



Universidad Autónoma de San Luis Potosí



Facultad de Ciencias

Posgrado en Ciencias Aplicadas

Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la
Tecnología

**“Simulación, síntesis y caracterización de
nanopartículas para aplicaciones biomédicas”**

Presenta

I.B. Juan Manuel Núñez Leyva

Tesis para obtener grado en Maestría en Ciencias Aplicadas,
especialidad NNEA

Asesor

Dr. Eleazar Samuel Kolosovas Machuca

Co-Asesor

Dr. Francisco Javier González Contreras

TESIS DE MAESTRÍA

NOMBRE DE LA TESIS:

“Simulación, síntesis y caracterización de nanopartículas para aplicaciones biomédicas”

NOMBRE DEL ALUMNO:

Juan Manuel Núñez Leyva

COMITÉ QUE ACEPTA LA TESIS

ASESOR

Dr. Eleazar Samuel Kolosovas Machuca _____

CO- ASESOR

Dr. Francisco J. González Contreras _____

SINODALES

Dr. Hugo Ricardo Navarro Contreras _____

Dr. Ángel Gabriel Rodríguez Vázquez _____

Dr. Gabriel González Contreras _____

JUNIO 2019

Índice General

Lista de Figuras	vi
Lista de Tablas	viii
Lista de Ecuaciones	viii
Agradecimientos.....	x
Dedicatoria	xi
Resumen.....	xii
Capítulo 1.- Marco teórico	1
1.1 Propiedades ópticas.....	3
1.2 Secciones Transversales Ópticas	8
1.3 Métodos de simulación	10
1.3.1 Simulaciones Moleculares.....	10
1.3.2 Simulaciones Electromagnéticas.....	12
1.4 Métodos de síntesis	15
1.4.1 Método de Turkevich.....	16
1.4.2 Método de Nikoobakht	17
1.5 Técnicas de caracterización.....	19
1.5.1 Microscopía SEM	19
1.5.2 Espectroscopia de Transmisión Óptica	20
1.5.3 Espectroscopia Raman y SERS.....	21
Capítulo 2.- Material y Métodos.....	24
2.1 Síntesis de Nanopartículas	24
2.1.1 Materiales.....	24
2.1.2 Síntesis de Nanobarras.....	24
2.1.3 Síntesis de Nanoesferas	25
2.2 Caracterización	26
2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido	26

2.2.2 Espectroscopia de transmisión óptica	26
2.2.3 Espectroscopia Raman y SERS.....	27
2.3 Simulaciones Moleculares	28
2.4 Simulaciones Electromagnéticas	29
Capítulo 3.- Resultados	33
Capítulo 4.- Conclusiones	58
Referencias	60
Anexos	65
Anexo I.- “Reporte de Simulación FEM de Nanobarras”	65
Anexo II.- “Reporte de Simulación FEM de Nanobarras y Substrato”	72
Anexo III.- “Resultados y Códigos de Simulación atomística y molecular”	81

Lista de Figuras

Figura 1.- Representación esquemática de escala nanoscópica.	1
Figura 2.- Representación esquemática de los diferentes tipos de nanoestructuras [7].	2
Figura 3.- Representación de resonancia plasmónica local de superficie sobre partículas metálicas.....	4
Figura 4.- a) Representación esquemática de los modos plasmónicos de nanoestructuras en forma de barra. b) Espectro de absorción de una NB, Tomado de la Referencia [11].	4
Figura 5.- Comparación de modelos de Drude y Drude-Lorentz de la función dieléctrica del oro, con datos experimentales. Parte real e imaginaria	7
Figura 6.- Esquema de secciones transversales ópticas.....	9
Figura 7.- Esquema del proceso de simulación molecular.	10
Figura 8.- Procesos de una simulación de dinámica molecular.....	11
Figura 9.- Representación esquemática de crecimiento de nanoestructuras.....	16
Figura 10.- Esquema de Microscopio Electrónico de Barrido	19
Figura 11.- Esquema de medición de espectroscopia de transmisión óptica	20
Figura 12 Diagrama de niveles de energía y los procesos de dispersión involucrados.	22
Figura 13.- Esquema de la instrumentación de un equipo de Espectroscopia Raman [65].....	23
Figura 14.- Estructura y caras cristalinas de nanobarras.	28
Figura 15.- Geometrías a) Estructura de elipsoide en 3d, b) Cilindro y semiesferas en los bordes, c) Estructura completa con esfera circundante, d) Estructura completa con esfera circundante	29
Figura 16.- Diseño de geometría para nanoestructuras sobre substrato	30
Figura 17 . Absorción del campo eléctrico sobre nanopartícula esférica de oro de 50 nm de diámetro. Simulación realizada a través de FEM (Comsol Multyphysics)	33
Figura 18.- Absorción del campo eléctrico sobre nanopartícula esférica de oro de 50 nm de diámetro. Simulación realizada a través de FDTD (Lumerical Solutions).	34
Figura 19 Comparación de métodos de simulación para el cálculo de espectros de absorción de una nanoesfera de oro de 50 nanómetros de diámetro	35
Figure 20.- Imagen SEM de Nanopartículas esféricas de oro	35
Figura 21.- Distribución normalizada de tamaño de partícula obtenido en la prueba de SEM ..	36
Figura 22- Espectro de absorción normalizada de nanoesferas de oro, con diámetro promedio de 47.58 nm. Línea azul: espectro UV-visible de NSs sintetizadas a través del Método de Turkevich. Línea Roja: espectro obtenido a través de Comsol Multyphysics	36
Figura 23.- Absorción del campo eléctrico sobre nanobarra (elipsoide) de oro de 45 y 15 nm de eje mayor y menor, simulación realizada a través de FDTD (Lumerical Solutions).....	37
Figura 24.- Absorción del campo eléctrico sobre nanobarra (elipsoide) de oro de 45 y 15 nm de eje mayor y menor. Simulación FEM realizada a través de COMSOL Multiphysics.....	37
Figura 25- Comparación de métodos de simulación para el cálculo de espectros de absorción de una nanobarra de oro de ejes mayor y menor de 45 y 15 nanómetros.	38

Figura 26. - Imagen SEM de nanobarras de oro.....	39
Figura 27.- Imagen SEM de nanobarras de oro.....	39
Figura 28.- Distribución normalizada de la longitud del eje mayor de nanobarras de oro.....	40
Figura 29- Distribución normalizada de la longitud del eje menor de nanobarras de oro	40
Figura 30.- Espectro UV-vis de nanobarras de oro con 20,40, 80 y 100 ul de $AgNO_3$	41
Figura 31.- Interacción electromagnética de nanobarra representado por cilindro y semiesferas, polarización a 0 grados en un plano ZY	42
Figura 32.- Interacción electromagnética de nanobarra representado por cilindro y semiesferas, polarización a 90 grados en un plano YX.....	43
Figura 33.- Interacción electromagnética de nanobarra representada por una forma elipsoidal, a) polarización a 0 grados, plano ZY, b) polarización a 90 grados, plano 3D.....	43
Figura 34.- Sección Transversal de absorción en una distribución de tamaños elipsoidal a una polarización inicial de 0 grados	44
Figura 35.- Sección Transversal de Absorción en una distribución de tamaños elipsoidal a una polarización de 45 grados.....	45
Figura 36.- Sección Transversal de Absorción en una distribución de tamaños elipsoidal a una polarización de 90 grados.....	45
Figura 37.- Gráfico de superficie de la absorción de la distribución total elipsoidal a 0°	46
Figura 38.- Espectro de absorción de la distribución total elipsoidal a 0°	46
Figura 39.- Grafico de superficie de la absorción de la distribución total elipsoidal a 90°	47
Figura 40.- Espectro de absorción de la distribución total elipsoidal a 90°	47
Figura 41.- Sección Transversal de Absorción en una distribución de tamaños cilíndrica y semiesferas a una polarización inicial de 0 grados.....	48
Figura 42.- Grafico de superficie de la absorción de la distribución total cilíndrica a 0°	48
Figura 43.- Espectro de absorción de la distribución total cilíndrica y semiesférica a 0°	49
Figura 44.- Sección Transversal de Absorción en una distribución de tamaños cilíndrica y semiesfera a una polarización de 90 °	49
Figura 45.- Gráfico de superficie de la absorción de la distribución total cilíndrica a 90°	50
Figura 46.- Espectro de absorción de la distribución total cilíndrica y semiesférica a 90°	50
Figura 47.- Espectro de Absorción de nanobarras de oro FEM-Cilindro y semiesferas. Negro: espectro UV-visible obtenido experimental. Rojo: especto simulado a polarización de 0 grados. Azul: espectro simulado a polarización de 90 grados.	51
<i>Figura 48.- Espectro de Absorción de nanobarras de oro FEM-Elipsoidal vs Experimental. Negro: espectro UV-visible obtenido experimental. Rojo: espectro simulado a polarización de 0 grados. Azul: espectro simulado a polarización de 90 grados.</i>	<i>52</i>
Figura 49.- a) Campo de Fondo derivado del primer estudio; b) Distribución de campo electromagnético sobre la nanoestructura vista general-3D	53
Figura 50.- Campo Cercano- nanobarra en forma elipsoidal, gráfica superior sin substrato y gráfica inferior con substrato	54

Figura 51.- Campo Cercano- Nanobarra en forma cilíndrica, gráfica superior sin sustrato y gráfica inferior con sustrato 54

Figura 52.- A) Espectro Raman de HSA puro, B), C) Espectros SERS de HSA con Nanobarras de Oro a 0.2 mg/ml HSA y 0.04 mg/ml HSA. 55

Figure 53.- Grafica de correlación versus concentración de espectros SERS de HSA 57

Lista de Tablas

Tabla 1.- Otros de Métodos de Simulación Electromagnética para nanoestructuras..... 32

Tabla 2.- Corrimiento Raman y Asignaciones para HSA 56

Tabla 3.- Factores de amplificación de señales Raman 57

Lista de Ecuaciones

$D = \epsilon_0 E + P \Rightarrow D = \epsilon_0(1 + \chi_\epsilon) + P$ (1)..... 5

$H = \frac{B}{\mu_0} - M \Rightarrow B = \mu_0(1 + \chi_m)H$ (2)..... 5

$\epsilon = 1 + \chi_\epsilon$ (3)..... 5

$\mu = 1 + \chi_m$ (4)..... 5

$\epsilon = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ (5)..... 5

$\tilde{n} = n + ik$ (6)..... 6

$\epsilon' = n^2 - k^2$ (7)..... 6

$\epsilon'' = 2nk$ (8)..... 6

$E(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$ (9)..... 6

$\omega_p = \frac{\sqrt{4\pi n e^2}}{m}$ (10)..... 6

$E(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} - A \frac{\omega_1^2}{(\omega^2 - \omega_1^2) + i\gamma_1\omega}$ (11)..... 7

$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dis}$ (12)..... 8

$\sigma_{abs}[m^2] = \frac{W_{abs}[W]}{I_{inc}[\frac{W}{m^2}]}$ (13)..... 8

$\sigma_{dis}[m^2] = \frac{W_{dis}[W]}{I_{inc}[\frac{W}{m^2}]}$ (14)..... 8

$Q_{dis} = \frac{\sigma_{dis}}{\pi R^2}$ (15)..... 9

$Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi R^2}$	(16)	9
$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{dis}$	(17)	9
$C_6H_5O_7 \rightleftharpoons C_6H_4O_5 + H^+ + CO_2 + 2e^-$	(18)	17
$AuCl_3^- + 2e^- \rightleftharpoons AuCl + 2Cl^-$	(19)	17
$3AuCl \rightleftharpoons Au^0 + AuCl_3^-$	(20)	17
$nAu^0 \rightarrow AuNP$	(21)	17
$AuCl_4^- + 2e^- \rightleftharpoons AuCl_2^- + 2Cl^-$	(22)	17
$AuCl_2^- - CTAB_{mic} + Au_m \rightleftharpoons Au_{m+1} - CTAB_{mic} + CTAB_{mic} + 2Cl^-$	(23)	18
$[AuCl_4^-] + 4CTAB \rightleftharpoons CTA - [AuBr_4] + 4Cl^- + 3CTA^+$	(24)	18
$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right) = \epsilon Cl$	(25)	21
$M = \frac{\varphi}{mWV}$	(26)	25
$EF = (I_{SERS} \times N_{normal}) / (I_{normal} \times N_{SERS})$	(27)	27
$N_{normal} = \pi r^2 h \times \rho_{HSA} \times N_A / M_{HSA}$	(28)	27
$M_{HSA} = 66430.3 \text{ g/mol}$	(29)	27
$\rho_{HSA} = 1.2 \text{ g/cm}^3$	(30)	27
$h = \frac{2\lambda}{N.A.^2}$	(31)	27
$r = \frac{0.6\lambda}{N.A.}$	(32)	27
$Asc = 2\pi r h + 2\pi r$	(33)	27
$Asm = \pi r^2$	(34)	27
$\sigma_{abs} = \frac{\int_v \vec{j} \vec{E} dv}{I_0}$	(35)	31
$\sigma_{dis} = \frac{\int_s \vec{n} \vec{S} ds}{I_0}$	(36)	31
$\sigma_{abs} = \text{intopvol} \left(\frac{ewfd.Qh}{I_0} \right)$	(37)	31
$\sigma_{disp} = \text{intopsurf} \left(\frac{ewfd.nrelPoav}{I_0} \right)$	(38)	31

Agradecimientos

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada a un servidor con CVU:827579 y número de becario: 618767; durante un periodo de 01 de Febrero de 2017 a 31 de Enero de 2019 para los estudios de Maestría en el programa de Maestría en Ciencias Aplicadas en la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. De igual manera agradecimientos al CONACYT, por el otorgamiento de la beca de movilidad al extranjero otorgado a través de la convocatoria con número 291250 para la realización de una estancia académica en la Universidad Complutense de Madrid, en Madrid, España durante un periodo comprendido del 1 de Noviembre a 31 de Diciembre de 2018.

A mi asesor el Dr. Eleazar Samuel Kolosovas Machuca por su apoyo incondicional para la realización de este trabajo de tesis, a mi co-asesor el Dr. Francisco Javier González Contreras por sus observaciones y recomendaciones. A mi grupo de sinodales por sus valiosas observaciones y revisiones en los avances presentados y en este trabajo final. Al Laboratorio Nacional de Ciencia y Tecnología en Terahertz (LANCYTT) por el apoyo en el uso de sus recursos materiales, a la Coordinación para la Innovación y Aplicación de la Ciencia y la Tecnología (CIACYT) por la facilidad del uso de sus instalaciones, equipo y grupo académico. A el apoyo recibido en mi formación al grupo académico y administrativo del Posgrado en Ciencias Aplicadas, especialmente a la subárea de Nanociencias, Nanotecnología y Energías Alternativas (NNEA).

Al grupo de óptica aplicada de la Universidad Complutense de Madrid, especialmente al Dr. Alex Cuadrado, Dr. Javier Alda y al M.I. Mahmoud Mohamed por el apoyo recibido durante los meses que realicé mi estancia académica en sus instalaciones. A el excelente grupo de compañeros y amigos del grupo de Terahertz, liderado por el Dr. Javier González, por su apoyo en laboratorios, compartición de conocimientos y experiencias.

Dedicatoria

A mis padres, hermanas, familia y amigos por ser siempre un apoyo esencial para mi formación profesional y personal.

Resumen

La hipótesis de este trabajo de tesis fue que los resultados obtenidos a través de las simulaciones, síntesis y caracterizaciones de nanopartículas mostrarán el potencial para áreas biomédicas, especialmente en el desarrollo de aplicaciones SERS. Y así mismo las simulaciones de las propiedades ópticas de estas nanoestructuras estarán en correlación con resultados experimentales.

Por su parte los objetivos específicos planteados fueron:

- Síntesis y caracterización de nanopartículas de oro (AuNPs) de forma esférica y barra.
- Construcción y análisis de dinámica molecular para NPs en formas de barra.
- Simulaciones numéricas de estructuras 3D de NPs mediante el método de elemento finito a través del software COMSOL Multiphysics con enfoque en el análisis electromagnético y realizar comparaciones con otros métodos de simulación electromagnética.
- Realizar comparaciones cualitativas y cuantitativas de los parámetros ópticos obtenidos experimentalmente versus simulación.
- Aplicación de NPs para futuras aplicaciones SERS para el campo biomédico

En los procesos de síntesis de nanoestructuras es necesario un control en los reactivos a utilizarse; en el proceso consecuente los retos radican, primero, en el tipo de forma que se quiere llegar a sintetizar y segundo, en el tipo de aplicaciones que se quieran llevar a cabo. Muchas de estas aplicaciones están intrínsecamente relacionadas con la interacción de las nanoestructuras con el campo electromagnético y cómo éstas reaccionarán y expresarán sus propiedades ópticas. Este trabajo se enfocó en la realización de 2 métodos de síntesis para nanopartículas esféricas y en forma de barra.

Por su parte los procesos de simulación son vitales y auxiliares para el desarrollo de una investigación experimental de calidad, evitando costos en tiempo y recursos. Los distintos métodos de simulación son herramientas que ayudan a

cerrar la brecha que pueda existir entre teoría vs experimento. Las simulaciones se enfocaron en la realización de 2 tipos: simulación atomística y simulación electromagnética. En la simulación atomística el enfoque fue sobre la realización de procesos de dinámica molecular, mientras que para la simulación electromagnética los esfuerzos se enfocaron en la realización de simulaciones mediante el método de elemento finito.

El contenido de este trabajo de tesis se divide de la siguiente manera: En el **capítulo 1** se presentan los principales conceptos teóricos que permitirán una mejor comprensión del trabajo; enfocándonos en conceptos básicos sobre nanotecnología, teoría electromagnética y las técnicas de caracterización utilizadas dentro del proyecto. En el **capítulo 2** se presenta la metodología utilizada para cumplir con los objetivos planteados, comenzando con la síntesis de nanopartículas, caracterización y una descripción general de las simulaciones realizadas. En el **capítulo 3** se muestran y se discuten los resultados obtenidos durante el proceso de desarrollo del proyecto. Mientras que en el **capítulo 4** se presentan las conclusiones más relevantes y se discuten críticamente los posibles alcances del proyecto.

Por último, se muestran las referencias bibliográficas utilizadas en este trabajo de tesis y en el último apartado se encuentran los anexos correspondientes a los códigos de simulación electromagnética bajo el software de Comsol Multiphysics y los resultados y códigos de simulación de dinámica molecular bajo ASE (del inglés Atomic Simulation Environment).

Capítulo 1.- Marco teórico

“La inteligencia consiste no sólo en el conocimiento, sino también en la destreza de aplicar los conocimientos en la práctica.” Aristóteles

Desde uno de los más famosos discursos proclamados por el físico Richard Feynmann [1], donde se establecía y abría las fronteras para el desarrollo de una nueva área de estudio, dos conceptos como la nanociencia y la nanotecnología han tenido un desarrollo exponencial de manera impactante. Estas dos concepciones están intrínsecamente relacionadas, pero es importante hacer una distinción entre ellas: la nanociencia se define como el estudio de los procesos fundamentales que ocurren en las estructuras de un tamaño entre 1 y 100 nanómetros, las cuales se conocen como nanoestructuras; mientras que la nanotecnología es el área de investigación que estudia, diseña y fabrica nanomateriales o sistemas a escalas nanoscópicas y les da alguna aplicación práctica [2], [3].

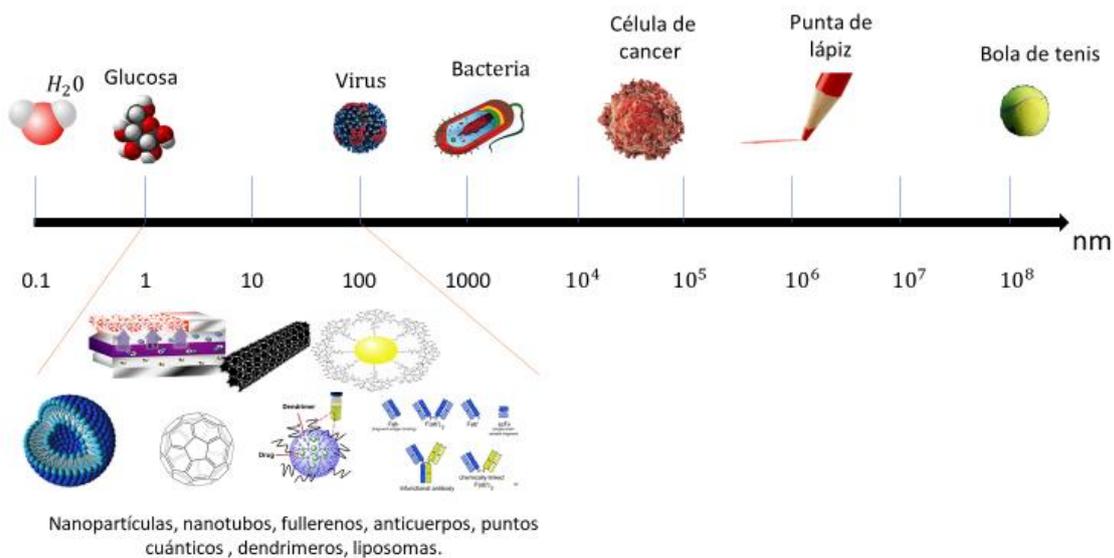


Figura 1.- Representación esquemática de escala nanoscópica.

Un nanomaterial ha sido concebido como aquel material biológico o no biológico, artificial o natural formado de partículas que tengan una distribución de tamaño de 50% o más dentro del rango de 1 a 100 nm (Figura 1) , que es representado y diseñado a través de nanoestructuras [4], [5]. Los nanomateriales han sido extensamente estudiados por diversos grupos de investigación en un gran rango de aplicaciones. Entre los de mayor auge han sido los que se conforman a través de nanoestructuras de materiales metálicos, debido a las propiedades únicas que los hacen muy viables para un mayor uso de aplicaciones entre ellas las aplicaciones biomédicas que van desde la terapia fototérmica, biosensores, análisis de espectros Raman y diversidad de nano dispositivos para fines médicos, tamizaje o diagnóstico [6]. Entre éstos, los mejores materiales metálicos son el oro y la plata debido a que estos materiales son químicamente inertes, brindan también una mayor posibilidad de ser funcionalizados, tienen propiedades eléctricas y ópticas únicas, además de que por su síntesis se obtienen tamaños monodispersos y con buenas propiedades dispersoras.

Existen diferentes formas de nanoestructuras como se observa en la figura 2, entre las distintas formas están nanoesferas, nanorods, nanohilos, nanoestrellas, nanocubos entre otras. De forma general las formas de nanoestructuras dependen de las condiciones de crecimiento a las cuales son sometidas durante los distintos procesos de síntesis.

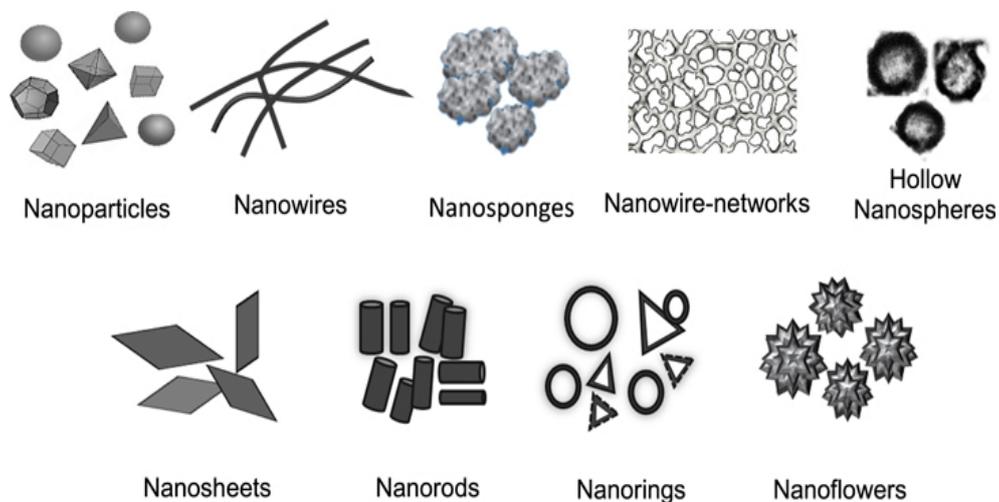


Figura 2.- Representación esquemática de los diferentes tipos de nanoestructuras [7].

De manera teórica el crecimiento de nanoestructuras se puede aproximar a través de la construcción de Wulff [8], la cual es un tipo de construcción donde la forma final que toma una estructura es la de mínima energía.

Un cristal individual de un metal FCC asume el llamado poliedro de Wulff (octaedro truncado) como su forma en equilibrio en un gas inerte o en vacío (sólo se cumple a 0 K). Siguiendo este tipo de construcción han sido llevado a cabo los procesos de simulación atomística que se presentan en este trabajo.

James Clerk Maxwell creó una teoría que unificaba las teorías de campo eléctrico con las teorías de campo magnético [9]. Las ecuaciones derivadas de esta teoría son hoy en día la base para todos los estudios que relacionan ambos campos y se aplican en la descripción de propagación de ondas electromagnéticas y en la interacción de la luz con la materia. En este trabajo estas ecuaciones serán la base para la resolución de simulaciones electromagnéticas de nanoestructuras.

1.1 Propiedades ópticas

Los plasmones son uno de los conceptos más importantes para entender las propiedades ópticas en nanoestructuras. Éstos son definidos como una oscilación colectiva de los electrones de conducción en la superficie de un metal excitado por el campo eléctrico de la luz.

Un tipo de plasmones que suceden entre una interfaz de metal y un entorno dieléctrico son llamados plasmones de superficie (figura 3) [10]. Para el caso de nanopartículas metálicas este tipo de plasmones presentan una resonancia plasmónica de superficie localizada (LSPR) que puede cambiar dependiendo de diferentes factores, el máximo pico de absorción y la longitud de onda donde se presenta puede ser afectado por el entorno y por la forma de nanopartículas.

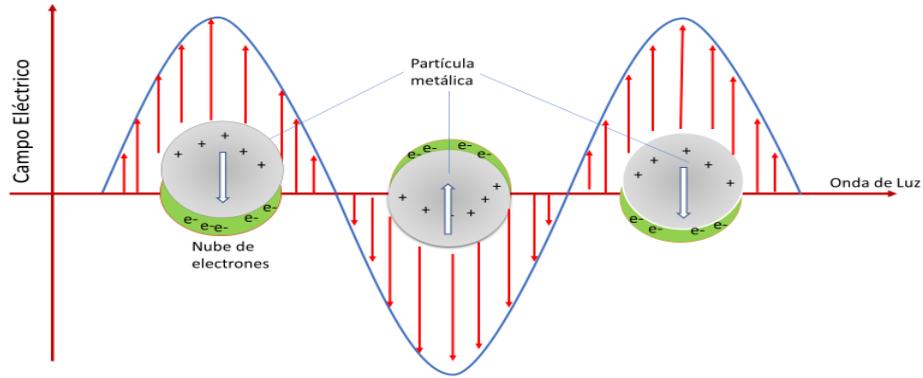


Figura 3.- Representación de resonancia plasmónica local de superficie sobre partículas metálicas.

Un caso especial son las nanopartículas en forma de nanorods que presenta dos bandas de absorción de LSPR, debidas a las oscilaciones en sus dos ejes, longitudinal y transversal. Como se observa claramente en la figura 4, las presencias de estos dos modos les brindan una ventaja respecto a las demás formas de nanoestructuras sobre todo para aplicaciones en el campo biomédico, específicamente en aquellas relacionadas con la interacción de la nanoestructura con proteínas u otros tipos de células biológicas, ya que estas reacciones tienen lugar en el rango del espectro electromagnético conocido como ventana biológica.

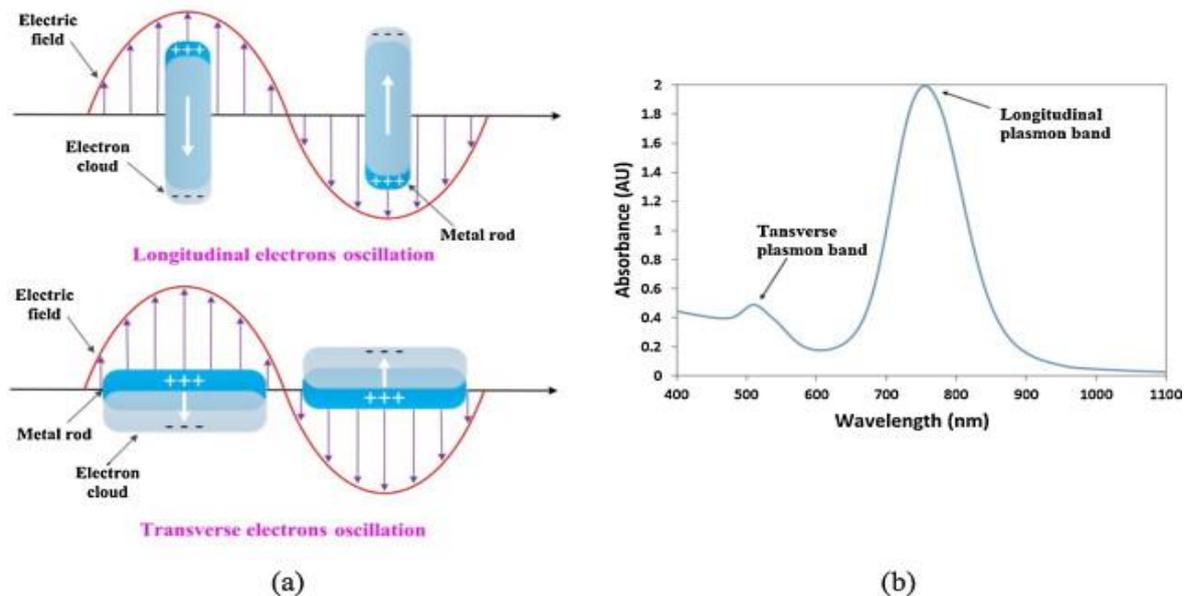


Figura 4.- a) Representación esquemática de los modos plasmónicos de nanoestructuras en forma de barra. b) Espectro de absorción de una NB, Tomado de la Referencia [11].

