

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE CIENCIAS

SÍNTESIS Y MODIFICACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA MEDIANTE ABLACIÓN LÁSER

**TRABAJO DE TITULACIÓN PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE
FÍSICO**

PROYECTO DE INVESTIGACIÓN

CARLOS ANDRÉS VELÁSQUEZ FLORES

carlos.velasquez.epn@gmail.com

Director: César Augusto Costa Vera, Ph.D.

cesar.costa@epn.edu.ec

Quito, enero 2017



DECLARACIÓN

Yo, Carlos Andrés Velásquez Flores, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

Una firma manuscrita en tinta azul que parece ser "CAV" o similar, escrita sobre una línea horizontal.

Carlos Andrés Velásquez Flores

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Carlos Andrés Velásquez Flores, bajo mi supervisión.

A handwritten signature in blue ink, consisting of a large, stylized 'C' followed by a smaller, more intricate signature.

César Costa Vera, Ph.D.

DIRECTOR

AGRADECIMIENTOS

El autor agradece profundamente a la Escuela Politécnica Nacional, al Dr. Luis Lascano y al Dr. Thomas Cadenbach por su ayuda con el microscopio de fuerza atómica, a la Ing. Salomé Galeas por su ayuda con el detector de tamaño de partículas DLS y al Laboratorio de Espectroscopía y su director por la ayuda brindada en el presente trabajo.

DEDICATORIA

A todas las personas que de varias vertientes contribuyeron con ideas y opiniones en este trabajo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

LISTA DE FIGURAS	i
LISTA DE TABLAS	ii
LISTA DE ANEXOS	iii
RESUMEN.....	iv
ABSTRACT.....	v
1 INTRODUCCIÓN	1
2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	4
2.1 PLASMA INDUCIDO POR IRRADIACIÓN DEL LÁSER PULSADO.....	4
2.2 ABLACIÓN LÁSER	6
2.3 NANOPARTÍCULAS DE PLATA.....	9
3 METODOLOGÍA	11
3.1 MATERIALES E INSUMOS	11
3.2 ARREGLO EXPERIMENTAL.....	13
4 RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	21
4.1 ANÁLISIS DE ESPECTROS.....	21
4.2 CÁLCULO DEL DIÁMETRO DE LAS NANOPARTÍCULAS USANDO LA TEORÍA DE MIE.....	24
4.3 CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS	31
4.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES	34
5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	51
REFERENCIAS.....	53
ANEXOS	58

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Secuencia de eventos después del impacto de un pulso láser (5ns) en una muestra sólida [9].	5
Figura 2. Plasma formado en el material con una lente esférica, 4-5 mm de altura. Tomado de [14].	8
Figura 3. Diagrama experimental para la síntesis y modificación de nanopartículas de plata.	13
Figura 4. Diagrama para la toma de datos de intensidades del láser.	14
Figura 5. Ajustes para el promedio de la energía en cada disparo en función de la escala arbitraria con barras de error.	15
Figura 6. Promedio del pico de resonancia plasmónica con 2000 disparos	19
Figura 7. Promedio del pico de resonancia plasmónica con 6000 disparos	19
Figura 8. Espectro de absorbancia puro (negro) y suavizado (rojo) de nanopartículas de plata sintetizadas bajo 6000 disparos, rango 300-625nm.	22
Figura 9. Ajuste del espectro de absorbancia suavizado de nanopartículas de plata sintetizadas bajo 6000 disparos.	23
Figura 10. Eficiencia de absorción calculada para nanopartículas de plata de diferentes tamaños.	28
Figura 11. Posición del pico de resonancia plasmónica en función del diámetro de la partícula.	30
Figura 12. Eficiencia de absorción máxima en función del diámetro de la partícula (cálculo Teoría de Mie).	32
Figura 13. Ajuste al logaritmo natural de la eficiencia de absorción en función del logaritmo natural del diámetro de partícula.	33
Figura 14. Diámetro final de la partícula en función del número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 3000 disparos.	35
Figura 15. Ancho de la distribución de tamaños en función del número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 3000 disparos.	37
Figura 16. Diámetro final de la partícula en función del número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 5000 disparos.	39

