metálicos formados se encuentran entre sí en el disolvente. La estructura final y la morfología de las partículas dependen de la cantidad de material extraído en la solución o en la competencia entre la oxidación acuosa de partículas de metales.

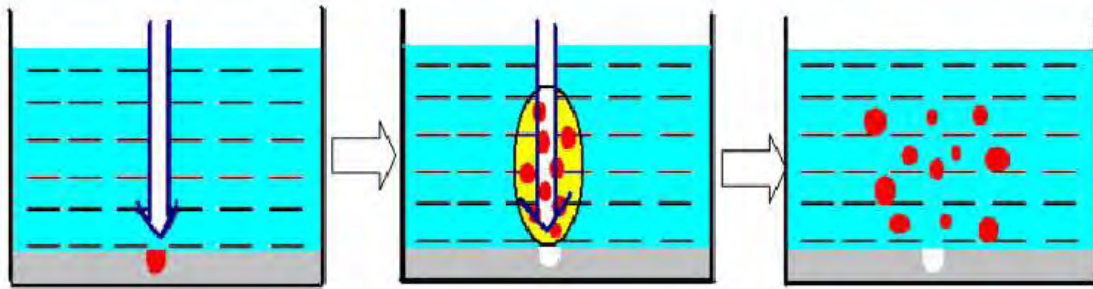


Fig.4 Formación de nanopartículas por PLAL

La Fig. 4 muestra los principales pasos para la formación de nanopartículas, que son: 1) La agregación de las nanopartículas y su crecimiento se puede modificar. Una de las maneras para controlar el tamaño final de las nanopartículas puede ser cambiando la fluencia del laser ya que esto modifica la densidad de los átomos expulsados, lo cual tiene un papel importante en el crecimiento de nanopartículas. 2) La expansión del plasma, su alta temperatura y presión. También la formación del cráter en el blanco. Y la interacción del laser con el material extraído. Esto determina el tamaño y la distribución de tamaños de las nanopartículas. 3) Comienza cuando el sólido se vaporiza por encima del umbral de ablación. La expansión de los vapores del líquido resulta en la eliminación de la capa fundida. Estas gotas se dividen en gotitas de tamaño nanométrico que se enfrían por el líquido del medio. La tensión superficial estabiliza la gota fundida de metal, mientras que la presión de vapor del líquido divide estas gotas.

1.2.5 Aglomeración y coagulación

Este proceso puede ocurrir a partir de varios nanosegundos o milisegundos después del pulso laser. Las partículas posteriormente de la formación de la ablación con láser, chocan entre sí y al estar en fase líquida se unen para formar nuevas partículas grandes. A este proceso se le llama coagulación y ocurre en un

tiempo mayor. Este mecanismo influye en la distribución del tamaño de partículas y en la concentración total de número de partículas^[12].

La ablación en líquidos tiene una particularidad ya que como su nombre lo dice, tiene una variante que es diferente al gas o a la presión y es la influencia del disolvente que se utiliza. Éste puede proporcionar diferentes efectos físicos como son el confinamiento y la refrigeración, también tiene efectos químicos como pueden ser la oxidación y la reducción, el control sobre el tamaño y el estado de agregación de las nanopartículas. Al usar un surfactante se puede prevenir el aumento de tamaño de la partícula por su adsorción sobre las nanopartículas, como un revestimiento de reactivos.^[13] Existe la capacidad de modificar diferentes propiedades de las nanopartículas cambiando el valor de pH, con el uso de un surfactante, o el uso de la vibración ultrasónica para desaglomerar.

1.2.6 Reacción de Nanopartículas en líquido

La ablación laser en líquidos tiene diferentes procesos químicos y físicos, tal como la reacción entre moléculas de agua con las especies sometidas a la ablación y la obtención de óxidos del metal. La estructura morfológica, tamaño y propiedades de las nanopartículas varían dependiendo el disolvente y el tenso activo. Por lo tanto se puede controlar variando el tipo de disolvente (agua, alcoholes, mezcla de disolventes), así mismo la concentración del tensoactivo. Del mismo modo otra variación que puede existir es la manipulación del laser como puede ser la cantidad de energía, el número de pulsos, la distancia lente blanco, etc.^[14].

1.2.7 Ablación en líquidos en general para hacer NPs

Debido a que esta tesis está enfocada a la producción de NPs de plata por ablación láser y su estabilidad, se presentará a continuación una revisión bibliográfica de otros autores que han trabajado en una manera similar a lo que se presenta. En esta revisión se mostrará también otro tipo de experimentos que se han hecho con diferentes condiciones. Clasificaremos los experimentos dependiendo de su característica principal.

Estabilidad

Para mejorar la estabilidad de las NPS se han utilizado previamente surfactantes de diversos tipos. Mafume y colaboradores^[15] produjeron nanopartículas de plata mediante ablación láser de una placa de plata en agua con SDS, utilizando una longitud de onda de 532nm y 50000 pulsos. Encontraron que la distribución de tamaño de las nanopartículas es más pequeña con el aumento de la concentración de SDS. Yamada et al.^[16] presentaron nanopartículas de oro con un diámetro de 8 nm en una solución acuosa de SDS, que se irradiaron con un laser emitiendo 355nm.

Werner^[17] estudió la formación de nanopartículas de plata con un láser de nanosegundos con pulsos de 1064 y 532 nm, a 1 J/cm^2 , en diferentes alcoholes como metanol y etanol, se dio cuenta de que las nanopartículas son extremadamente inestables y forman precipitados fácilmente.

Siskova^[18], sintetizó nanopartículas de Ag por ablación laser a partir de un blanco del mismo material sumergido en agua y en soluciones acuosas de electrolitos (HCl, NaCl, NaOH), para tratar de estabilizarlas. Encontró que hay una fuerte influencia del medio líquido con la estabilidad de las nanopartículas.

Tsuji et al.^[19] prepararon nanopartículas de plata por ablación laser de una placa de plata en solución acuosa de PVP (Polivinilpirrolidona que sirve como desinfectante “isodine”). Se encontró que la eficiencia de la formación se incrementó mediante la adición de PVP, así como la estabilidad de las nanopartículas con tamaño pequeño menor a 4 nm.

Smejkal^[20] mostró que la fragmentación con láser de nanopartículas de Ag, alcanza la saturación después de los 20 pulsos al usar fluencias sobre 303 mJ/cm². Mientras que las fluencias por debajo de 90 mJ/cm² no proporcionan suficiente energía para la fragmentación eficiente.

Tamaño de nanopartículas

Pyatenko^[21] preparó nanopartículas de plata de 8 nm mediante el método reducción cítrico, irradiando el coloide de plata preparado usando un láser Nd: YAG emitiendo en 532nm, con una fluencia de 0.2 J/cm². Phuoc^[22] utilizó múltiples pulsos de Nd-YAG operando a 1064nm. La ablación se hizo en plata sumergida en agua desionizada, encontró que se pueden reducir los tamaños y distribución de partícula.

Kim^[23] sintetizó nanopartículas de metal y óxido de Ag, Al y Cu mediante ablación con láser pulsado del metal compactado en micro partículas en agua. Se demostró que el proceso es eficaz para la preparación de suspensiones de nanopartículas que tienen distribución de tamaño relativamente uniformes. Karimzadeh^[24] sintetizó nanopartículas de plata por ablación laser de nanosegundos, usando una placa de plata en agua destilada. Los resultados demostraron una distribución estrecha de tamaños de las nanopartículas con un promedio de 9 nm con una desviación estándar de 3nm.

NPs producidas usando pulsos láser de femtosegundos

Kabashin^[25] reportó dos mecanismos diferentes de ablación en medio líquido para producir nanopartículas de oro. El primero se relaciona con la ablación sin temperatura utilizando un laser de femtosegundos, se manifiesta en fluencias de laser relativamente bajas 400 J/cm^2 . La segunda es el calentamiento inducido por el plasma y ablación en el blanco. Tsuji et al.^[26] estudiaron la preparación de nanopartículas de Ag por ablación láser en agua usando pulsos de femtosegundos a 800 nm. La eficiencia en la formación de nanopartículas en femtosegundos fue menor que en pulsos de nanosegundos.

Sylvestre^[27] informó de la ablación con laser de femtosegundos sobre un blanco de oro en soluciones acuosas para la producción de nanopartículas de oro. Después se dieron cuenta de que las nanopartículas fueron oxidadas parcialmente por el oxígeno presente en la solución. Petersen^[28] estudió la generación de nanopartículas de oro utilizando un sistema laser de femtosegundos con pulsos de 120 fs a una longitud de onda de 800nm a una frecuencia de 5 kHz.

Manjon^[29] estudió la influencia de la temperatura en el diámetro de las nanopartículas coloidales que se obtuvieron por ablación laser en femtosegundos en agua a diferentes temperaturas del liquido estabilizado en rango de 283 a 353K, el diámetro máximo se observó a 330K.

Uso de diferentes líquidos

Kawasaki^[30] estudió la fragmentación por pulsos láser de nanosegundos ($\lambda=1064\text{nm}$) de pequeños trozos delgados de Au y Ag en acetona, mostrando que es una vía de producción de nanopartículas metálicas. Amendola^[31] preparó nanopartículas de Au, con una placa de metal sumergida en sulfóxido de dimetilo, acetonitrilo y tetrahidrofurano. De esta manera pudo tener un control de la concentración, la agregación y el tamaño de las partículas, variando algunos

parámetros. Kazakevich^[32] presentó la formación de nanopartículas por ablación laser de Ag, Au, Cu en líquidos como (H₂O, C₂H₅OH y C₂H₄Cl₂).

Diferentes longitudes de onda

Tsuji^[33] estudió la influencia de la longitud de onda del laser, sus blancos fueron plata y cobre en agua para la formación de nanopartículas. Se dio cuenta que la eficacia de ablación a longitudes de onda más corta fue mayor a baja fluencia, mientras que la eficiencia de la ablación en longitudes de onda más largas fue mayor a alta fluencia. También estudió la influencia de la longitud de onda de laser de 1064, 532 y 355 nm con el fin de preparar nanopartículas de plata en agua. Encontró que la eficiencia de ablación disminuye conforme la longitud de onda disminuye.^[34]

Tarassenko^[35] estudió los efectos de la irradiación con laser en coloides de plata preparados mediante la técnica de ablación laser en acetona a diferentes longitudes de onda (532, 266, 400 y 800 nm). Las condiciones experimentales favorecieron una reducción en el tamaño de las nanopartículas como la forma esferica.

Zhao^[36] sintetizó nanopartículas de Ag por laser en agua con una excitación de 532 y 248 nm. Se demostró que se pueden usar como sustratos SERS-activos.

Zheng et al.^[37] presentaron un nuevo método para la producción de nanopartículas de plata con diferentes longitudes de onda, irradiando una solución inicial de cristales semilla. Encontraron que el tamaño final y la forma de las NPs se pueden controlar, ya que éstos dependen de la longitud de onda del laser.

Otras variaciones

Dolgaev^[38] informó de la formación de nanopartículas de plata y oro por ablación laser en medio líquido mediante el uso de vapor de cobre. Este método permite una alta velocidad de formación de nanopartículas. Zhu^[39] investigó el laser pulsado para sintetizar nanopartículas de Ag en agua destilada.

Truong^[40] estudió la formación de matrices densas de nanopartículas que ocurre con la ablación de blancos a granel (Ag, Au, Ta, Ti) sumergido en líquidos.

Yang^[41] fabricó películas nano estructuradas de Ag, con deposición electroforética (EPD) en la solución coloidal de Ag producido por ablación laser en el agua, en un modo de posición a corriente constante. Se encontró que las películas obtenidas son de morfologías y estructuras sintonizables y controlable dependiendo de los parámetros EPD. Pyatenko^[42] presentó mecanismos para la plata y oro de reducción de tamaño de partícula por irradiación laser (1064nm).

Los problemas científicos

Se sabe que la preparación de nanopartículas metálicas a través del método PLAL sufre bajo rendimiento de producción. Algunos autores como Kawasaki y Kim han estudiado esto y muestran que la suspensión de polvos metálicos finos como el material blanco para un laser de 1064 nm podría mejorar el rendimiento de la producción. La suspensión de polvos metálicos es una técnica en donde por diferentes métodos se extrae parte del metal y se pone en agua, para que posteriormente se incida el laser en ellos y las nanopartículas sean más pequeñas y de cierto tamaño. Existen diferentes parámetros que afectan la generación de las nanopartículas, como la longitud de onda del laser, la profundidad del líquido, la energía, la fluencia del laser, etc. Otra desventaja es que la distribución de tamaño de las NPs preparadas por esta técnica tiende a formar la aglomeración de nano agregados y la expulsión de fragmentos grandes durante el proceso de ablación^[19]. En particular, la agregación de las NPS depende de numerosos

factores como el tamaño inicial de las mismas, la solución en la cual yacen, la exposición a la luz, etc. En ese sentido, este trabajo pretende estudiar la estabilidad de las NPS durante las primeras horas de su formación y la posible influencia de algunos parámetros externos.