Las propiedades ópticas derivadas de nanoestructuras metálicas se deben a dos procesos: el confinamiento e interacción electromagnética que se genera entre éstas y su medio circundante. El primero de ellos llamado confinamiento cuántico es aquel donde se restringe el movimiento de electrones en ciertas dimensiones lo que lleva a que se generen diferentes tipos de transiciones de excitones entre las bandas de conducción y valencia. Para el caso de metales como el oro y plata existen dos tipos de contribución: las transiciones ópticas debidas a transiciones interbanda y a la conducción de electrones libres en metales.

Por su parte, la interacción de ondas electromagnéticas y materiales puede ser descrita a través de dos conceptos llamados *permitividad* (ec. 3) y *permeabilidad* (ec.4) los cuales son derivados de las ecuaciones 1 y 2.

$$D = \epsilon_0 E + P \Rightarrow D = \epsilon_0 (1 + \chi_\epsilon) + P \quad (1)$$

$$H = \frac{B}{\mu_0} - M \Rightarrow B = \mu_0 (1 + \chi_m) H \quad (2)$$

Donde:

$$\text{Permitividad} \Rightarrow \epsilon = 1 + \chi_\epsilon \quad (3)$$

$$\text{Permeabilidad} \Rightarrow \mu = 1 + \chi_m \quad (4)$$

La *permeabilidad* representa la capacidad de un material para poder pasar el flujo de un campo magnético, y por su parte la *permitividad* es un parámetro que describe la polarización y las pérdidas de un material ante la aplicación de un campo eléctrico; tiene una forma descrita por un componente real y uno imaginario (ec. 5) que representan a su vez la polarización y las pérdidas, a menores pérdidas más transparente un material. La parte imaginaria define la absorción en una sustancia y esta intrínsecamente ligada con la longitud de onda.

$$\epsilon = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega) \quad (5)$$

Los componentes de la ecuación 5 se describen a través de un Índice de refracción complejo, descrito por la ecuación 6.

$$\tilde{n} = n + ik \quad (6)$$

Donde n es conocido como el índice de refracción y k el coeficiente de extinción y están relacionados con la ecuación 6 de la siguiente manera

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (7)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (8)$$

El modelo de Drude desarrollado en 1900 [12], describe la permitividad de muchos materiales como metales, y representa una buena descripción de cómo será su respuesta. Este modelo puede ser descrito con la ecuación 9.

$$E(\omega) = \epsilon_{\infty} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (9)$$

donde observamos una modificación del modelo de Drude original al incorporar el parámetro conocido como ϵ_{∞} en vez del valor de 1. Este parámetro es la permitividad asociada cuando la contribución de los electrones libres tiende a cero y ω_p (frecuencia de plasma) es cero, donde esta última se describe como

$$\omega_p = \frac{\sqrt{4\pi n e^2}}{m} \quad (10)$$

γ es la constante de pegamiento relacionada con el ancho de la banda asociada a la resonancia plasmónica. El modelo de Drude nos permite visualizar que la función dieléctrica de un metal está compuesta de una parte real e imaginaria y que el tamaño de la nanopartícula a analizar tiene un efecto directo en el ancho de banda de nuestro espectro. Una gran ventaja de usar el modelo de Drude es que se puede incorporar la resolución de las ecuaciones de Maxwell a través de soluciones por métodos numéricos.

Datos experimentales de la medición de los coeficientes n y k que se relacionan con la función dieléctrica (eq. 7-8) han sido realizados por diversos grupos de investigación. Uno de los datos más aceptados, por contar con el rango de longitud de onda adecuado y por la fiabilidad del mismo es el proporcionado por Jonhson and Christy [13]. Las discrepancias en la parte imaginaria en

frecuencias de mayores que 2eV, son debidas a una absorción resonante proveniente de las transiciones interbanda de electrones dentro del oro, por lo tanto, para ajustar el modelo se agrega un término adicional llamado de Lorentz, que incorpora el término w_1 que es la frecuencia resonante, y una constante de pegamiento γ_1 , en la región visible del espectro electromagnético. La ecuación 11 describe este nuevo modelo llamado de Drude-Lorentz. Y en la figura 5 observamos la comparación de los modelos teóricos con datos experimentales de Johnson and Christy.

$$E(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} - A \frac{\omega_1^2}{(\omega^2 - \omega_1^2) + i\gamma_1\omega} \quad (11)$$

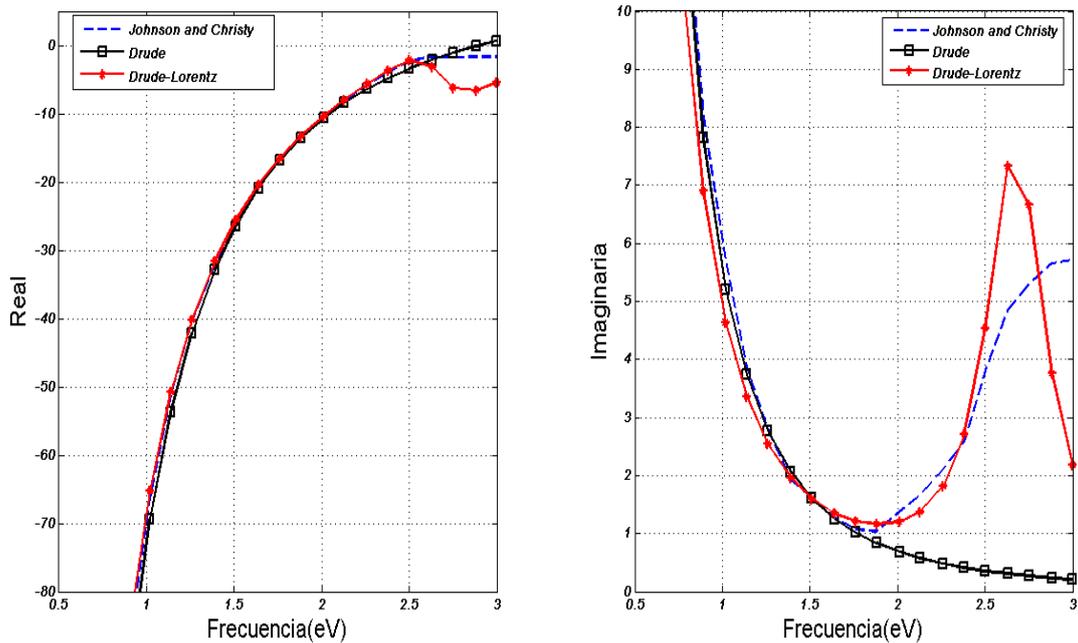


Figura 5.- Comparación de modelos de Drude y Drude-Lorentz de la función dieléctrica del oro, con datos experimentales. Parte real e imaginaria

1.2 Secciones Transversales Ópticas

Otros de los parámetros más importantes para la descripción de las propiedades ópticas específicamente de la resonancia plasmónica de superficie de nanoestructuras, son las secciones transversales (*cross section*) de absorción y dispersión, las cuales son una medida de la capacidad de una partícula para absorber o dispersar la luz entrante, las cuales se representan en la figura 6; la extinción es la suma de éstas (eq. 12). Toda la luz que es absorbida o dispersada por una partícula es su "extinción", estos parámetros son dependientes de la composición química de las partículas, del tamaño, forma, orientación, del medio circundante, y de la polarización de la luz incidente.

$$\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{dis} \quad (12)$$

De manera propia estas *Cross Section* (secciones transversales) tienen unidades de área y se definen como lo siguiente:

$$\sigma_{abs}[m^2] = \frac{W_{abs}[W]}{I_{inc} \left[\frac{W}{m^2} \right]} \quad (13)$$

Potencia total absorbida por una partícula / Densidad de la potencia de flujo que cae sobre esa partícula

$$\sigma_{dis}[m^2] = \frac{W_{dis}[W]}{I_{inc} \left[\frac{W}{m^2} \right]} \quad (14)$$

Potencia total dispersada por una partícula / Densidad de la potencia de flujo que cae sobre esa partícula

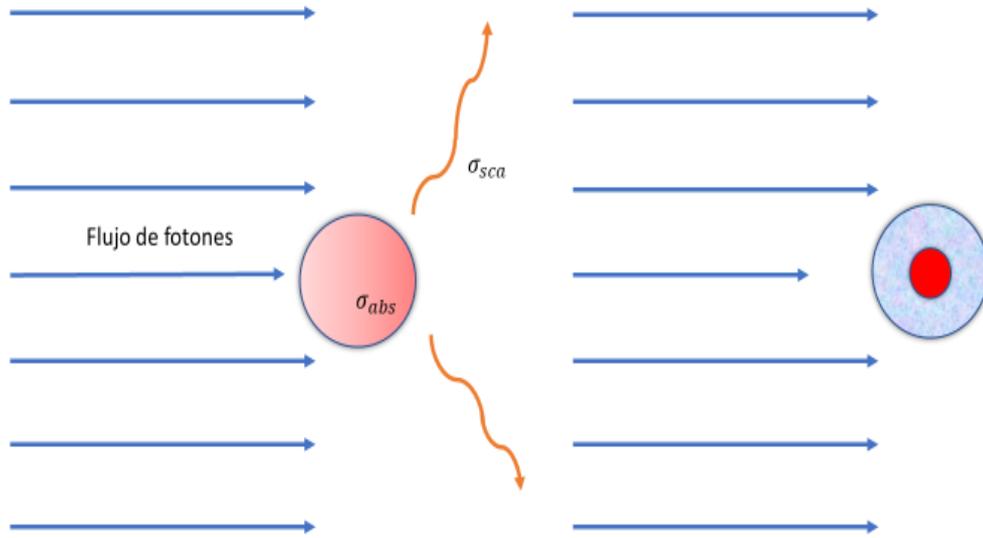


Figura 6.- Esquema de secciones transversales ópticas.

Otro de los parámetros importantes para entender cómo se absorben o dispersan fotones sobre una partícula son las eficiencias, descritas por las ecuaciones 15-17, las cuales son adimensionales y se relacionan como la razón entre las secciones transversales y la sección eficaz de la partícula. En el caso de partículas de forma esférica se define como πR^2 , donde R representa el radio efectivo óptico

$$Q_{dis} = \frac{\sigma_{dis}}{\pi R^2} \quad (15)$$

$$Q_{abs} = \frac{\sigma_{abs}}{\pi R^2} \quad (16)$$

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{dis} \quad (17)$$

1.3 Métodos de simulación

1.3.1 Simulaciones Moleculares

Las simulaciones moleculares predisponen una importante herramienta de análisis para ver cómo se comportan las nanoestructuras y sus métodos. Éstas se han enfocado en el desarrollo de investigación, sobre todo en el estudio de cómo se forman o evolucionan estas nanoestructuras hasta una forma cristalina adecuada, en las propiedades dinámicas, de optimización, propiedades vibracionales, termodinámicas, estudio del comportamiento de la estructura electrónica entre otras [14]–[17]. Una simulación molecular consta de manera general de tres etapas y puede ser realizada a través de diversas metodologías como se observa en la figura 7. Pero de forma global existen dos tipos principales en términos de la teoría y el proceso que se lleva a cabo: Simulación Montecarlo y la Simulación de Dinámica Molecular.

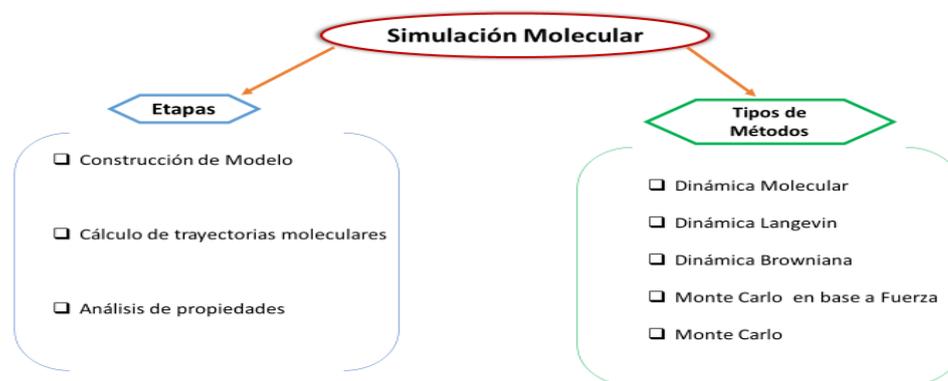


Figura 7.- Esquema del proceso de simulación molecular.

En este proyecto se llevaron a cabo estudios de dinámica molecular. Esta técnica de simulación, a través de soluciones numéricas, fue reportada por primera vez en 1956 [18] y trata de resolver las ecuaciones de movimiento de Newton. Es decir, es un método que calcula el movimiento de las moléculas; en términos termodinámicos, es la evolución natural en el tiempo de un sistema de N partículas en un determinado volumen; mientras la energía total del sistema se mantiene constante [19].

Los pasos de dinámica molecular se describen esquemáticamente en la figura 8. La primera etapa es la de inicialización, la cual es el proceso donde se deben seleccionar las posiciones y velocidades iniciales de todas nuestras partículas. Estas configuraciones iniciales pueden ser elegidas arbitrariamente o través de distribuciones ya establecidas como la *Distribución de Maxwell Boltzmann* [20].

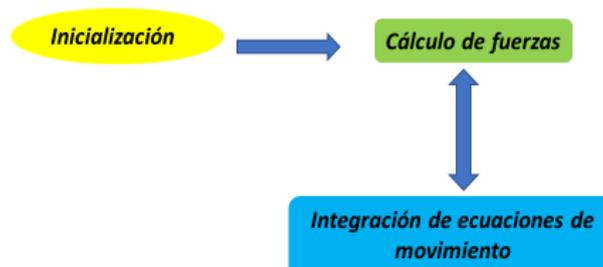


Figura 8.- Procesos de una simulación de dinámica molecular

La siguiente etapa es el cálculo de fuerza para cada una de las partículas. Este cálculo debe considerar la interacción entre esta partícula y sus vecinos. Si sólo se considera el vecino más cercano se debe evaluar $N * (N - 1)/2$ pares de partículas. Esta etapa es el proceso de mayor tiempo computacional, para evitar este sobrecoste se utilizan diversos tipos de algoritmos y condiciones periódicas.

El último proceso es integrar las ecuaciones de Newton obteniendo nuevas fuerzas y velocidades y volver a realizar el proceso de cálculo. Para este proceso comúnmente se hace uso de un algoritmo llamado *Velocity Verlet*, el cual es un algoritmo reversible con el tiempo y constituye el algoritmo más simple para este tipo de dinámica. Este algoritmo es un proceso de 2 etapas, porque estima la posición teniendo en cuenta $x(t + \Delta t)$ y en $x(t - \Delta t)$ [21].

Por último, la optimización del sistema se puede realizar de dos formas: mínimo global o por mínimos locales. La optimización por mínimo global trata de encontrar el valor donde el modelo tenga la menor energía, mientras que la optimización por mínimos globales es el proceso donde se restringe el movimiento de los átomos y el número de mínimos locales crece exponencialmente con el número de átomos.

1.3.2 Simulaciones Electromagnéticas

Existen diferentes métodos de simulación electromagnética en los cuales se pueden obtener, analizar y aproximar las propiedades ópticas de nanoestructuras, así mismo obtener los diferentes espectros de absorción y dispersión de la luz sobre cierto material. Estos métodos tienen ventajas y desventajas que están intrínsecamente ligadas con el tipo de geometría a analizar [22]–[28]. En los siguientes párrafos se detallan los métodos de simulación utilizados en este proyecto para analizar nanoestructuras de tipo esférica y elipsoidal, comenzado desde los métodos analíticos como la teoría inicial de Mie, hasta los métodos computacionales que difieren en el preprocesamiento de las ecuaciones de Maxwell.

En este trabajo, el método por excelencia elegido para realizar las simulaciones de este tipo fue el *Método de Elemento finito (FEM)*, por sus siglas en inglés). La fiabilidad del uso de FEM, radica en la facilidad de trabajar con geometrías y formas complicadas, así como poder extrapolar, a través del uso de software que incorpora este método, a análisis más detallados desde el punto de vista de diseño ingenieril, es decir, a la viabilidad de realizar análisis para optimizar el diseño y realización de dispositivos que incorporen nanoestructuras que puedan ser útiles para diversos campos de aplicación [29]–[31].

1.3.2.1 Teoría de Mie

Es una teoría desarrollada por Gustav Mie en 1908 [32], para aquellas partículas esféricas cuyo diámetro no es muy superior a la longitud de onda de la luz utilizada. Diversos grupos de investigación partieron de esta teoría para el análisis de la interacción electromagnética con nanoestructuras. Es un tipo de solución exacta de las ecuaciones de Maxwell para la dispersión de ondas electromagnéticas en partículas de forma esférica. Es considerado un caso ideal y se realiza mediante aproximaciones [33]. Existen además diversos estudios que extrapolan la teoría propuesta por Mie para resolver partículas no esféricas y de formas arbitrarias [34], [35]. Uno de los más importantes fue el desarrollado por Richard Gans conocido como la *Teoría de Mie-Gans* [36], la cual es un tipo

de extensión y de solución analítica que se realiza para el caso de nanopartículas de forma elipsoidal. Es el método más sencillo para las aproximaciones al concepto de nanobarras. Pero cuando se extrapola este tipo de geometría a la figura de una nanobarra real, se encuentran discrepancias. Es por ello que se utilizan otros métodos de simulación, enfocados la mayoría en términos de soluciones numéricas que representen de manera más realista a este tipo de nanoestructura [37].

1.3.2.2 Método de Diferencia Finita en dominio del tiempo (FDTD):

Es uno de los métodos iniciales numéricos para analizar la interacción electromagnética con estructura de diversas formas. Básicamente se trata de 3 procesos bien definidos:

- Resolución en forma de ecuaciones diferenciales
- Región de solución
- Condiciones de frontera o condiciones iniciales

Es usado para resolver problemas expresando las ecuaciones de Maxwell en el dominio del tiempo y del espacio. Principalmente se aplica para geometrías no homogéneas, anisotrópicas y arbitrarias y hace uso de un algoritmo de discretización que descompone un espacio 3D en subunidades cúbicas. Es como los demás métodos de solución numérica, un método de aproximación cuasi estática para la solución de interacción electromagnética con nanoestructuras [38].

1.3.2.3 Aproximación por Dipolo Discreto (DDA)

Es un método desarrollado por Purcell and Pennypacker en 1964 como método inicial para estudiar polvos interestelares [39]. El estudio, presentado por primera vez en los trabajos de Draine y Flatau [40], modela la interacción de estructuras con el campo eléctrico. Es un método de aproximación que representa una partícula en un espacio tridimensional a través de puntos dipolares, los cuales adquieren momentos dipolares en respuesta a un campo eléctrico. Es decir, representa una geometría como un arreglo de dipolos. Una de las principales desventajas de este método radica en que no es adecuado para elementos con un índice de refracción alto, ya que el arreglo debe de tener una longitud mínima igual al espacio interdipolar. De forma descriptiva, este método se basa:

- Diseño de geometría a través de un correcto arreglo de dipolos.
- Asignar los valores de polaridad de los dipolos.
- Verificación de criterio de validación (distancia interdipolar menor a longitud de onda y suficiente para describir geometría)
- Cálculo de parámetros ópticos

Una de las desventajas de este método es que está intrínsecamente ligado con la capacidad computacional; a mayor número de dipolos mejor calidad en el método, pero mayor coste en tiempo computacional.

1.3.2.4 Método de Elemento Finito (FEM):

El método de elemento finito es un método de análisis computacional. Fue iniciado como un método numérico para estudios en el área de la industria aeroespacial, como auxiliar en el análisis de estrés de sólidos y superficies [41]. Su uso en electromagnetismo fue aplicado hasta 1968 [42].

Como en los demás métodos, hace uso de las ecuaciones de Maxwell, pero en este caso se procesan para obtener una forma funcional o forma de ecuación de onda débil para el método de elementos finitos.

Generalmente este método de simulación consiste en:

- **Preprocesado:**
 - Diseño de la geometría: El primer paso para iniciar un análisis mediante FEM es diseñar la geometría más adecuada al problema a estudiar, estableciendo para esto un diseño simple pero eficaz.
 - Discretización (mallado): Es una de las etapas más importantes, esta intrínsecamente relacionado con la capacidad computacional con la que se trabaja, es decir a un mallado más complejo, mayor tiempo computacional. El mallado es en términos simples dividir la geometría total, en pequeños elementos. Esto se realiza para que, en vez de resolver un problema complejo, se pueda aproximar una solución resolviendo funciones simples de este mismo problema en dominios más pequeños [43].

- **Formulación de ecuaciones:**
 - Descripción de los parámetros de los materiales simulados, específicamente dependiendo de la física a realizar. En este paso se establecen las ecuaciones que provienen de las teorías más adecuadas para los estudios y la resolución de los problemas [44].
 - Especificación de las condiciones de frontera, contorno, iniciales y dominios.

- **PostProcesamiento:**
 - Visualización: Después de haber efectuado el proceso de simulación, los datos obtenidos se pueden presentar de diversas formas, dependiendo del software utilizado. Se pueden visualizar en gráficas 3D, o realizar procesos secundarios para obtener datos para gráficas de 2D, e incluso es posible modificar y exportar datos para analizarlos con otros softwares como Matlab.

1.4 Métodos de síntesis

Existen 2 enfoques para crear una nanoestructura: el enfoque *Top Down* y *Bottom Up* [5]. El primero de ellos hace uso de la nanofabricación con equipos sofisticados y técnicas costosas como nanolitografía, microelectrónica entre otras, para poder obtener partículas a una escala nanométrica a partir de una estructura macroscópica. El segundo enfoque se refiere a aquel que, aprovechando las propiedades atómicas y moleculares de átomos de distintos materiales, logra construir clústers de nanoestructuras. Entre los métodos de síntesis usados a través de este enfoque se encuentra la síntesis química.

Existen diferentes métodos de síntesis química para crear nanopartículas metálicas, específicamente de oro [45]–[47].

En este proyecto se enfocaron en métodos llamados de solución fase cuyo enfoque se basa en 3 etapas, como se observa en la figura 9.

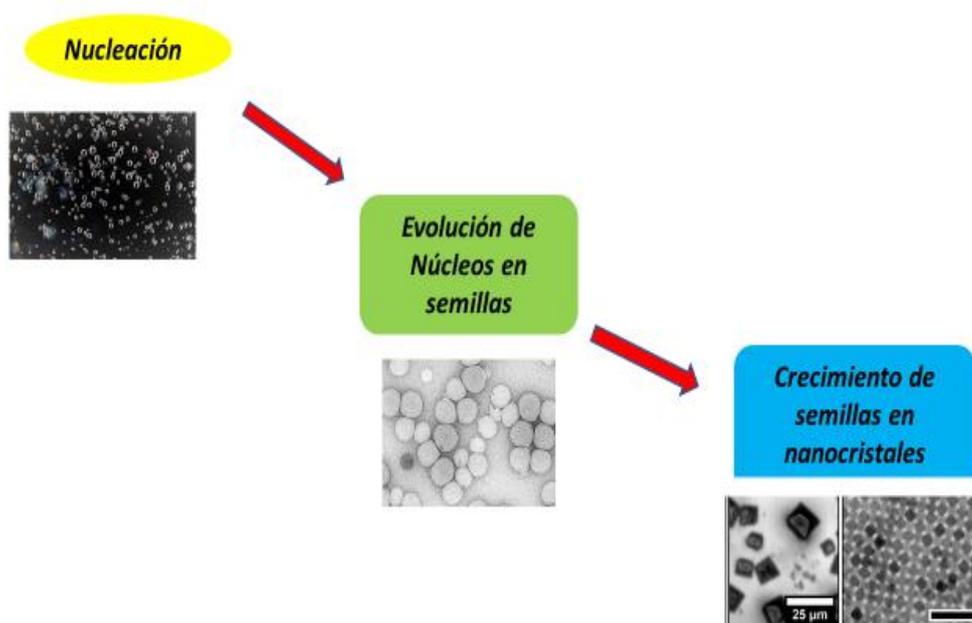


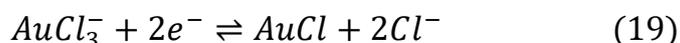
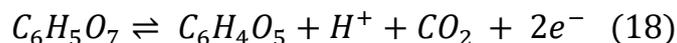
Figura 9.- Representación esquemática de crecimiento de nanoestructuras

En el proyecto actual se sintetizaron 2 formas de nanoestructuras de oro, nanopartículas esféricas y nanobarras de oro. Por lo tanto, a continuación, en 1.4.1 y 1.4.2 se describen los métodos utilizados respectivamente.

1.4.1 Método de Turkevich

Este método se trata de un método químico para sintetizar nanopartículas de oro de forma esférica. Fue descrito por Turkevich en 1951 [48] y ha tenido modificaciones por parte de diversos grupos de investigación para tener un mejor control [49]. De forma general se trata de establecer una reacción entre un precursor de oro HAuCl_4 y un citrato de sodio $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, mezclados en agua; el precursor de oro se reduce hasta nanopartículas de oro. Por otra parte los iones citrato funcionan a su vez también como un agente estabilizador, las reacciones químicas presentes suceden como se describen a continuación [50]:

El citrato realiza un proceso redox que produce un compuesto llamado acetoadicarbóxilato (ADC), y a su vez reduce la sal de oro.



Por otra parte, el compuesto ADC, proveniente del citrato, funge como un agente estabilizador al organizar los compuestos de oro, formando compuestos altos en oro. Por último, la sal de oro se reduce finalmente en oro metálico Au^0 , formando así partículas de oro que a través de un proceso de nucleación se transformarán en nanopartículas de oro.



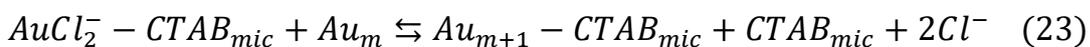
1.4.2 Método de Nikoobakht

La preparación de nanobarras de oro por el método de Nikoobakht [51]–[53] está basada en la síntesis de pequeños núcleos de oro metálico (semillas) por un lado, y por otro en la preparación de una disolución de crecimiento para crecer una porción de estas semillas. Las semillas se obtienen a partir de una disolución acuosa de un precursor de oro en presencia de un reductor fuerte. Además, es importante la presencia de un surfactante catiónico que ayude a estabilizar las semillas una vez formadas en la disolución y por ello está presente el CTAB. Una vez obtenida la disolución de semillas precursoras, una parte de éstas se adiciona a la disolución de crecimiento. Esta disolución contiene precursor de oro que induce el crecimiento de semillas, ácido ascórbico que actúa como reductor débil y una sal de plata.

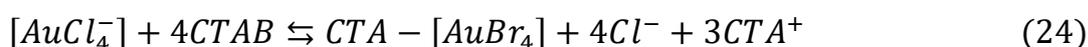
En presencia del CTAB el ácido ascórbico en la disolución de crecimiento reduce el Au^3 a Au^1 .



Una vez añadidas las semillas de Au⁰, el Au¹ se puede reducir debido a una transferencia de electrones desde la superficie de las semillas



El ion bromuro procedente del CTAB forma complejos con otros reactivos cambiando el tamaño y la reactividad del CTAB afectando al proceso de crecimiento, de tal manera que la reacción que ocurre es:



Si estas especies metálicas están involucradas en la formación de estos compuestos, el potencial redox estándar será menor, ya que el complejo es más estable que el de los iones de oro. En la solución de crecimiento, la especie [AuBr₄] existe como CTA-[AuBr₄] que es más estable, y por lo tanto un agente reductor débil como el ácido ascórbico no puede reducir el complejo a oro metálico. Así, la nucleación puede ser retenida hasta que se añade la solución de semillas. Por su parte, la presencia de nitrato de plata en la disolución de crecimiento ayuda a controlar la morfología y mejora el rendimiento en porcentaje de nanopartículas cilíndricas. Cuando los iones de plata están presentes, se combinan con los iones bromuro provenientes del CTAB uniéndose a la superficie de crecimiento de las nanopartículas, catalizando el proceso de elongación y aumentando la relación de aspecto.