Figura 17. Ancho de la distribución de tamaños en función del número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 5000 disparos.	40
Figura 18. Diámetro final de la partícula en función del número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 6000 disparos.....	42
Figura 19. Ancho de la distribución de tamaños en función del número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 6000 disparos.	43
Figura 20. Distribución multimodal de tamaños para síntesis de NpsAg con 3000 disparos medido con DLS.	44
Figura 21. Espectros de absorbancia de una nanosuspensión de npsAg sintetizadas con 3000 disparos para 3 diferentes tiempos.....	46
Figura 22. Distribución multimodal de tamaños para síntesis de NpsAg después de la segunda ablación con 14000 disparos medido con DLS.	46
Figura 23. Imágenes de AFM de las npsAg depositadas sobre una superficie de vidrio.....	47
Figura 24. Imágenes de AFM de las npsAg depositadas sobre una superficie de vidrio.....	47
Figura 25. Estadística de alturas con 130 partículas para estimar la distribución de tamaños en AFM.	49
Figura 26. Diferencias espectrales del espectro de absorbancia inicial con el espectro de absorbancia de la segunda ablación láser para las tres síntesis.	50
Figura 27 Ajuste lineal al promedio de energía en cada disparo en función del número de la escala arbitraria con sus respectivas desviaciones.	58
Figura 28. Diseño de la cubeta en un diagrama de SolidWorks.....	60
Figura 29. Esquemático de la fuente regulada de 5V.....	61
Figura 30. Eficiencia de absorción calculada para nps de oro de diferentes tamaños comparada con los resultados de la referencia.	74
Figura 31. Posición del pico de resonancia plasmónica de nps de oro en función del tamaño de partícula.....	75

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Valores promedio de la energía cada 50 disparos con sus desviaciones estándar y su respectivo valor en la escala arbitraria.....	14
Tabla 2. Datos de Fluencia calculada para diferentes diámetros del punto de impacto láser y diferentes energías.....	18
Tabla 3. Pico de resonancia plasmónica promedio en 9 síntesis de 2000 disparos con uso y sin uso del motor.....	18
Tabla 4. Pico de resonancia plasmónica promedio en 9 síntesis de 2000 disparos con uso y sin uso del motor.....	19
Tabla 5. Posición del pico de resonancia plasmónica calculado en función del tamaño de partícula.....	28
Tabla 6. Posición del pico de resonancia plasmónica y diámetro de la partícula en relación con el número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 3000 disparos.....	34
Tabla 7. Ancho del pico de resonancia plasmónica en el espectro y ancho de la distribución de tamaños en relación con el número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 3000 disparos.	36
Tabla 8. Posición del pico de resonancia plasmónica y diámetro de la partícula en relación con el número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 5000 disparos.....	38
Tabla 9. Ancho del pico de resonancia plasmónica en el espectro y ancho de la distribución de tamaños en relación con el número de disparos para nps sintetizadas con 5000 disparos.	39
Tabla 10. Posición del pico de resonancia plasmónica y diámetro de la partícula en relación con el número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 6000 disparos.....	41
Tabla 11. Ancho del pico de resonancia plasmónica en el espectro y ancho de la distribución de tamaños en relación con el número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 6000 disparos.	42
Tabla 12. Valores promedio de la energía cada 50 disparos con sus desviaciones estándar y su respectivo valor en la escala arbitraria.....	58

Tabla 13. Valores del ajuste lineal de la potencia en función de la escala arbitraria	59
Tabla 14. Caracterización de las revoluciones del motor en función del voltaje ..	61
Tabla 15. Comparación de los parámetros para la dependencia del pico de resonancia plasmónica con el diámetro de la partícula entre resultados obtenidos y resultados de la referencia.	75