Capítulo 2. Técnicas experimentales

2.1 Arreglo experimental para la síntesis de las NPs

El sistema experimental utilizado para la síntesis de las NPS consistió de un láser pulsado Nd:YAG emitiendo en 1064 nm, a una frecuencia de repetición de 10 Hz, con duración de pulso de 8 ns. Todos los coloides se sintetizaron en 5 minutos de ablación usando 120 mJ/pulso. Se utilizó un blanco de plata de alta pureza (99.9%) sumergido en agua desionizada (10 mL). El diámetro de la región de ablación en la superficie del blanco fue de aproximadamente 2mm. Esta área se midió con la ayuda de un papel fotográfico, haciendo incidir un pulso láser en él para producir una marca. Posteriormente se hicieron diferentes marcas y se llevó a un microscopio óptico, el cual tiene una regla y se midieron todos los diámetros, se sacó un promedio el cual nos dio el valor de 1.9 ± 0.6 mm. Dentro del líquido el diámetro de ablación cambia ya que tiene cierto movimiento.

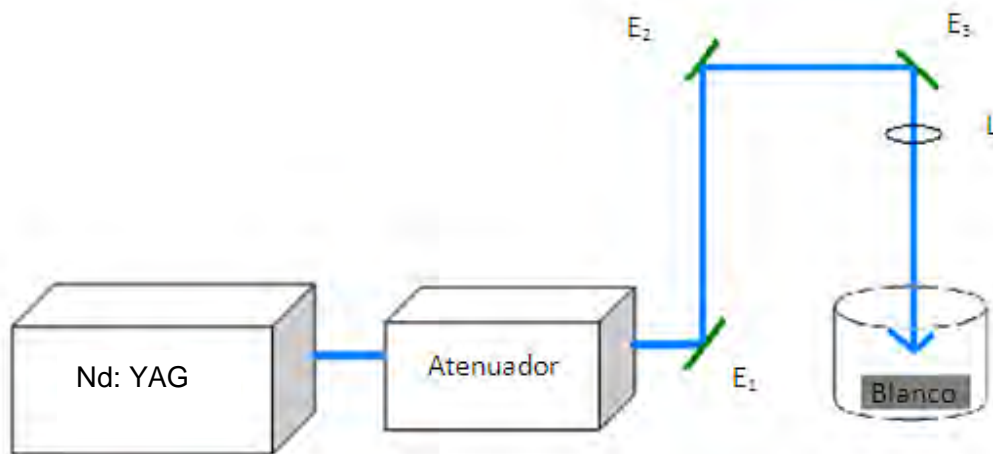


Figura 5 . Arreglo experimental, para la obtención de coloides de plata. E_1 , E_2 , E_3 , son espejos, L es una lente. El arreglo de espejos y la lente se mueven con una mesa que tiene movimiento x, y lo cual permite que se barra una superficie del blanco de 5 mm^2 . El atenuador permite controlar la cantidad de energía que emite el laser para poder obtener la energía requerida.

En este experimento se utilizó una tensión de 1.40 Kv suministrado a la lámpara de Xe.

La energía del laser fue modificada en algunas ocasiones con la intención de saber el comportamiento de los coloides a diferentes energías, estas fueron desde 30 mJ hasta 180mJ.

El láser Nd:YAG también se utilizó para irradiar el coloide con un triplicador de energía a 355nm con la intención de estudiar la posible modificación del tamaño y/o la agrupación de las NPs por la exposición a esta energía.

En la Figura 5 se muestra el arreglo experimental utilizado para la obtención de las nanopartículas. Se usó una lente plana convexa, la cual se encuentra a una distancia blanco-lente de 25 cm.

Se ocupó un rango de energía el cual iba de 30 a 180 mJ, teniendo una variación de 15mJ. Este rango se utilizó solo para tener diferentes medidas de potencia y corroborar que estaba bien la medición.

La densidad de energía o fluencia que se ocupó iba de $0.95 \frac{J}{cm^2}$ a $6.68 \frac{J}{cm^2}$. Esto se calculó de acuerdo a la ecuación de fluencia ϕ_I , que se define como energía sobre área:

$$\phi_I = \frac{E_I}{A} \left[\frac{J}{cm^2} \right]$$
$$\text{Área} = \frac{\pi(\text{diametro})^2}{4}$$

Por lo tanto tenemos que para una energía de 100 mJ y un diámetro de spot de 2 mm, tenemos una densidad de energía o fluencia de:

$$\frac{0.1 J}{\pi(0.2)^2/4} = 3.18 \frac{J}{cm^2}$$

De esta manera se calcularon para las diferentes energías su densidad de energía o fluencia. Obteniendo el intervalo ya antes mencionado.

2.1.1 Descripción del equipo

A continuación se presenta una descripción breve de los equipos utilizados para la síntesis de las NPS y su caracterización.

Laser Nd:YAG



Los láseres Nd:YAG son de estado sólido cuyo medio activo consiste en una barra de granate de aluminio e itrio ($Y_3Al_5O_{12}$) con iones dopantes de neodimio Nd^{3+} (añadidos al material huésped en la forma de Nd_2O_3). Esta barra tiene bandas de absorción en intervalos de 570 a 600 nm, 730 a 760 nm, 790 a 820 nm, y 860 a 890 nm. La longitud de onda característica de emisión de estos láseres es de 1064 nm, pero se pueden obtener longitudes de onda menores haciéndolo pasar por un cristal no lineal llamado doblador de frecuencia o generador de segundo armónico. Para los experimentos realizados en esta tesis se utilizó un laser Nd:YAG de la marca Continuum modelo Surelite III. Éste emite en el infrarrojo a 1064 nm, con una frecuencia variable de 0.1 a 10 Hz, pulsos de duración de 8 ns y energía máxima de 900 mJ por pulso. Este láser utiliza una lámpara de Xe a una presión de 1-3 atm. Se consiguen pulsos luminosos muy cortos utilizando el mecanismo *Q-switch* activo.

Atenuador



El atenuador Newport, modelo 935-10 sirve para controlar la energía del laser. Se basa en el principio de reflexión. El atenuador contiene placas de sílice para UV, que funcionan por contra-rotación. Se basa en reflexión y refracción ya que dependiendo del ángulo se puede obtener una energía diferente a la que sale del láser.

- La reflexión es cuando un rayo incide sobre un área pulida, lisa y rebota hacia el medio.
- La refracción es cuando un rayo pasa de un medio a otro en el que viaja con distinta velocidad.

El atenuador que se utilizó tiene dos placas que dividen el haz incidente en un haz reflejado y un haz refractado. El haz es refractado por la primera placa y es nuevamente dividido por la segunda placa y la intensidad de éste varía dependiendo del ángulo formado entre la placa y el haz.

Medidor de energía



El medidor de energía utilizado es un medidor Scientech 365 con un rango de potencia de 20 mW, 200mW, 2 W, 20 W, rango de energía: 20 mJ, 200mJ, 2J, 20J, resolución: 0.01m, 0.1m, 1m, 10m y precisión del 1%.

Como su nombre lo indica, sirve para medir la energía que emite el láser, y que se hace llegar al blanco. El medidor se coloca a una altura para que el haz láser incida justo en el centro del mismo. De esta manera se obtendrá una lectura más exacta de la energía expulsada del láser.

Mesas desplazadoras X,Y



Estas mesas son de la marca Thorlabs, son mesas lineales que utilizamos para poder hacer que se tenga movimiento en dos ejes (x, y). Gracias a que el arreglo experimental se montó sobre estas mesas podíamos hacer que las lentes y los espejos tuvieran movimiento y de esta manera hacer que el haz laser ablacionara en diferentes lugares del blanco, evitando la erosión en solo una parte del blanco. Cuando no se tenía este movimiento se ocasionaba un solo cráter en el blanco,

dando lugar a un desgaste en un solo punto que a su vez provocaba diferentes problemas como la baja reproducibilidad, ya que al quedar este cráter el material que se extraía no era siempre el mismo. Al tener este movimiento x,y se abarcaba toda el área del blanco y el material que se obtenía era el óptimo para poder tener reproducibilidad.

Software LabView



Para poder hacer que estas mesas tuvieran el movimiento deseado, se tuvo que hacer un programa en Lab View que es el software que utilizan este tipo de equipos. Con esta programación pudimos poner la velocidad a la que deseábamos que corrieran las mesas, el numero de pasos en milímetros (mm), para la mesa con movimiento en el eje “x”, del mismo modo para la mesa “y”. También fue posible configurar los saltos que daríamos de la mesa “y” los cuales también decidimos de que distancia serian y de la misma manera pudimos programar para ablacionar en forma de cuadrado. En la figura 6 se muestra el esquema del programa que se configuró para la realización de los experimentos de esta tesis.

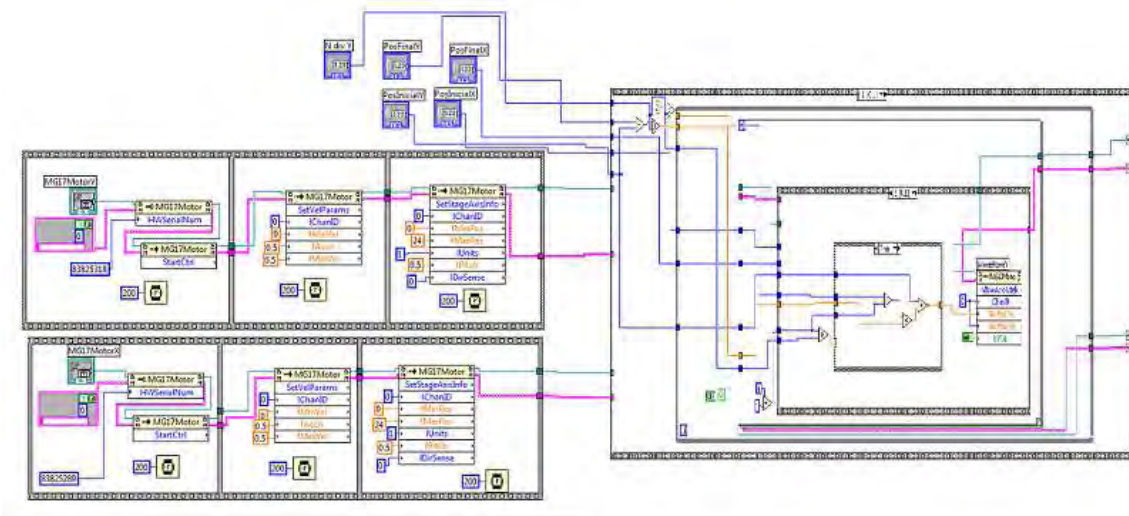


Fig 6. Programación en LabView utilizada para el movimiento de las mesas desplazadoras.

Blanco

La limpieza del blanco es de fundamental importancia para una buena obtención de nanopartículas. Se utilizó un blanco de plata de la marca Aldrich de 20mm de lado con 99.9% de pureza.

Para la limpieza del blanco se realizó el siguiente proceso:

1. Se utilizó un baño ultrasónico el cual necesita suficiente agua en el depósito para poder colocar un recipiente metálico dentro de la cubeta.
2. Dentro del recipiente de metal se vierte acetona y se coloca el blanco de plata dentro del mismo recipiente.
3. Se le pone un tiempo de activación de 10 min.
4. Al terminar los 10 min, con una pinza se saca el blanco del recipiente y se lleva a secar con nitrógeno para que no quede ningún tipo de residuo. Al finalizar este procedimiento se coloca el blanco en un vaso de precipitados de la marca Kimax de 10 mL.

Este procedimiento se utiliza cada día antes de hacer un coloide de plata, para evitar cualquier tipo de contaminación en nuestra muestra.

Posterior a la limpieza del blanco, se hace un barrido con el láser en donde se utiliza una energía de 120 mJ, utilizando el arreglo experimental ya mencionado en la figura 5 pero con una velocidad más rápida a la que se utiliza para sintetizar un coloide, donde los pasos que da el laser son más grandes. En este barrido se recorre una cierta superficie que es de aproximadamente 0.5 cm x 0.5 cm, de esta manera nos aseguramos de que el área ablacionada no tenga nada adherido o ningún tipo de suciedad.

2.2 Técnicas y equipos utilizados para la caracterización (tipo, modelo y especificaciones): Espectrometría UV-vis, Rayos X, Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).

Las nanopartículas obtenidas se caracterizaron por diferentes técnicas para determinar su estructura cristalina, tamaño y estabilidad. A continuación se presenta una breve descripción de las técnicas de caracterización utilizadas y de los dispositivos utilizados para evaluar la estabilidad de los coloides.

Espectrometría UV-VIS

Para que una sustancia sea activa en el visible debe ser colorida: el que una sustancia tenga color es debido a que absorbe ciertas frecuencias o longitudes de onda del espectro visible, transmite y refleja otras. Las longitudes de onda asociadas al UV y visible son:

Ultravioleta vacío: 100-190 nm.

Ultravioleta 190-380nm.

Visible: 380 -750 nm.