1.5 Técnicas de caracterización

1.5.1 Microscopía SEM

La microscopía electrónica de barrido (*SEM por sus siglas en inglés*) desarrollada por primera vez por Manfred von Ardenne en 1938 [54], es una técnica basada en el mismo principio de la microscopía óptica, pero en la cual se sustituye el haz de luz por un haz de electrones. El proceso de generación de una imagen SEM consiste en hacer incidir un barrido de haz de electrones sobre la muestra, produciendo interacciones que dan lugar a diversos tipos de radiación como electrones secundarios, retrodispersados, absorbidos, rayos x entre otros. Todo esto se colecta a través de un detector específico, y la señal es amplificada, lo que permite obtener imágenes para analizar su forma, tamaño y composición.

De forma esquemática un equipo SEM es como el mostrado en la figura 10; en donde los electrones son dirigidos a través de una serie de condensadores para que finalmente el haz sea incidido y escaneado sobre la muestra a analizar. Los detectores para cada tipo de electrón se encuentran en la parte final del equipo.

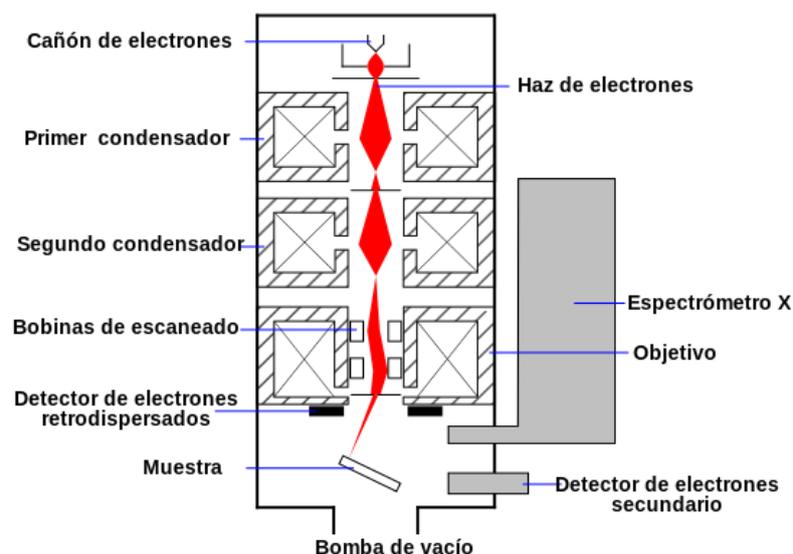


Figura 10.- Esquema de Microscopio Electrónico de Barrido

Para un mejor control de los electrones, el SEM utiliza un proceso de alto vacío, para lo cual es necesario el uso de un sistema de generación de este (bomba de vacío), y dependiendo del tipo de muestra involucrada, es el proceso de preparación. Por ejemplo, los metales deben ser secados para eliminar cualquier presencia de agua y contaminación, y por su parte las partículas de tipo metálico deben ser dispersadas y deben colocarse sobre un substrato adecuado, generalmente de silicio para que no interfiera con los análisis microscópicos [55]. En este trabajo se caracterizaron muestras coloidales de nanopartículas en forma esférica y barra

1.5.2 Espectroscopia de Transmisión Óptica

Se basa en el proceso de absorción de la luz, asociado a transiciones electrónicas entre los diferentes niveles energéticos en ciertos grupos de átomos. Una forma particular de esta espectroscopia es la que se realiza en la región del espectro electromagnético de ultravioleta a visible, el equipo utilizado se conoce comúnmente como espectrofotómetro UV-visible. Esta técnica hace uso de espectrofotómetros los cuales siguen un arreglo como el mostrado en la figura 11. Un haz de fotones es enviado a través de un sistema monocromador que incide sólo la región deseada del espectro y la dirige hacia la muestra, que se coloca sobre una celda transparente que hace incidir la luz sobre la misma y después es enviada a un detector óptico adecuado.

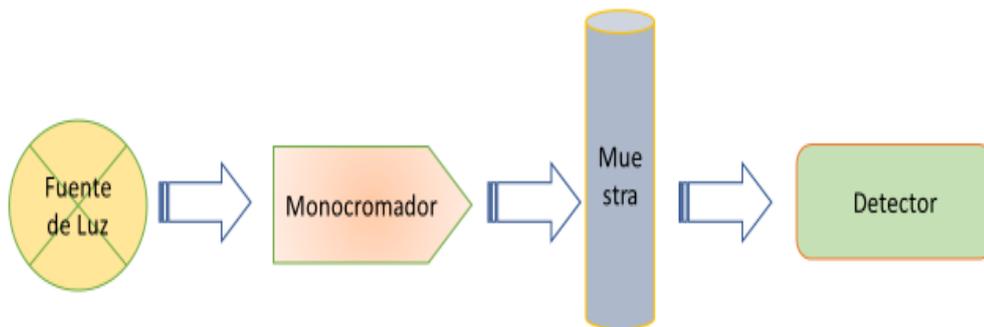


Figura 11.- Esquema de medición de espectroscopia de transmisión óptica .

El proceso de recolección de la absorbancia de la muestra se basa en la ecuación 1.24.

$$A = \log_{10} (I_0/I) = \epsilon Cl \quad (25)$$

De acuerdo con ley de Beer-Lambert la radiación absorbida esta intrínsecamente relacionada con la concentración de la sustancia analizada. Se basa en que cada unidad de longitud a través de la cual pasa la radiación absorbe la misma fracción de radiación. A es la absorción, I es la intensidad de la muestra, I_0 es la intensidad inicial, es decir la celda sin muestra; ϵ es el coeficiente de extinción, C es la concentración, y l una unidad de longitud. Siguiendo esta ley es posible extrapolar los datos obtenidos con espectroscopia en diversos estudios de investigación

1.5.3 Espectroscopia Raman y SERS

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización de espectroscopia molecular que permite obtener información sobre la composición química de las sustancias medidas. Su principio de funcionamiento es la medición de la luz que es dispersada por los materiales a los cuales se les incide un haz monocromático. La luz dispersada presenta cambios en la longitud de onda respecto al haz incidente dependiendo de la estructura química de la muestra [56].

La figura 12 muestra los diferentes procesos de dispersión de la luz. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente y es un proceso de dispersión elástica, el cual es el proceso más dominante y es llamado dispersión *Rayleigh*. Sin embargo, existe un proceso de dispersión inelástica de la luz, el cual es llamado dispersión *Raman* [57]. Este fenómeno puede explicarse como el resultado de la dispersión de fotones derivados de una transición de un estado virtual al primer estado excitado de la vibración molecular, cuyo proceso se describe como una colisión inelástica entre el fotón y la molécula, donde la molécula adquiere diferente energía vibratoria y el fotón dispersado ahora tiene diferente energía y frecuencia [58].

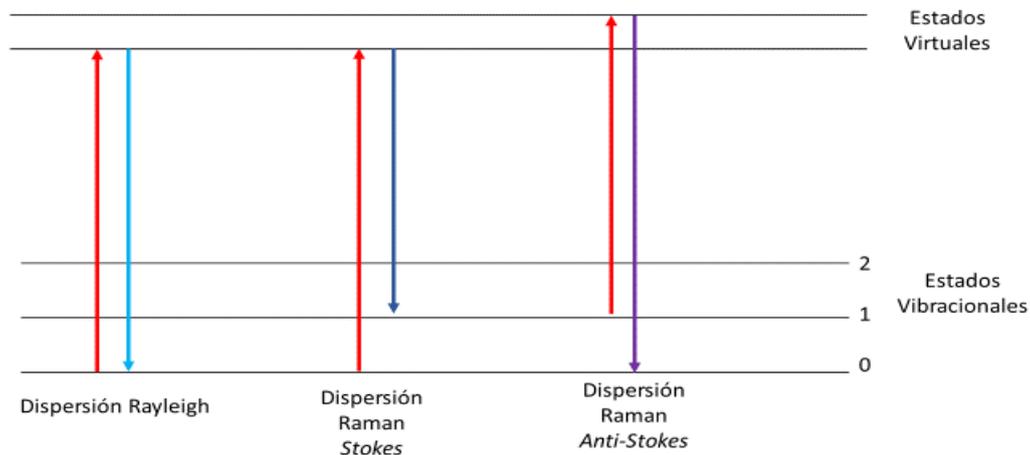


Figura 12 Diagrama de niveles de energía y los procesos de dispersión involucrados.

El proceso de dispersión Raman se divide en dos tipos de procesos: *Stokes* y *Anti-Stokes*. El proceso *Stokes* sucede cuando la molécula se encuentra en un estado vibracional base y esta “gana” energía vibracional, lo cual la “promueve” a un estado vibratorio excitado con una energía más alta. Por otro lado, el proceso *Anti-Stokes* sucede cuando la molécula se encuentra en un estado excitado y es dispersado a un estado base e implica la transferencia de energía al fotón dispersado [59].

Uno de los problemas de la espectroscopia Raman es que se necesita un gran número de moléculas para poder obtener una señal detectable, debido a su muy baja sección transversal de dispersión Raman [60]. Es por ello que para diversas aplicaciones de detección de moléculas biológicas se hace uso de una técnica conocida como Dispersión Raman Mejorada de Superficie (*SERS*, por sus siglas en inglés), la cual hace uso de la generación e intensificación del campo cercano con nanoestructuras metálicas para mejorar la dispersión Raman espontánea de determinadas moléculas [61], [62].

Dos factores son los que contribuyen a el factor de amplificación en *SERS*: *contribución química y aumento del campo electromagnético*. El primero es debido al cambio en el entorno de la molécula, y el segundo, a las excitaciones de los plasmones de superficie localizados y la generación de las líneas del campo eléctrico en la interfaz de metal [63], [64].

En términos generales la instrumentación de un equipo de espectroscopia Raman se basa en el esquema mostrado en la figura 13. Cuenta con los siguientes componentes:

Una *Fuente de Excitación*, la más común es un láser visible, comúnmente un láser verde e infrarrojo de 532nm y 785nm respectivamente; un *Beam Splitter*, el cual es un dispositivo óptico cuya función es dividir el haz de luz. Después están los *lentes de enfoque*, que dirigen el haz de luz hacia un *filtro notch*, el cual absorbe toda la luz de la frecuencia del láser incidente. Posteriormente los *espectrómetros* hacen uso de monocromadores para la selección del rango de longitud de onda adecuado. Una parte esencial es el detector, el más usado es de tipo *CCD*, que es un dispositivo de carga acoplada que es altamente sensible a los fotones. Por último, muchos equipos de espectroscopia Raman son complementados con un microscopio óptico, con el fin de lograr enfocar y visualizar correctamente la muestra a analizar.

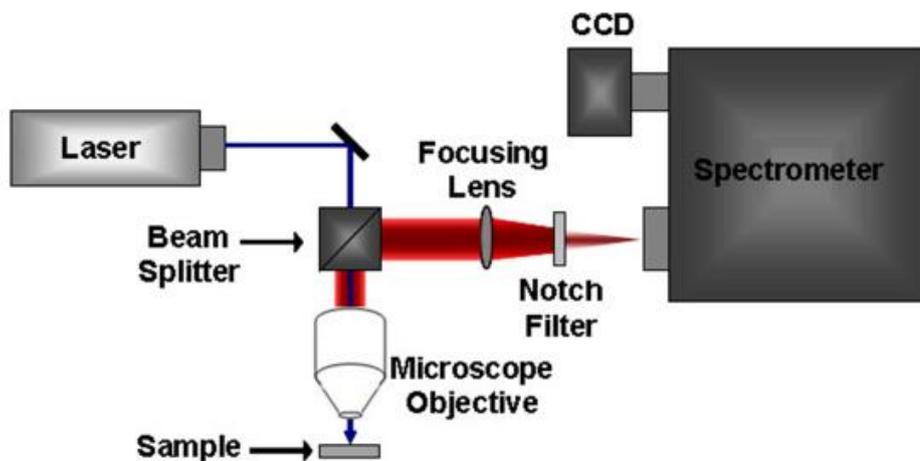


Figura 13.- Esquema de la instrumentación de un equipo de Espectroscopia Raman [65]

Capítulo 2.- Material y

Métodos

"El científico no es aquella persona que da las respuestas correctas, sino aquél quien hace las preguntas correctas." Claude Lévi-Strauss

2.1 Síntesis de Nanopartículas

Se emplearon 2 métodos de síntesis principales, uno para sintetizar nanoesferas y otro para sintetizar nanobarras, con énfasis en las últimas.

2.1.1 Materiales

Los reactivos químicos de Sigma-Aldrich (Munich, Alemania) fueron los siguientes: Bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) ($CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$) (BioXtra, $\geq 99\%$). Solución de cloruro de oro (III) ($HAuCl_4$).

Los reactivos químicos de Fermont, fueron Nitrato de Plata ($AgNO_3$) (ACS $\geq 99.3\%$). L-ácido ascórbico (AA) ($^{13}C_6H_8O_6$). Ácido clorhídrico (HCL) (ACS $\geq 99\%$). Borohidruro de sodio ($NaBH_4$) (polvo $\geq 98\%$) y agua destilada.

2.1.2 Síntesis de Nanobarras

Se hizo uso del método de síntesis descrito por Nikoobakht con algunas modificaciones en las cantidades y concentraciones utilizadas. Y en la utilización de HCL como modificador de pH para la monodispersión de las nanobarras.

- Preparación de semillas: Es el paso inicial que creará las semillas que mediante procesos de nucleación y reacciones químicas con otros agentes se convertirán en nanopartículas. Se preparó mediante la mezcla de 3 compuestos, con las siguientes medidas:

10 ml de CTAB a una concentración de 0.1 M .

250 ul de H_{AuCl}₄ a una concentración de 0.01 M.

600 ul de NaBH₄ a una concentración de 0.01 M.

Con el uso de la fórmula de Molaridad

$$M = \frac{\varphi}{mWV} \quad (26)$$

donde φ es el peso en gramos, mW es el peso molar y V el volumen.

Para obtener las concentraciones necesarias para la preparación de semillas, se pesaron 0.364 gramos de CTAB para 10 ml y se colocaron en un vial de 20 ml. En tubos cónicos se pesaron 0.0032 gr de NaBH₄ para 10 ml y 0.0048 gr de H_{AuCl}₄ para 1 ml. El vial con la cantidad adecuada de CTAB se colocó en un agitador (vortex) y posteriormente con una micropipeta se colocaron las cantidades de los demás compuestos.

- Nanobarras:

10 ml de CTAB a una concentración de 0.1 M .

500 ul de H_{AuCl}₄ a una concentración de 0.01 M.

(20,40,60,80) ul de AgNO₃ a una concentración de 0.01 M.

200 ul de HCL a una concentración de 1 M.

80 ul de AA a una concentración de 0.1 M.

12 ul de Semillas

Para lo anterior todos estos compuestos se mezclaron de manera controlada. Posteriormente de manera rápida, se depositó el AA y una vez que cambió de color, se depositó la cantidad final de semillas creando diferentes distribuciones de tamaño.

2.1.3 Síntesis de Nanoesferas

Se fabricaron siguiendo el método de Turkevich, modificando distintas concentraciones para obtener nanopartículas esféricas de un tamaño de 52 nm aproximadamente.

2.2 Caracterización

2.2.1 Microscopia Electrónica de Barrido

Para la técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (SEM por sus siglas en inglés) se utilizó un equipo marca *FEI modelo Inspect 150* con magnificaciones que van desde 6000-100000x y con una resolución de haz de electrones de 30Kv al alto vacío. Las soluciones coloidales de nanopartículas se sometieron a un régimen de centrifugación por un periodo de 10 minutos en 5 rondas, lo anterior para mejorar el lavado y substraer el excedente de las muestras. Las muestras lavadas se colocaron sobre substratos de silicio para su colocación en el porta muestras del SEM.

Para determinar los tamaños de las nanopartículas, las imágenes obtenidas por la técnica de SEM fueron sometidas a un procesamiento utilizando el programa ImageJ de National Institutes of Health, y los datos se analizaron en Origin®.

Con los datos obtenidos de los tamaños de las nanobarras se realizaron simulaciones electromagnéticas mediante el software COMSOL Multiphysics versión 5.2, con el fin de obtener el espectro de absorción y realizar comparaciones con los datos experimentales.

2.2.2 Espectroscopia de transmisión óptica

Para caracterizar las partículas fabricadas, se utilizó un equipo marca *PerkinElmer*, modelo Lambda 25 UV/VIS Spectrometer, con un rango de medición de 200-1000nm; y también un espectrofotómetro marca *Ocean Optics* modelo RED-TIDE USB650UV, con un rango de medición de 200-880 nm. Los diferentes espectros de absorción se obtuvieron al ingresar las muestras coloidales obtenidas mediante la síntesis química en cubetas de cuarzo, las cuales tienen un espesor adecuado para permitir la absorción de la luz a través de éstas y que incidan directamente en las muestras a analizar. Por otra parte, se realizó una calibración inicial antes de realizar las mediciones, para substraer la línea base que es atribuida a la luz que incide en la cubeta sin ninguna muestra. Se realizaron mediciones de cada una de las muestras que contenían distinta concentración de AgNO_3

Los espectros UV-vis obtenidos se suavizaron mediante un tratamiento basado en los métodos de Savitzky-Golay y de promedio adyacente implementados a través del software OriginPro 8 SR0 v8.0724 (B724) (OriginLab Corporation), los cuales permiten filtrar las señales y obtener al mismo tiempo los picos máximos de absorción.

2.2.3 Espectroscopia Raman y SERS

Para el proceso de recolección de datos Raman se empleó un equipo Xplora One Plus con una longitud de onda de excitación de 785 nm. Para esta prueba se caracterizaron señales espectrales de HSA (suero humano) a una concentración de 2.6 mg/ml, posteriormente se realizaron mediciones de espectros SERS de soluciones coloidales de combinaciones de HSA con nanobarras de oro con 0.2 mg/ml de HSA y 0.04 mg/ml de HSA

El cálculo de factor de amplificación (EF) para SERS se basó en la ecuación 27, descrita de la forma:

$$EF = (I_{SERS} \times N_{normal}) / (I_{normal} \times N_{SERS}) \quad (27)$$

Donde N_{normal} y N_{SERS} son el número de moléculas presentes en el espectro puro del elemento y número de moléculas SERS, donde:

$$N_{normal} = \pi r^2 h \times \rho_{HSA} \times N_A / M_{HSA} \quad (28)$$

$$M_{HSA} = \text{Peso molecular de la molécula de } \frac{g}{mol} = 66430.3 \text{ g/mol} \quad (29)$$

$$\rho_{HSA} = \text{Densidad del material} = 1.2 \text{ g/cm}^3 \quad (30)$$

$$h = \frac{2\lambda}{N.A.^2} \text{ donde } N.A. \text{ es la apertura numérica del objetivo.} \quad (31)$$

$$r = \frac{0.6\lambda}{N.A.} \quad (32)$$

Para las moléculas SERS, el cálculo se basó en el área superficial de un cilindro y el área superficial de una molécula de oro con un parámetro de red de 4 Å, descritas analíticamente por las ecuaciones 33 y 34 Para tal caso se consideró un máximo de cobertura de 50%.

$$A_{sc} = 2\pi r h + 2\pi r^2 \quad (33)$$

$$A_{sm} = \pi r^2 \quad (34)$$

2.3 Simulaciones Moleculares

Para lograr la construcción Wulff utilizamos el software SOWOS (Solid Of Wulff, Open Source) [66], un programa basado en Fortran 90, en el cual colocamos las orientaciones de las superficies deseadas y parámetros de multiplicidad y parámetros de Wulff adecuados. Los códigos de los archivos se muestran dentro del anexo 3. La construcción Wulff se llevó a cabo considerando un dodecaedro con caras $\{111\}$ y una barra octagonal con caras $\{001\}$ y crecidas a una elongación de dirección $\{110\}$, como se muestran en la estructura cristalina de la figura 12.-

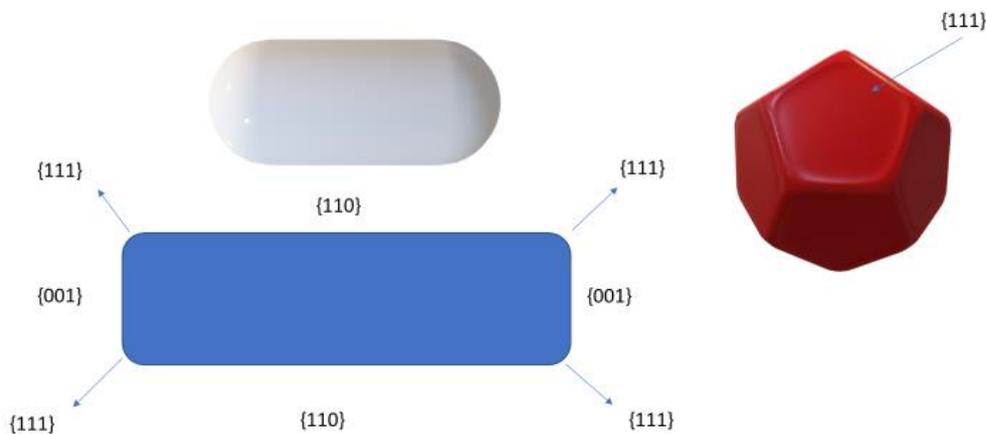


Figura 14.- Estructura y caras cristalinas de nanobarras.

Para las simulaciones de optimización de la estructura se utilizó el paquete de simulación ASE (del inglés Atomic Simulation Environment) [67], el cual está basado en el lenguaje de programación Python y corre en un Entorno UNIX bajo la licencia tipo GNU Lesser-General Public License versión 3.15. La estructura fue reconstruida a través de la calculadora EMT basada en teoría de medio efectivo y posteriormente se llevó a cabo un proceso de dinámica a través del algoritmo *Velocity Verlet*. Posteriormente, después de haber obtenido el NR optimizado, se creó una interfaz entre substrato y nanobarras para su posterior análisis de dinámica molecular a través de la calculadora que utiliza un método de potencial llamado EAM (del inglés Embedded Atom Method). Los resultados de las simulaciones atómicas y moleculares se muestran en el Anexo III.

2.4 Simulaciones Electromagnéticas

La simulación a través de método de elemento finito (FEM) se llevó a cabo utilizando el software de COMSOL MULTIPHYSICS versión 5.2, en una HP Workstation Quad Core Intel XEON de 64 Gb de RAM.

Los reportes de simulación, los módulos utilizados, los parámetros y ecuaciones y el paso a paso de cada archivo realizado para cada una de las simulaciones se encuentran en los *Anexos 1 y 2*.

De manera general, se diseñaron estructuras 3D para simular los espectros de absorción y la interacción con el campo electromagnético con las nanoestructuras, y posteriormente se diseñó una estructura para ver el efecto del substrato sobre la interacción con la nanoestructura. En la figura 15 observamos el diseño de la estructura para simular nanobarras. Se diseñaron 2 formas de nanopartícula: en a) observamos la aproximación mediante una geometría de elipsoide, y en b) observamos la aproximación mediante un cilindro con semiesferas en la parte superior e inferior. Cada una de estas nanoestructuras fueron colocadas en el centro de un medio circundante de agua diseñado de forma esférica como se observa en c).

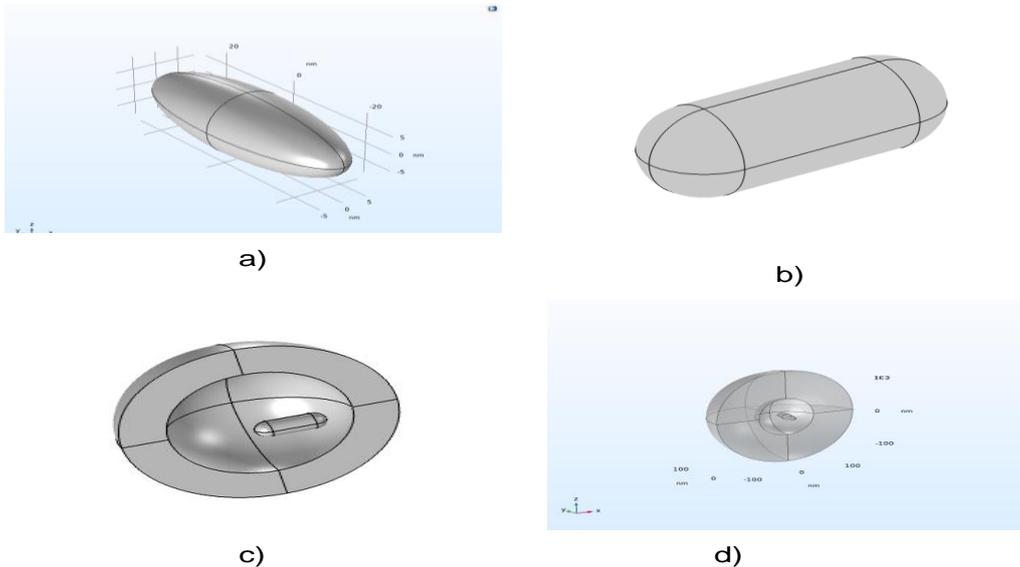


Figura 15.- Geometrías a) Estructura de elipsoide en 3d, b) Cilindro y semiesferas en los bordes, c) Estructura completa con esfera circundante, d) Estructura completa con esfera circundante

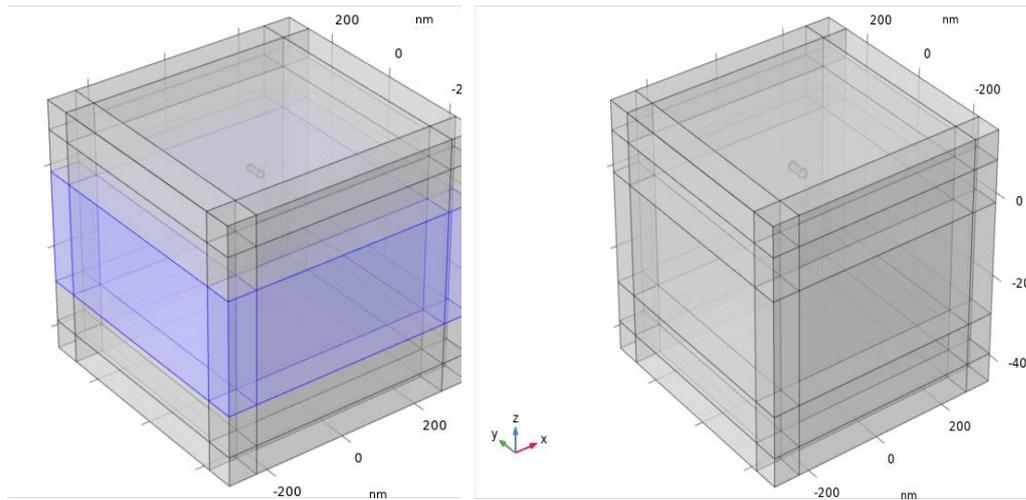


Figura 16.- Diseño de geometría para nanoestructuras sobre sustrato

La figura 16 muestra el diseño realizado para simular nanoestructuras sobre un sustrato, que consta de una simulación en una caja anidada de 3 bloques que funcionan como medio circundante, sustrato y medio circundante 2, respectivamente, estableciendo una onda incidente desde el eje z, con entrada y salida en los dominios correspondientes a la parte superior e inferior del bloque de sustrato. Así mismo, para simular el bloque de nanopartículas se establecieron los diseños de nanobarras (elipsoide y cilíndrico) sobre el sustrato y se colocaron condiciones periódicas de frontera sobre la superficie de los bloques en dirección x y y. De igual manera, para efectos de coste computacional, se establecieron capas perfectamente ajustadas o *PML* (del inglés) *Perfect Matched Layer* sobre el contorno final del bloque. El mallado para la discretización de la geometría total se realizó igualmente de manera anidada para los dominios establecidos, las funciones dieléctricas de cada uno de los materiales fueron simuladas a través de funciones de interpolación de las contribuciones de la parte real e imaginaria, los datos del oro fueron simulados a través de los datos de Johnson and Christy.

La simulación con sustrato fue una simulación anidada con el establecimiento de 2 estudios (procesos de solución), el primer estudio se realizaba para obtener la interacción como campo completo, mientras que el segundo tomaba esta interacción para establecerla como campo de fondo y así observar la interacción en términos de la dispersión de campo.

La nanoestructura simulada como nanobarras fue paramétricamente simulada a través de diversos tamaños considerando el semieje mayor y el semieje menor con respecto a el eje y , eje x y eje z respectivamente; también se realizó un barrido paramétrico a través de la orientación de 0, 45 y 90 grados respecto a la polarización de la onda incidente de luz con el fin de observar los plasmones correspondientes a los 2 modos característicos transversal y longitudinal de la nanobarra.