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Resultados de las mediciones directas de energía por pulso	58
Anexo 2. Diagrama de vistas de la cubeta. a) Lateral Izquierda, b) Lateral derecha, c) Superior, d) Inferior, e) Posterior, f) Frontal.....	60
Anexo 3. Diagrama esquemático de la fuente variable de 5V para controlar el motor.	61
Anexo 4. Cálculo teórico de la profundidad aparente con el láser en posición inclinada	63
Anexo 5. Programas de cálculo del espectro de absorbancia a partir de la teoría de Mie	68
Anexo 6. Validación del programa de cálculo replicando los resultados obtenidos por Haiss [8].	74
Anexo 7. Deducción de la ley de Beer-Lambert para la absorción.....	77
Anexo 8. Códigos originales de interés	79

RESUMEN

En el presente trabajo se han estudiado los efectos de la irradiación por un láser pulsado en una suspensión de nanopartículas de plata en el seno de un líquido. Las nanopartículas fueron inicialmente preparadas mediante la técnica de ablación láser en agua destilada. La irradiación actúa como una segunda ablación en las nanopartículas suspendidas y dio lugar a cambios en el tamaño de las partículas que fueron supervisados por el método de espectroscopía de absorción. Tanto la fabricación como la segunda ablación se realizaron con un mismo láser pulsado de Nd:YAG en modo fundamental (1064nm) con pulsos de 8ns y energías entre 5 – 30mJ/pulso, frecuencia ~20Hz. Se varió el número de disparos tanto en la síntesis, como en la segunda ablación para encontrar condiciones que favorezcan el cambio de tamaño. Se encontraron condiciones experimentales que reducen el tamaño de la nanopartícula pero no generan cambios en la distribución de tamaños. Se calculó el valor del diámetro de partícula mediante la teoría de dispersión multipolar y se comparó sus resultados con las técnicas de DLS y AFM. Se encontró que el tamaño medio de las nanopartículas puede ser controlado sin la necesidad de la utilización de métodos químicos, con una reducción aproximada de 13% después de 14000 disparos y sin ensanchamiento en la distribución de tamaños original.

Palabras clave

Coloides, ablación laser, espectroscopía de absorción.

ABSTRACT

In this work we have studied the effects of irradiation by a pulsed laser in a suspension of silver nanoparticles within a liquid. The nanoparticles were initially prepared by laser ablation technique in distilled water. Irradiation acts as a second ablation in the suspended nanoparticles and led changes in the size of the particles, they were monitored by absorption spectroscopy method. Both, the manufacture and the second ablation were performed using the same pulsed laser Nd: YAG (1064nm) pulsed with energies between 5 and 8ns – 30mJ/pulse. The number of shots in both the synthesis and second ablation was varied to find favorable conditions for resizing. Experimental conditions that reduce the size of the nanoparticle and a constant trend for the width of size distribution were found. the value of particle diameter was calculated by the theory of multipolar dispersion and its results were compared with DLS and AFM techniques. It was found that the average size of the nanoparticles can be controlled without the need for using chemical methods with an approximate 13% reduction after 14,000 shots without increased distribution original sizes.

Keywords

Colloids, laser ablation, absorption spectroscopy.

1 INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de plata (npsAg) tienen diversas aplicaciones industriales y científicas y su síntesis puede hacerse de diferentes maneras. La síntesis por vía química ha sido ampliamente estudiada, las publicaciones de los resultados de estas investigaciones demuestran que se puede tener un buen control y distribución de los tamaños de las nanopartículas (nps), no obstante, el control de la pureza de los preparados es complicado por la presencia de restos de reactivos, por ejemplo [1], [2]. Otro método de síntesis de npsAg es la ablación láser en medio acuoso. La ablación láser deja un alto grado de pureza debido a la inexistencia de reactivos para la obtención de npsAg; pero, por la naturaleza del fenómeno de ablación el control de los tamaños y distribución de tamaños es difícil.

La síntesis por ablación láser consiste en colocar el material fuente (una pastilla de plata) en un medio acuoso y disparar sobre él un láser pulsado de alta fluencia y tasa de repetición [3]. Una vez realizada la suspensión de nanopartículas mediante la técnica de ablación laser, la modificación de tamaños se puede realizar retirando el material fuente y disparando nuevamente la solución a modo de una segunda ablación láser en el seno del líquido [1]. Esto presenta una posibilidad para mejorar el control en los tamaños y distribución de tamaños de npsAg en síntesis láser.