Como se muestra en la Fig. 7, la longitud de onda λ se define como la distancia que hay entre dos puntos iguales de la onda:

$$\lambda = \frac{c}{\nu}$$

donde ν es la frecuencia (número de ondas que pasan por un punto en la unidad de tiempo) y c es la velocidad de la luz.

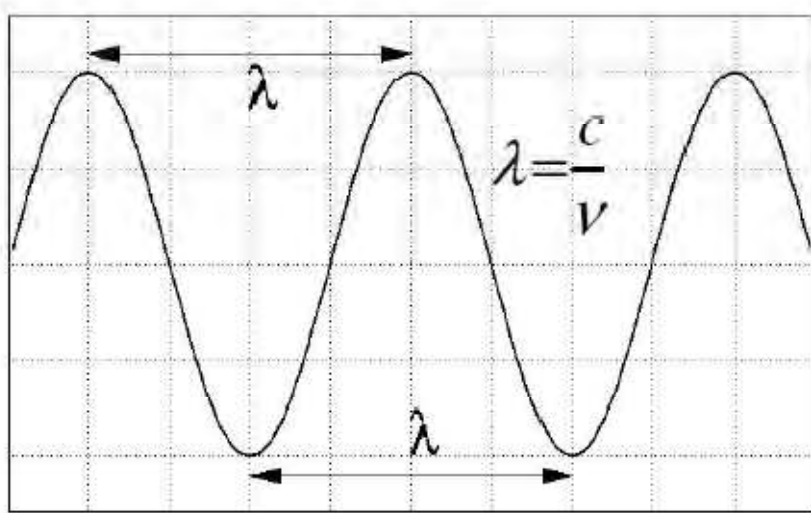


Figura 7. Ejemplo de onda donde puede ver como se mide lambda (λ)

La espectroscopia UV-VIS se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber o transmitir una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Las técnicas de absorción suponen que cuando la radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial, lo que hace que se produzca una transición entre niveles energéticos de la sustancia, pasando al estado excitado.

Para analizar los coloides se utilizó un equipo Cary Series UV-Vis-NIR Spectrophotometer, este equipo mide absorción y transmitancia, utiliza un software llamado Cary win UV.

Este equipo se compone de diferentes partes como son:

- **Fuente de luz:** Lámpara que emite luz policromática, es decir que contiene distintas longitudes de onda con distintas intensidades.
- **Sistema óptico:** Filtros, lentes y redes de difracción con los cuales se focaliza el haz de luz y se selecciona una longitud de onda fija.
- **Compartimiento muestra:** Lugar donde se coloca la muestra, cubeta con paso óptico de 1 cm, sobre la que se incide el haz de luz monocromática.
- **Sistema óptico receptor:** Recibe la luz transmitida por la muestra, la focaliza y selecciona por longitudes de onda.
- **Detector:** Recibe la señal de la intensidad de la luz transmitida a cada longitud de onda y la transforma en señal eléctrica que un ordenador pueda procesar.

En la Fig. 8 podemos observar los componentes de un equipo de absorción y como es que están distribuidos.

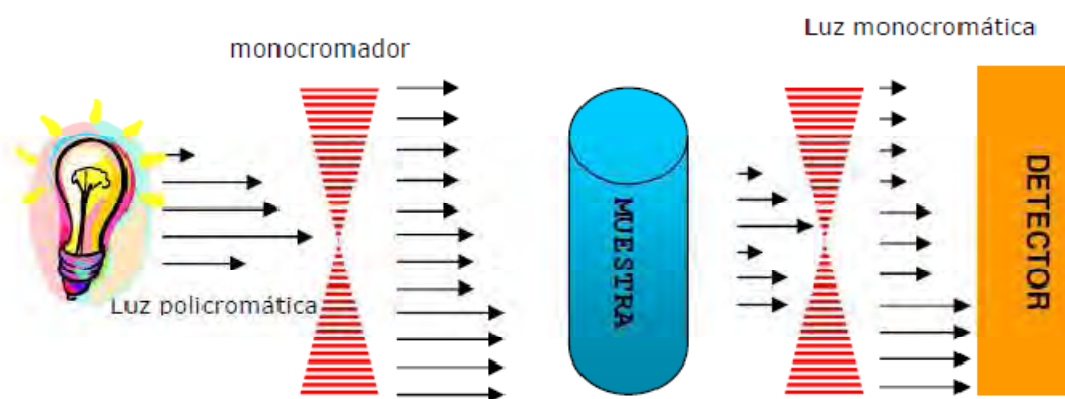


Figura 8 .Diseño de un espectrofotómetro.

La base de la espectroscopia Visible y Ultravioleta consiste en medir la intensidad de color (o de la radiación absorbida en UV) a una longitud de onda específica.

Ley de Beer establece que para una misma especie absorbente en una celda de espesor constante, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración.

$$A = \varepsilon \cdot d \cdot c$$

Donde:

A: Absorbancia de la muestra

ε : Factor de calibración

d: Espesor recorrido por la radiación

c: Concentración

Absorbancia es $A = -\log T$

Transmitancia $= I/I_0$

I: Intensidad de luz que viene de la muestra

I_0 : Intensidad del rayo incidente.

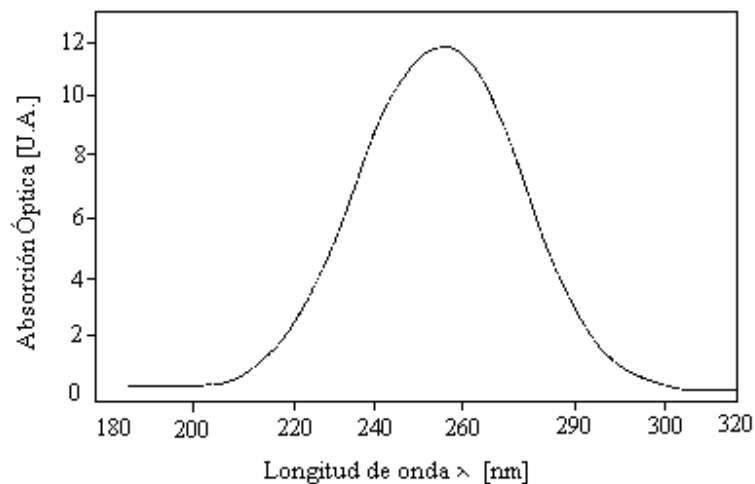


Fig.9 Espectro típico de absorción.

La figura 9 presenta un espectro típico de absorción, en el cual se observa la banda característica del material. Dependiendo del tipo de material va a estar ubicado el pico en el máximo de la banda de absorción.

Cuando se trata de metales, el espectro de absorción muestra la banda correspondiente a la resonancia superficial de plasmón localizado (LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance) debido a la oscilación de electrones del metal por inducción de un campo electromagnético externo. El plasmón es el resultado de una oscilación colectiva de los electrones de conducción en la superficie de un metal excitado por el campo eléctrico de la luz^[1]. Con el índice de refracción del medio podemos controlar la posición de los plasmones de superficie.

Una nanopartícula metálica es una red de núcleos atómicos que tiene una estructura cristalina. Si se le hace incidir luz, actúa sobre las cargas, generando un campo eléctrico en sentido contrario al campo eléctrico de la luz (ver Fig. 10), esto hace que se tenga un movimiento todo el tiempo en las cargas dentro del material. Por lo que las partículas se comportan como dipolos. Si la frecuencia de luz incidente es la misma que la frecuencia de resonancia de los plasmones, el movimiento de éstos será más amplio y de más intensidad. Esto se detecta mediante la luz absorbida por el sistema. La absorción del material máxima para nanopartículas de plata está aproximadamente en 400 nm^[2]. El tamaño de las nanopartículas determina la anchura de la banda de absorción, cuando las nanopartículas son más pequeñas más ancha es la banda. También, el tamaño de las nanopartículas determina la posición de la banda de absorción. Asimismo, las interacciones entre nanopartículas permiten desplazar y ensanchar la banda de absorción.

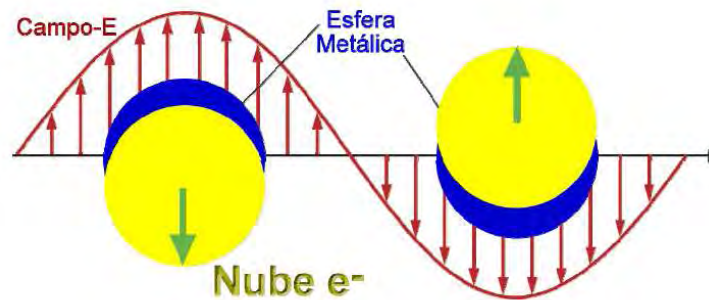


Fig.10 *Plasmón de superficie en nanopartículas metálicas.*^[2]

Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD por sus siglas en ingles *X-ray diffraction*) es en la actualidad la principal técnica para determinar la estructura cristalina de un material. Los rayos X utilizados en esta técnica tienen una energía de entre 3 y 8 KeV que corresponden a una longitud de onda que está entre 0.15 y 0.4 nm, estas distancias son equivalentes a las distancias interatómicas.

Cuando los rayos X interactúan con una fase cristalina se obtiene un patrón de difracción característico de una estructura particular. El patrón de difracción de una muestra depende de la calidad cristalina del material. Si el material es cristalino, la periodicidad en la distribución atómica origina que la intensidad de la radiación difractada esté restringida a ciertas direcciones, mientras que si el material es amorfo la intensidad dispersada por el arreglo atómico será esparcida en todas direcciones.

La ley de Bragg relaciona la longitud de onda λ de los rayos X y la distancia interplanar, con el ángulo de incidencia θ del haz difractado. De esta manera la ley de Bragg se cumplirá solamente para ciertos ángulos, conocidos como ángulos de

Bragg, para los cuales habrá interferencia constructiva. Esta interferencia se da, cuando un haz incidente interactúa con una familia de planos atómicos de un cristal separados una cierta distancia. La difracción por rayos X se realiza con un difractómetro en el cual los rayos X se producen cuando un haz de electrones de alta energía provenientes de un cátodo impacta sobre un ánodo de metal. Los rayos X resultantes están constituidos por líneas características de las transiciones electrónicas de las capas K inducidas en el metal, así como un espectro continuo. Para aislar esta longitud de onda de radiación se utiliza un filtro.

Ley de Bragg

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta)$$

- n = es un número entero
- λ = longitud de onda de los rayos X
- d = distancia interplanar de la red cristalina
- θ = ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión

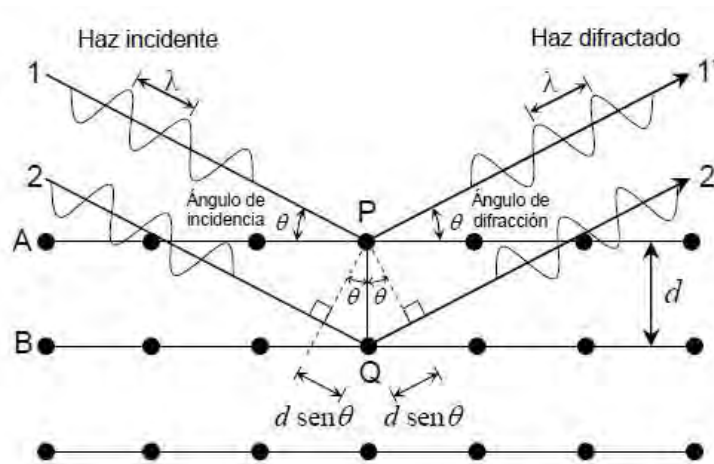


Figura11 Ejemplo de difracción de rayos X en un cristal.

Microscopio electrónico de transmisión, TEM

Es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto. Debido a que la resolución de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible, el TEM otorga mejor resolución. Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra, una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el material y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada y proyectada sobre una pantalla fluorescente para su visualización en tiempo real, pudiendo registrarse digitalmente o en negativos para su estudio posterior.

Para utilizar este microscopio la muestra debe ser muy delgada con el fin de que los electrones puedan ser transmitidos. En la Fig. 12 se muestra un esquema de un microscopio TEM. A continuación se describen brevemente las componentes del mismo.

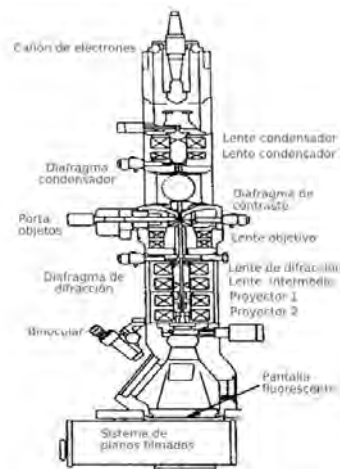


Fig. 12. Componentes del microscopio electrónico de transmisión (TEM)

- Cañón de electrones

Consiste en un filamento de alambre de tungsteno doblado en forma de V. El electrodo de control se denomina cilindro de Wehnelt y tiene una apertura circular de 1 a 3 mm de diámetro centrada en el filamento. La superficie cóncava hace las

funciones de ánodo y utilizando una superficie convexa la imagen de la fuente electrónica puede reducirse en tamaño respecto al electrodo cóncavo. La intensidad total del haz de cátodo a ánodo puede ser de 10 a 400 microamperios, pero solamente una pequeña fracción de este llega hasta la muestra.