Los espectros de absorción, dispersión y extinción se graficaron siguiendo el teorema de Poynting y la ley de conservación de energía que establece que la disminución de energía electromagnética se debe a la disipación de potencia en forma de calor (efecto Joule) y al flujo hacia el exterior del vector de Poynting y respecto a las ecuaciones mostradas en el capítulo 2. Las secciones transversales de absorción y dispersión fueron modeladas con las ecuaciones 35 y 36:

$$\sigma_{abs} = \frac{\int_v \vec{J} \vec{E} dv}{I_0} \quad (35)$$

$$\sigma_{dis} = \frac{\int_s \vec{n} \vec{S} ds}{I_0} \quad (36)$$

Donde \vec{J} es la densidad de corriente inducida y \vec{E} el campo eléctrico, \vec{n} es el vector normal y \vec{S} es el vector de Poynting.

En el Software, estas secciones transversales fueron representadas de la forma descrita en las ecuaciones 37 y 38:

$$\sigma_{abs} = \text{intopvol}(ewfd.Qh/I_0) \quad (37)$$

$$\sigma_{disp} = \text{intopsurf}(ewfd.nrelPoav/I_0) \quad (38)$$

Donde $ewfd.Qh$ representa la disipación de energía total en el volumen de la partícula, que es la contribución de las pérdidas magnéticas y pérdidas resistivas. Por otra parte, $ewfd.nrelPoav$ está relacionada con la salida de energía, es decir la energía dispersada y es una contribución del vector de poynting y el

vector normal. \int_{vol} , \int_{surf} , e I_0 representan una integral de volumen y una integral de superficie y la irradiancia incidente respectivamente.

De manera inicial se realizaron comparaciones con otros métodos de simulación electromagnética que se encuentran establecidos en la Tabla 1.

Tabla 1.- Otros de Métodos de Simulación Electromagnética para nanoestructuras.

Teoría	Estructuras	Software	Lenguaje de programación
T-Matrix	Nanobarras	Smarties [68]	MATLAB
Teoría de Mie y Teoría de Mie-Gans	Nanoesfera/Nanobarras	Mie_Plot, MEBPH toolbox for Matlab	MATLAB/C++
DDA	Nanobarras	NanoDDAcat [69]	Online_Nanohub
FDTD	Nanoesfera/Nanobarras	Lumerical FDTD Solutions	Software Propio

Para los métodos de simulación anteriores, la nanobarra fue simulada creando un tipo de elipsoide llamado esferoide prolato, donde los ejes menores son iguales $a=b$ y el eje mayor es el eje c ; y cuya razón de aspecto es $h=c/a$., utilizando un campo incidente a través de x y polarizado en z . Debido al costo computacional, para la comparación de los distintos métodos de simulación electromagnética sólo se simularon un tamaño de nanoesferas y nanobarras.

Capítulo 3.- Resultados

A continuación, se describen los resultados de las simulaciones electromagnéticas de las interacciones del campo eléctrico sobre las nanoestructuras simuladas y sintetizadas.

En las figuras 17 y 18 se muestra la interacción de una nanopartícula esférica con una onda plana incidente. La primera parte de la figura 17 corresponde a la simulación a través de método de elemento finito, donde el campo eléctrico se absorbe sobre la estructura; se observa la absorción de forma dipolar sobre los extremos de la esfera, correspondiente a la componente y, en concordancia con la polarización de la onda.

En la figura 18 graficamos la absorción del campo eléctrico en términos de su norma E^2 sobre la esfera mediante FDTD en un plano (Y-Z) a una longitud de onda de 526.531. Existe una absorción de forma dipolar al igual que en el método FEM, pero es de baja calidad en términos de resolución. La figura luce distorsionada, debido al mallado o discretización en subunidades cúbicas de la estructura que se lleva a cabo dentro del método de diferencias finitas, el cual contempla más variables que lo hacen menos eficaz en términos de coste computacional.

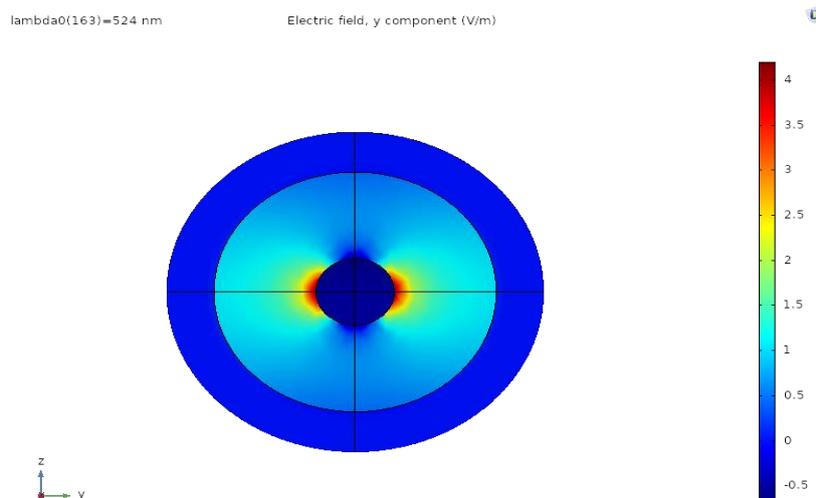


Figura 17 . Absorción del campo eléctrico sobre nanopartícula esférica de oro de 50 nm de diámetro. Simulación realizada a través de FEM (Comsol Multyphysics)

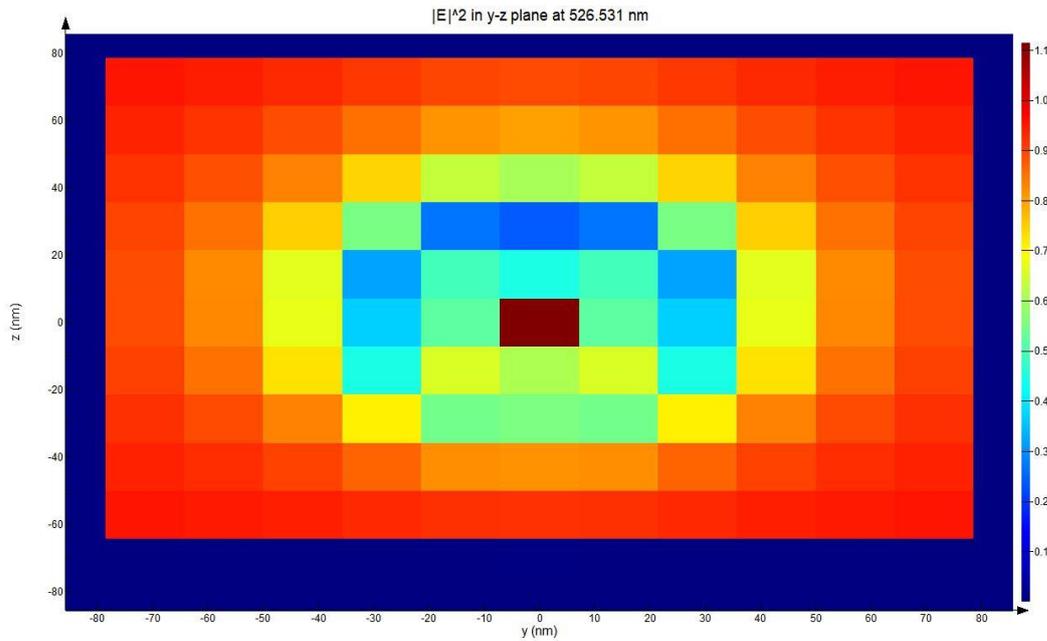


Figura 18.- Absorción del campo eléctrico sobre nanopartícula esférica de oro de 50 nm de diámetro. Simulación realizada a través de FDTD (Lumerical Solutions).

En la figura 19 se muestra la comparación de los diferentes espectros correspondientes a la sección transversal de absorción en términos de área en unidades de nanómetros cuadrados versus la longitud de onda a través de los métodos de simulación descritos anteriormente. La línea verde corresponde a la solución analítica descrita a través de la teoría de Mie; la línea roja corresponde a la solución a través del método de Elemento Finito (FEM) mediante el software Comsol Multiphysics; y por último la línea azul corresponde a la solución a través del método de Diferencias Finitas en el Dominio del Tiempo (FDTD). Como se observa, el método de aproximación más cercano a la solución analítica es el descrito por FEM, obteniendo un espectro de absorción con un modo plasmónico en una longitud de onda de 520 nm aproximadamente, teniendo mayores ventajas el método FEM por su espectro más estilizado con mayor sección transversal en su máximo pico. Por otro lado, el método FDTD muestra una discrepancia al colocar la absorción en una región de la longitud de onda de 530-560 nm; su espectro muestra un ancho de banda mayor y más discreto asociado al mallado basado en las subunidades cúbicas utilizadas en este método.

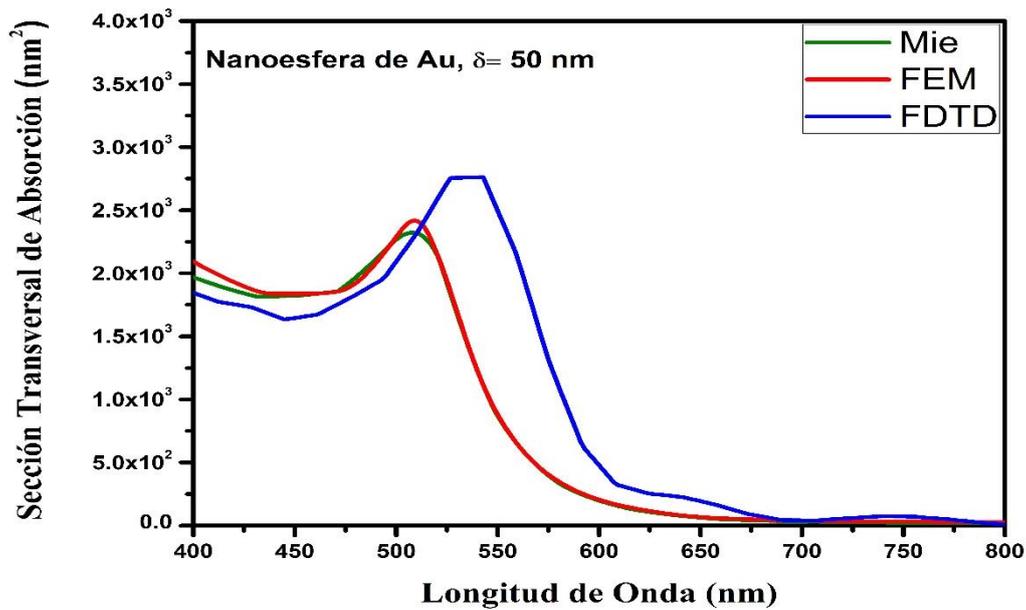


Figura 19 Comparación de métodos de simulación para el cálculo de espectros de absorción de una nanoesfera de oro de 50 nanómetros de diámetro

La figura 20 corresponde a una imagen SEM de las nanopartículas esféricas sintetizadas. La figura 21 es un histograma de los tamaños encontrados en esta muestra en donde se indica el tamaño de partículas distribuido de la siguiente manera: 14% de partículas con diámetro comprendido entre los 5 nm y los 30 nm, 66% de partículas con diámetro comprendido entre los 30 nm y los 60 nm y 20% de partículas con diámetro comprendido entre los 60 nm y los 90 nm. El diámetro de partícula promedio fue de 47.85 ± 10.62 nm.

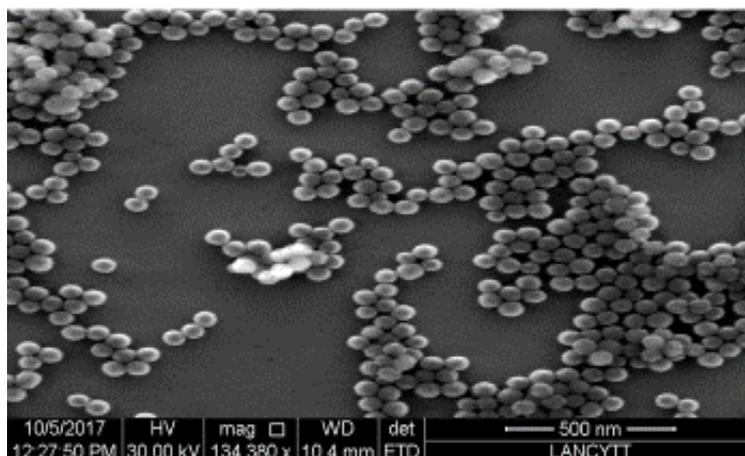


Figure 20.- Imagen SEM de Nanopartículas esféricas de oro

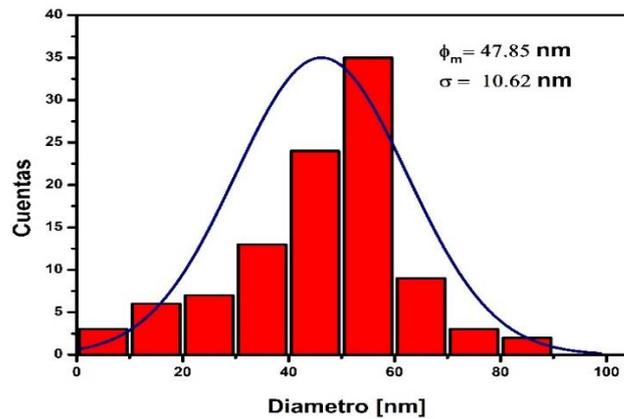


Figura 21.- Distribución normalizada de tamaño de partícula obtenido en la prueba de SEM

En la figura 22, se observan los espectros de las nanoesferas de oro con el diámetro obtenido: el espectro experimental obtenido a través de espectroscopia de transmisión óptica versus el obtenido a través de simulación FEM. Ambos espectros presentan un máximo en la región de los 500 a 550 nm, asociado a la resonancia de plasmón superficial de nanopartículas esféricas de oro. Las discrepancias en el ancho de la banda donde se presenta este máximo se deben a que la muestra experimental presenta tamaños dispersos con un diámetro promedio, mientras que la simulación FEM se realizó para el tamaño promedio sin tener en cuenta la variación de tamaños de monodispersidad de la muestra.

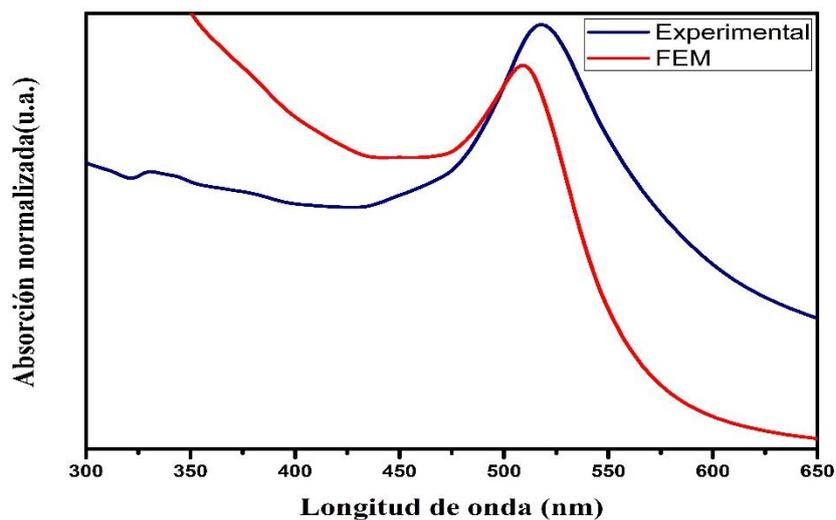


Figura 22- Espectro de absorción normalizada de nanoesferas de oro, con diámetro promedio de 47.58 nm. Línea azul: espectro UV-visible de NSs sintetizadas a través del Método de Turkevich. Línea Roja: espectro obtenido a través de Comsol Multyphysics

Por otra parte, en la figura 23 se observan las distintas vistas de la interacción electromagnética en un plano y-z, plano x-z y plano x-y de una nanobarra de oro (AuNB) con dimensiones de 45 y 15 nm en sus ejes longitudinales y transversales a través de la metodología de FDTD. En la figura 24 se muestra la simulación con las mismas dimensiones a través del método FEM.

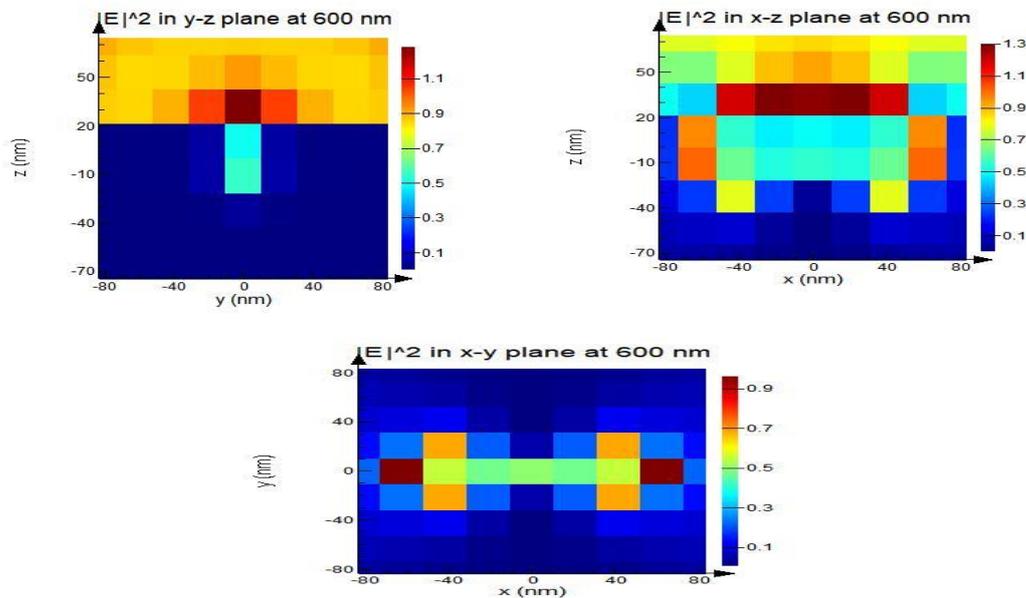


Figura 23.- Absorción del campo eléctrico sobre nanobarra (elipsoide) de oro de 45 y 15 nm de eje mayor y menor, simulación realizada a través de FDTD (Lumerical Solutions).

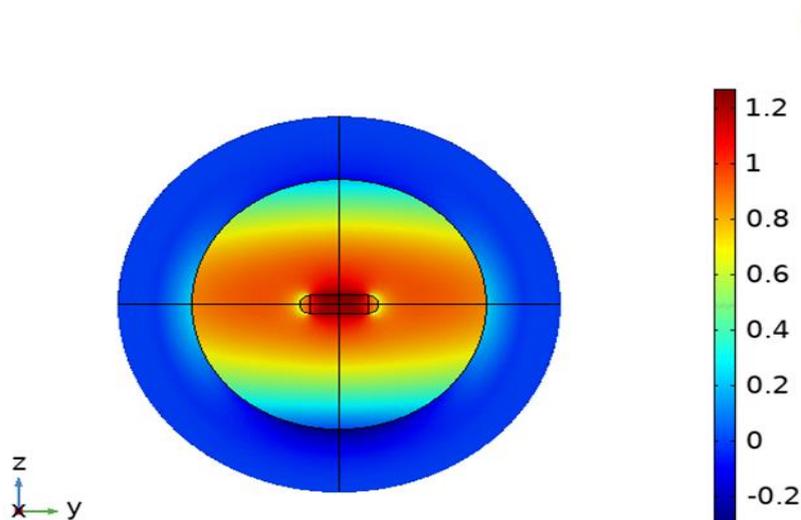


Figura 24.- Absorción del campo eléctrico sobre nanobarra (elipsoide) de oro de 45 y 15 nm de eje mayor y menor. Simulación FEM realizada a través de COMSOL Multiphysics.

La figura 25 corresponde a las comparaciones de 4 diferentes soluciones: por el método de aproximación por dipolo discreto, teoría de T-matriz y los métodos de diferencias finitas (FDTD) y elemento finito (FEM). Como se puede observar, el espectro de la solución a través de FEM muestra una concordancia con los resultados de la solución analítica calculada a través de la T-matriz, así mismo con DDA, mostrando un pico máximo en la longitud de onda del plasmón característico a la absorción en el eje transversal de nanopartículas de oro. En este caso, el método FEM sólo muestra el pico de absorción en la región de 700 nm, ya que la polarización de la onda está a 0 grados; si se desea visualizar el modo plasmónico longitudinal, la polarización debe estar a 90 grados respecto a la nanoestructura. En comparación, con el método analítico conocido como T-matriz en el espectro sí se visualizan los modos plasmónicos característicos de una nanobarra a 520 y 700 nm aproximadamente; mientras que en el método FDTD sí se observan los 2 modos plasmónicos, pero su espectro difiere en la región en que se observan los modos plasmónicos transversales respecto a la solución analítica. Esto es debido al proceso de discretización realizada en él. Por último, el espectro a través del método DDA es similar al método FEM, ya que depende también de la polarización de la onda.

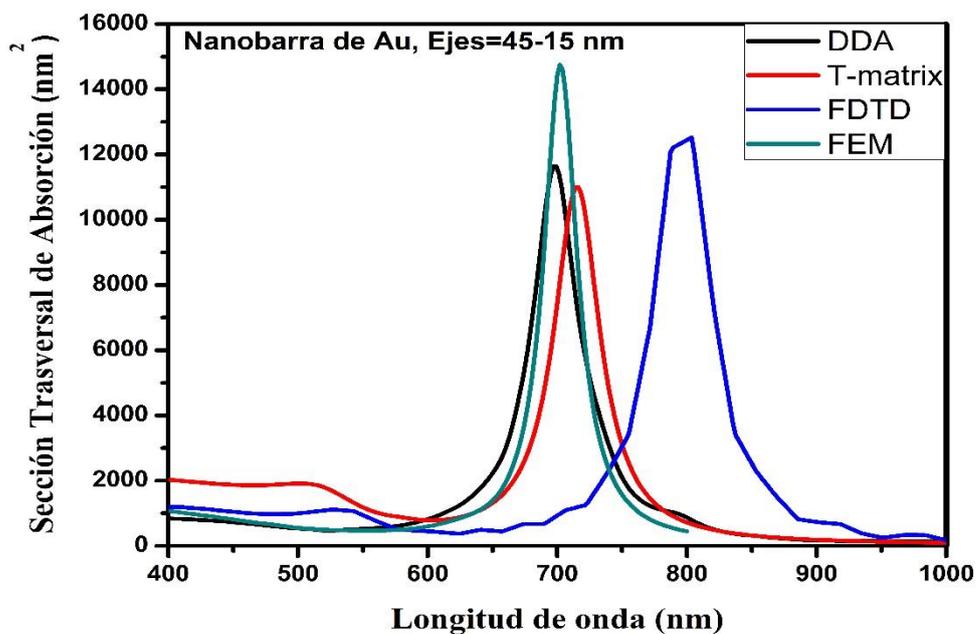


Figura 25- Comparación de métodos de simulación para el cálculo de espectros de absorción de una nanobarra de oro de ejes mayor y menor de 45 y 15 nanómetros.

En la figura 26 y 27 se presentan las imágenes obtenidas en el Microscopio Electrónico de Barrido correspondientes a la síntesis realizada. Se observa que, de acuerdo con lo esperado, las partículas tienen una morfología elipsoide. Con la presencia de pequeños aglomerados y formación de nanoestructuras esféricas debido a la presencia del agente surfactante CTAB.

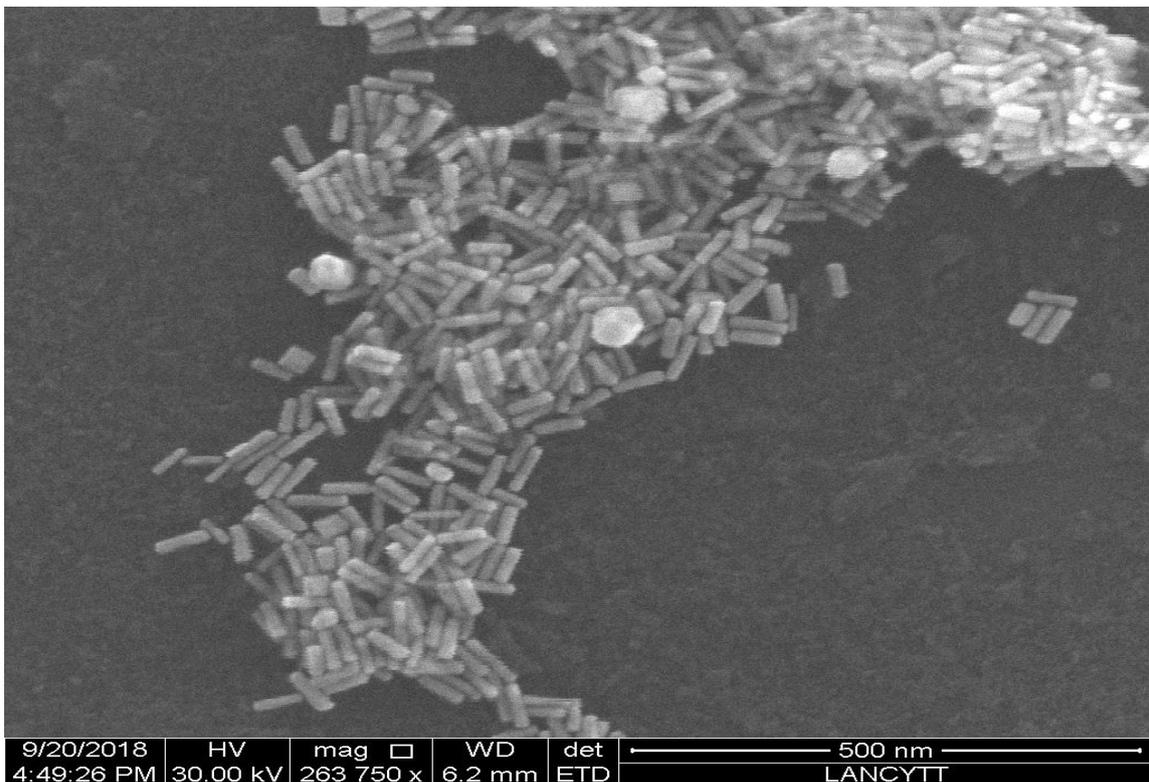


Figura 26. - Imagen SEM de nanobarras de oro

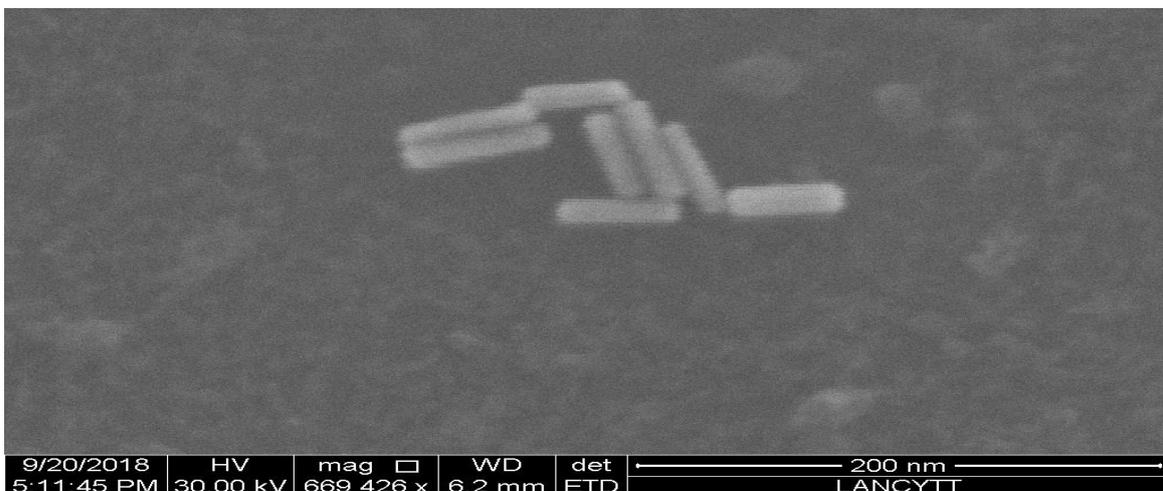


Figura 27.- Imagen SEM de nanobarras de oro

Los resultados del análisis realizado se presentan en las figuras 28 y 29. En la figura 28 se presenta el histograma obtenido del tamaño con respecto al eje mayor (longitud) de las nanobarras. Se puede observar la longitud de partículas distribuida de la siguiente manera: 12% de partículas con longitud comprendida entre los 25 nm y los 40 nm, 16% de partículas con longitud comprendida entre los 40 nm y los 50 nm, 58% de partículas con longitud comprendida entre los 50 nm y los 60 nm y 14% de partículas con longitud comprendida entre los 60 y 75 nm. La longitud promedio fue de $52.39 \pm 9.57 \text{ nm}$

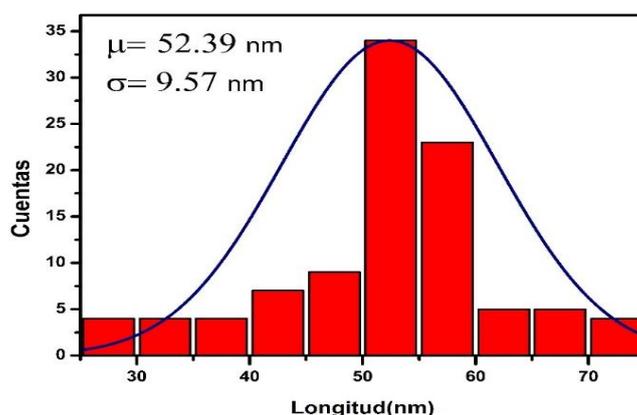


Figura 28.- Distribución normalizada de la longitud del eje mayor de nanobarras de oro.