La principal característica de la ablación láser es la violenta reacción del material a la gran cantidad de energía del láser concentrada en un espacio muy pequeño. El material en el interior de un líquido se desintegra a nivel atómico formando nanopartículas en el medio acuoso. Una segunda ablación en la solución coloidal interactúa directamente con las nanopartículas modificando sus formas y dividiéndolas de nuevo para hacerlas más pequeñas [3].

Existen algunos estudios sobre la modificación de nanopartículas metálicas mediante la irradiación de un láser continuo al coloide [4], [5] y mediante una

ablación láser (láser pulsado) al coloide [3], [4], [6], [7]. Los resultados publicados de estas investigaciones concluyen que existe una reducción de tamaños después de la ablación y también que se puede alterar su forma. La cuantificación de la variación en tamaños, distribución de tamaños y formas es un campo aún abierto a la investigación. Estudios anteriores han demostrado la factibilidad de caracterizar nanosuspensiones de nps metálicas directamente a partir del análisis del espectro de absorbancia [8]. La medición continua de absorbancia durante los procesos de fabricación puede entonces permitir evaluar la evolución de las distribuciones de tamaños de nps de plata en los nanocoloides.

El Laboratorio de Espectroscopía de la Facultad de Ciencias de la Escuela Politécnica Nacional cuenta con un láser pulsado Nd:YAG, de 1064nm, 10-250 mJ/pulso, tiempo de 8ns por pulso, y una tasa de repetición de máximo 20Hz. Con este sistema láser se puede fabricar nanopartículas y modificarlas mediante la técnica de ablación láser en medios líquidos [6]. El establecimiento de control para síntesis de nps de alto grado de pureza es un aporte que miembros de la comunidad académica pueden utilizar para la síntesis de nps de tamaños específicos para diversas aplicaciones.

Con base en esta motivación, el objetivo general del presente trabajo es *investigar relaciones funcionales entre los parámetros de la ablación láser con el cambio cuantitativo del tamaño de nanopartículas de plata.*

Para cumplir con el objetivo general se diseñó un sistema experimental que permita mantener control y repetitividad en la técnica de ablación láser en un medio líquido, las nanosuspensiones se caracterizaron mediante técnicas ópticas, de microscopía y se buscó una función matemática que ajuste los espectros de absorbancia de las nps para obtener datos cuantitativos de las características de tamaños y distribución de tamaños según el modelo matemático subyacente al ajuste. Finalmente se determinó los parámetros instrumentales que permitan obtener resultados controlados en la primera y segunda ablación láser.

En la sección 2 del presente trabajo se presenta un resumen de los fenómenos físicos y conceptos básicos necesarios para comprender y desarrollar esta investigación. En la sección 3 se describe el establecimiento de la metodología, es decir, el diseño y calibración del sistema que se planteó para realizar el experimento en condiciones controladas y repetibles. En la sección 4 se presentan los resultados y las discusiones, partiendo del modelo matemático para el ajuste a los espectros y determinación cuantitativa del ancho y la posición del pico de resonancia plasmónica, el cálculo del diámetro de la partícula mediante la teoría de dispersión multipolar, la síntesis de nanopartículas, su deformación mediante una segunda irradiación al coloide y las comparaciones con resultados de DLS y AFM. Finalmente en la sección 5 se presentan las conclusiones y recomendaciones para futuros trabajos y aplicaciones que se generen a partir de los resultados obtenidos.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Los fenómenos básicos que deben tenerse en cuenta para comprender y controlar el experimento son los relacionados con la interacción láser directamente con la muestra, la interacción del láser con el material sometido a ablación (electrones, moléculas, átomos, iones y partículas minúsculas), y la evolución de los sistemas de partículas en el tiempo.