- Condensadores

Los dos condensadores son capaces de dar una amplia gama de intensidad ajustando el cañón electrónico. Esto reduce el área iluminada en la muestra. Sin embargo, otras partes de la muestra también sufren efectos del haz electrónico. El primer condensador reduce la imagen de la fuente mientras que el segundo condensador obtiene la adecuada intensidad de iluminación.

- Plataforma para la colocación de la muestra

La plataforma para colocar la muestra está situada frente al objetivo. Se introduce la muestra en la columna del microscopio a través de una abertura.

- Objetivo

El objetivo es la lente más importante en el microscopio electrónico. La distancia focal de esta lente está comprendida entre 1 y 5 mm. Cuanto menor es la distancia focal, mayor es la resolución. Debido a que el haz de imagen tiene la máxima apertura angular en el primer objetivo, esta lente controla la calidad de la imagen producida.

- Lente intermedia

La lente intermedia puede aumentar o disminuir la imagen. Se puede conseguir esto, aumentando o disminuyendo la potencia de la corriente a esta lente.

- Lente de proyección

La lente de proyección corresponde al ocular del microscopio óptico. Su función es la de proyectar la imagen real sobre la pantalla fluorescente y permite una amplia gama de aumentos.

- Cámara de observación

La cámara de observación y la pantalla fluorescente están situadas en el fondo de la columna. La imagen se enfoca sobre un punto marcado y el enfoque fino se consigue con unos binoculares de 6 y 10 X. El diámetro del punto de enfoque es de 100 μm , por lo tanto la imagen debe ser mayor que este diámetro para ser resuelta. La cámara de observación está protegida por un vidrio grueso de plomo para evitar la emisión de rayos X.

- Cámara fotográfica

La cámara fotográfica está situada debajo de la pantalla fluorescente. La pantalla fluorescente está sujeta por un lado y al quitar el paso del haz electrónico la imagen se centra sobre la película fotográfica. Se pueden usar varios tipos de películas y placas de vidrio.

Baño ultrasónico

Se utilizaron dos diferentes baños ultrasónicos con las siguientes características:

- Cole-Parmer Ultrasonic cleaner, model 08849-00, 12w, 55KHz +/- 6%
- Branson ultrasonic Cleaner, model 1510R-MTH, 70w, 42 KHz +/- 6%

La diferencia principal de estos equipos es la potencia (12 y 70 W). El baño ultrasónico de 70 w se utilizó para la limpieza del blanco.

La sonicación es la aplicación de la energía del sonido para agitar las partículas de una muestra. La manera en cómo funciona es una corriente eléctrica que transmite su energía a un sistema mecánico que la convertirá en vibraciones de alta intensidad que generan ondas de ultrasonido. Los baños ultrasónicos generan vibraciones en el material al cual se le pretende hacer una limpieza.

Con la finalidad de estudiar la estabilidad de las nanopartículas mediante su espectro de absorbancia, la muestra estuvo sumergida y en movimiento por 24 horas.

Capítulo 3. Resultados

3.1 Difracción de Rayos X

La estructura de las NPs de plata se investigó mediante la técnica de difracción de rayos X (DRX). La fig. 13 muestra los patrones de difracción de las nanopartículas de Plata (Ag) producidas en este trabajo, usando las condiciones típicas empleadas (120 mJ, 10 Hz y 10 ml de agua desionizada por 5 min de síntesis). El estudio se realizó en NPs secas, esto significa después de que quedaron sin solvente, una vez que éste se evaporó al separar una gota del coloide. Esta muestra fue analizada 2 semanas después de haber obtenido las nanopartículas. Las posiciones de los picos mostrados en la figura 13 fueron comparados con aquellos correspondientes a la estructura cristalina de la plata en bulto contenidos en tablas de difracción de rayos X. También se compararon con datos reportados previamente en la literatura.

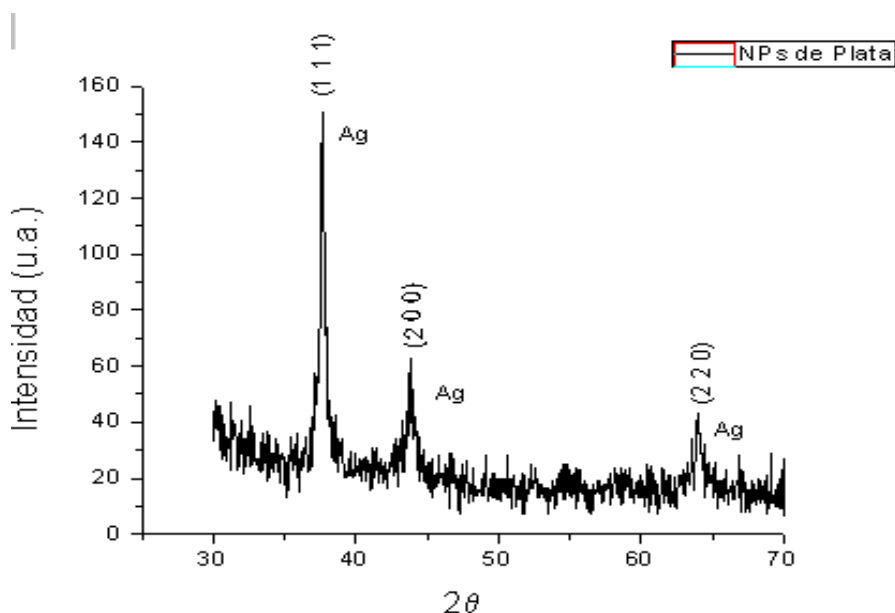


Fig. 13. Rayos X de nanopartículas de plata.

El trabajo de Alzoubi et al.^[1] presenta un estudio por rayos x de nanopartículas de plata que muestra la presencia de los picos 111, 200, 220, 311, 222, correspondientes a la estructura cubica centrada en las caras (Ver Fig. 14). Comparando los patrones de difracción de las figuras 13 y 14 nos damos cuenta de que tenemos 3 picos que coinciden, lo que es suficiente para afirmar que en nuestro coloide hay NPs de plata con estructura cúbica centrada en las caras.

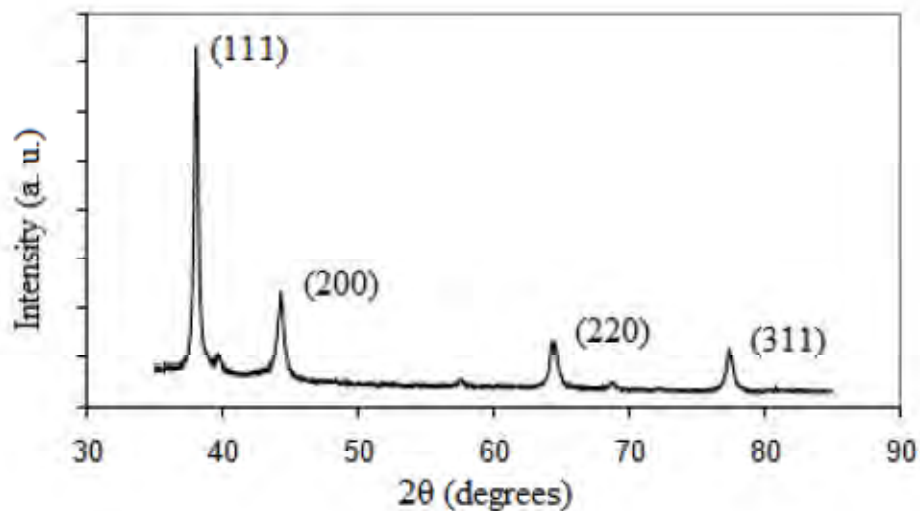
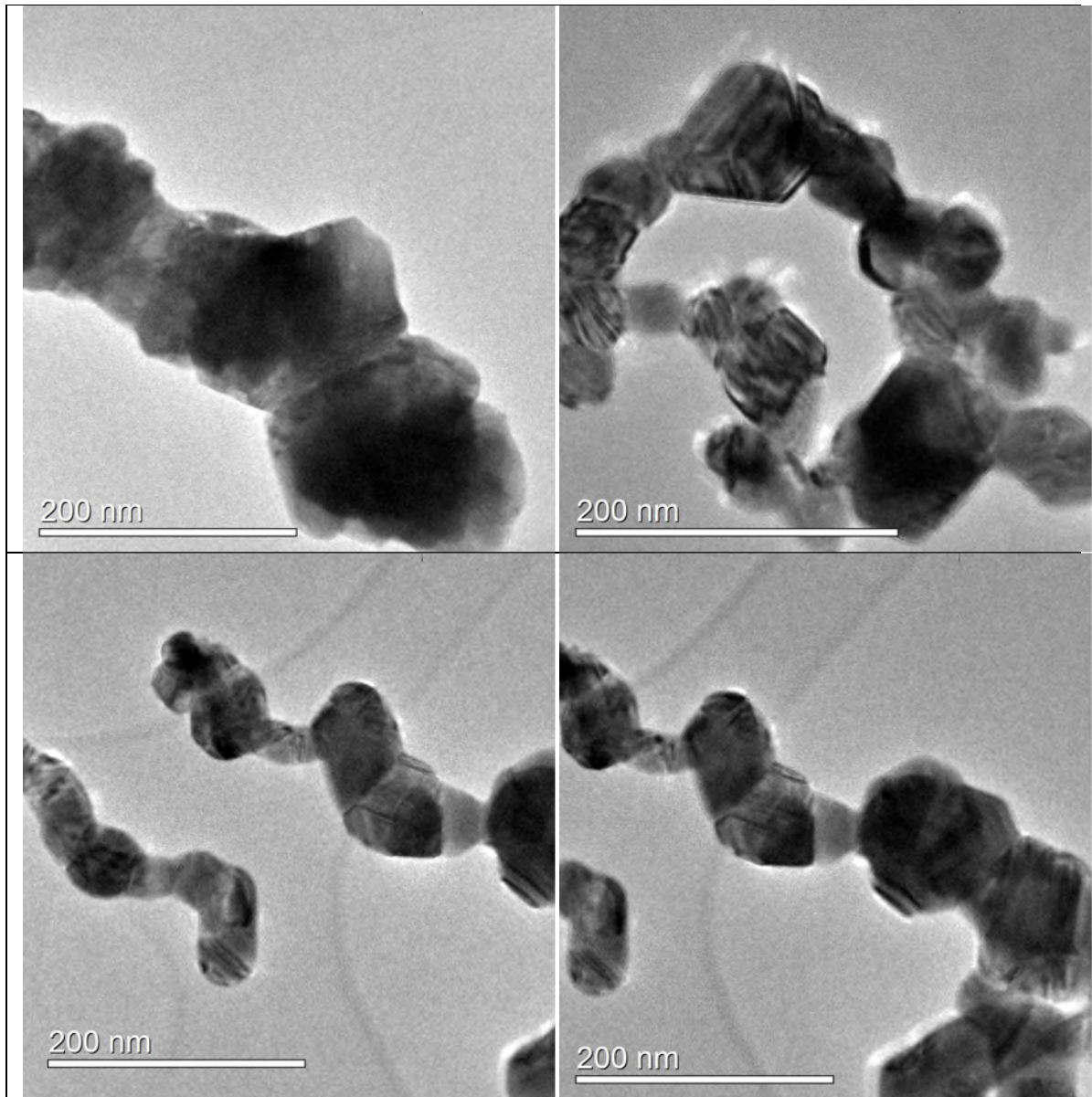


Fig.14 Difracción de rayos X a nanopartículas de plata comerciales^[1]

3.2 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)



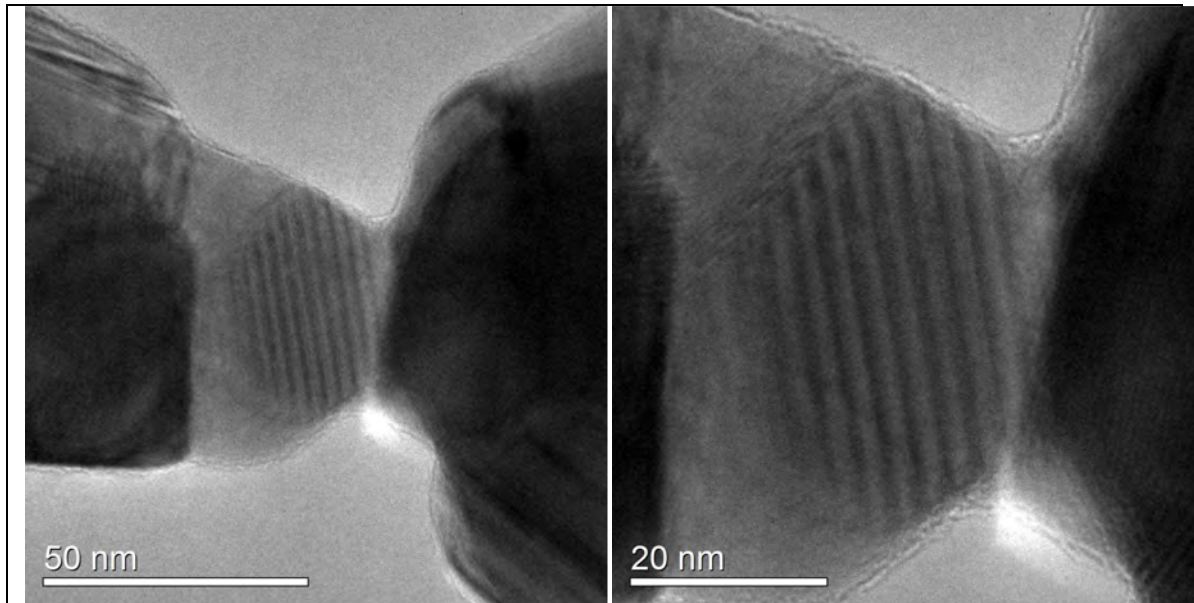


Fig. 15. Fotos TEM de nanopartículas de plata.

