



Propiedades Fotónicas en Nanoestructuras de Au y Au@SiO₂

Romero Vázquez Pricila Betbirai.

Maestría en Nanociencias y Materiales Avanzados, (tercer semestre, primer avance)

Director de tesis: **Dr. José Luis Rodríguez López (IPICYT, División de Materiales Avanzados)**

Comité tutorial:

Dr. José Luis Morán López (IPICYT, División de Materiales Avanzados)

Dr. Román López Sandoval (IPICYT, División de Materiales Avanzados)

Dr. José Luis Rodríguez López (IPICYT, División de Materiales Avanzados)

En esta investigación la principal motivación es estudiar la interacción de la luz en nanopartículas monometálicas de Au y de tipo núcleo-cascarón, conformadas a diferentes proporciones de Au y SiO₂ mediante la Aproximación de Dipolos Discretos (DDA), relacionando el tamaño de la nanoestructura y la longitud de onda que se aplica. Primero definimos los radios de las nanopartículas esféricas y concretamos las proporciones del elemento metálico (Au) y del semiconductor (SiO₂); se eligieron 4 tamaños para las nanopartículas monometálicas y los mismos 4 tamaños fueron utilizados para las nanopartículas de núcleo esférico de semiconductor y monocapa metálica. Los radios elegidos fueron los siguientes: 10, 20, 35 y 40 nm para ambos casos, después se utilizaron 10 sistemas con diferentes proporciones con respecto al radio, siendo estas 3 configuraciones para un radio de 10 y 20 nm y 2 para un radio de 35 y 40 nm. Se realizó una corrección de tamaño para los valores de la función dieléctrica del oro que componen algunos de los archivos a usar por el código DDSCAT (el cual implementa la Aproximación del Dipolo Discreto), para después realizar los cálculos en la generación de graficas de los espectros de extinción, absorción y dispersión de dichos sistemas; donde la resonancia del plasmón superficial es observada (RPS). Se obtuvieron 14 espectros donde se graficó la longitud de onda (nm) contra coeficiente de extinción (A.U.). Las nanopartículas fueron irradiadas en un rango de 300 a 1100 nm y simulan estar sumergidas en un medio acuoso. Los resultados muestran corrimientos hacia el infrarrojo de por lo menos 100 nm en estos sistemas núcleo-cascarón Au@SiO₂.

Palabras Clave: DDSCAT, Plasmón Superficial, Nanopartículas de oro, Fotónica.

I. Antecedentes

La plasmónica es una nueva rama de la óptica que estudia las propiedades y fenómenos ópticos de sistemas metálicos nanoestructurados, y presenta un auge tan grande que atrae la atención de físicos, químicos, biólogos y médicos, con el fin de entender sus fundamentos para poder aplicarlos en dispositivos prácticos¹. Las nanopartículas de metales nobles, en particular las nanopartículas de oro (AuNPs) tienen excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, y estas propiedades están intrínsecamente asociadas a su tamaño nanométrico. Para este caso las propiedades que interesan son sus peculiares e inesperados comportamientos fototérmicos. Es decir cuando están en presencia de radiación láser, estas desprenden calor y actúan como nanocalentadores², teniendo con esto muchas aplicaciones, y una de las más prometedoras es en el tratamiento del cáncer.

Actualmente la comunidad científica está trabajando arduamente desarrollando tratamientos en contra del cáncer, que es una enfermedad que afecta sin duda alguna a gran parte de población mundial.

Un claro avance de esta lucha constante por encontrar formas de contrarrestar esta enfermedad es la ablación fototérmica, que se basa en nanopartículas (por excelencia de oro), esta técnica está resultando muy eficaz y es potencialmente revolucionaria³ en esta área, y para hacerlo utilizan la luz en longitudes de onda del infrarrojo cercano que son irradiados a través del tejido en conjunto con nanopartículas de oro. Estas nanopartículas son diseñadas para absorber esa longitud de onda y lo convierten en calor, sirven como fuentes de calor específicamente localizadas que destruyen las células dañadas⁴. Con este método se han obtenido resultados altamente satisfactorios en animales con tasas de remisión del 90%.