2.1 PLASMA INDUCIDO POR IRRADIACIÓN DEL LÁSER PULSADO.

La irradiancia de una fuente es un parámetro muy importante con respecto a los efectos causados por la interacción de láser con la evolución de la muestra y plasma. La irradiancia media de un haz de láser pulsado enfocado sobre una superficie está dado por:

$$I_f = \frac{\pi E_L D^2}{4\tau_L f^2 \lambda^2 (M^2)^2} \quad (1)$$

Donde, I_f es la irradiancia (generalmente expresada en Wm^{-2} , E_L es la energía del pulso láser, D es el diámetro del haz láser enfocado (cintura del haz), τ_L es la duración del pulso, f es la longitud focal de la lente, λ es la longitud de onda del láser, y M^2 es un relación de la propagación del haz llamada factor de calidad del haz. Para un haz gaussiano ideal M^2 es igual a 1. Los valores típicos para los haces producidos por Nd: YAG están entre 2 y 10. La fluencia es el valor de tiempo integrado en Jm^{-2} [9]

La Figura 1 muestra, esquemáticamente, lo que sucede en y cerca del punto de interacción de un pulso láser que incide sobre la superficie de una muestra sólida. La secuencia de eventos comienza con la descomposición del material, se produce un calentamiento local y un vapor de alta presión es producido mientras

que una onda de choque que se propaga a una velocidad supersónica se crea con la expansión del vapor [9].

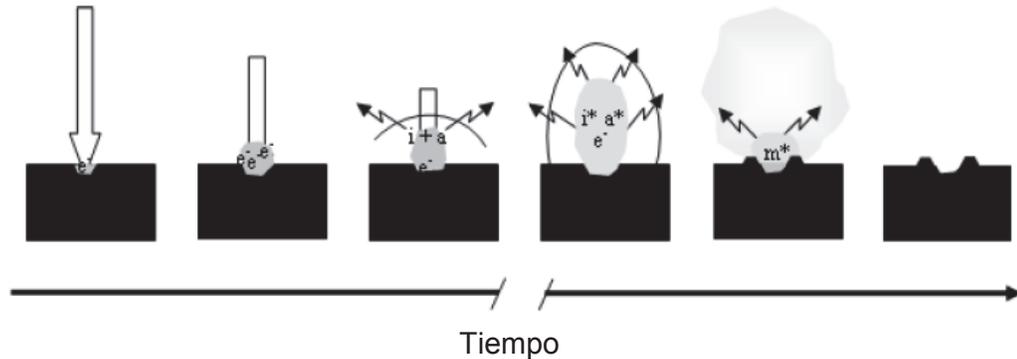


Figura 1. Secuencia de eventos después del impacto de un pulso láser (5ns) en una muestra sólida [9]. La flecha gruesa representa el pulso láser y su longitud la duración del pulso; e^- los electrones libres; i , especies iónicas; a , especies atómicas; m , especies moleculares; X^* , especies excitadas.

Esta interacción inicial del haz de láser con un material no es una cuestión sencilla y depende de características del láser y del material [10]. A partir de este primer momento, la evolución del plasma depende de una serie de otros factores relacionados, por ejemplo, a la irradiación del láser (Wm^{-2}), el tamaño de las burbujas de vapor, la composición del vapor, la composición y presión de la atmósfera que rodea la muestra y la longitud de onda láser [9], [11], [12].

En la primera fase de la formación del plasma hay dos pasos que conducen a la descomposición debido a la excitación óptica [13]. La primera consiste en tener o generar un par de electrones libres que sirven como receptores iniciales de energía a través de colisiones triples con fotones y partículas neutras. La segunda es la ionización en la región focal [13], [14]. Clásicamente, los electrones libres son acelerados por los campos eléctricos asociados con el pulso óptico en el período entre colisiones, que actúan para termalizar la distribución de energía de electrones. A medida que crecen las energías de los electrones las colisiones producen ionización, otros electrones y más absorción de energía que a su vez produce una avalancha de partículas [13], [14].

El plasma se expande hacia fuera en todas las direcciones desde el volumen focal [6]. Sin embargo, la tasa de expansión es mayor hacia la lente de enfoque, porque la energía óptica entra en el plasma en esa dirección. Una pluma se forma como resultado de esta expansión no isotrópica. La velocidad inicial de la expansión del plasma es del orden de 10^5ms^{-1} [11]. Se escucha un sonido causado por la onda de choque procedente del punto focal (efecto fotoacústico) [15].