Para tener más información sobre las nanopartículas de plata (tamaño y forma) se usó un microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (TEM por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy).

Es importante conocer la morfología y el tamaño de las nanopartículas, pues esto es un factor determinante para saber en qué tipo de procesos podemos utilizarlas. En este caso se esperaba una forma redonda-ovoide, ya que en algunos artículos se menciona que esta es la estructura que se obtiene al sintetizarlas con ablación laser. Los tamaños que se han obtenido en tales trabajos van de los 10 nm a los 50 nm. El tamaño que nosotros obtuvimos fue de aproximadamente 40 nm, cayendo dentro del rango esperado, por el intervalo de tiempo de la producción de las NPs hasta que se realizó el estudio (1 mes).

En las fotografías de las figuras 14 y 15 se puede observar cómo están formadas nuestras nanopartículas de plata. Dado que fueron analizadas después de un mes de sintetizarlas se nota que están aglomeradas y en una forma de cadena, esto muestra la poca estabilidad de las nanopartículas. También podemos darnos cuenta de que no tienen la estructura redonda-ovoide, esto es una consecuencia

del tiempo que tardaron en ser analizadas. En las fotografías también podemos observar la estructura cristalina de las NPs.

Se obtuvo un tamaño mayor al esperado, esto también puede ser por el hecho del tiempo en el que se hizo el análisis de estas nanopartículas, por lo cual no se puede saber cuál fue el tamaño en el momento de la síntesis.

Espectros de Absorción (UV-Vis)

3.3 Estudio de pico de plasmón en el tiempo.

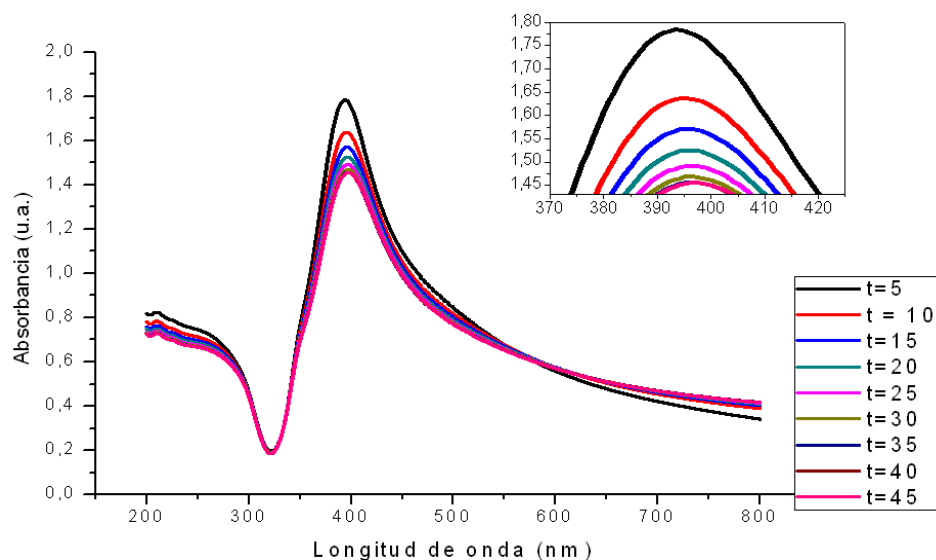


Fig.16 Espectro de absorción de nanopartículas producidas por ablación láser considerando como parámetros: 120mJ/pulso, 10 Hz, y como solvente agua. Se obtuvo los espectros cada 5 minutos hasta completar 45 min. En el recuadro se hizo un acercamiento del pico del espectro.

En la gráfica 16 se muestran los espectros de absorbancia de los coloides producidos bajo las condiciones: 120 mJ de energía del láser operando a 10 Hz, 5 min de ablación, con el blanco de plata sumergido en 10 mL de agua desionizada. Las mediciones se hicieron a los 5 minutos desde que se terminó de producir el coloide y de ahí cada 5 minutos se hizo una medición. Todos los espectros muestran un máximo aproximado a los 400 nm. Este tipo de espectros han sido reproducidos adecuadamente por modelos teóricos correspondiendo al plasmón resonancia de las NPS de plata. Asimismo, espectros similares han sido observados en coloides de nanopartículas de plata producidas por métodos químicos y por ablación láser.^[2]

Para el análisis de los gráficos, el programa utilizado fue OriginLab en donde tuvimos que ingresar los datos en tablas, definiendo las variables y los parámetros a medir, como: altura, ancho y posición del pico de plasmón. Para obtener estos

datos se normalizaron todas las gráficas, después se graficó obteniendo cada uno de los espectros por cada medida que se hizo. Al final se obtuvieron todos los espectros juntos. Posterior a esto se le hizo un acercamiento al pico para poder observar de mejor manera su intensidad máxima, que se muestra en recuadro en la parte superior derecha de la Fig. 16. Se puede observar como el coloide iba sufriendo cambios con el tiempo, ya que la intensidad del plasmón iba decreciendo, de la misma manera se iba haciendo más ancho y el pico se iba recorriendo. A simple vista no es tan fácil determinar este proceso por lo cual dentro de un programa se hizo el análisis de estos picos.

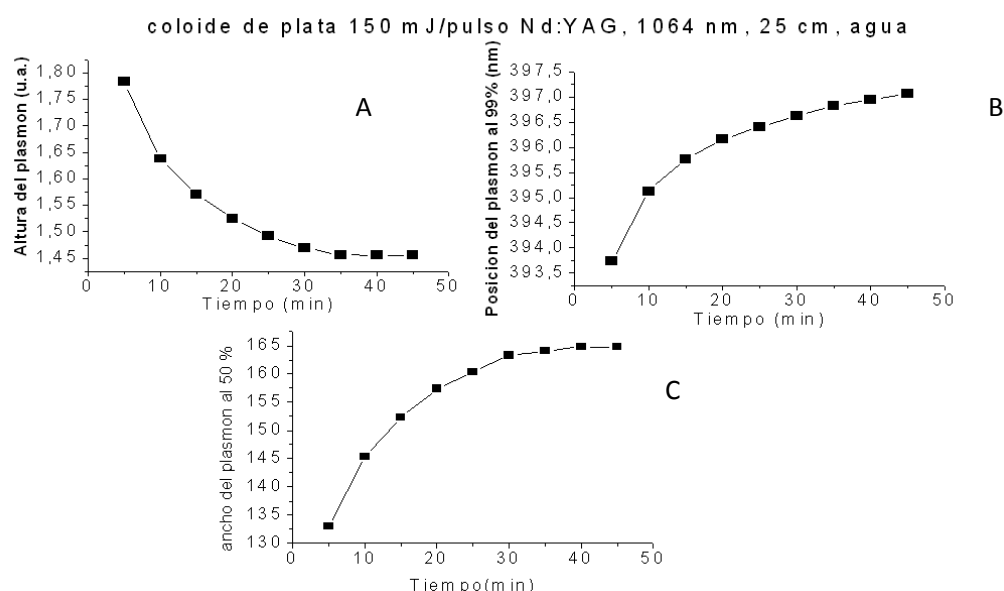


Fig.17. Análisis del grafico obtenido por UV-VIS de del pico en el tiempo. A) Altura, B) Posición del plasmón y C) ancho del plasmón.

La Fig. 17 muestra el análisis de la banda de absorción de los espectros mostrados en la Fig. 16 a diferentes tiempos. En estas gráficas podemos observar con detalle el desplazamiento que se obtuvo del pico correspondiente al plasmón de superficie localizado. En Fig. 17(A) está graficado punto por punto la altura máxima de la banda de absorción, la cual fue obtenida de la gráfica anterior por medio del programa Origin Lab. Para poder hacer estas mediciones, se mide desde la base, hasta el punto más alto de la gráfica para obtener la altura de cada

una de las curvas. Se puede ver claramente que la altura de dicho pico va disminuyendo considerablemente conforme va pasando el tiempo. La intensidad del máximo de absorción típicamente se asocia a la cantidad de nanopartículas en el coloide^[3], por lo que la curva 16(A) sugiere una disminución en la concentración de nanopartículas de determinado tamaño con el tiempo. Ésto probablemente se deba a la agregación de las NPs o bien a la sedimentación de las mismas.

En la gráfica 17(B) tenemos representado la longitud de onda correspondiente al máximo del pico, la cual se mide a partir de dos extremos en la curva y se divide entre dos. Nosotros tomamos como extremos, los dos puntos que delimitan el 99% de la altura total para poder determinar esta longitud de onda. En la gráfica se puede ver como el pico se va desplazando hacia el lado derecho. En el gráfico 16 donde están las curvas originales, este desplazamiento se nota mínimamente pero al hacer este tipo de análisis, confirmamos que el desplazamiento si existe.

Las características del espectro de extinción de nanopartículas metálicas dependen de la forma, tamaño y concentración de las mismas. Ésto se debe a que este espectro corresponde a la suma de la absorción y la dispersión producida por las NPs. Considerando que las nanopartículas son esféricas, cuanto menor sea su tamaño, el máximo del plasmón se producirá a longitudes de onda más pequeñas. Sin embargo, cuando las partículas presentan alguna anisotropía se puede producir un corrimiento hacia el rojo. Además, si las NPs se encuentran suficientemente próximas, formando agregados, también se observa un corrimiento hacia longitudes de onda mayores^[4]. Los resultados mostrados en la Fig. 17(B) sugieren que las nanopartículas forman agregados con el tiempo, confirmando los resultados encontrados por microscopía de transmisión.

En el gráfico 17(C) podemos observar el análisis del ancho del plasmón, donde nuevamente observamos que esta variable aumenta con el tiempo. Ésto puede deberse a un aumento de la distribución de tamaños de las nanopartículas, nuevamente sugiriendo la formación de agregados.

Los cambios de las variables ilustradas en la Fig. 17(A)-(C) confirman que las nanopartículas producidas por el método de ablación láser sufren cambios en el intervalo de tiempo estudiado. Si el coloide se mantuviera en las mismas condiciones, el espectro de extinción no mostraría ningún cambio. Sin embargo, las tres características del pico de absorción que fueron analizadas presentaron cambios. Estos resultados coinciden con otros reportes previos en la literatura respecto a la estabilidad en periodos más largos de tiempo de nanopartículas metálicas producidas por ablación láser en líquidos [5].

3.4 Efecto de un tratamiento ultrasónico en la estabilidad de los coloides.

Con el fin de analizar cambios en la estabilidad de las nanopartículas producidas con ablación láser se utilizaron diferentes técnicas para afectar los coloides. En esta sección se presentan los resultados de la comparación de la estabilidad de un coloide que permaneció en reposo con uno que se sometió a movimiento constantemente. Esto debido a que los resultados de los análisis por TEM y UV-vis presentados en las secciones anteriores, sugieren la formación de agregados y sedimentación de las NPs. El movimiento se produjo introduciendo el recipiente que contiene al coloide en un baño ultrasónico con potencia de 12W. Las siguientes figuras muestra la comparación de los espectros de extinción de las muestras en reposo (Fig. 18) y de la muestra expuesta a un baño ultrasónico (Fig. 19).