La figura 29 corresponde a la distribución de tamaño respecto a la longitud del eje menor de las nanobarras. Se observa la longitud de partículas distribuida de la siguiente manera: 34% de partículas con longitud comprendida entre los 7.5 nm y los 15 nm, 43% de partículas con longitud comprendida entre los 15 nm y los 20 nm, 14% de partículas con longitud comprendida entre los 20 nm y los 25 nm y 6% de partículas con longitud comprendida entre los 25 y 50 nm . La longitud promedio fue de $17.75 \pm 6.09 \text{ nm}$

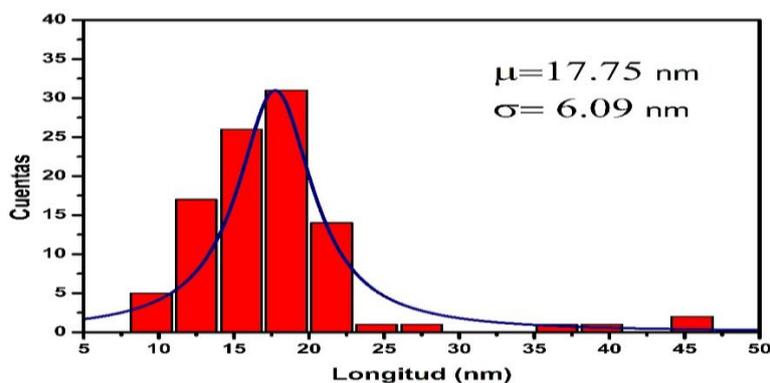


Figura 29- Distribución normalizada de la longitud del eje menor de nanobarras de oro

En la figura 30, visualizamos la caracterización de transmisión óptica en un espectro ubicado en la región UV-visible donde se observa la absorción en el eje longitudinal y transversal. El primero de ellos en la región de 515 nm es igual en todos los espectros y es comparable con una nanoestructura esférica. Por otro lado, los picos de absorción tienen un corrimiento hacia el infrarrojo cercano proporcional a la cantidad de agente estabilizador, AgNO_3 que a su vez es proporcional al crecimiento en el eje mayor de las nanobarras. Las diferencias en el máximo de absorción son debidas a la cantidad de fluctuación en nanoestructuras, formación de clústers y presencia de residuos de síntesis en las soluciones coloidales caracterizadas.

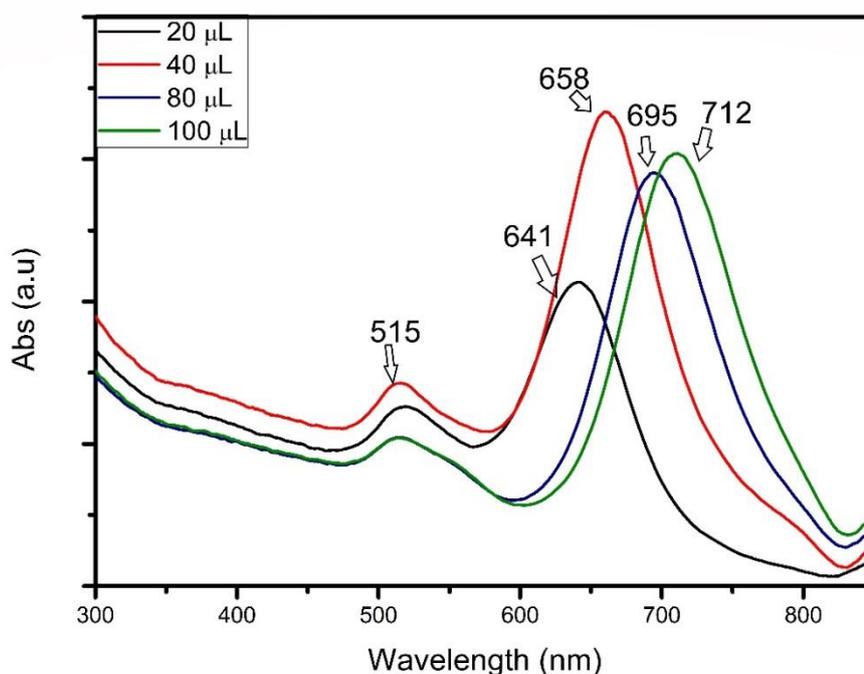


Figura 30.- Espectro UV-vis de nanobarras de oro con 20,40, 80 y 100 μl de AgNO_3

En las siguientes figuras observamos la interacción electromagnética con la nanoestructura planteada. En la primera parte de las figuras 31 y 32 vemos el diseño de la nanoestructura simulada como una estructura compuesta por un cilindro con semiesferas en los extremos. En la figura 32 se visualiza cómo es la interacción con el campo en una posición a 0 grados respecto a la onda de polarización. La simulación se presenta en un plano ZY y en un corte que muestra el componente Y del campo eléctrico, así mismo a una longitud de onda de 735 nm que representa aproximadamente la ubicación del plasmón superficial asociado a la extinción de la luz en el eje longitudinal de la nanoestructura planteada. Por otra parte, la figura 33 representa la interacción cuando la nanoestructura está ubicada a 90 grados de la polarización de la onda, que teóricamente representa cómo es el comportamiento del plasmón superficial asociado a la extinción de la luz en el eje transversal o eje menor de la nanoestructura. La figura está representada en un plano YX, en un corte que visualiza la norma del campo eléctrico, y a una longitud de onda de 520 nm.

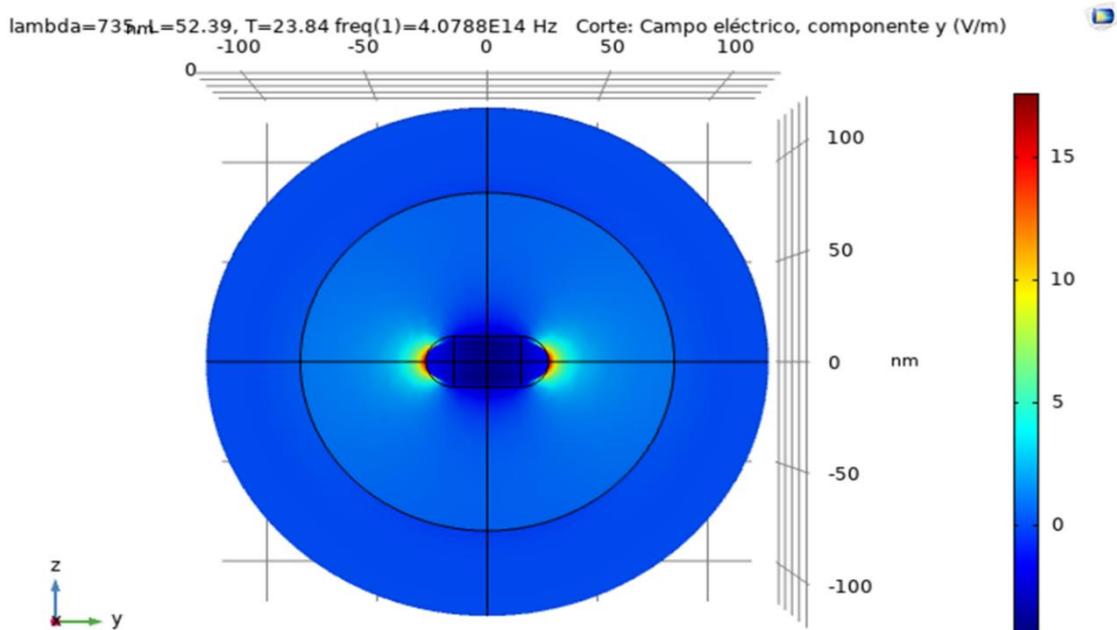


Figura 31.- Interacción electromagnética de nanobarra representado por cilindro y semiesferas, polarización a 0 grados en un plano ZY

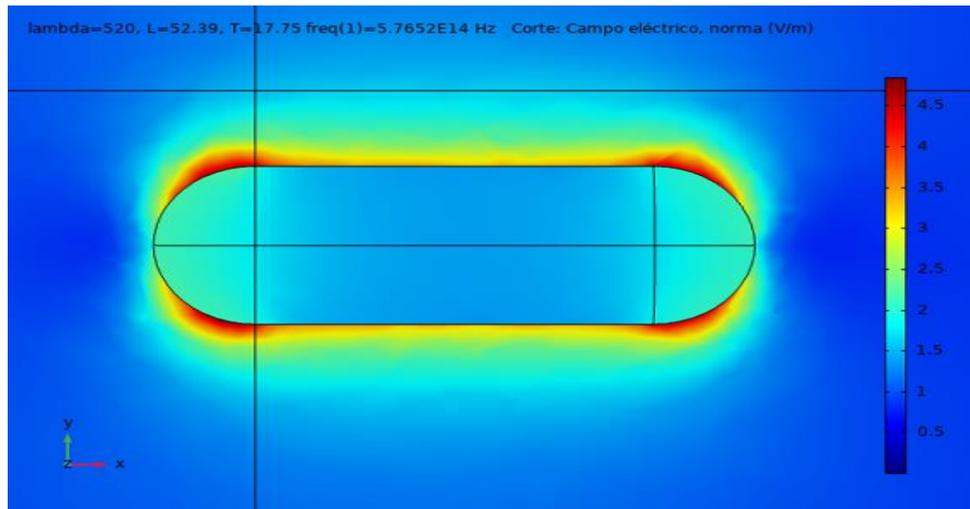
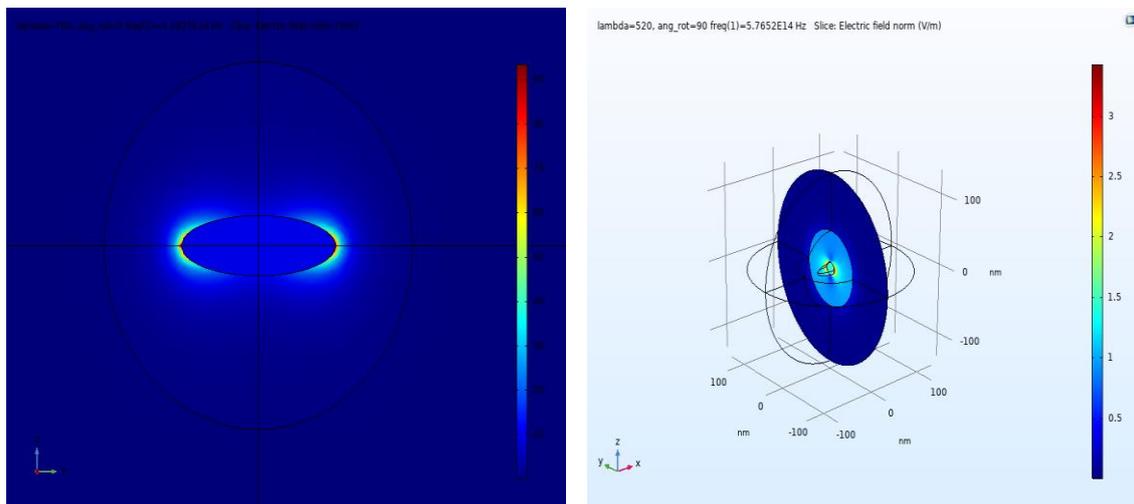


Figura 32.- Interacción electromagnética de nanobarra representado por cilindro y semiesferas, polarización a 90 grados en un plano YX

De manera comparativa también se diseñó una nanoestructura en forma elipsoidal en las figuras 33 a) y b). Se observa la interacción del campo con la nanoestructura a una polarización a 0 grados y 90 grados, en la cual, si se compara con las figuras 31 y 32, se observa que existe una menor interacción en los extremos en una forma elipsoidal versus la estructura creada por semiesferas



a)

b)

Figura 33.- Interacción electromagnética de nanobarra representada por una forma elipsoidal, a) polarización a 0 grados, plano ZY, b) polarización a 90 grados, plano 3D

- **Distribución Elipsoidal.**

En las siguientes figuras se presenta la distribución realizada con base a porcentajes de los tamaños obtenidos. Primeramente, observamos la distribución de la estructura de forma elipsoidal, En la figura 34 observamos un gráfico de superficie que visualiza la absorción a una polarización de 0 grados, la distribución se realiza a través del eje mayor en comparación con valores de eje menor y la longitud de onda. El máximo de absorción sucede en el rango de 650 a 700 nm, asociado al modo plasmónico longitudinal.

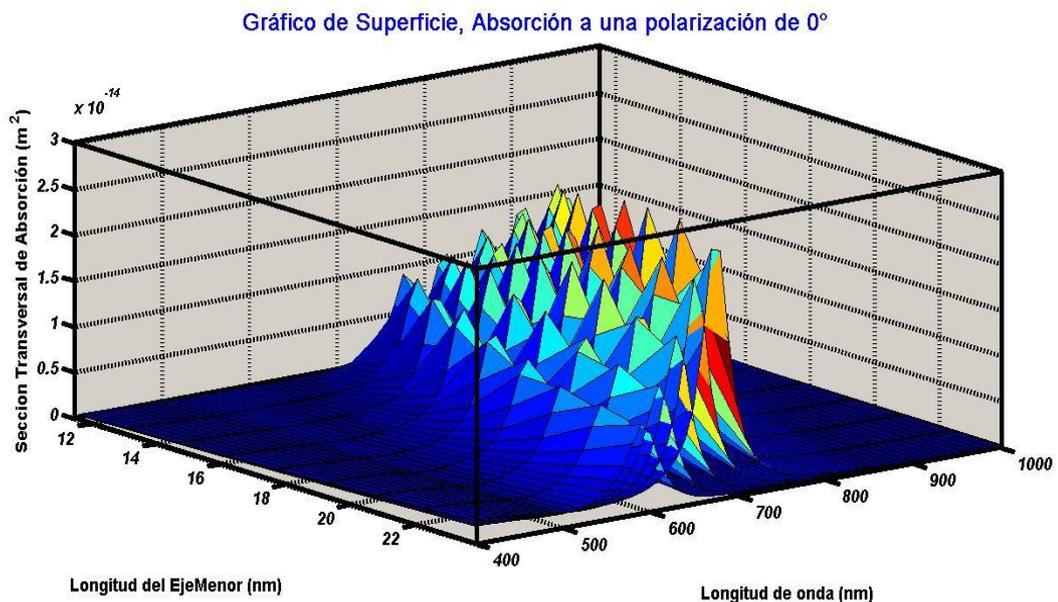


Figura 34.- Sección Transversal de absorción en una distribución de tamaños elipsoidal a una polarización inicial de 0 grados

En la figura 35 observamos la absorción de la misma distribución asociada a una polarización a 45 grados respecto a la onda incidente. Para este caso el valor máximo de absorción relacionado al modo plasmónico longitudinal disminuye en comparación a la polarización de 0 grados, y comienza a aparecer ligeramente un pico de absorción en el rango de 500 nm, relacionado al modo plasmónico transversal. Por último, en la figura 36 se observa la absorción asociada a una polarización de 90 grados. En este caso el máximo de absorción sólo es visible debido a la absorción en el eje transversal de la nanoestructura creada en el modo plasmónico transversal.

Gráfico de Superficie, Absorción a una polarización de 45°

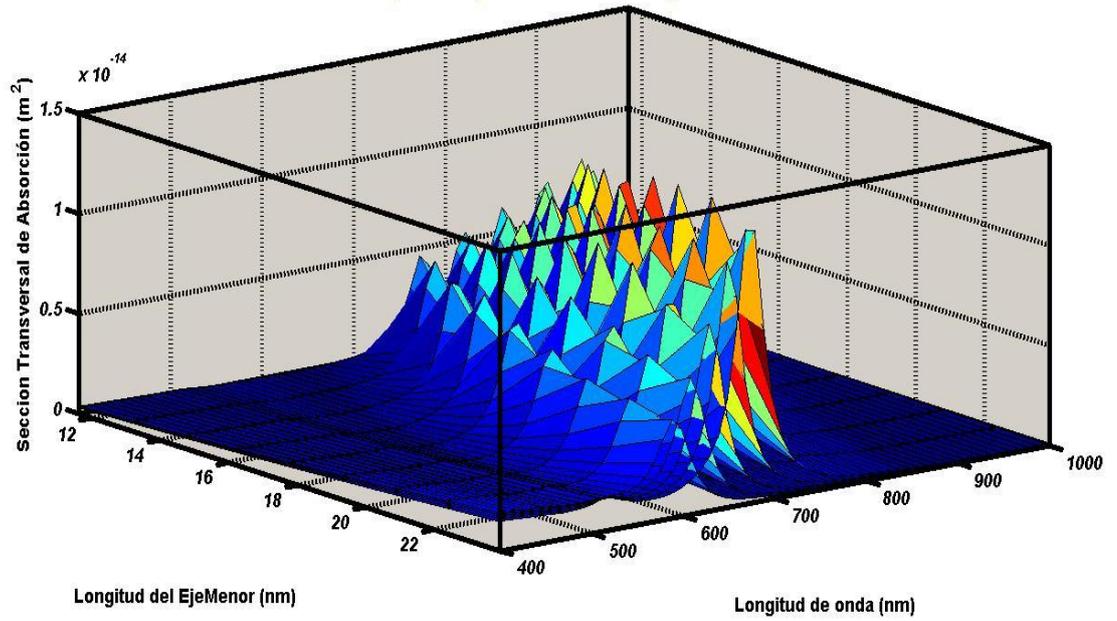


Figura 35.- Sección Transversal de Absorción en una distribución de tamaños elipsoidal a una polarización de 45 grados

Gráfico de Superficie, Absorción a una polarización de 90°

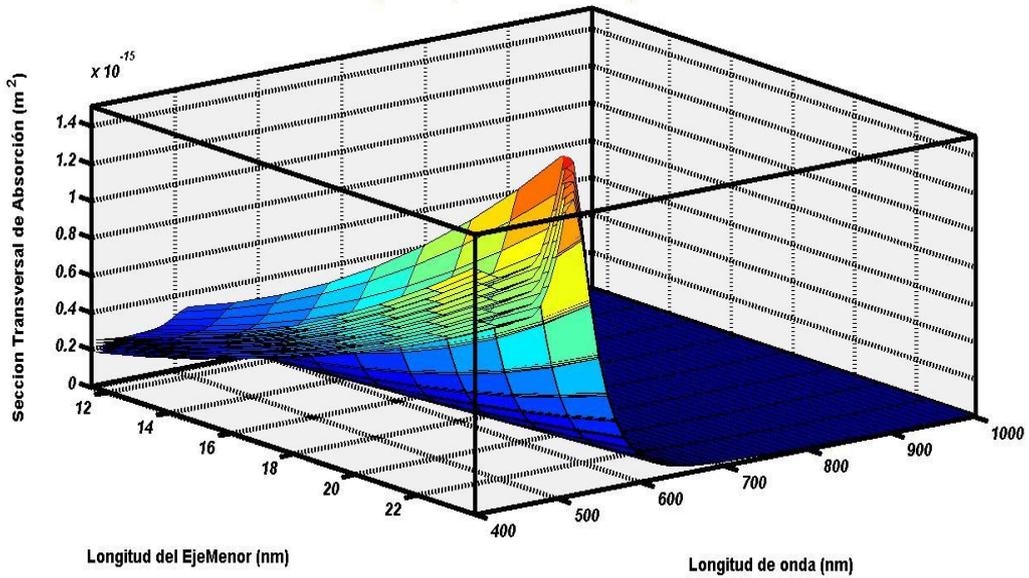


Figura 36.- Sección Transversal de Absorción en una distribución de tamaños elipsoidal a una polarización de 90 grados

En la figura 37 se observa la suma total de todas las combinaciones de la distribución de absorción y tamaños a una polarización a 0 grados respecto a la onda incidente. El pico máximo de absorción se ubica en el rango de los 700 nm, relacionado al modo plasmónico longitudinal, es decir, la absorción en el eje mayor del elipsoide simulado. En la figura 38 observamos el espectro de absorción total, con un pico de absorción en el rango de una longitud de onda de 660-700 nm

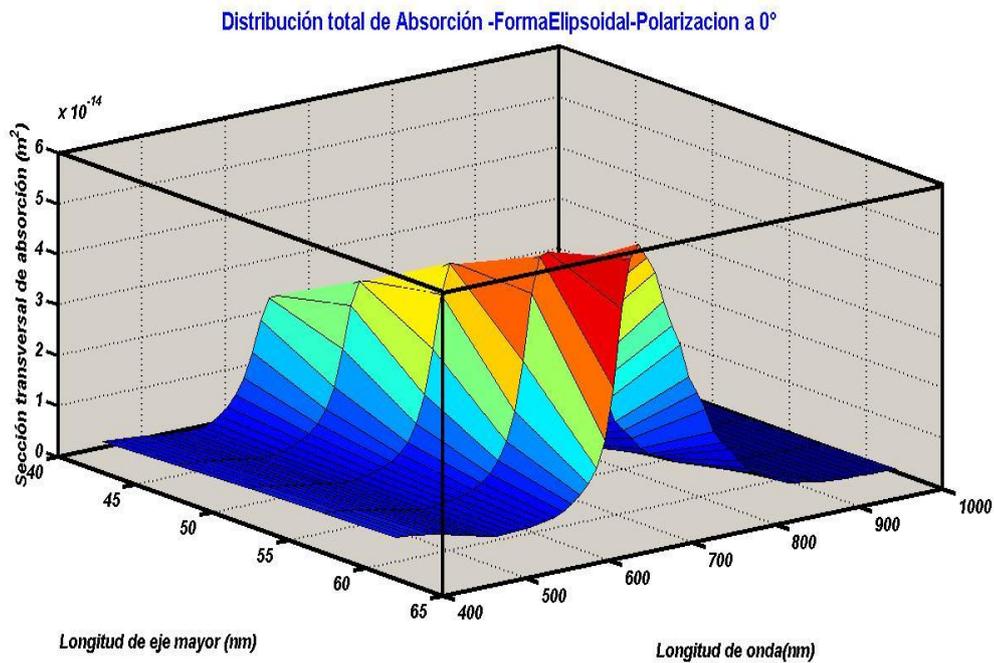


Figura 37.- Gráfico de superficie de la absorción de la distribución total elipsoidal a 0°

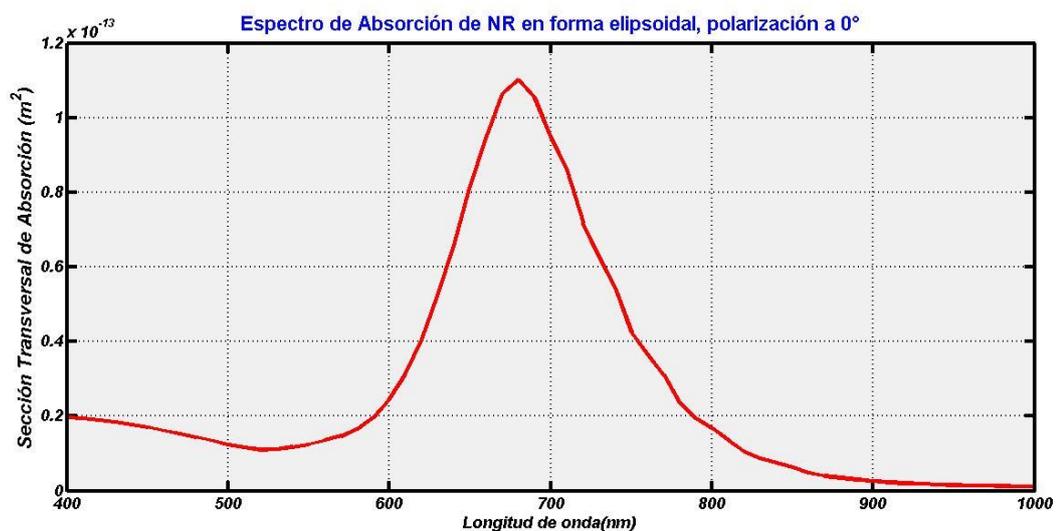


Figura 38.- Espectro de absorción de la distribución total elipsoidal a 0°

En la figura 39 se observa la suma total de todas las combinaciones de la distribución de absorción y tamaños a una polarización a 90 grados respecto a la onda incidente. El pico máximo de absorción se ubica en el rango de los 520 nm, relacionado al modo plasmónico transversal, es decir, la absorción en el eje mayor del elipsoide simulado. En la figura 40, observamos el espectro de absorción total, con un pico de absorción en el rango de una longitud de onda de 500 -520 nm.

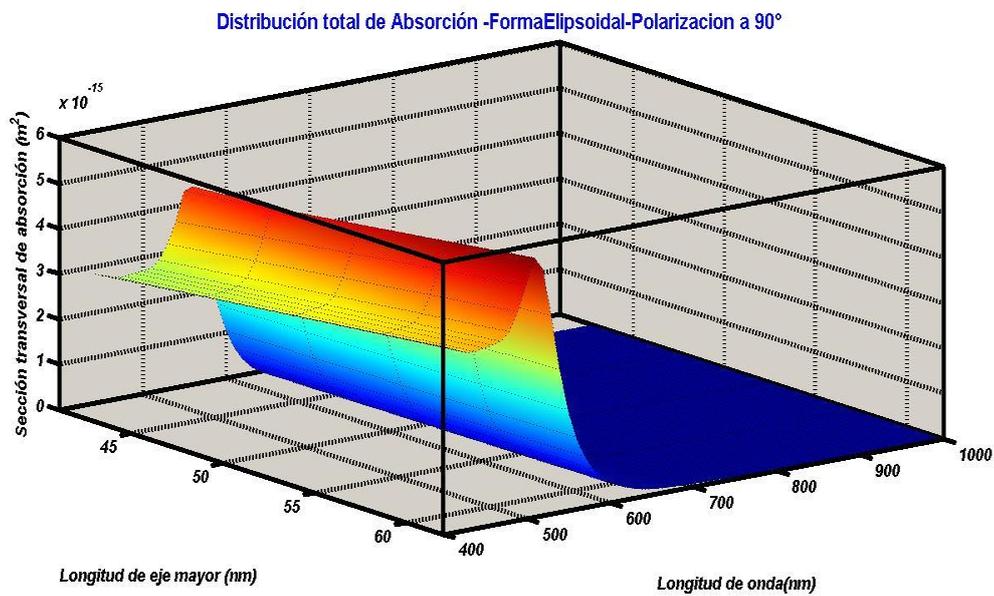


Figura 39.- Grafico de superficie de la absorción de la distribución total elipsoidal a 90°

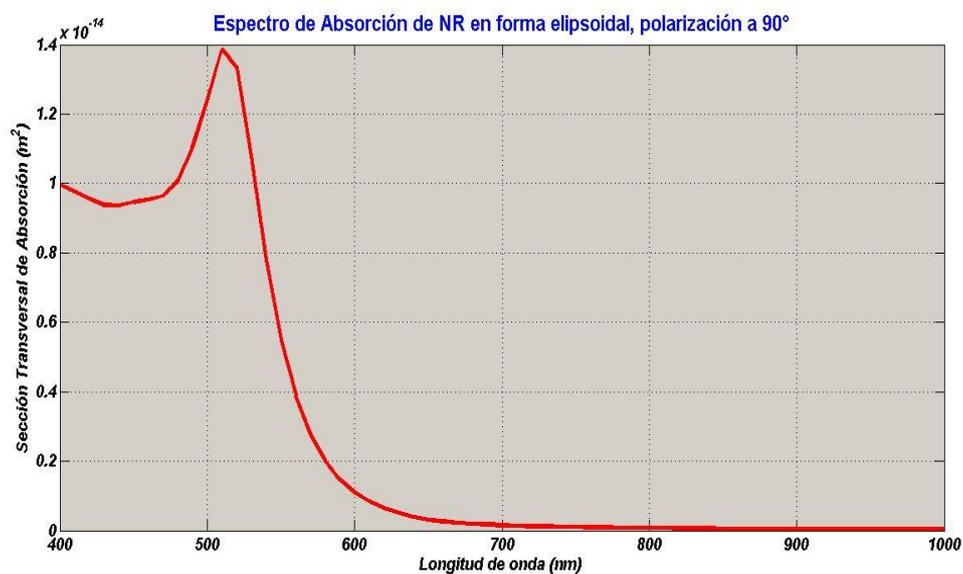


Figura 40.- Espectro de absorción de la distribución total elipsoidal a 90°

- **Distribución Cilíndrica y esférica.**

En las siguientes figuras se presenta la absorción asociada a la distribución realizada con base a porcentajes de los tamaños en el caso de la estructura creada a través de cilindros y semiesferas. En la figura 41 observamos la distribución a través del eje mayor en comparación con valores de eje menor y la longitud de onda a una polarización de 0 grados respecto a la onda incidente de luz. Y en la figura 42 la suma total de los máximos de absorción.