Entre su inicio y la descomposición, el plasma evoluciona a través de varias fases transitorias, a medida que crece e interactúa con el entorno [15], [11]. Los tres modelos de propagación y expansión son la combustión soportada por láser (laser-supported combustion, LSC), detonación soportada por láser (laser-supported detonation, LSD), y la radiación de ondas soportadas por láser (laser-supported radiation, LSR). La diferencia entre ellas está presente en sus predicciones de las propiedades de opacidad y de transferencia de energía del plasma a la atmósfera inmediata [15].

El plasma se enfría y se descompone de varias maneras. Los iones y electrones se recombinan para formar moléculas, racimos de partículas y nanopartículas estables. Las temperaturas típicas de plasma están alrededor de decenas de miles de grados (varios electronvoltios) que se consiguen poco después de su generación, para las energías del pulso láser de $10 - 100 \text{mJ}$, y lentes con distancias focales de $5 - 25 \text{cm}$, por lo tanto, se obtienen irradiancias en el rango de $10^9 - 10^{11} \text{Wcm}^{-2}$ [10].

2.2 ABLACIÓN LÁSER

La ablación ha sido objeto de muchos estudios, tanto teóricos como experimentales, cuyos principales objetivos son comprender la relación entre los diversos parámetros instrumentales (duración del pulso, la longitud de onda del láser y de irradiación del pulso y fluencia), las características de la muestra (conductividad térmica, difusividad térmica, reflectividad de la superficie,

coeficiente de absorción óptica, fusión y punto de ebullición), la composición atmosférica ambiental y la cantidad de material desprendido [14], [16], [17], [18].

La ablación con láser es la expulsión de material desde una superficie debido a la absorción directa de energía láser [19]. El inicio de la ablación se produce por encima de una cierta fluencia umbral, que dependerá del mecanismo de absorción, es decir, las propiedades del material como la microestructura, la morfología, la presencia de defectos, y de los parámetros del láser, tales como longitud de onda y duración del pulso [19]. Las fluencias de umbral típicas para metales están entre 1 y 10 Jcm^{-2} , para aislantes inorgánicos entre 0,5 y 2 Jcm^{-2} , y para los materiales orgánicos entre 0,1 y 1 Jcm^{-2} [18].

Una variedad de mecanismos para la expulsión de material pueden estar activos durante la ablación láser dependiendo de las características del material y del láser utilizado tales como el tipo de material, la longitud de onda, la fluencia y la duración de pulso [11]. A fluencias bajas, los mecanismos fototérmicos para la ablación incluyen evaporación de material y la sublimación. Para los sistemas de múltiples componentes, las especies más volátiles pueden agotarse más rápidamente, cambiando la composición química del material restante [20]. Si se tiene mayor fluencia, la nucleación heterogénea de burbujas de vapor conduce a ebullición normal. Si el calentamiento material es suficientemente rápido para que el material se acerque a su temperatura crítica, la rápida nucleación homogénea y la expansión de las burbujas de vapor llevan a una ebullición explosiva (explosión de fase) llevándose fragmentos de material sólido y líquido [12]. Estos mecanismos térmicos pueden ser entendidos como cambio de fase termodinámico en respuesta a las altas temperaturas [20].

Cuando el tiempo de excitación es más corto que el tiempo de termalización en el material, pueden ocurrir mecanismos de ablación fotoquímicos [12]. Por ejemplo, con pulsos ultrarrápidos, ionización directa y la formación de densos plasmas electrón-hueco puede conducir a transformaciones de fase atómicas, ruptura

directa de enlace, y la desintegración explosiva de la red a través de la repulsión electrónica (explosión de Coulomb) [17].

En todos los casos, el material expulsado se acompaña de una pluma emitida desde la zona irradiada (Figura 2). La pluma de vapor puede contener grupos de material sólidos y líquidos. A altas intensidades, una fracción significativa de la especie puede ser ionizada, produciendo el plasma iónico. También, con pulsos más largos de picosegundos, la interacción de la luz láser con la columna de partículas puede ser significativa [14].