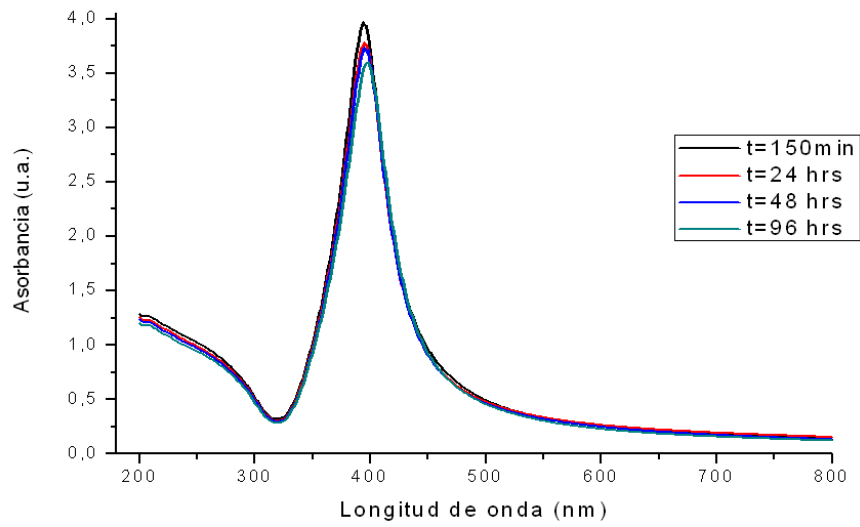


Fig.18. Espectro de absorción sin uso de ultrasonido, en el tiempo

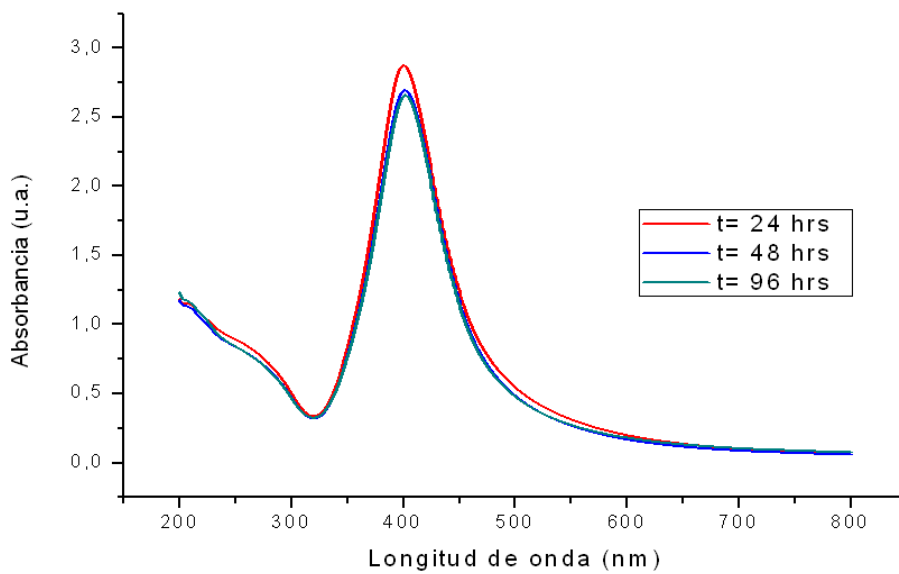


Fig.19. Espectro de absorción con uso de ultrasonido y en el tiempo.

En estos gráficos se muestra el efecto del baño ultrasónico en los espectros. Para estos experimentos se hizo una sola muestra y se dividió en dos partes para tener la misma referencia y asegurar la correcta comparación entre las mismas. En el

caso de la muestra que estuvo expuesta a movimiento ultrasónico, ésta solo se retiraba del equipo para hacer las mediciones y posteriormente se regresaba al movimiento, esto se hizo durante todo el tiempo del experimento. Podemos observar que en el gráfico en ausencia de baño ultrasónico (fig. 18) va bajando la intensidad en el tiempo del pico correspondiente al plasmón, mientras que con ultrasónico baja en 24 horas y después se mantiene constante mientras siga teniendo movimiento.

Esto nos demuestra que el movimiento ultrasónico hace que las nanopartículas sean afectadas más rápidamente (ya sea en tamaño o forma) y después las mantiene constantes durante mayor tiempo, a diferencia de que si se quedan sin movimiento, sigue el pico decreciendo todo el tiempo.

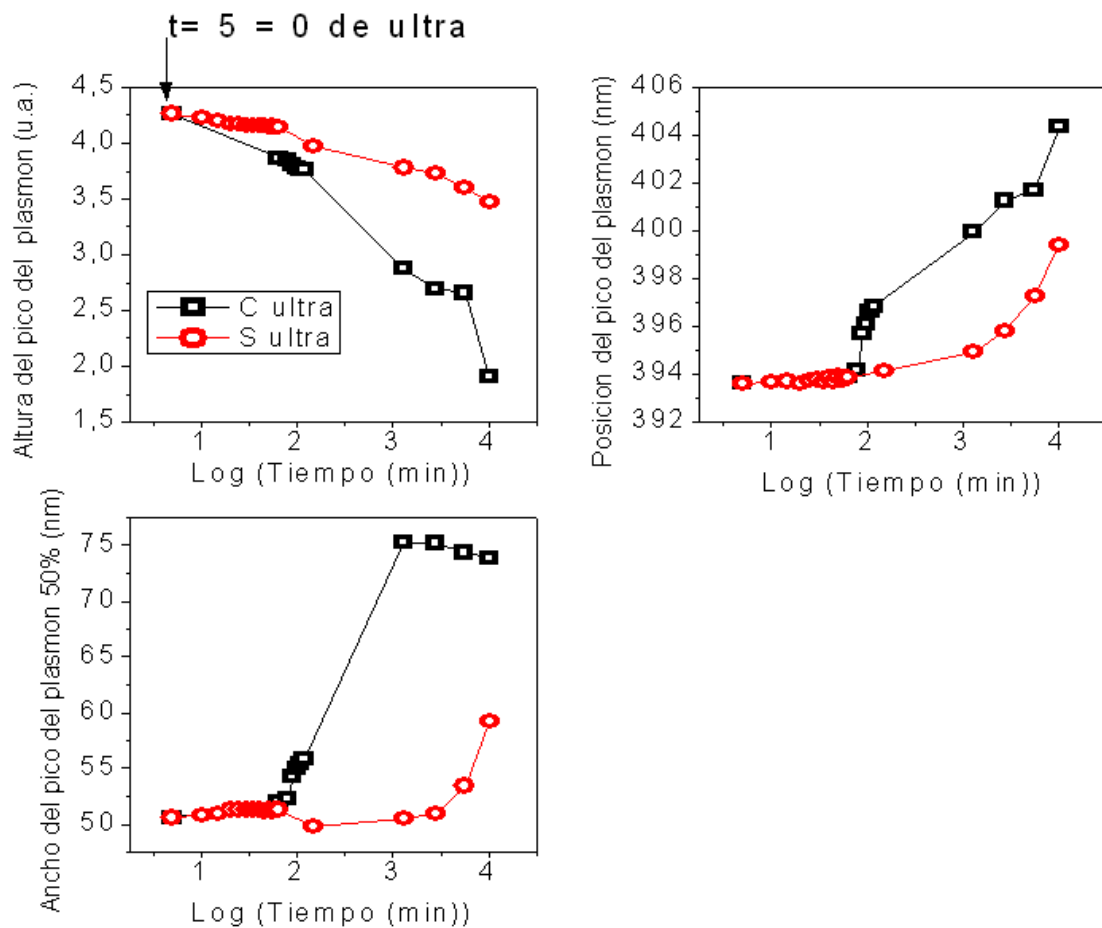


Fig. 20. Análisis de coloides expuestos a movimiento ultrasónico y sin ultrasónico.

Para el análisis de las nanopartículas expuestas y no expuestas a un movimiento ultrasónico se usó nuevamente el programa Origin Labs, donde se colocaron los datos respectivos al tiempo en el que este análisis se llevo a cabo. Las características más importantes de la banda de absorción para distintos tiempos se presentan en la Fig. 20. El eje x está presentado en escala logarítmica para ilustrar con mayor claridad los cambios, ya que el tiempo que medimos fue muy grande (7 días) porque lo mediamos en minutos. Las muestras fueron analizadas inicialmente a los 5 minutos de haberlas sintetizado lo cual se tomó como tiempo inicial en el logaritmo.

Se trabajó de la misma manera que en el análisis anterior, donde el gráfico superior izquierdo de la Fig. 20 nos muestra la altura del pico de plasmón. Se puede observar como el coloide que estuvo expuesto al movimiento ultrasónico tiene una bajada mayor. Mientras que para el coloide que no tuvo movimiento, el pico fue disminuyendo con menor rapidez, pero fue bajando todo el tiempo del análisis. En el gráfico superior derecho de la Fig. 20 se muestra el corrimiento del pico de plasmón, el cual se puede notar que la muestra expuesta a movimiento ultrasónico presenta un desplazamiento mayor y mas rápido hacia el rojo. Mientras que el que no tuvo movimiento, el pico se desplazó pero no tan rápido ni tanto como el que tuvo movimiento. Se nota que las dos muestras comienzan en el mismo punto pero que después se separan y cada una toma un comportamiento diferente. En el gráfico inferior de la Fig. 20 se muestra que aumenta el ancho del pico para ambos casos. El coloide expuesto a un movimiento ultrasónico tiene un ensanchamiento mayor pero después 21.6 horas se mantiene constante, a diferencia de la muestra que no tiene movimiento ultrasónico que se ve que el pico se va ensanchando con el tiempo pero no deja de hacerlo ni se mantiene constante. El gráfico ilustra que las dos muestras comienzan en el mismo punto lo cual nos dice que las muestras fueron hechas de la misma manera.

Con el fin de verificar los resultados mostrados en la Fig. 20, se hizo una comparación de nanopartículas expuestas a movimiento constante, pero ahora

usando un equipo ultrasónico con mayor potencia (70 W). Las gráficas de la Fig. 21 muestran la comparación de altura, corrimiento y ancho de la banda de absorción entre el coloide en reposo y en movimiento ultrasónico con el aparato de 70 W. El comportamiento obtenido es similar al que se obtuvo con el equipo de 12 W, ya que se observa una disminución más pronunciada en la intensidad de la banda en la muestra con movimiento ultrasónico en comparación con la de reposo. Asimismo, nuevamente observamos un corrimiento al rojo y un ensanchamiento mayor en la muestra en movimiento. Por esta razón concluimos que el movimiento favorece el agrupamiento aumentando la posibilidad de interacción entre nanopartículas.

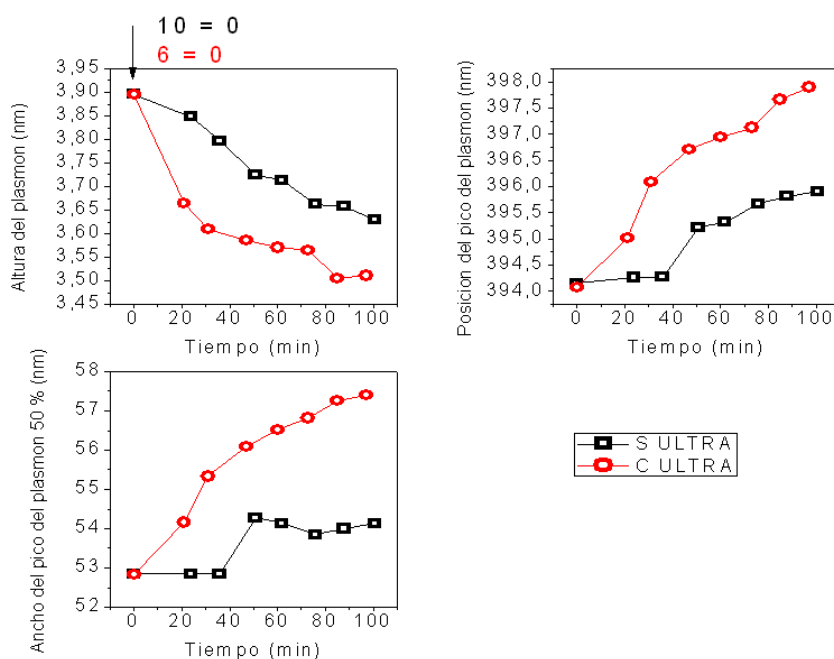


Fig. 21. Análisis de equipo ultrasónico de 70 W.

Los resultados mostrados en las figuras 20 y 21 sugieren que el movimiento produce la unión de las nanopartículas con una velocidad mayor que las que se encuentran en reposo. El hecho de que la altura de la banda de absorción del plasmón disminuya más rápido con el movimiento ultrasónico indica una mayor

disminución de la concentración de las NPs en estas muestras comparadas con las que se encuentran en reposo. Además, tanto el mayor corrimiento del máximo hacia el rojo y el aumento del ancho en la banda indican que el tamaño promedio de las NPs aumenta más rápido con el movimiento ultrasónico. Este resultado es contradictorio con previos reportes en la literatura^[4] en donde se encontró que el movimiento ultrasónico o una simple agitación manual puede prevenir moderadamente la formación de agregados. Las diferencias entre resultados probablemente se deban a que las condiciones iniciales de los experimentos son diferentes (concentración, forma y tamaño promedio de las nanopartículas). También debe considerarse que las NPs sometidas al baño ultrasónico sufren un aumento en la temperatura, lo que también puede promover cambios. La determinación de la influencia de las condiciones iniciales y de la temperatura rebasa los objetivos de este trabajo.

3.5 Irradiación con luz láser (355nm)

Se sabe que las nanopartículas de plata reaccionan con la luz, por lo cual en este experimento se irradió el coloide con un laser pulsado Nd: YAG a 355 nm, para lograr esto se utilizó una lente divergente de 5 cm. La distancia lente-cubeta (cubeta de vidrio de dimensiones 1cm x 1cm) fue de 34.7 cm, y se hizo una máscara en forma rectangular para dejar pasar el pulso laser. El rango de energía utilizada fue entre 6.8-7.4 mJ, después de la máscara.