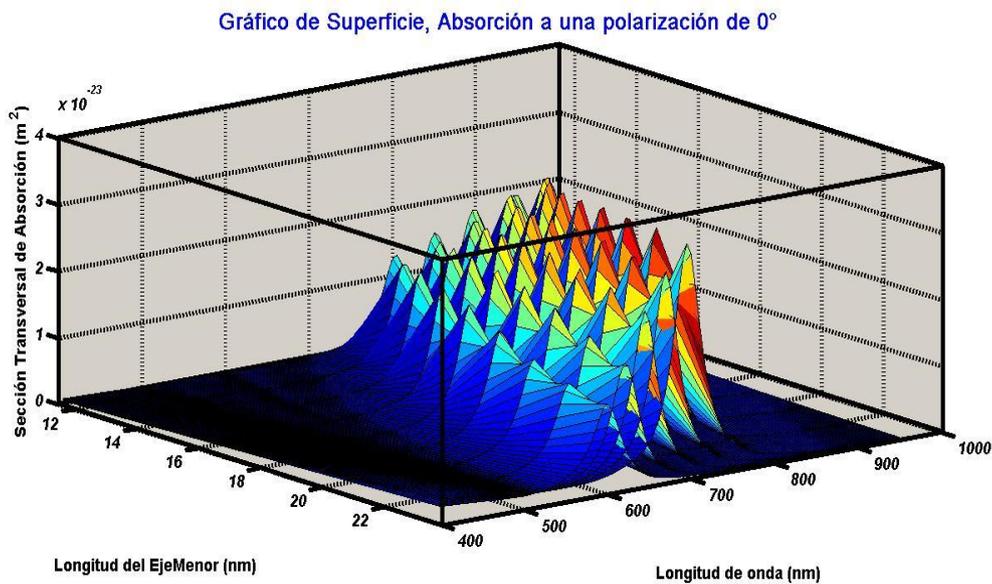


Figura 41.- Sección Transversal de Absorción en una distribución de tamaños cilíndrica y semiesferas a una polarización inicial de 0 grados

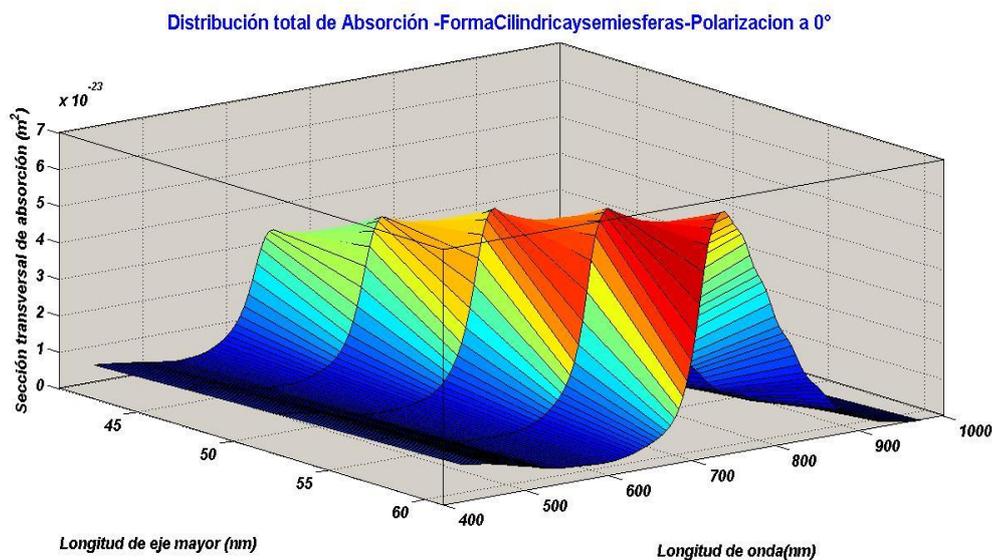


Figura 42.- Grafico de superficie de la absorción de la distribución total cilíndrica a 0°

En la figura 43 observamos el espectro de absorción total que es equivalente a la resonancia plasmónica que sucede en el eje longitudinal de la nanobarra simulada ubicado en el rango de los 700 nm.

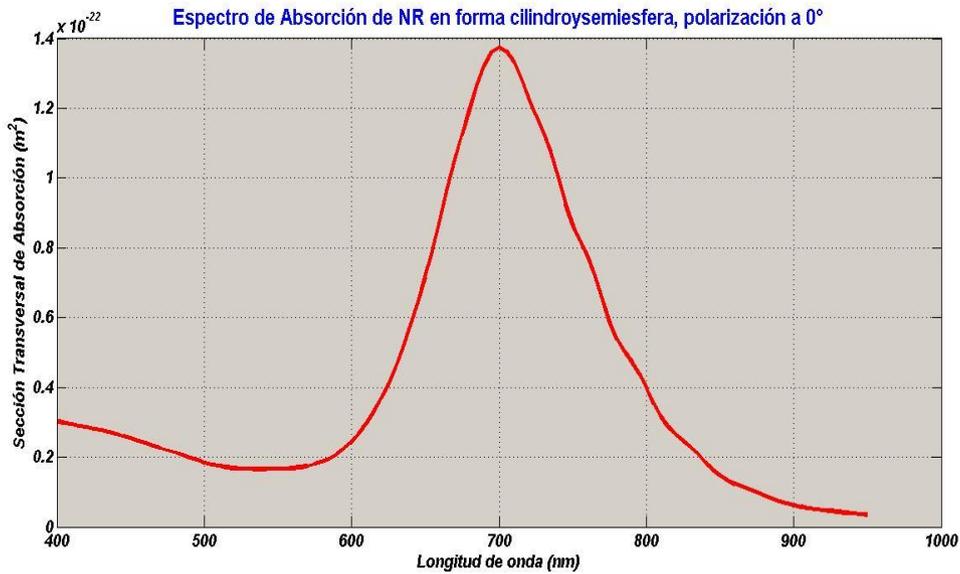


Figura 43.- Espectro de absorción de la distribución total cilíndrica y semiesférica a 0°

En la figura 44 observamos la distribución a través del eje mayor en comparación con valores de eje menor y la longitud de onda a una polarización de 90°

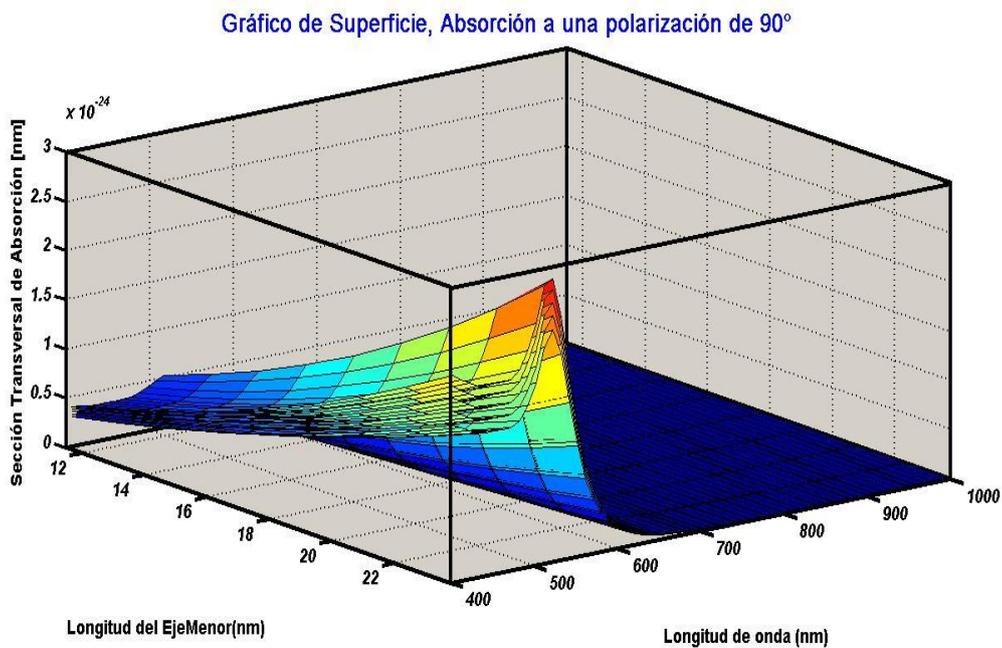


Figura 44.- Sección Transversal de Absorción en una distribución de tamaños cilíndrica y semiesférica a una polarización de 90 °

En la figura 45 se muestra la absorción de la distribución total a 90°, mostrando un máximo en el rango de una longitud de onda 500-550 nm.

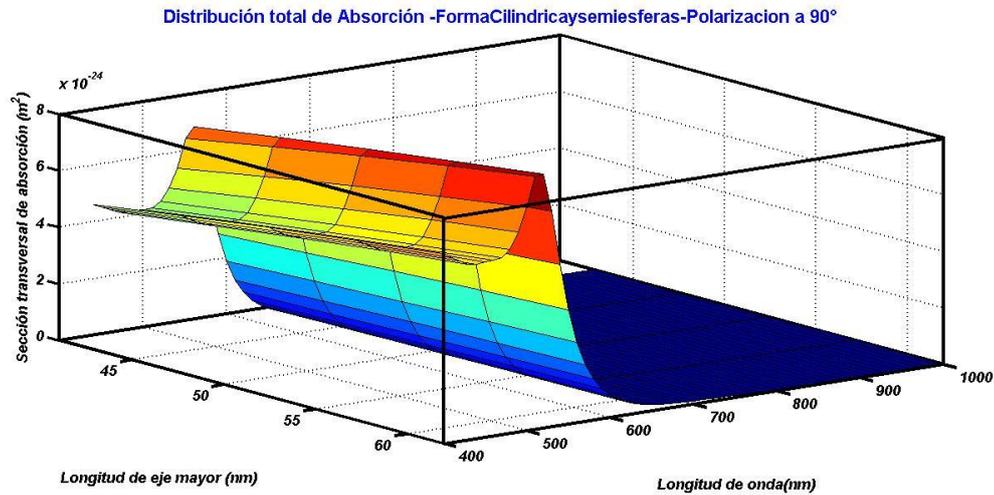


Figura 45.- Gráfico de superficie de la absorción de la distribución total cilíndrica a 90°

Por último, en la figura 46 observamos el espectro de absorción total que es equivalente a la resonancia plasmónica que sucede en el eje trasversal de la nanobarra simulada ubicado en el rango de los 520 nm.

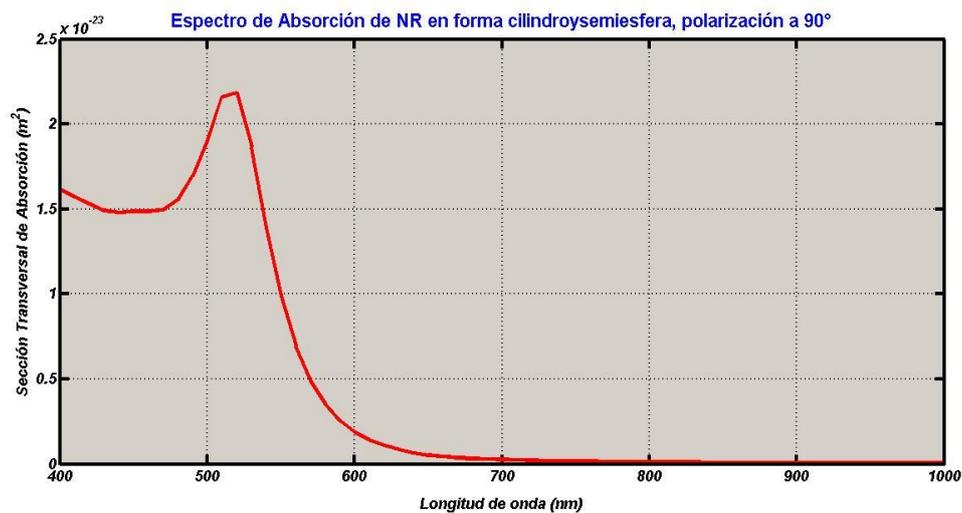


Figura 46.- Espectro de absorción de la distribución total cilíndrica y semiesférica a 90°

En la figura 47 se muestran los resultados finales de los espectros simulados de nanobarras de oro, tomando en cuenta la distribución total de tamaños mediante las estructuras de cilindros y semiesferas encontradas experimentalmente. Como se logra observar, los resultados son favorables respecto a la absorción en el eje mayor de nanobarras con espectros que muestran una similitud en un máximo en 700 nm, y también con una intensidad y ancho similar. Donde existen discordancias es en el proceso de absorción asociado al eje longitudinal o eje menor, ya que los resultados difieren en la intensidad mostrada. Esto puede atribuirse a que en un proceso experimental la polarización de la onda de luz no se encuentra totalmente a 90 grados respecto a la nanoestructura, sino que existen diversas contribuciones a diferentes ángulos dependiendo de cómo se encuentra alineada la nanoestructura. También puede deberse a la presencia de formas esféricas en las soluciones coloidales medidas. Las pruebas de correlación efectuadas para los espectros mostraron un coeficiente de correlación $r= 0.94$ del primer modo plasmónico ubicado en 520 nm, y un valor $r= 0.98$ del segundo modo plasmónico; una correlación positiva entre ambos espectros.

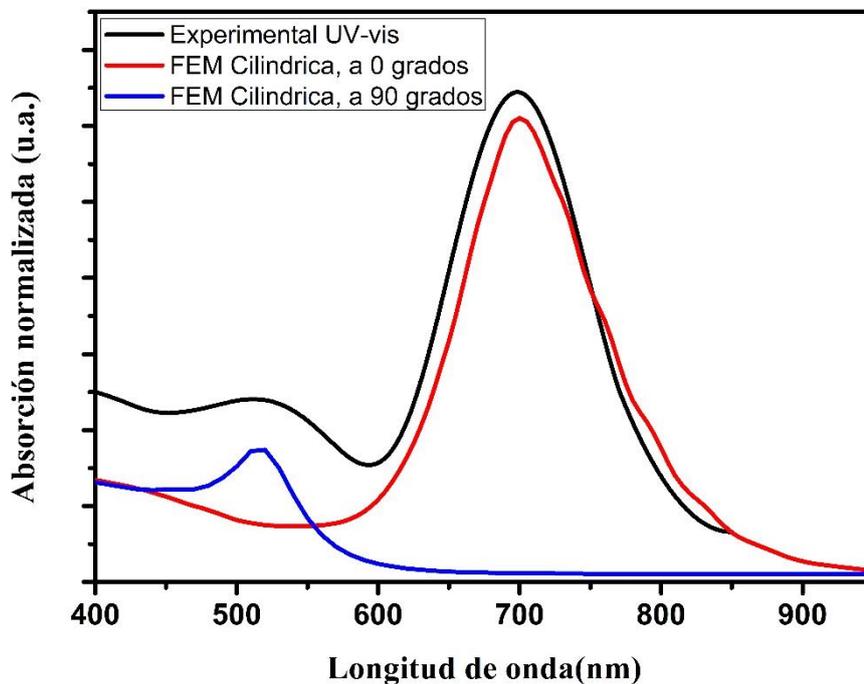


Figura 47.- Espectro de Absorción de nanobarras de oro FEM-Cilindro y semiesferas. Negro: espectro UV-visible obtenido experimental. Rojo: espectro simulado a polarización de 0 grados. Azul: espectro simulado a polarización de 90 grados.

En la figura 48 se muestra la comparación entre los espectros simulados a través de la estructura elipsoidal, obteniendo factores de correlación de $r= 0.94065$ del modo plasmónico transversal asociado a la simulación a una polarización de 0 grados, y un valor de $r= 0.92626$ asociado al modo plasmónico longitudinal. Si comparamos los resultados obtenidos mediante la distribución elipsoidal y la distribución de la estructura con cilindros y semiesferas, podemos concluir que respecto a la simulación a 90° , los valores de correlación son casi iguales, esto se debe a que la absorción sucede sobre el eje menor, el cual es equiparable en ambas estructuras creadas. Por otro lado, en la absorción asociada a la polarización a 0° sí existe una diferencia significativa entre los espectros, obteniendo un mejor resultado para la distribución cilíndrica.

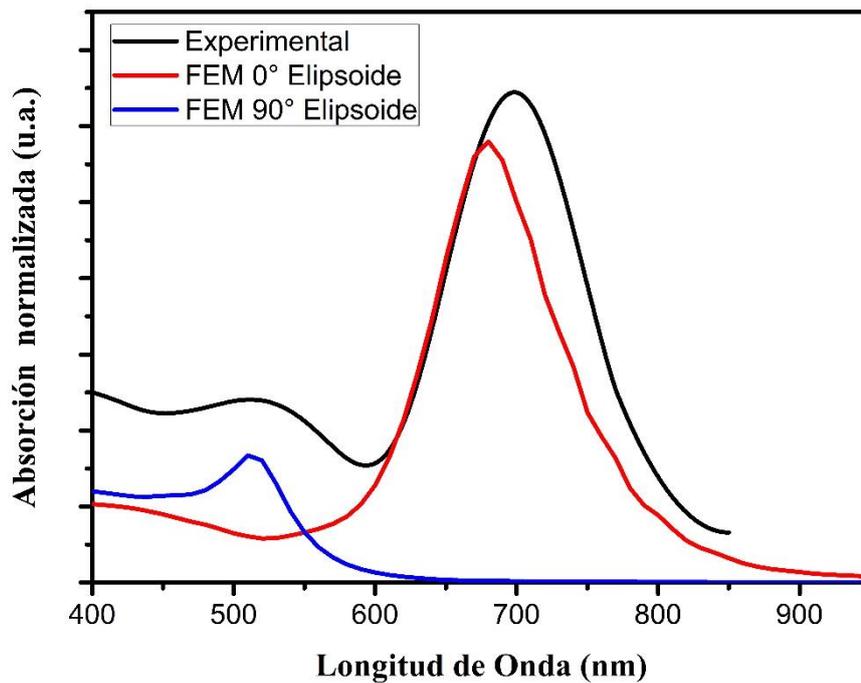
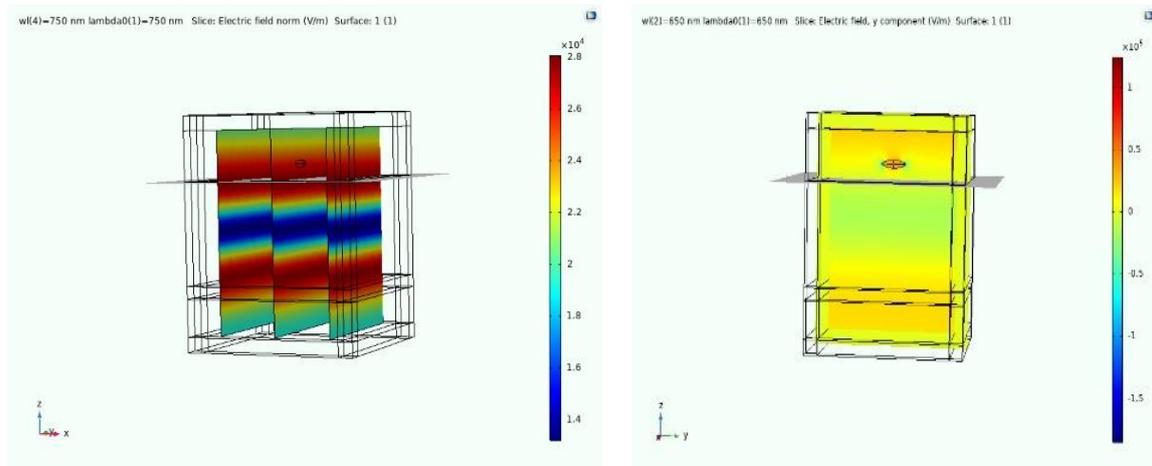


Figura 48.- Espectro de Absorción de nanobarras de oro FEM-Elipsoidal vs Experimental. Negro: espectro UV-visible obtenido experimental. Rojo: espectro simulado a polarización de 0 grados. Azul: espectro simulado a polarización de 90 grados.

- **Simulaciones de campo cercano**

En la figura 49 observamos las gráficas obtenidas mediante el estudio derivado de colocar la estructura sobre un sustrato. Para este caso, hay que recordar cómo se menciona en el capítulo de metodología, que implica un primer estudio para obtener la interacción en campo completo, tal caso se observa en la figura 49 a), mientras tanto la interacción total, es decir el campo dispersado tomando como campo de fondo, el cual es perturbado por las partículas deseadas, se observa en la figura 49 b).



a)

b)

Figura 49.- a) Campo de Fondo derivado del primer estudio; b) Distribución de campo electromagnético sobre la nanoestructura vista general-3D

En las figuras 50 y 51 observamos cómo es el comportamiento del campo cercano que interactúa sobre la partícula deseada, con y sin sustrato. Tales graficas muestran la viabilidad del uso de estas nanoestructuras para efectos de mejoramiento de señal Raman. El campo cercano que interactúa con la partícula sin sustrato es menor al que se observa cuando existe presencia de sustrato, con un mejoramiento aproximado de 10^4 . Realizando una comparación entre las 2 estructuras creadas, el campo cercano es menor en la estructura creada por cilindro y semiesferas, pero es mayor su amplificación de la señal cuando interactúa sobre un sustrato. En el caso de la forma elipsoidal, la señal del campo cercano a una polarización de 0 grados se encuentra en la región de una

longitud de onda de 715 nm, cuando existe una interacción con el sustrato se observa el efecto de la polarización a 90 grados, cuando se observa un máximo o curva alrededor de los 500 nm. En el caso de la forma cilíndrica, ésta tiene una mejor diferencia en los máximos presentados a las 3 distintas polarizaciones realizadas, en ambos casos de sin y con sustrato, cabe mencionar que la ubicación del máximo es equiparable en la longitud de onda presentada en el caso de las estructuras solas, pero en el caso de la interacción con el sustrato hay un corrimiento hacia la región de 750 nm para el caso de la estructura cilíndrica.

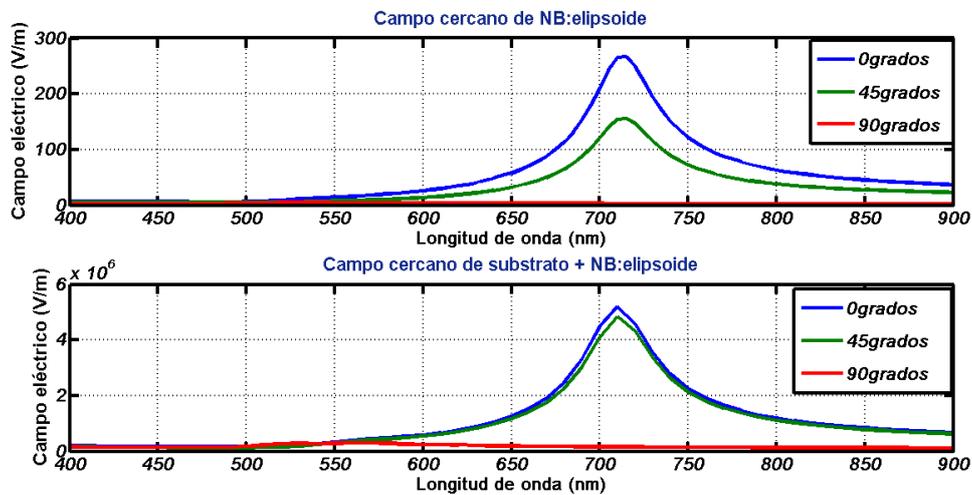


Figura 50.- Campo Cercano- nanobarra en forma elipsoidal, gráfica superior sin sustrato y gráfica inferior con sustrato

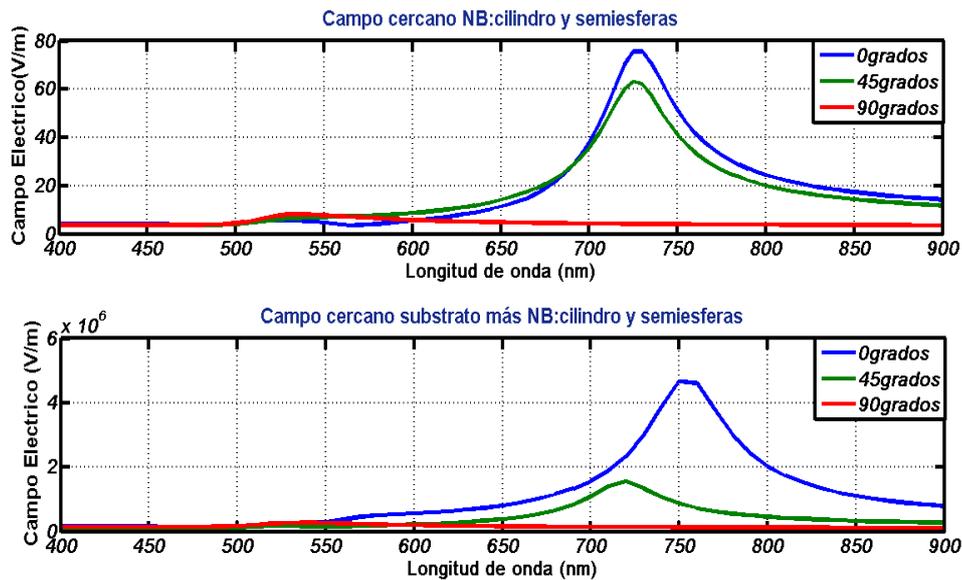


Figura 51.- Campo Cercano- Nanobarra en forma cilíndrica, gráfica superior sin sustrato y gráfica inferior con sustrato

- **Espectroscopia Raman**

Se realizó una prueba de concepto para observar la viabilidad de las nanobarras sintetizadas para aplicaciones biomédicas.

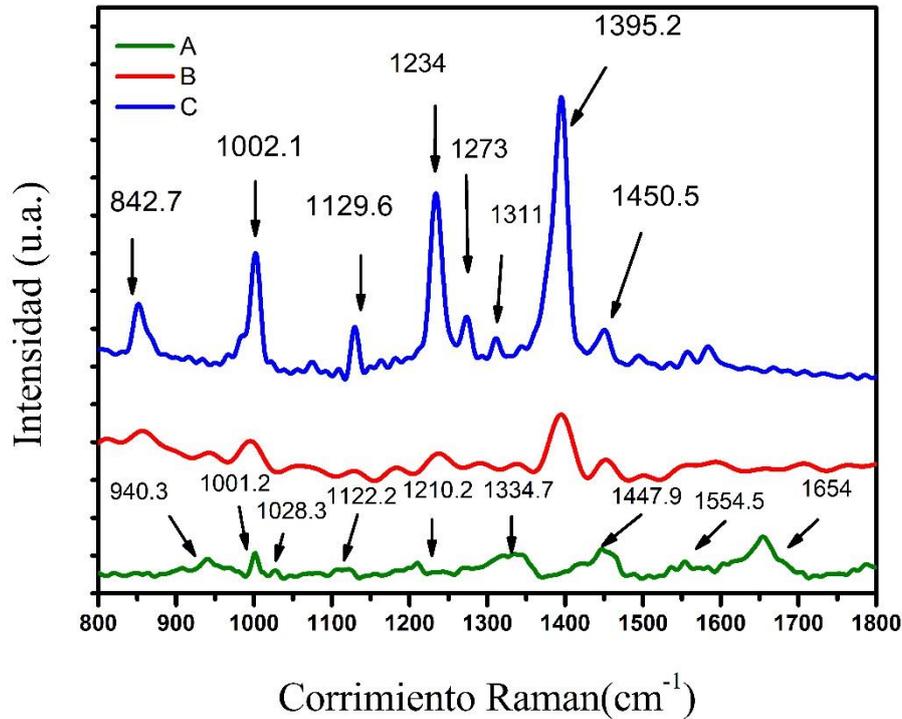


Figura 52.- A) Espectro Raman de HSA puro, B), C) Espectros SERS de HSA con Nanobarras de Oro a 0.2 mg/ml HSA y 0.04 mg/ml HSA.

El espectro A de la figura 61, representa la señal espectral de HSA puro a una concentración de 2.6 mg/ml, en este se pueden apreciar los picos característicos de seroalbúmina en 940.3 cm^{-1} el modo *stretching* de C-C, así como el grupo Phenyl en 1001.2 y 1028.3 cm^{-1} representa la presencia de residuos de ácidos aromáticos. En 1334.7 cm^{-1} el amino *medium-stretching* C-N. En 1447.9 cm^{-1} *medium-deformation* CH_2 , 1654 cm^{-1} Amido I. También podemos observar la presencia de residuos de el aminoácido tyrosine en 1272 cm^{-1}

El espectro B y C de la figura 61, corresponden a la señal SERS, proveniente del compuesto HSA con nanobarras de oro. Aquí los picos con más intensidad se encuentran 842.7, 1002.1, 1129.6, 1234, 1395.2 y 1450.5 cm^{-1} que corresponden a *deformation* CH, phenylamine, tyrosine, *stretching* C-N amido IV, *CH-rocking* y

deformation CH₂, respectivamente. Estas bandas son evidencia de la interacción existente entre HSA y la superficie de nanobarras.