Se han realizado estudios de ablación térmica por medio de partículas anisotrópicas, o mediadas por capas, que son las más utilizadas hasta la fecha en estos estudios, y esto está siendo

seguido por estudios similares sobre otros tipos de nanopartículas de metales nobles que también son candidatos prometedores, por ejemplo las que se proponen este trabajo que consisten en NPs de oro y oro soportado en dióxido de silicio, para esta modalidad terapéutica⁵.

II. Modelo Teórico y Metodología

Primero se definieron los diámetros de las nanopartículas (en nanómetros) con las que se trabajaría, y en que proporciones estarían cada uno de los elementos que conformaron el núcleo y el cascarón.

Tabla 1. Concentrado de dimensiones del núcleo y cascarón, obteniendo un radio total con la suma de los radios del núcleo y cascarón, todas las dimensiones están dadas en nanómetros.

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

El lenguaje de programación utilizado para el desarrollo de estos sistemas fue Fortran-90 (FORMula TRANslator) que es un lenguaje de programación para el desarrollo de aplicaciones matemáticas y científicas, fue el primer lenguaje de programación de alto nivel. Estos lenguajes de alto nivel tienen entre otras las ventajas que pueden utilizarse en cualquier computadora y son más afines al lenguaje humano.

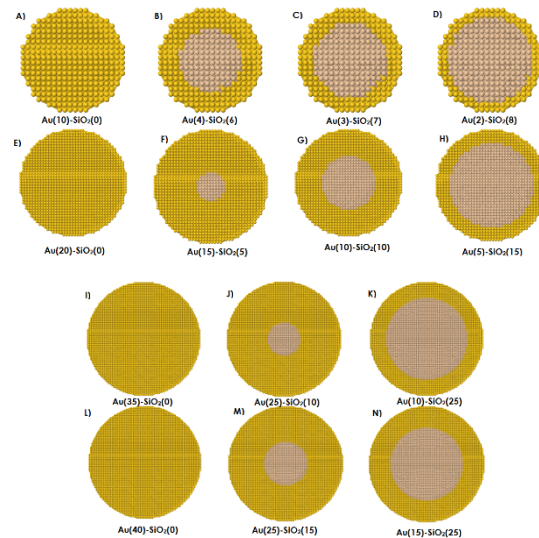
Ya definidas las dimensiones de nuestros núcleos y cascarones, y sabiendo que lenguaje de programación se utilizaría, se realizó lo siguiente: se utilizó un programa que genera un arreglo cúbico y toma como origen un dipolo central y de longitud idéntica a la del radio total de la nanopartícula, este programa delimita la región esférica que tienen el núcleo y el cascarón, después se otorga el elemento químico que presenta cada componente del sistema.

Para los archivos de las funciones dieléctricas, los valores correspondientes al oro los obtuvimos del trabajo de Jhonson and Christy⁶, para el dióxido de silicio se usaron los valores reportados en la base de datos de PV lighthouse⁷.

También se realizaron configuraciones de oro puro con las siguientes dimensiones: 10, 20, 35 y 40 nm de radio, esto con la finalidad de poder contrastar las nanopartículas mencionadas en la Tabla 1, que contienen distintas proporciones de SiO₂ y así ver si este semiconductor ayudo o desmejoro el corrimiento de los modos de resonancia plasmónica en cada caso.

III. Resultados y Discusiones

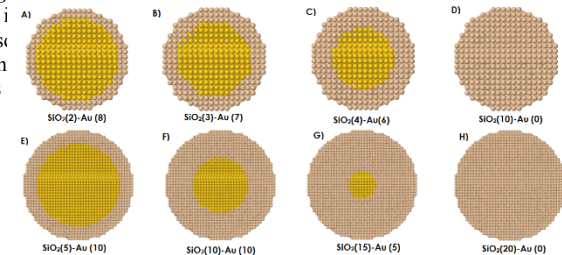
Se hicieron sistemas de nanopartículas con un radio de 10, 20, 35 Y 40 nm, las primeras 14 configuraciones resultantes se visualizan en la Figura 1 de los sistemas se presentan a



continuación:

También se realizaron 14 configuraciones inversas, es decir el núcleo del sistema era metálico y el cascarón es de semiconductor, con las mismas proporciones que las anteriores y

Figura 1. Configuraciones de nanopartículas núcleo-cascarón, se observa que de izquierda a derecha el radio en nm del núcleo disminuye, mientras que el cascarón crece, se muestran los 14 sistemas, de los cuales 10 presentan una configuración de núcleo metálico y 4 sistemas de puro semiconductor, los radios varían de 10, 20, 35 y 40 nm de radio respectivamente.



las mismas dimensiones de radio, a continuación se presentan las visualizaciones:

Figura 2. Configuraciones de nanopartículas núcleo-cascarón, se observa que de izquierda a derecha el radio en nm del núcleo disminuye, mientras que el cascarón crece, se muestran los 14 sistemas, de los cuales 10 presentan una configuración de núcleo metálico y 4 sistemas de puro semiconductor, los radios varían de 10, 20, 35 y 40 nm de radio respectivamente.



A continuación se presentan dos gráficas, la Figura 3 y 4 muestran la respuesta óptica de los sistemas con más corrimiento en longitud de onda al infrarrojo (100 nm, con respecto a los sistemas monometálicos, que presentan resonancia de plasmón superficial en 550 nm), el primer sistema corresponde a una configuración de un radio de 10 nm y una proporción Au(2)-SiO₂(8)-R(10) y el segundo sistema Au(10)-SiO₂(25)-R(35).

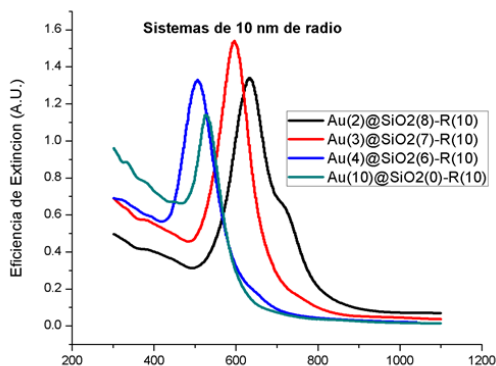


Figura 3. Gráficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 10 nm de radio, la curva negra, roja y azul pertenecen a un sistema núcleo@cascarón, mientras que la de color verde es monometálica

En las Figuras 3 y 4 se exhiben los espectros de extinción con mayor corrimiento hacia el infrarrojo, estos en ambas gráficas son las curvas de color negro, presentan el mismo corrimiento, pero no la misma intensidad, el aumento en la intensidad en el caso de la curva de la Figura 4 se debe a que el área superficial del sistema es mayor, la diferencia en intensidad de una con respecto a la otra es de 6.56 A.U.

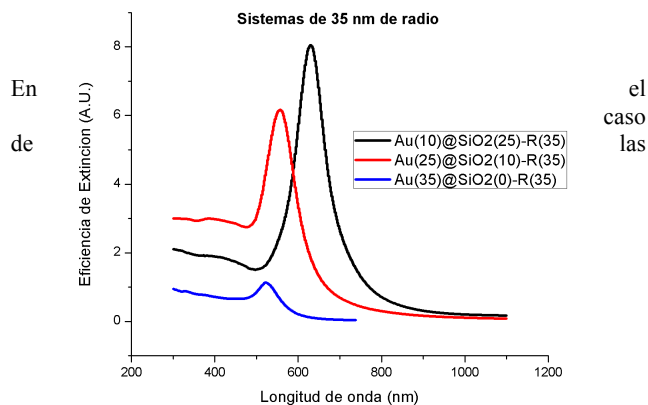


Figura 4. Gráficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 35 nm de radio, la curva negra y negra pertenecen a un sistema núcleo@cascarón, mientras que la de color azul monometálica monótonos, por tal motivo solo se presenta en la siguiente Figura espectros que representan la tendencia que siguen estos sistemas, lo que sí se puede aseverar es que entre mayor sea el tamaño del radio del cascarón de semiconductor, menor es la intensidad que exhiben lo que es importante resaltar de estos sistemas, es que el semiconductor para que la nanopartícula presente un modo de resonancia del plasmón superficial es indispensable adicionar un elemento metálico, ya que las propiedades ópticas de este son

distintas y estas involucran la densidad electrónica y el hecho de que los metales presentan bandas de valencia y conducción traslapadas lo que hace el flujo electrónico fluido