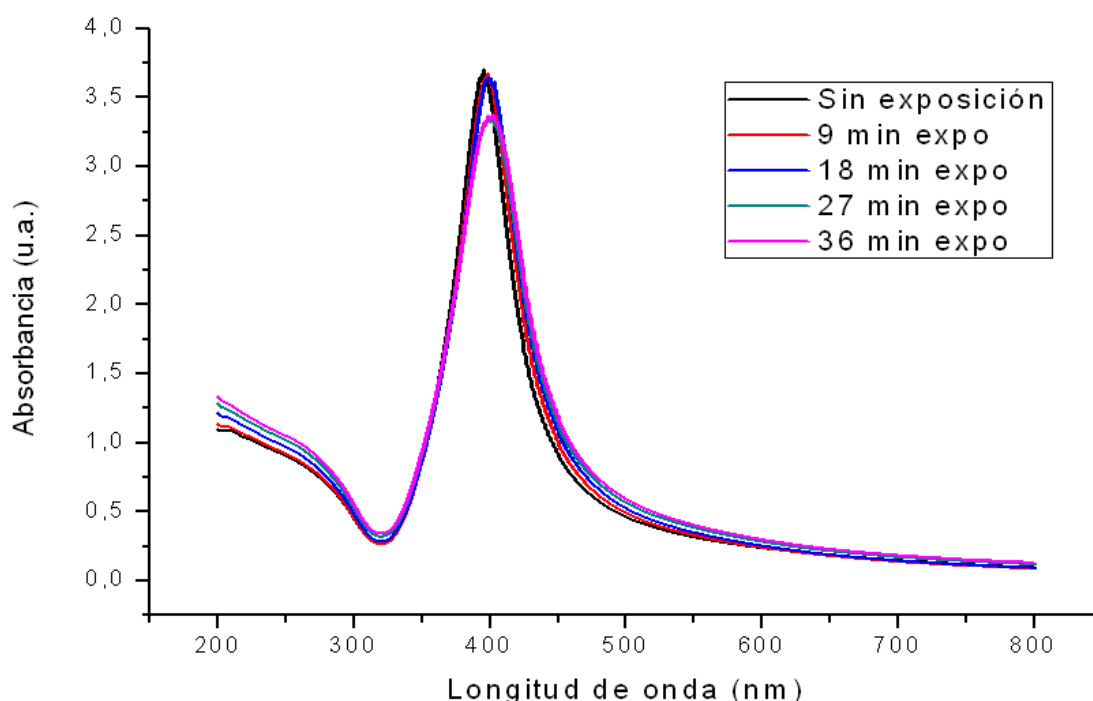


Fig.22. Espectro de absorción de nanopartículas expuestas a radiación UV (355nm)

La gráfica de la Fig. 22 muestra los espectros correspondientes a los coloides de plata irradiado con radiación UV de 355nm. El tiempo de exposición fue de 9 min. Después de cada una de exposiciones se obtenía el espectro y nuevamente se sometía a la radiación. Se podía observar que en los primeros minutos de exposición el espectro tenía cambios pero demasiado pequeños como para ser visibles en este tipo de gráfico y se mantenía constante pero después de 27

minutos de exposición el espectro bajó y en la siguiente se mantuvo de nuevo constante, lo que indica que la radiación UV modifica el espectro de las nanopartículas y que por tanto también es un aspecto que se puede obtener por la aglomeración o agrupamiento que sufren las nanopartículas.

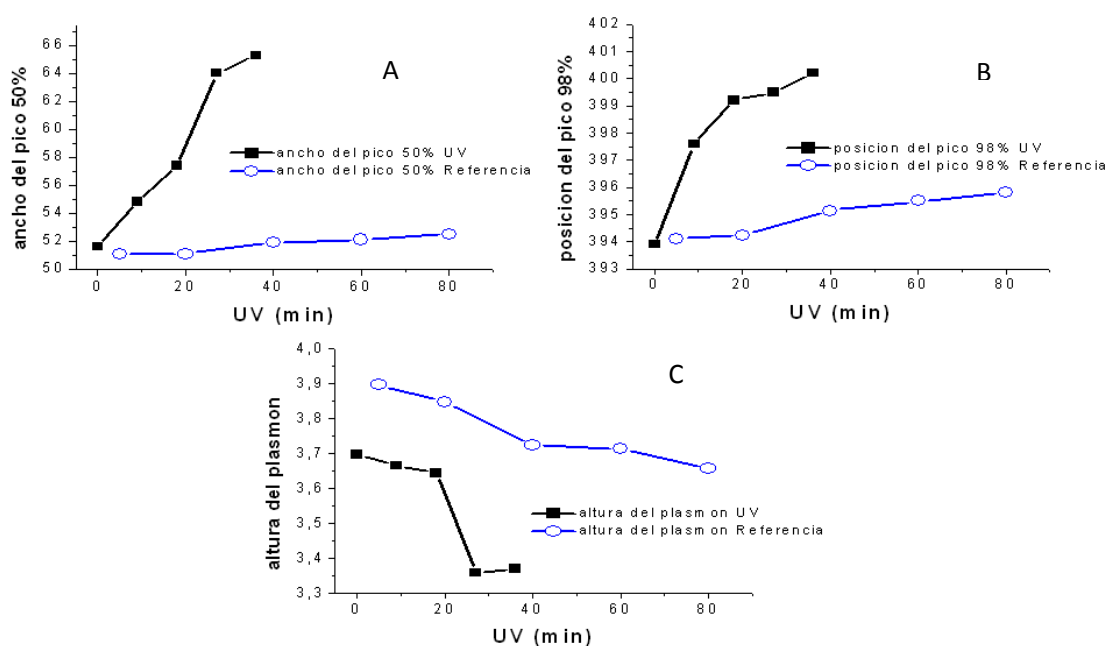


Fig. 23. Análisis del pico del plasmón de la muestra expuesta a radiación UV.

Los espectros de la Fig. 22 fueron analizados con el programa Origin Labs para observar los cambios que tuvo el pico del plasmón más detalladamente. Los resultados se muestran en la Fig. 23, donde se observa tanto la muestra expuesta a la radiación UV, como la que tomamos de referencia, se nota que el ancho del pico de plasmón va aumentando conforme cada exposición de luz UV, cosa que a simple vista no se nota pero que cada exposición va aumentando, lo cual se puede ver en la grafica A. Del mismo modo, la posición del pico del plasmón fue recorriéndose a la derecha como se muestra en el gráfico B. El grafico C indica la altura del plasmón, en la cual hay cambios muy lentos en las primeras 3 exposiciones de radiación UV y después de eso baja la altura y nuevamente se

mantiene constante, lo cual nos indica que la exposición a la radiación UV modifica las uniones entre nanopartículas.

Reportes previos en la literatura han mostrado que la irradiación de pulsos láser UV sobre coloides metálicos pueden generar la fragmentación o bien la fusión de las partículas^[5]. Tales resultados en el cambio de tamaño de las NPs han demostrado también que la irradiación láser es un método que puede utilizarse para controlar su forma y tamaño. No obstante, también se ha mostrado que como resultado de la irradiación es posible formar nanoalambres metálicos. Bajo las condiciones de irradiación utilizadas en este trabajo no solamente no se obtuvo un corrimiento del plasmón hacia longitudes de onda más cortas. Esto puede deberse a cambios en la forma de las NPs como resultado de la irradiación, sin embargo, es necesario realizar análisis posteriores de TEM para corroborar tal hipótesis.

3.6 Agregando Dodecilsulfato sódico (SDS)

Como hemos podido ver las nanopartículas son inestables en el tiempo por lo cual se ha tenido que utilizar estabilizantes. Para ello nosotros hemos escogido SDS (Dodecilsulfato sódico) ($C_{12}H_{25}NaO_4S$). Este compuesto se utiliza también como compuesto tensoactivo en pasta de dientes, shampoo y jabones de baño. En este experimento el SDS fue utilizado en una concentración de 0.1M en 10 mL de H_2O , se disolvió en este líquido posteriormente se sumergió la plata y se hizo incidir el haz láser de la misma manera que en los experimentos anteriores. A esta concentración de dicho estabilizante después de 1 hr 40 min no se modificó el pico de plasmón como se muestra en la gráfica 24. Nuestros resultados fueron los esperados ya que no se veía movimiento en el espectro de extinción.

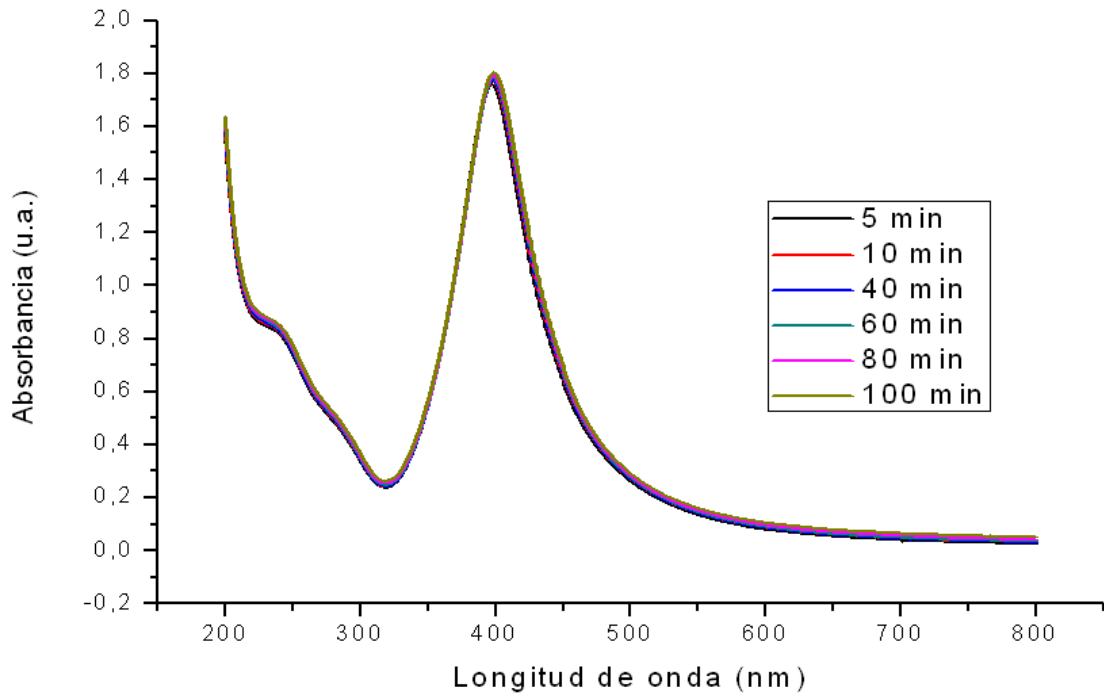


Fig. 24. Espectro de absorción utilizando SDS como estabilizante de Nps de Ag.

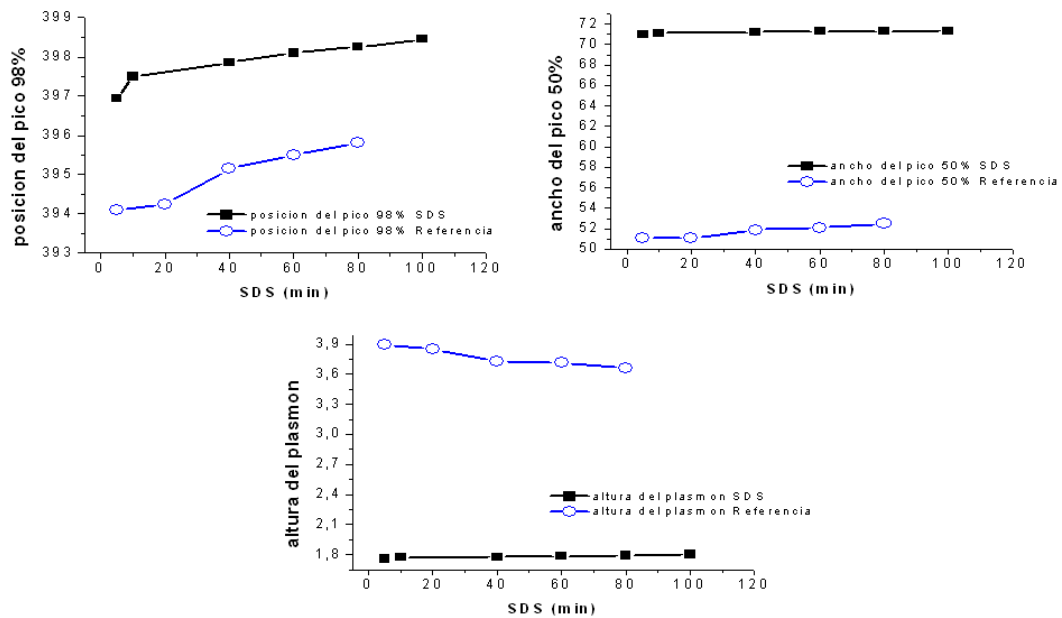


Fig. 25. Análisis de los picos con SDS

En las gráficas de la Fig. 25 se observa como el pico de plasmón correspondiente a la muestra con SDS, aunque si tiene cambios éstos no son tan notorios como los mostrados en los casos anteriores o como en la muestra sin surfactante. Para los coloides producidos con este estabilizante y a la concentración de 0.1 M, sería bueno hacerle un estudio de TEM para que nos determine el tamaño real que tienen estas nanopartículas ya estables. También se nota que bajo la intensidad del pico de plasmón en relación a los otros estudios y el ancho del pico fue menor, esto sucede cuando se trabaja con SDS.