La caracterización completa de los picos correspondientes de los espectros Raman y SERS se muestra en la Tabla 3.

Tabla 2.- Corrimiento Raman y Asignaciones para HSA

Espectro Raman modo/cm ⁻¹	Espectro SERS modo/cm ⁻¹	Asignaciones
-----	842.7	δ(CH)
940.3 m	-----	v (C-C)
1001.2 m	1002.1m	Grupo Phenyl
1028.3 m		Grupo Phenyl
1122.2 w	1129.6w	Tyr- as(C-O-C)
1210.2 mw	----	v (C-N)
1244 mw	1234mw	δ(Amido IV)
1272 mw	1273mw	v(C-N)
-----	1311w	
1334.7 m		v (C-N)
-----	1395.2m	v(t-butyl)(R(CH ₃) ₃)
1447.9 m	1450.5m	δ(NH)
-----	1494.8	
1554.5 m	1557.6m	bending(CHN)
-----	1583.9	
1602.8 m		δ(NH ₂)
1654 mw		δ(Amido III)
1786.6 s		C-C

m=medium, w=weak. δ =deformation, v= stretching, Tyr= Tyrosine.

El factor de amplificación (EF) para las principales bandas características se muestra en la tabla 3.

Tabla 3.- Factores de amplificación de señales Raman

Factores de Amplificación	Banda [cm⁻¹]
3.489 x 10⁵	1001.2
1.237 x 10⁵	1122.8

Por último, se muestra una gráfica de correlación entre los espectros Raman obtenidos respecto a concentración HSA. El valor máximo permitido es de 1, que corresponde al espectro utilizado para realizar el análisis de correlación del espectro a la concentración de 2.6 mg/ml HSA. Con las 2 concentraciones utilizadas tenemos un coeficiente de correlación de 0.925 y 0.84 aproximadamente.

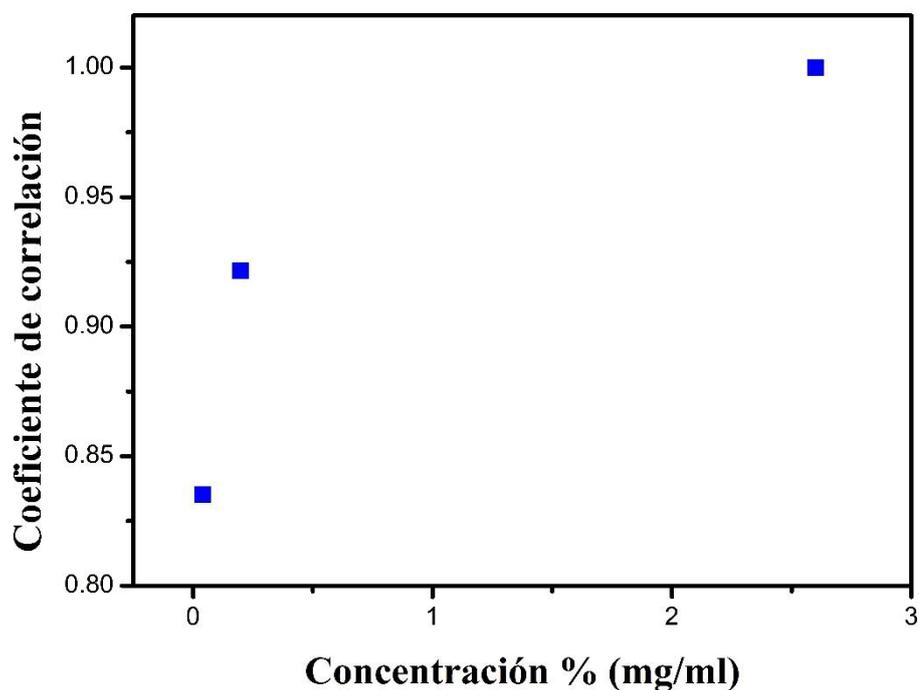


Figure 53.- Grafica de correlación versus concentración de espectros SERS de HSA

Capítulo 4.- Conclusiones

Los resultados de simulación electromagnética presentados nos muestran la viabilidad del uso del método de elemento finito como un método para aproximar y encontrar los modos plasmónicos y las propiedades ópticas de las nanoestructuras. Así mismo la comparación entre los resultados obtenidos mediante los distintos tipos de simulación electromagnética demuestra las ventajas de hacer uso de un método como FEM y del uso de Comsol Multiphysics como software que lo incorpora. Por su parte los resultados de la comparación entre las secciones transversales y el campo cercano obtenidas a partir de las simulaciones electromagnéticas y la respuesta óptica experimental de las nanopartículas sintetizadas, demuestran positivamente la capacidad numérica de las simulaciones para tratar con nanoestructuras destinadas a interactuar con moléculas.

Y por último la prueba de concepto realizada con la proteína HSA que se considera como estándar de oro en pruebas Raman, obteniendo la detección de HSA y el mejoramiento de su señal Raman al incorporar una solución coloidal de nanopartículas de oro con un factor de amplificación de $EF= 10^5$, demuestran la capacidad y el potencial de las nanobarras sintetizadas en aplicaciones biomédicas para la identificación de biomoléculas u otros elementos biológicos.

Como trabajo a futuro se plantea realizar simulaciones de proteínas para incorporarlas dentro del método FEM, al igual que perfeccionar nuestras simulaciones de nanobarras para realizar el cálculo inverso y obtener a partir del análisis de espectros, las distribuciones de tamaños de una muestra en particular. Así mismo realizar caracterizaciones Raman de proteínas y citocinas con las nanobarras sintetizadas, y simular la interacción en los modos plasmónicos de nanopartículas y sustancias medidas.

Referencias

- [1] R. P. Feynman, "Caltech Engineering and Science," 23:5. pp. 22–36, 1960.
- [2] N. Takeuchi, *Nanociencia y nanotecnología: La construcción de un mundo mejor átomo por átomo*. México: FCE,CNyN-UNAM,SEP,CONACYT, 2009.
- [3] G. L. Hornyak, H. F. Tibbals, J. Dutta, and J. J. Moore, *Introduction to Nanoscience & Nanotechnology*. 2009.
- [4] E. Union, "COMMISSION RECOMMENDATION on the definition of nanomaterial," 2011.
- [5] C. Bréchnignac, P. Houdy, and M. Lahmani, Eds., *Nanomaterials and Nanochemistry*. Springer, 2007.
- [6] N. Elahi, M. Kamali, and M. H. Baghersad, "Recent biomedical applications of gold nanoparticles: A review," *Talanta*, vol. 184, no. February, pp. 537–556, 2018.
- [7] R. Hurtado, M. Cortez-Valadez, H. Arizpe-Chavez, N. S Flores-Lopez, R. A. B. Alvarez, and M. Flores-Acosta, "Nanowire networks and hollow nanospheres of Ag–Au bimetallic alloys at room temperature," *Nanotechnology*, vol. 28, p. 115606, 2017.
- [8] G. Wulff, "No Title," *Zeitschrift für Krist.*, vol. 34, p. 449, 1901.
- [9] J. C. Maxwell, "A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field," *Trans. R. Soc. London*, vol. 155, no. 1865, pp. 459–512, 1865.
- [10] P. N. Prasad, *NANOPHOTONICS*. New Jersey: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [11] J. Cao, T. Sun, and K. T. V. Grattan, "Gold nanorod-based localized surface plasmon resonance biosensors: A review," *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 195, pp. 332–351, 2014.
- [12] P. Drude, "Zur Elektronentheorie der Metalle," *Ann. Phys.*, vol. 306, no. 3, pp. 566–613, 1900.
- [13] P. B. Johnson and R. W. Christy, "Optical constant of the Noble Metals," *Phys. Rev. B*, vol. 6, no. 12, 1972.
- [14] C. Li, S. Li, L. Yao, and Z. Zhu, "Nonlocal theoretical approaches and atomistic simulations for longitudinal free vibration of nanorods/nanotubes and verification of different nonlocal models," *Appl. Math. Model.*, vol. 39, no. 15, pp. 4570–4585, 2015.
- [15] L. T. Yan and X. M. Xie, "Computational modeling and simulation of nanoparticle self-assembly in polymeric systems: Structures, properties and external field effects," *Prog. Polym. Sci.*, vol. 38, no. 2, pp. 369–405, 2013.
- [16] S. Yobanny and R. Lopez, "Comparative Study of Ag Nanostructures : Molecular Simulations , Electrochemical Behavior , and Antibacterial Effect Comparative Study of Ag Nanostructures : Molecular Simulations , Electrochemical Behavior , and Antibacterial Effect," vol. 2016, no. February 2017, 2016.
- [17] Y. Gao, J. Liu, J. Shen, L. Zhang, and D. Cao, "Molecular dynamics simulation of dispersion and aggregation kinetics of nanorods in polymer nanocomposites," *Polym. (United Kingdom)*, vol. 55, no. 5, pp. 1273–1281, 2014.
- [18] B. J. Alder and T. E. Wainwright, "Molecular dynamics by electronic computers," in *Procc. of the Int. Symp. on Statistical Mechanical Theory of Transport Processes*

(Brussels, 1956), 1958, pp. 97–131.

- [19] J. M. Haile, *Molecular dynamics simulation: elementary methods*. Wiley-Interscience, 1992.
- [20] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation "From Algorithms to Applications"*. 2002.
- [21] T. J. H. Vlugt, J. P. J. M. van der Eerden, M. Dijkstra, B. Smit, and D. Frenkel, *Introduction to Molecular Simulation and Statistical Thermodynamics*. Delft, The Netherlands, 2008.
- [22] V. Myroshnychenko *et al.*, "Modelling the optical response of gold nanoparticles," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 9, pp. 1792–1805, 2008.
- [23] M. Karamehmedović *et al.*, "Comparison of numerical methods in near-field computation for metallic nanoparticles," *Opt. Express*, vol. 19, no. 9, p. 8939, 2011.
- [24] M. Kocifaj, F. Kundracik, and G. Videen, "Optical characterization of electrically charged particles using discrete dipole approximation," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 184, pp. 161–166, 2016.
- [25] A. Zienert *et al.*, "Simulation of nanostructures for sensor and circuit applications," *Int. Multi-Conference Syst. Signals Devices, SSD 2012 - Summ. Proc.*, pp. 3–7, 2012.
- [26] M. Tang, S. T. Chang, T. C. Chen, Z. Pei, W. C. Wang, and J. Huang, "Simulation of nanorod structures for an amorphous silicon-based solar cell," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 6 SUPPL. 1, pp. S259–S261, 2010.
- [27] S. Burger *et al.*, "3D Simulations of Electromagnetic Fields in Nanostructures using the Time-Harmonic Finite-Element Method," *Proc. SPIE*, vol. 6617, no. April 2006, p. 11, 2007.
- [28] Y. Hu, A. Q. Zhang, H. J. Li, D. J. Qian, and M. Chen, "Synthesis, Study, and Discrete Dipole Approximation Simulation of Ag-Au Bimetallic Nanostructures," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 11, no. 1, 2016.
- [29] W. Gao, S. Yu, and G. Huang, "Finite element characterization of the size-dependent mechanical behaviour in nanosystems," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 4, pp. 1118–1122, 2006.
- [30] J. Bocko and P. Lengvarský, "Application of finite element method for analysis of nanostructures," *Acta Mech. Autom.*, vol. 11, no. 2, pp. 116–120, 2017.
- [31] J. M. McMahon *et al.*, "Gold nanoparticle dimer plasmonics: Finite element method calculations of the electromagnetic enhancement to surface-enhanced raman spectroscopy," *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 394, no. 7, pp. 1819–1825, 2009.
- [32] H. Horvath, "Gustav Mie and the scattering and absorption of light by particles: Historic developments and basics," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 110, no. 11, pp. 787–799, 2009.
- [33] C. F. Bohren and D. R. Huffman, *Absorption and scattering of light by small particles: the interference structure*. New York: Wiley, 1983.
- [34] T. Rother and K. Schmidt, "The discretized mie-formalism for electromagnetic scattering – summary," *J. Electromagn. Waves Appl.*, vol. 11, no. 12, pp. 1619–1625, 1997.
- [35] H. Ogura and N. Takahashi, "Scattering of waves from a random spherical surface - Mie scattering," *J. Math. Phys.*, vol. 31, no. 1, pp. 61–75, 1990.
- [36] R. Gans, "Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen," *Ann. Phys.*, vol. 342, no. 5, pp. 881–900, 1912.
- [37] C. G. Khoury, S. J. Norton, and T. Vo-Dinh, "Investigating the plasmonics of a dipole-

- excited silver nanoshell: Mie theory versus finite element method," *Nanotechnology*, vol. 21, no. 31, 2010.
- [38] T. Kashiwa, N. Yoshida, and I. Fukai, "A treatment by the Finite-Difference Time-Domain Method of the Dispersive Characteristics Associated with Orientation Polarization," *IEEE Trans. Antennas Propag.*, vol. E73, pp. 1326–1328, 1990.
- [39] E. M. Purcell and C. R. Pennypacker, "Scattering and Absorption of Light by Nonspherical Dielectric Grains," *Astrophys. J.*, vol. 186, pp. 705–714, 1973.
- [40] B. T. Draine and P. J. Flatau, "Discrete-Dipole Approximation For Scattering Calculations," *J. Opt. Soc. Am. A*, vol. 11, no. 4, pp. 1491–1499, 1994.
- [41] M. J. TURNER, R. W. CLOUGH, H. C. MARTIN, and L. J. TOPP, "Stiffness and Deflection Analysis of Complex Structures," *J. Aeronaut. Sci.*, vol. 23, no. 9, pp. 805–823, 1956.
- [42] R. Grag, *Analytical and Computational Methods in Electromagnetics*, vol. 6, no. 2. Artech House Inc, 2008.
- [43] G. . Liu and S. S. Quek, *The Finite Element Method: A practical course*. Elsevier, 2003.
- [44] J. Fish and T. Belytschko, *A First Course in Finite Symmetry*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [45] M. Ovais *et al.*, "Current state and prospects of the phytosynthesized colloidal gold nanoparticles and their applications in cancer theranostics," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 101, no. 9, pp. 3551–3565, 2017.
- [46] R. Herizchi, E. Abbasi, M. Milani, and A. Akbarzadeh, "Current methods for synthesis of gold nanoparticles," *Artif. Cells, Nanomedicine, Biotechnol.*, vol. 44, no. 2, pp. 596–602, 2016.
- [47] M. Shah, "Gold nanoparticles: various methods of synthesis and antibacterial applications," *Front. Biosci.*, vol. 19, no. 8, p. 1320, 2014.
- [48] Peter, H. J. T. John, and Cooper, "A study of the nucleation and growth process in the synthesis of colloidal gold," *Discuss. Faraday Soc.*, vol. 55, no. c, pp. 55–75, 1951.
- [49] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot, and A. Plech, "Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited," *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 32, pp. 15700–15707, 2006.
- [50] F. Schulz, T. Homolka, N. G. Bastús, V. Puentes, H. Weller, and T. Vossmeier, "Little adjustments significantly improve the Turkevich synthesis of gold nanoparticles," *Langmuir*, vol. 30, no. 35, pp. 10779–10784, 2014.
- [51] B. Nik and a El Sayed, "Preparation and Growth Mechanism of Gold Nanorods (NRs) Using Seed - Mediated Growth Method," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 16, pp. 1957–1962, 2003.
- [52] L. Gou and C. J. Murphy, "Tuning the Shape of Gold Nanorods," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. June, pp. 3668–3672, 2005.
- [53] C. Bullen, P. Zijlstra, E. Bakker, M. Gu, and C. Raston, "Chemical kinetics of gold nanorod growth in aqueous CTAB solutions," *Cryst. Growth Des.*, vol. 11, no. 8, pp. 3375–3380, 2011.
- [54] M. von Ardenne, "Das Elektronen-Rastermikroskop. Praktische Ausführung (The scanning electron microscope— practical construction)," *Z tech Phys*, vol. 19, pp. 407–416, 1938.
- [55] J. I. Goldstein, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 3rd ed. 2003.
- [56] "Manual de Operación del espectrómetro MICRO-RAMAN RENISHAW." IPICYT-

- [57] C. V RAMAN and K. S. KRISHNAN, "A New Type of Secondary Radiation," *Nature*, vol. 121, p. 501, Mar. 1928.
- [58] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy*. Elsevier, 2011.
- [59] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
- [60] T. A. Klar, "Biosensing with plasmonic nanoparticles," in *Nanophotonics with surface plasmons*, V. M. Shalaev and S. Kawata, Eds. Elsevier B.V., 2007.
- [61] A. J. Fleischmann, Martin and Hendra, Patrick J and McQuillan, "Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode," *Chemical Physics Letters*, vol. 26, no. 2. Elsevier, pp. 163–166, 1974.
- [62] M. Moskovits, "Surface-enhanced spectroscopy," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 57, no. 3, pp. 783–826, Jul. 1985.
- [63] S. A. Mier, *Plasmonics: Fundamentals and Applications*. Springer, 2007.
- [64] D.-S. Wang, H. Chew, and M. Kerker, "Enhanced Raman scattering at the surface (SERS) of a spherical particle," *Appl. Opt.*, vol. 19, no. 14, pp. 2256–2257, Jul. 1980.
- [65] "Raman Spectroscopy." [Online]. Available: <https://www.sciencefacts.net/raman-spectroscopy.html>.
- [66] D. Scopece, "SOWOS: un programa de código abierto para la construcción tridimensional de Wulff," *J. Appl. Crystall.*, vol. 46, pp. 811–816, 2013.
- [67] A. H. L. and J. J. M. and J. B. and I. E. C. and R. C. and Marcin, D. and J. F. and M. N. G. and B. H. and C. H. and E. D. H. and P. C. J. and Peter, B. J. and J. K. and J. R. K. and E. L. K. and J. K. and Kristen, K. and S. L. and J. B. M. and T. M. and T. O. and L. P. and Andrew, P. and C. R. and J. S. and O. S. and M. S. and K. S. T. and Tejs, and V. and L. V. and M. W. and Z. Z. and K. W. Jacobsen, "The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms," *J. Phys. Condens. Matter*, vol. 29, no. 27, p. 273002, 2017.
- [68] W. R. C. Somerville, B. Auguié, and E. C. Le Ru, "Smarties: User-friendly codes for fast and accurate calculations of light scattering by spheroids," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 174, pp. 39–55, 2016.
- [69] J. P. K *et al.*, "nanoDDSCAT." 2014.

Anexos

Anexo I.- “Reporte de Simulación FEM de Nanobarras”

1.- Parameters:

Name	Expression	Value	Description
Eo	1[V/m]	1 V/m	Campo Electromagnetico
r_pml	10*(b)	260	Radio PML
t_pml	3*(b)	78	thickness of PML
lambda	785	785	Wavelength
lambda_min	500	500	Wavelength initial
lambda_max	900	900	Wavelength final
lambda_step	50	50	steps-wavelength
sigma_geom	pi*(a*b)	637.11	
S_in	Eo^2/(2*Z0_const)	0.0013272 W/m ²	
a	7.8	7.8	Eje Menor a
b	26	26	Eje Mayor b
c	7.8	7.8	Eje Menor c

Variables 1

Name	Expression	Unit
nrelPoav	$n_x \cdot \text{emw.relPoav}_x + n_y \cdot \text{emw.relPoav}_y + n_z \cdot \text{emw.relPoav}_z$	W/m ²
sigma_sc	intop_surf(nrelPoav)/S_in	m ²
sigma_abs	intop_vol(emw.Qh)/S_in	m ²
sigma_ext	sigma_sc + sigma_abs	m ²
nsigma_sc	sigma_sc/sigma_geom	m ²

Métodos de integración

Operator name | intop_vol

Geometric entity level	Domain
Name	Nanoparticle
Selection	Domain 6

Operator name | intop_surf

SELECTION

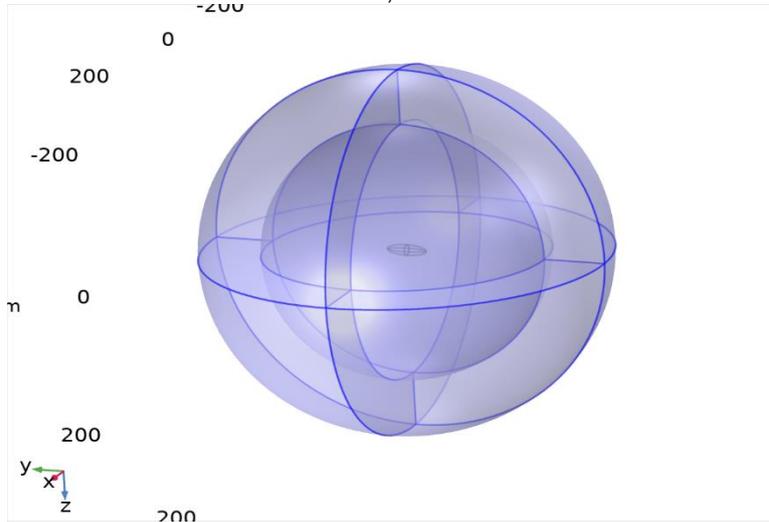
Geometric entity level	Boundary
Name	Nanoparticle Surface
Selection	Boundaries 13–16, 24–25, 30–31

Physical Domains

Selection

Domains 5–6

PML DOMAINS Domains 1–4, 7–10



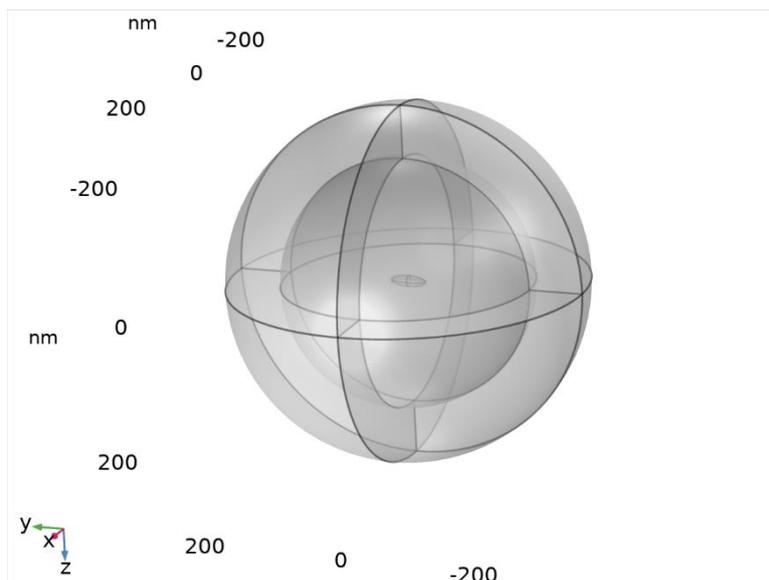
Nanoparticle Domain 6

Nanoparticle Surface Boundaries 13–16, 24–25, 30–31

External PML Surface Boundaries 5–8, 20–21, 28, 35

Internal PML Surface Boundaries 9–12, 22–23, 29, 34

2.- Geometry



PML (sph2)

Axis

Layer name	Thickness (nm)
Layer 1	t_pml

Size

Description	Value
Radius	r_pml

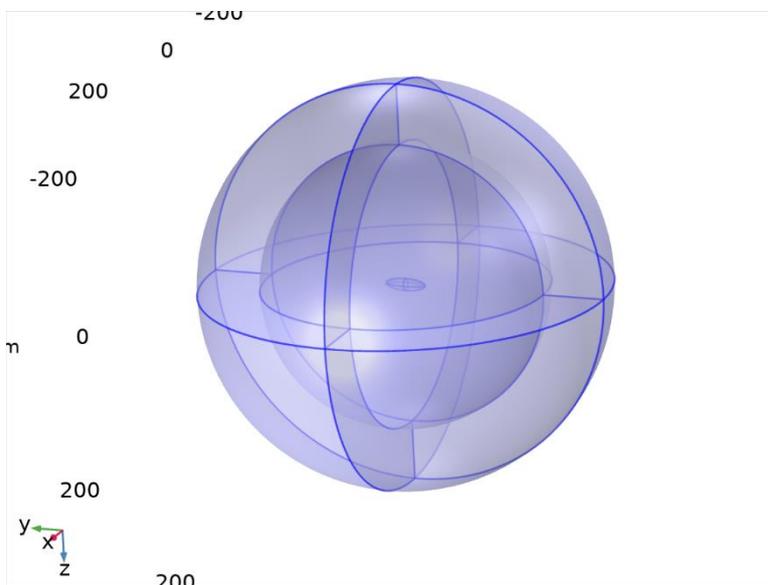
Ellipsoid 1 (elp1)

Description	Value
a-semiaxis	a
b-semiaxis	b
c-semiaxis	c

3.- Materials

Air:

Domains 1–5, 7–10



Au (Johnson):

Domain 6



✖

Material parameters

Name	Value	Unit
Refractive index, real part	n_interp(1[1/m]*c_const/freq)	1
Refractive index, imaginary part	k_interp(1[1/m]*c_const/freq)	1

Basic Settings

Description	Value
Relative permittivity	{{eAuRe(lambda) - i*eAulm(lambda), 0, 0}, {0, eAuRe(lambda) - i*eAulm(lambda), 0}, {0, 0, eAuRe(lambda) - i*eAulm(lambda)}}
Relative permeability	{{1, 0, 0}, {0, 1, 0}, {0, 0, 1}}
Electrical conductivity	{{0, 0, 0}, {0, 0, 0}, {0, 0, 0}}

4.- Electromagnetic Waves, Frequency Domain

Domains 1-10

Equations

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0})\mathbf{E} = \mathbf{0}$$

Description	Value
Formulation	Scattered field
Background wave type	User defined
Background electric field, x component	0
Background electric field, y component	Eo*exp(j*2*pi/(lambda[nm])*z)
Background electric field, z component	0

Wave Equation, Electric 1

Selection	Domains 1–10
-----------	--------------

Equations

$$\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2 \epsilon_r \mathbf{E} = \mathbf{0}$$

Scattering Boundary Condition 1

Equations

$$\mathbf{n} \times (\nabla \times (\mathbf{E} + \mathbf{E}_b)) - jk \mathbf{n} \times (\mathbf{E} \times \mathbf{n}) = \mathbf{0}$$

Settings

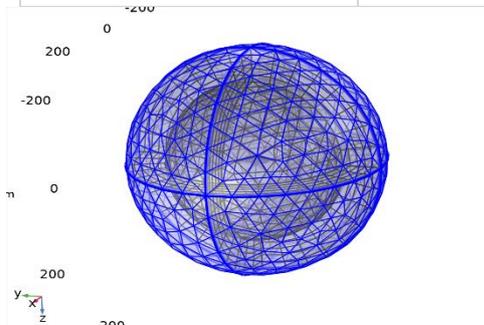
Description	Value
Scattered wave type	Plane wave
Order	First order
Coordinate system	Global coordinate system

5.- Mesh

Free Triangular 1 (ftri1)

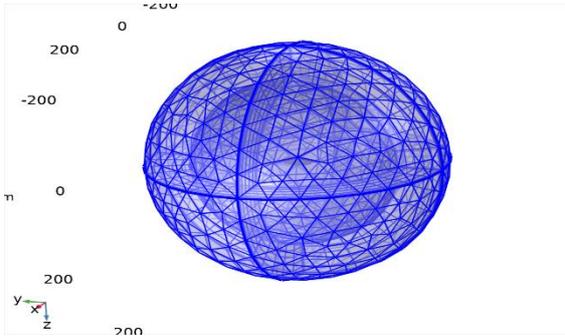
Selection

Geometric entity level	Boundary
Name	External PML Surface
Selection	Boundaries 5–8, 20–21, 28, 35



Swept 1 (swe1)

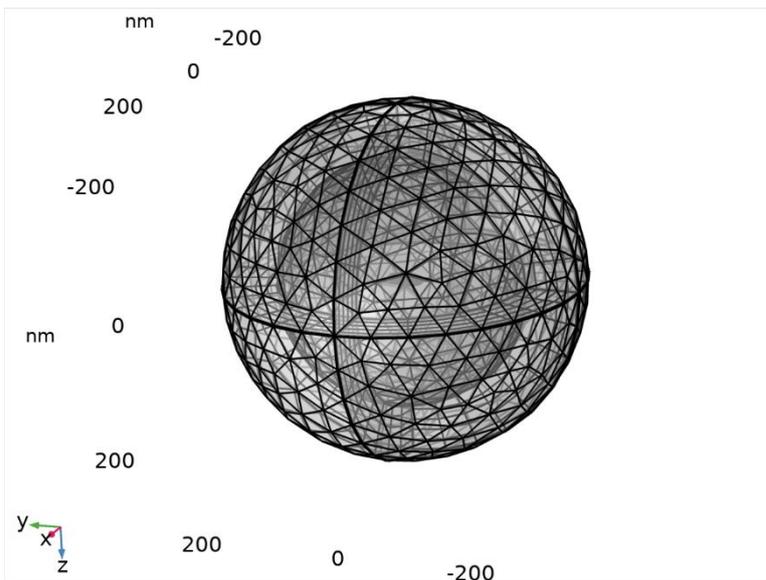
Geometric entity level	Domain
Name	PML DOMAINS
Selection	Domains 1–4, 7–10