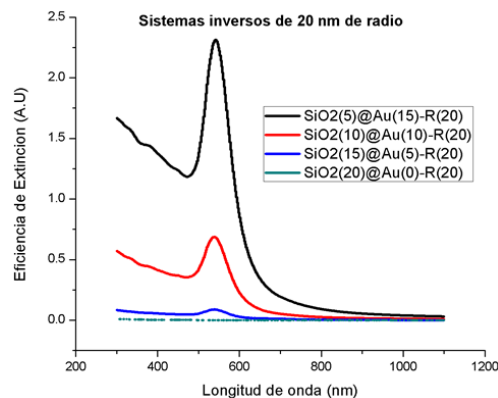


Figura 5. Gráficas de modos de resonancia de plasmón superficial para sistemas de 20 nm de radio, la curva negra, roja y azul pertenecen a un sistema núcleo@cascarón inverso, mientras que la de color verde es un sistema de puro semiconductor.

De los espectros anteriores se realizó un concentrado de la información obtenida donde se presenta la información más relevante de los 10 sistemas núcleo-cascarón y los sistemas monometálicos, se muestra en la siguiente Tabla 2:

Tabla 2. Concentrado de eficiencias máximas y longitudes de onda para las configuraciones núcleo-cascarón y de elemento metálico puro.

Configuraciones	Eficiencia de extinción (A.U.)	Longitud de onda. (nm)
Au-10	1.3	550
Au-20	1.15	530
Au-35	1.3	520
Au-40	1.3	520
Au(2)-SiO ₂ (8)-R(10)	1.34	650
Au(3)-SiO ₂ (7)-R(10)	1.58	600
Au(4)-SiO ₂ (6)-R(10)	1.3	560
Au(5)-SiO ₂ (15)-R(20)	1.3	610
Au(10)-SiO ₂ (10)-R(20)	1.58	550
Au(15)-SiO ₂ (5)-R(20)	1.3	540
Au(10)-SiO ₂ (25)-R(35)	7.9	650
Au(25)-SiO ₂ (10)-R(35)	7.9	620
Au(15)-SiO ₂ (25)-R(40)	7.5	600
Au(25)-SiO ₂ (15)-R(40)	6.1	540

En la Tabla anterior podemos ver que las configuraciones más interesantes y que presentan mayor corrimiento hacia el infrarrojo (de 100 nm) son: Au (2)-SiO₂ (8)-R (10) y Au (10)-SiO₂ (25)-R (35). La Figura 3 y 4 se presentan solo los espectros de estos dos sistemas. Las intensidades cambian debido a que el área superficial es distinta, se presenta más intensidad en el caso con mayor radio que es el sistema de 35 nm es importante mencionar.

IV. Conclusiones

De los espectros mostrados en el capítulo anterior podemos decir que presentan un solo máximo en la curva de extinción, esto debido a que la morfología de las nanopartículas es esférica y estos no presentan anisotropía, ya que al irradiarlos con la luz (300-1100 nm) colocándolos de cualquier posición, el espectro solo exhibirá un solo máximo en la banda del plasmón de superficie.

También las configuraciones que presentaron mayor corrimiento hacia el infrarrojo, como lo observamos en la Tabla 2, son las siguientes: Au(2)-SiO₂(8)-R(10) y Au(25)-SiO₂(10)-R(35) respectivamente con un tamaño de 10 y 35 nm de radio, presentando las dos la curva de extinción en 650 nm pero en contraste la primera configuración obtuvo una eficiencia de extinción de 1.34 A.U. a diferencia de la segunda configuración que presenta un radio de 35 nm, la eficiencia de extinción fue de 7.9 A.U.