Se ha mostrado en trabajos previos^[6] que la presencia de SDS durante la síntesis de las NPs evita la formación de agregados. Sin embargo este resultado depende de la concentración de SDS en el solvente. La estabilidad de las NPs observada para la concentración de SDS utilizada en este trabajo, otorga condiciones favorables para la continuación de esta investigación.

Conclusiones

Se obtuvieron por ablación laser en líquido nanopartículas de plata en agua desionizada. El estudio de rayos X confirmó que las nanopartículas sintetizadas correspondieron a la estructura cúbica centrada en las caras. Su tamaño fue determinado por TEM, encontrando un tamaño aproximado de 40 nm.

Los espectros de absorción de las nanopartículas revelaron que éstas no son estables en agua en los intervalos de tiempo estudiados que comprenden desde minutos hasta días. Se encontró que hay factores que afectan las nanopartículas como son el movimiento mecánico a frecuencias ultrasónicas y la radiación de luz UV. En este trabajo se demostró que con SDS se pueden estabilizar las nanopartículas al menos durante el intervalo de tiempo analizado (1 hr 30 min). De esta manera podemos decir que utilizando SDS a la concentración adecuada se pudo estabilizar las nanopartículas sin un cambio significativo.

Este trabajo fue el primero que se hizo en el laboratorio de fotofísica de CCADET con el fin de estudiar la mejor condición para poder obtener nanopartículas de plata estables y conocer parámetros que las afecta. Habrá trabajos posteriores a éste que ya al saber todo lo que perjudica o cambia las condiciones de las nanopartículas se podrá modificar tales parámetros dependiendo del uso de cada una de ellas. Las nanopartículas tienen diferentes áreas donde se pueden utilizar. Las posibles aplicaciones dependen de las características de las NPs, que a su vez dependen de la técnica de depósito y las condiciones utilizadas.

Referencias Capitulo 1

- [1] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M. A. El-Sayed, *Chem.Rev.*, 2005, 105, 1025–1102.
- [2] H. J. Klaseen, *Burns*, 2000, 26, 117-130. b) H. J. Klaseen, *Burns*, 2000, 26, 131–138.
- [3] Feynman, R., *Six Easy Pieces*. Addison-Wesley Pub. Co.: Menlo Park CA, 1963.
- [4] WaterTreatment Solutions Lenntech “Plata Ag” [En línea] Disponible en: <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/ag.htm>. Última fecha de acceso: 12/02/2014
- [5] Laboratorio fotográfico “Materiales fotosensibles” [En línea] Disponible en : <http://laboratoriofotografico.blogspot.mx/2007/04/materiales-fotosensibles.html>. Última fecha de acceso: 21/02/2014
- [6] R. J. Chimentao, I. Kirm, F. Medina, X. Rodriguez, Y. Cesteros, P. Salagreb, J. E. Sueirasa, 'Different morphologies of silver nanoparticles as catalysts for the selective oxidation of styrene in
a. the gas phase', *Chem. Commun .*, 2004, 846 – 847.
- [7] K.L. Kelly, E. Coronado, L.L. Zhao, G.C. Schatz, “The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment *J.Phys. Chem.B* 107 (2003) 668.
- [8] Y. Lu, G.L. Liu, L.P. Lee, “High-Density Silver Nanoparticle Film with Temperature-Controllable Interparticle Spacing for a Tunable Surface Enhanced Raman Scattering Substrate”, *Nano Letters* 5 (2005) 5.
- [9] J. Fishburn, M. Withford, D. Coutts, J. Piper (Study of the fluence dependent interplay between laser induced material removal mechanisms in metals: Vaporization, melt displacement and melt ejection) *Applied Surface Science* 252 (2006) 5182–5188.
- [10] C. Liu (A study of particle generation during laser ablation with applications) Doctoral Thesis, University of California, Berkeley, 2005, 1-189.

- [11] Abdulrahman Khalaf Ali., Tesis *Preparation of Ag and Au Nanoparticles by Pulsed Laser Ablation in Liquids 2010*.
- [12] G. Bajaj, R.K. Soni (Effect of liquid medium on size and shape of nanoparticles prepared by pulsed laser ablation of tin) *Appl Phys A* 97 (2009) 481–487.
- [13] W. T. Nichols, T. Sasaki (Laser ablation of a platinum target in water. II. Ablation rate and nanoparticle size distributions) *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 114912.
- [14] H. Zeng, W. Cai, Y. Li, J. Hu, P. Liu (Composition/Structural Evolution and Optical Properties of ZnO/Zn Nanoparticles by Laser Ablation in Liquid Media) *J.Phys. Chem.* 109 (2005) 18260-18266.
- [15] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow (Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution) *J. Phys. Chem.* 104 (2000) 9111-9117.
- [16] K. Yamada, Y. Tokumoto, T. Nagata, and F. Mafune (Mechanism of Laser-induced Size-reduction of Gold Nanoparticles as Studied by Nanosecond Transient Absorption Spectroscopy) *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11751-11756.
- [17] D. Werner, S. Hashimoto, T. Tomita, S. Matsuo, and Y. Makita (Examination of Silver Nanoparticle Fabrication by Pulsed-Laser Ablation of Flakes in Primary Alcohols) *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 1321-1329.
- [18] K. Siskova, B. Vlckova, P. Turpin, C. Fayet (Ion-Specific Effects on Laser Ablation of Silver in Aqueous Electrolyte Solutions) *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 4435-4443.
- [19] T. Tsuji, D. H. Thang, Y. Okazaki, M. Nakanishi, Y. Tsuboi, M. Tsuji (Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in polyvinylpyrrolidone solutions) *Applied Surface Science* 254 (2008) 5224–5230.
- [20] P. Smejkal, J. Pflieger and B. Vlckova (Study of laser fragmentation process of silver nanoparticles in aqueous media) *Appl Phys A* 93 (2008) 973–976.

- [21] A. Pyatenko, M. Yamaguchi, M. Suzuki (Laser Photolysis of Silver Colloid Prepared by Citric Acid Reduction Method) *J. Phys. Chem.* 109 (2005) 21608-21611.
- [22] T. X. Phuoc, Y. Soong, M. K. Chyu (Synthesis of Ag-deionized water nanofluids using multi-beam laser ablation in liquids) *Optics and Lasers in Engineering* 45 (2007) 1099–1106.
- [23] D. Kim, D. Jang (Synthesis of nanoparticles and suspensions by pulsed laser ablation of microparticles in liquid) *Applied Surface Science* 253 (2007) 8045–8049.
- [24] R. Karimzadeh, N. Mansour (The effect of concentration on the thermo-optical properties of colloidal Ag nanoparticles) *Optics & Laser Technology* 42 (2010) 783-789.
- [25] A. V. Kabashin and M. Meunier (Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water) *J. Appl. Phys.* 94(2003) 7941-7943.
- [26] T. Tsuji, T. Kakita, M. Tsuji (Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water) *Applied Surface Science* 206 (2003) 314-320.
- [27] J. P. Sylvestre, S. Poulin, A. V. Kabashin, E. Sacher (Surface Chemistry of Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation in Aqueous Media) *J. Phys. Chem.* 108 (2004) 16864-16869.
- [28] S. Petersen, J. Jakobi, S. Barcikowski (In *situ* bioconjugation-Novel laser based approach to pure nanoparticleconjugates) *App. Surface Science* 255 (2009) 5435 5438.
- [29] A. M. Manjon, B. N. Chichkov, and S. Barcikowski (Influence of Water Temperature on the Hydrodynamic Diameter of Gold Nanoparticles from Laser Ablation) *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2499–2504.
- [30] M. Kawasaki, N. Nishimura (1064-nm laser fragmentation of thin Au and Ag flakes in acetone for highly productive pathway to stable metal nanoparticles) *Applied Surface Science* 253 (2006) 2208–2216.

- [31] V. Amendola, S. Polizzi, M. Meneghetti (Laser Ablation Synthesis of Gold Nanoparticles in Organic Solvents) *J. Phys. Chem.* 110 (2006) 7232-7237.
- [32] P. V. Kazakevich, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev (Laser induced synthesis of nanoparticles in liquids) *Applied Surface Science* 252 (2006) 4373–4380.
- [33] T. Tsuji , K. Iryo , Y. Nishimura , M. Tsuji (Preparation of metal colloids by a laser ablation technique in solution: influence of laser wavelength on the ablation efficiency (II)) *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 145 (2001) 201–207.
- [34] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe and M. Tsuji (Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size) *Applied Surface Science* 202 (2002) 80–85.
- [35] N. V. Tarasenko, A. V. Butsen, E. A. Nevar (Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids) *Applied Surface Science* 247 (2005) 418–422.
- [36] Y. Zhao, Y. Jiang , Y. Fang (Spectroscopy property of Ag nanoparticles) *Spectrochimica Acta Part A* 65 (2006) 1003–1006.
- [37] X. Zheng, W. Xu, C. Corredor, S. Xu, J. An (Laser-Induced Growth of Monodisperse Silver Nanoparticles with Tunable Surface Plasmon Resonance Properties and a Wavelength Self-Limiting Effect) *J. Phys. Chem.* 111 (2007) 14962-14967.
- [38] S. I. Dolgaev, A. V. Simakin, V. V. Voronov, G. A. Shafeev, F. B. Verduraz (Nanoparticles produced by laser ablation of solid in liquid environment) *Applied surface science* 186 (2002) 546-551.
- [39] X.P. Zhu, T. Suzuki, T. Nakayama, H. Suematsu, W. Jiang, K. Niihara (Underwater laser ablation approach to fabricating monodisperse metallic nanoparticles) *Chemical Physics Letters* 427 (2006) 127–131
- [40] S. L. Truong , G. Levi , F. Bozon-Verduraz, A.V. Petrovskaya, A.V. Simakin, G.A. Shafeev (Generation of nanospikes via laser ablation of metals in liquid environment and their activity in surface-enhanced Raman

scattering of organic molecules) Applied Surface Science 254 (2007) 1236–1239.

- [41] S. Yang, W. Cai, G. Liu, and H. Zeng (From Nanoparticles to Nanoplates: Preferential Oriented Connection of Ag Colloids during Electrophoretic Deposition) J. Phys. Chem. C 113 (2009) 7692–7696.
- [42] A. Pyatenko, M. Yamaguchi, and M. Suzuki (Mechanisms of Size Reduction of Colloidal Silver and Gold Nanoparticles Irradiated by Nd:YAG Laser) J. Phys. Chem. C 113 (2009) 9078–9085.

Referencias Capitulo 2

- [1] Noguez C., Física a la escala nanométrica, En: Miramontes O. y Volke K. (Eds.). Fronteras de la Física en el siglo XXI, México D.F., Copit-arXives y Universidad Nacional Autónoma de México, 2013. pp. 161-175.
- [2] Cornejo Monroy Delfino (Preparación y bioconjugación de Nanocorazas Metálicas con Actividad en el Cercano Infrarrojo) Tesis Doctoral. IPN (2009)

Referencias Capítulo 3

- [1] F.Y. Alzoubi, S.A. Abu Bidier (Characterization and Aggregation of Silver Nanoparticles Dispersed in an Aqueous Solution) Chinese Journal of Physiccs 51 (2013)
- [2] F. Mafune, J. Kohno, Y. Takeda, T. Kondow (Formation and Size Control of Silver Nanoparticles by Laser Ablation in Aqueous Solution) J. Phys. Chem. 104 (2000) 9111-9117.
- [3] R.Brause,H. Möltgen, K. Kleinermanns. (Characterization of laser-ablated and chemically reduced silver colloids in aqueous solution by UV/VIS spectroscopy and STM/SEM microscopy. Applied Physiccs B75, 711-716 (2002)
- [4] Izquierdo Lorenzo Irene. Tesis doctoral. Adsorción y detección ultrasensible de sustancias de dopaje deportivo sobre nanopartículas plasmódicas. 2013. Madrid España

- [5] R.G. Nikov, A.S. Nikolov, N.N. Nedyalkov, I.G. Dimitrov, P.A. Atanasov, M.T.Alexandrov (Stability of contamination-free gold and silver nanoparticles produced by nanosecond laser ablation of solid targets in wáter) Applied Surface Science 258. 2012. 9318-9322.
- [6] T. Tsuji, T. Kakita, M. Tsuji (Preparation of nano-size particles of silver with femtosecond laser ablation in water) Applied Surface Science 206 (2003) 314-320.
- [7] Guowei Yang.Laser Ablation in Liquids: Principles and Applications in the Preparation of Nanomaterials. Pan Stanford Publishing Pte. Ltd.Singapore 2012.