Free Tetrahedral 1 (ftet1)

Selection

Geometric entity level	Remaining
------------------------	-----------



5.-Study

Parametric Sweep

Parameter name	Parameter value list
lambda	range(lambda_min,lambda_step,lambda_max)

Frequency Domain

Frequencies (Hz)
c_const/(lambda[nm])

Study settings

Description	Value
Include geometric nonlinearity	Off

Mesh selection

Geometry	Mesh
mesh1	mesh1

Physics and variables selection

Physics interface	Discretization
Electromagnetic Waves, Frequency Domain (emw)	physics

Mesh selection

Geometry	Mesh
Geometry 1 (geom1)	mesh1

Solver Configurations

Solution 1

Compile Equations: Frequency Domain (st1)

Study and step

Description	Value
Use study	Study 1
Use study step	Frequency Domain

Anexo II.- “Reporte de Simulación FEM de Nanobarras y Substrato”

UTILIZAR PRODUCTOS

COMSOL Multiphysics
Wave Optics Module

1.- Parámetros

PARAMETERS 1

Nombre	Expresión	Valor	Descripción
w	500[nm]	5E-7 m	Width of physical geometry
t_pml	70[nm]	7E-8 m	PML thickness
h_air	100[nm]	1E-7 m	Air domain height
h_subs	200[nm]	2E-7 m	Substrate domain height
na	1.33	1.33	Refractive index, agua
nb	2	2	Refractive index, substrate,glass
nc	1	1	Refractive Index Air
lambda	500[nm]	5E-7 m	Wavelength
phi	0	0	Azimuthal angle of incidence in both media
theta	0	0	Polar angle of incidence in air
thetab	0	0	Polar angle in substrate
I0	1[MW/m^2]	1E6 W/m ²	Intensity of incident field
P	$I_0 \cdot w^2 \cdot \cos(\theta)$	2.5E-7 W	Port power
ang_rot	0	0	Angulo de rotacion
a	17.75/2	8.875	
b	26.75*2	53.5	
c	a	8.875	

2.- Definiciones

2..1 Variables

Variables 1

SELECCIÓN

Nivel de entidad geométrico	Todo el modelo
-----------------------------	----------------

Nombre	Expresión	Unidad	Descripción
ka	$ewfd.k_0 \cdot n_a$	rad/m	Wave number in air

Nombre	Expresión	Unidad	Descripción
kx	$ka \cdot \cos(\phi) \cdot \sin(\theta)$	rad/m	
ky	$ka \cdot \sin(\phi) \cdot \sin(\theta)$	rad/m	
kaz	$-ka \cdot \cos(\theta)$	rad/m	
kb	$ewfd.k0 \cdot nc$	rad/m	Wavenumber in substrate
kbz	$-kb \cdot \cos(\theta_{tab})$	rad/m	

Variables 2

SELECCIÓN

Nivel de entidad geométrico	Dominio
Nombre	PML Domains
Selección	Dominios 1–21, 25–30, 32–46

Nombre	Expresión	Unidad	Descripción
ewfd.Ex	0		
ewfd.Ey	0		
ewfd.Ez	0		

Variables 3

SELECCIÓN

Nivel de entidad geométrico	Contorno
Selección	Contornos 75, 84

Nombre	Expresión	Unidad	Descripción
E0x	$-\sin(\phi) \cdot \exp(-i \cdot (kx \cdot x + ky \cdot y))$		
E0y	$\cos(\phi) \cdot \exp(-i \cdot (kx \cdot x + ky \cdot y))$		

Variables 4

SELECCIÓN

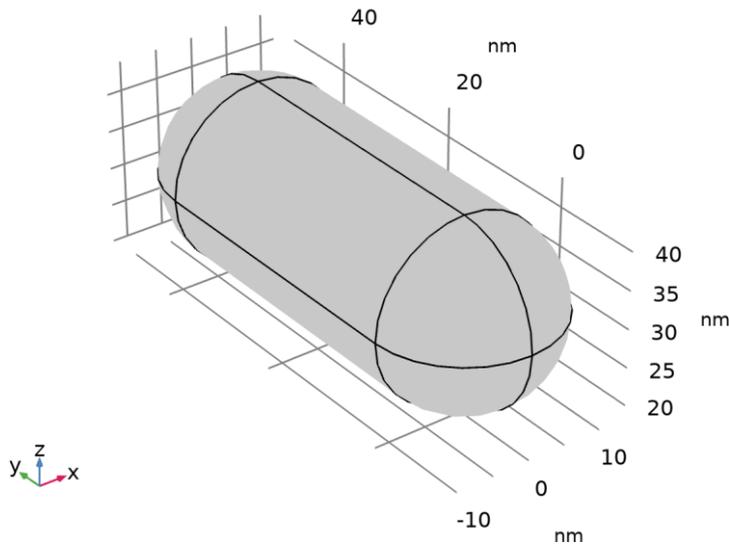
Nivel de entidad geométrico	Todo el modelo
-----------------------------	----------------

Nombre	Expresión	Unidad	Descripción
nrelPoav	$nx \cdot ewfd2.relPoavx$ $ny \cdot ewfd2.relPoavy$ $nz \cdot ewfd2.relPoavz$	+ +	Relative normal Poynting flux
sigma_sc	$intop_surf(nrelPoav)/I0$	m ²	Scattering cross section
sigma_abs	$intop_vol(ewfd2.Qh)/I0$	m ²	Absorption cross section
sigma_ext	$sigma_sc + sigma_abs$	m ²	Extinction cross section

2..2 Funciones

Interpolación de los componentes real e imaginario de las funciones dieléctricas de los materiales utilizados

3.- Geometría



3.1.1 Block 1 (blk1)

POSICIÓN

Descripción	Valor
Posición	{0, 0, (h_air + t_pml)/2}
Base	Centro

EJE

Descripción	Valor
Tipo de eje	Eje z

TAMAÑO Y FORMA

Descripción	Valor
Ancho	$w + 2*t_{pml}$
Profundidad	$w + 2*t_{pml}$
Altura	$h_{air} + t_{pml}$

CAPAS

Nombre de capa	Grosor (nm)
Layer 1	t_{pml}

CAPAS

Descripción	Valor
Izquierda	Encendido
Derecha	Encendido
Frente	Encendido
Retroceder	Encendido
Fondo	Apagado
Parte superior	Encendido

3.1.2 Block 2 (blk2)

POSICIÓN

Descripción	Valor
Posición	{0, 0, -(h_subs + t_pml)/2}
Base	Centro

EJE

Descripción	Valor
Tipo de eje	Eje z

TAMAÑO Y FORMA

Descripción	Valor
Ancho	$w + 2*t_{pml}$
Profundidad	$w + 2*t_{pml}$
Altura	$h_{subs} + t_{pml}$

CAPAS

Nombre de capa	Grosor (nm)
Layer 1	t_{pml}

CAPAS

Descripción	Valor
Izquierda	Encendido
Derecha	Encendido
Frente	Encendido
Retroceder	Encendido
Fondo	Apagado

3.1.3 Ellipsoid 1 (elp1)

POSICIÓN

Descripción	Valor
Posición	{0, 0, 30}

ÁNGULO DE ROTACIÓN

Descripción	Valor
Rotación	ang_rot

EJE

Descripción	Valor
Tipo de eje	Eje z

TAMAÑO

Descripción	Valor
semieje a	a
semieje b	b
semieje c	c

3.1.4. Block 3 (blk3)

POSICIÓN

Descripción	Valor
Posición	{0, 0, -(h_air + h_subs + t_pml) + (h_air - t_pml)/2}
Base	Centro

EJE

Descripción	Valor
Tipo de eje	Eje z

TAMAÑO Y FORMA

Descripción	Valor
Ancho	$w + 2*t_{pml}$
Profundidad	$w + 2*t_{pml}$
Altura	$(h_{air} + t_{pml})$

CAPAS

Nombre de capa	Grosor (nm)
Layer 1	t_{pml}

CAPAS

Descripción	Valor
Izquierda	Encendido
Derecha	Encendido
Frente	Encendido
Retroceder	Encendido

3.1.5 Cylinder 1 (cyl1)

POSICIÓN

Descripción	Valor
Posición	{0, 0, a + 20}

EJE

Descripción	Valor
Tipo de eje	Esférico

TAMAÑO Y FORMA

Descripción	Valor
Radio	a
Altura	$b - 2*a$

3.1.6 Sphere 1 (sph1)

POSICIÓN

Descripción	Valor
Posición	{0, 0, a + 20}

ÁNGULO DE ROTACIÓN

Descripción	Valor
Rotación	90

EJE

Descripción	Valor
Tipo de eje	Eje z

TAMAÑO

Descripción	Valor
Radio	a

3.1.7. Sphere 2.1 (sph3)

POSICIÓN

Descripción	Valor
Posición	{ $\sqrt{((b - 2*a)^2)/2}$, $\sqrt{((b - 2*a)^2)/2}$, a + 20}

EJE

Descripción	Valor
Tipo de eje	Esférico

TAMAÑO

Descripción	Valor
Radio	a

3.1.8. Sphere 2 (sph2)

POSICIÓN

Descripción	Valor
Posición	{0, b - 2*a, a + 20}

EJE

Descripción	Valor
Tipo de eje	Esférico

TAMAÑO

Descripción	Valor
Radio	a

3.1.9 Union 1 (uni1)

COMPONER

Descripción	Valor
Mantener contornos interiores	Apagado

4.- Materiales

Colocar Materiales con sus funciones dieléctricas de la siguiente manera, los dominios de los materiales serán los efectuados por las geometrías creadas

Agua- Bloque 1, Silicio-Bloque 2, Agua-Bloque 3, Oro- Dominio de la nanoestructura creada, en el caso de elipsoide o el creado por cilindro y hemispheres.

5.- Electromagnetics Wave

Colocar los puertos para la potencia de entrada y las condiciones periódicas en los contornos y fronteras adecuadas dependiendo de la polarización de la onda inicial. Se hacen 2 estudios, el primer estudio se selecciona como valores - iniciales el campo eléctrico inicial de la onda polarizada a campo completo y el segundo estudio tomando como campo de fondo los valores obtenidos en el primer estudio y resolviendo para campo difractado resolviendo en ambos casos la siguiente ecuación :

$$\nabla \times \mu_r^{-1}(\nabla \times \mathbf{E}) - k_0^2(\epsilon_r - \frac{j\sigma}{\omega\epsilon_0})\mathbf{E} = \mathbf{0}$$

Datos Segundo estudio: **ewfd2**

Formulación	Campo difractado
Tipo de onda de fondo	Definido por el usuario
Campo eléctrico de fondo, componente x	ewfd.Ex
Campo eléctrico de fondo, componente y	ewfd.Ey
Campo eléctrico de fondo, componente z	ewfd.Ez

6.- Mesh (Mallado)

Realizar el mallado de forma secuencial dependiendo de la calidad que se busque por el dominio, las mallas utilizadas para el proyecto son *Size*, *Mapped* para los contornos periódicos, *Swept* para los contornos de los puertos utilizados y por último el mallado tipo *Free Tetrahedral* será seleccionado para los dominios de la nanopartícula.

7.- Estudio

Finalmente, para el proceso de cálculo se hace uso de un *parametric sweep*

Nombre de parámetro	Lista de valores de parámetros	Unidad de los parámetros
lambda (Wavelength)	range(580,10,700)	nm
a	range(5.83,6.09/8,11.92)	
b	range(42.82,19.14/4,61.96)	

Donde *a*, y *b* representan las longitudes de los ejes menores y mayor respectivamente, los rangos de ambos parámetros pueden, en este caso los valores tomados corresponden a los obtenidos experimentalmente.

Posteriormente después de haber sido colocado el barrido paramétrico, se hace 2 configuraciones del resolvidor en el dominio de la longitud de ondas, seleccionando para tal caso las físicas realizada es decir *ewfd* y *ewfd2*.

8.- Resultados

Por últimos los datos de todos los estudios posibles obtenidos se guardan en variables denominadas como *datasets*, por lo tanto, en ellas almacenamos las soluciones obtenidas al cambiar la rotación de la partícula respecto a la onda de polarización.

Para obtener las secciones transversales de absorción, dispersión y extinción, solo es necesario llamar a las funciones creadas en el apartado de parámetros que están descritas por los nombres, *sigma_abs*, *sigma_sc* y *sigma_ext* respectivamente. Estos datos serán desplegados en tablas, los cuales fácilmente pueden ser exportados para su análisis y obtener gráficas con otro software como Matlab o haciendo uso de las propias herramientas de gráficos de Comsol

Para obtener otros gráficos en 3D, solo es necesario llamar a la variable adecuada y seleccionar el data set adecuado, por ejemplo para el caso de obtener una visión general de como es la distribución del campo se puede elegir las siguientes expresiones:

SALIDA

Evaluado en	normEF_maxim_volum90grados
-------------	--

DATOS

Descripción	Valor
Conjunto de datos	Study 1/RODcilinder90grados

EXPRESIONES

Expresión	Unidad	Descripción
ewfd2.normE	V/m	Campo eléctrico, norma

Anexo III.- “Resultados y Códigos de Simulación atomística y molecular”

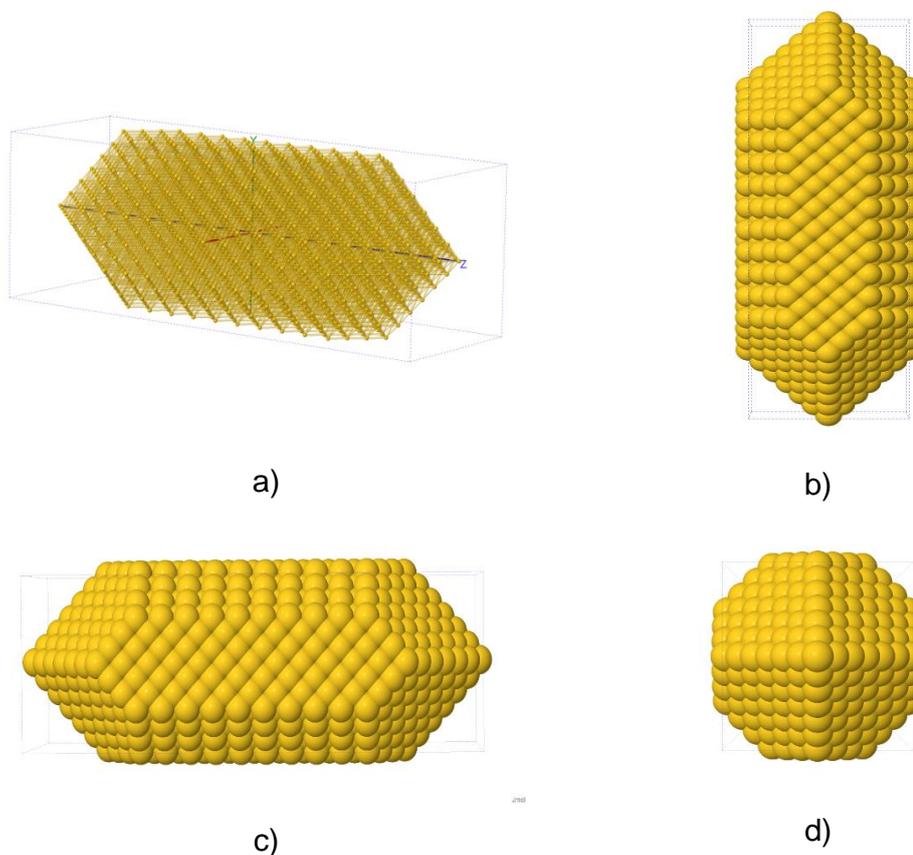


Figura 1.- Construcción de nanorod mediante software SOWOS. a) Vista 3D, nanobarra con átomos al 15%, b) Vista eje x Átomos al 100%, c) Vista eje y Átomos al 100%, d) Vista eje z Átomos al 100%

En la **figura 1** observamos diferentes vistas de una nanobarra de átomos de oro siguiendo la construcción, mediante el paquete SOWOS, la nanobarra que se observa es un caso ideal que consta de 1919 átomos y de 10152 enlaces. Este tipo de construcción fue utilizada para obtener una estructura altamente optimizada como se describe en el capítulo 3 y mediante el código presentado en el archivo **optNR.py** contenido en el anexo 3, la **figura 2.- a)** muestra la estructura optimizada, es decir según el teorema de Wulff, la estructura que tiene la menor energía superficial. Y por ende la que minimiza la energía potencial. Lo cual se puede comprobar al observar en **b)**, como la energía potencial se vuelve de menor grado al paso de las iteraciones. Por otra parte, en la **figura 3** observamos en a) la interfaz entre una capa que funciona como un substrato de átomos de silicio y la nanoestructura de oro que se encuentra extendida sobre

esta capa, en b) y c) se observa la replicación de la celda unitaria en las condiciones periódicas especificadas.

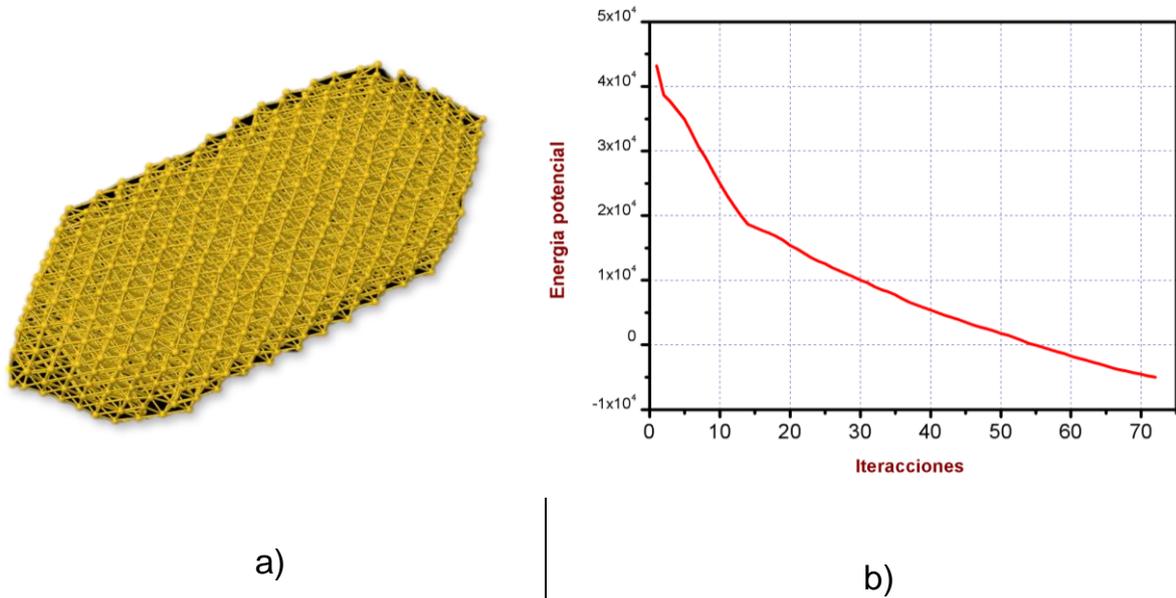


Figura 2 .- a) Estructura optimizada de NR mediante software SOWOS. b) Minimización de la energía potencial a través de diferentes interacciones(estructuras optimizadas)

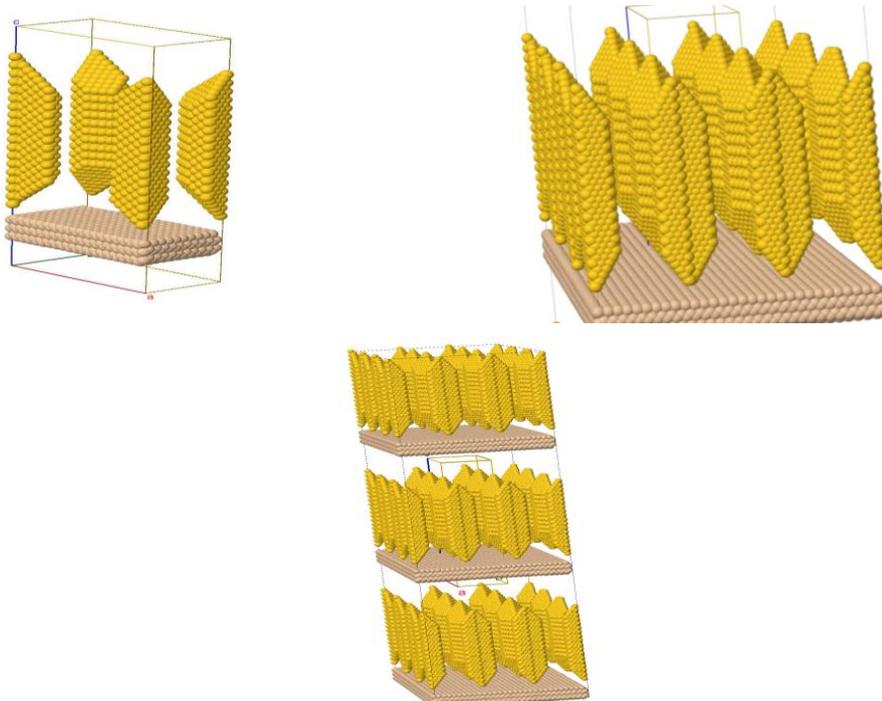


Figure 3.- Interface NR-substrato a) Interfaz inicial-celda unitaria de nanorod b) Vista óptima de replicación inicial de la celda unitaria sobre, c) Vista Completa de la celda unitaria replicada sobre los ejes.

En la **figura 4** en a) observamos la interfaz substrato-NR optimizada hasta un mínimo local elegido después de 2000 iteraciones para evitar el sobre costo computacional, estas iteraciones tienden a expandirse hasta el infinito si no encuentra el mínimo global, en b) se observa claramente un comportamiento sobre amortiguado equivalente al comportamiento de un oscilador forzado.

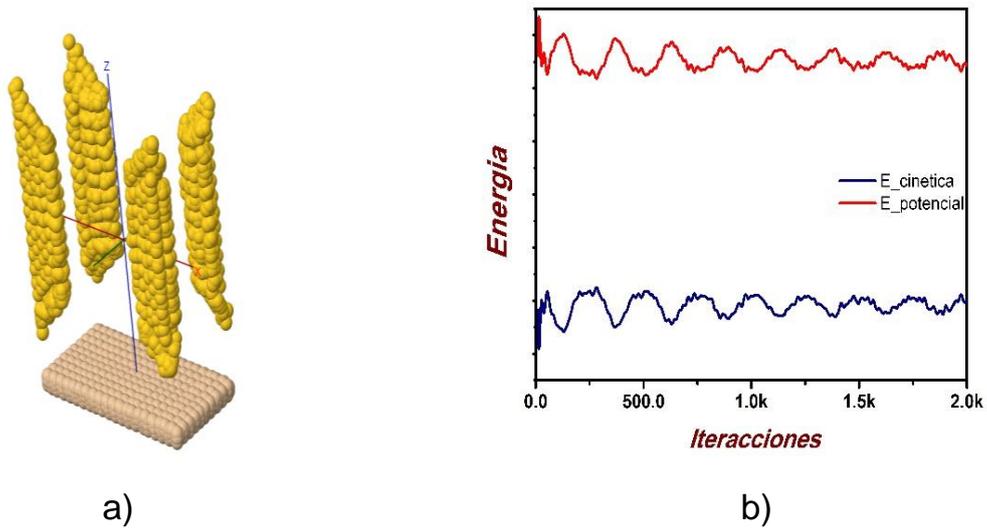


Figure 4.-a) Interfaz de substrato de átomos de silicio con estructuras de nanobarras compuesto de átomos de oro sobre su superficie. b) Optimización de energía cinética y energía potencial.

Archivo input_SOWOS.prm

#Código de simulación de nanoestructura para crecimiento en las direcciones adecuads

```
3

S      1      2 1      1 w  22.5470053      x      -1
S      1      0      0 w  14.1421356      x      0
S      1      1      0 w  14.1421356      x      0
```

Archivo optNR.py

```
## Código para la optimización de nanorod
##Adaptado de https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/ase/calculators/emt.html

from ase.io.trajectory import Trajectory
from ase.io import read,write
from ase.calculators.emt import EMT
from ase.md.velocitydistribution import (MaxwellBoltzmannDistribution,
Stationary, ZeroRotation)
from ase.md.verlet import VelocityVerlet
from ase.optimize import QuasiNewton
from ase import units

#Se lee la estructura creada mediante el paquete SOWOS
#Estructura obtenida a través de sowos con las siguientes variables/datos
input_SOWOS.prm con l_modulos 0 20.
# 3
# S      1      1      1 w  22.5470053      x      -1
# S      1      0      0 w  14.1421356      x      0
# S      1      1      0 w  14.1421356      x      0
atoms=read('NR3.xyz')

# Configuración de la estructura y reconstrucción a través de la teoría de medio
efectivo

atoms.set_calculator(EMT())
#Relajación del sistema
qn = QuasiNewton(atoms)
qn.run(0.001, 10)

# Set the momenta corresponding to T=1200K
# Set the momenta corresponding to T=1200K
MaxwellBoltzmannDistribution (atoms, 1200 * units.kB)
Stationary(atoms) # zero linear momentum
ZeroRotation(atoms) # zero angular momentum

# Se utiliza el Algoritmo VelocityVerlet y guardamos el archivo en un archivo .traj
```

```
dyn = VelocityVerlet(atoms, 5 * units.fs, trajectory='MolDinNR.traj') # 5 fs time step
```

```
def printenergy(a=atoms): # store a reference to atoms in the definition.  
    """Function to print the potential, kinetic and total energy."""
```

```
    epot = a.get_potential_energy() / len(a)
```

```
    ekin = a.get_kinetic_energy() / len(a)
```

```
    print('Energy per atom: Epot = %.3feV Ekin = %.3feV (T=%.3fK) '
```

```
          'Etot = %.3feV' % (epot, ekin, ekin / (1.5 * units.kB), epot + ekin))
```

```
# Now run the dynamics
```

```
dyn.attach(printenergy, interval=10)
```

```
printenergy()
```

```
dyn.run(2000)
```

```
write('NRopt.cif', atoms)
```

Archivo interface.py

```
#Creación de la interfaz Nanorod_substrato de silicio
```

```
#Adaptado de https://wiki.fysik.dtu.dk/ase/tutorials/manipulating\_atoms.html
```

```
import numpy as np
```

```
from ase.io import read
```

```
#Se lee el nanorod optimizado
```

```
W = read('NRopt.xyz')
```

```
#Obtiene la celda de la estructura que pasas
```

```
cellW = W.get_cell()
```

```
#print("\ Si(100) surface(slab))
```

```
#Crea una superficie de silicio tipo 100
```

```
from ase.build import diamond100
```

```
slab = diamond100('Si', size=[20, 10, 10], a=4.05, orthogonal=True)
```

```
cell = slab.get_cell()
```

```
#print("\nLooking at the two unit cells, we can see that they match with around  
2 percent difference, if we rotate one of the cells 90 degrees in the plane. Lets  
rotate the cell")
```

```
W.set_cell([[cellW[1, 1], 0, 0],
```

```
           [0, cellW[0, 0], 0],
```

```
           cellW[2]],
```

```
          scale_atoms=False)
```

```
W.rotate(90, 'z', center=(1,1,1))
```

```
W.wrap()
```

```
#print("\nThe wrap() method only works if periodic boundary conditions are  
enabled. We have a 2 percent lattice mismatch between Si(100) and the NR, so  
we scale the NR in the plane to match the cell of the slab:")
```

```
cell1 = np.array([cell[0], cell[1], cellW[2]])
```

```
W.set_cell(cell1, scale_atoms=True)
```

```

p = slab.get_positions()
W.center(vacuum=p[:, 2].max() + 7, axis=2)

print("\nFinally we use extend to copy the NR onto the slab:")

interface = slab.copy()
interface.extend(W)
interface.center(vacuum=15, axis=2)
interface.write('interMolDin5.cif')

```

Archivo Dyn_inter.py

```

# Archivo para obtener la dinámica de la interfaz completa adaptado de
ase/calculators/EAM

from ase.io import read, write
from ase.calculators.lj import LennardJones
from ase.optimize import BFGS
from ase.calculators.eam import EAM

interface = read('interMolDin5.cif')
#####Potencial obtenido desde http://www.ctcms.nist.gov/potentials/
#Lectura de archivo de potencial elementos Si-Au
mishin = EAM (potential='Si_Au.adp')
mishin.write_potential('new.eam.adp')
mishin.plot()

#Configuración de la calculadora utilizada
interface.set_calculator(mishin)

#Desplazamiento del archivo trayectoria deseado, mediante algoritmo de
optimización BFGS
dyn = BFGS(interface, trajectory='interfaceEAM.traj')
dyn.run(fmax=0.5)

#Se escribe la última imagen posible
interface.write('interfaceopt.cif')

```