Al comparar los espectros obtenidos para nanopartículas de oro, los coeficientes de extinción oscilan entre 1.15 y 1.3, y las curvas se presentan de 520 a 550 nm, vemos que al hacer nanopartículas núcleo-cascarón adicionando SiO₂, las nanopartículas sufren un corrimiento de casi 100 nm hacia el infrarrojo en el caso de ambas configuraciones con mayor corrimiento, aunque en eficiencia de extinción, la de un radio más pequeño no varía, mientras que la de radio más grande, cambia a una eficiencia de extinción de 7.9 A.U. esto quiere decir que hay un aumento en la intensidad de 6.6 A.U., se puede decir con estos resultados obtenidos que el adicionar un semiconductor al sistema es benéfico para la aplicación que se eligió en un principio de la investigación.

En cuanto a los sistemas inversos calculados, podemos ver que no sufrieron corrimiento significativo hacia el infrarrojo como en el caso de las otras configuraciones, sin embargo observamos que el cambio de la intensidad fue determinada por su tamaño, también contrastando los sistemas normales con los inversos podemos observar que ordenamiento en el crecimiento del radio de la nanopartícula es importante para la respuesta óptica.

V. Perspectivas

Planteamos realizar cálculos en estructuras del tipo ópalo inverso. Los sistemas ópalo son partículas esféricas de sílice con tendencia a ordenarse como una estructura cubica centrada en las caras (FCC), el diámetro de estas nanopartículas es del orden de la longitud de onda de la luz visible y se encuentran embebidas en un medio generalmente también de sílice pero de un índice de refracción ligeramente distinto, en algunos casos el ópalo de partida puede ser eliminado obteniendo un ópalo inverso, que son esferas de aire en un medio dieléctrico.

Agradecimientos

Principalmente a la ingeniero Jessica Lizeht Ramírez Alonso por su gran ayuda y comprensión en el transcurso de este largo semestre por sus asesorías y tiempo, también a mi director de tesis al Dr. José Luis Rodríguez López por prestarme los recursos necesarios para poder llevar a cabo parte de este proyecto de tesis, así como a mi comité tutorial, en especial José Luis Morán por la beca proporcionada de Ayudante de SIN III y Román Sandoval por su apoyo y aceptar formar parte de este trabajo.

Referencias

- 1 Vidal, F. J.. Plasmones Superficiales. investigación y ciencia , 2008, 66-77
- 2 Yu, P. Y. . Fundamental Of Semiconductors. Springer, 2010
- 3 Lal S, Clare SE, Halas NJ.. Nanoshells-enabled photothermal cancer therapy: impending clinical impact. Accounts chem, 2008, 1842-1851. DOI: 10.1021 / ar800150g.
- 4 Halas, N. J. the photonic nanomedicine revolution : let human side of nanotechnology emerge. Future medicine, 2009, 369-371. DOI:10.1073 / pnas.2232479100.
- 5 Johnson B. P., y Christy W. R. Optical Constants of the Noble Metals. Physical Review B, No. 12, 1972, 4370-4379 VOL. 6
- 6 E. Palik, Manual de constantes ópticas de sólidos Vol I , Academic Press, Orlando, pp. 759-0.
- 7 A. Aston, S.-S. R. (2009). Nanotechnology Application for Drug Delivery PHARM. Nanotechnology Application for Drug Delivery PHARM, 21-28. DOI: 10.5772/58424
- 8 Ashcrof. Solid State Physics . En Ashcro, Solid State Physics (págs. 1-57) (1976).
- 9 Badán, J. A.. Caracterización óptica de Materiales: Luz polarizada y nanoestructuras. En tesis de maestría. Uruguay (2013).
- 10 Vollmer, M.. Optical Properties of Metal Clusters. En M. Vollmer, Optical Properties of Metal Clusters (págs. 26-41). Springer (1995).
- 11 Rodríguez, M. (2012). Nanopartículas metálicas y plasmones de superficie . Avances de ciencia y tecnología, 67-78.
- 12 T.W.Ebbesen.. Extraordinary optical Transmission Through Subwavelength Hole Arrays. Nature, 667-669, 1998.
- 13 Vega, A. F. nanotecnología en el desarrollo farmacéutico. Obtenido de nanotecnología en el desarrollo farmacéutico 2009, Vol. 9.
- 14 Rogan, J. (2011). Introducción a la física de sólidos. Introducción a la física de sólidos (2011).