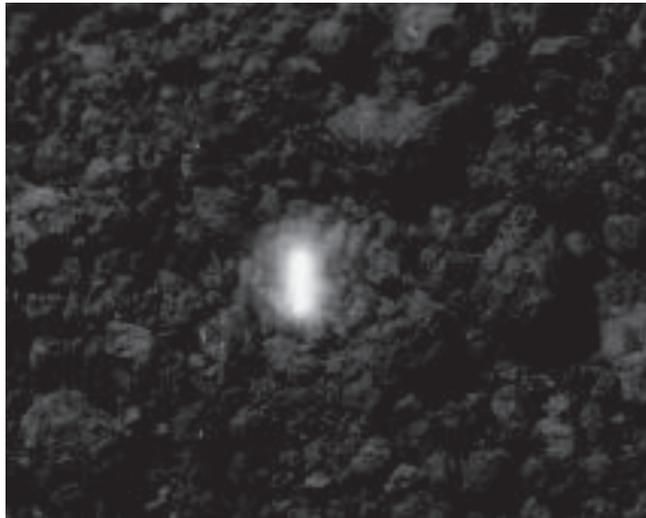


Figura 2. Plasma formado en el material con una lente esférica, 4-5 mm de altura. La figura muestra la pluma de plasma provocada por un láser de ns sobre una muestra de tierra común. Tomado de [14].

La pluma puede absorber y dispersar la radiación, cambiando el flujo real recibido por la superficie. El retroceso de la pluma puede generar ondas de choque en el material, causando deformación plástica y endurecimiento [19]. El retroceso puede causar también la expulsión de cualquier material fundido restante. La resolidificación del líquido expulsado y condensación del material de la pluma forma películas delgadas y racimos de nanopartículas (*clusters*) que, generalmente pueden alterar la topografía en el borde y las zonas circundantes de la región sometida a ablación [21].

Diferencias notables se observan cuando la duración del pulso se reduce de nanosegundos a pico y femtosegundos [16]. Para los pulsos más cortos, la escala de tiempo se aproxima o está por debajo del tiempo de relajación de fonones. Esto significa que la energía del pulso de láser se debe transferir al material antes de que pueda alcanzar el equilibrio térmico [10]. Una característica de los impulsos de femtosegundos es que el plasma inducido se expande muy rápidamente (al menos en un orden de magnitud más rápido que con la escala de nanosegundos) porque no se vuelve a calentar por la absorción del haz de láser [9].

Los escenarios de ablación dependen de una matriz multidimensional de parámetros que incluyen las propiedades del material y las propiedades de láser. Fluencias láser de microjulios a milijulios por centímetro cuadrado pueden causar la desorción de los átomos y los iones sin cambio físico evidente a la superficie [22].

2.3 NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Las nanopartículas metálicas dispersas en materiales dieléctricos exhiben un fuerte pico característico de absorción, debido a la resonancia de plasmones. Los plasmones superficiales son oscilaciones colectivas de los electrones en la banda de conducción, y han atraído un interés intenso recientemente debido a su amplia gama de aplicaciones potenciales [22], [23].

Estas oscilaciones colectivas de los electrones conducen a una interacción resonante entre la luz incidente y el conductor. La forma, la intensidad y la posición del pico dependen del tamaño, la forma, la concentración, y el estado químico de los nanoracimos o nanoclústeres y también la posible interacción entre ellos [24]. En particular, trabajos previos han demostrado que el tamaño medio de nanopartículas metálicas crece cuando crece el valor de la posición del pico de resonancia plasmónica [25], [8], [26], [27]. Por ejemplo, para nanopartículas de oro el pico de resonancia plasmónica se desplaza desde 525nm hasta 585nm cuando

son nps esféricas, sin recubrimiento, en una suspensión acuosa pura, su diámetro medio cambia desde 25nm a 110nm, respectivamente [8].

Las nanopartículas metálicas son un puente que une los sistemas atómicos y moleculares con el material macroscópico, en consecuencia las propiedades físicas y químicas de las nanopartículas metálicas varían dependiendo de su tamaño y forma [28].

Los ejemplos más destacados son propiedades que dependen del tamaño como la actividad catalítica y el punto de fusión de los metales. Especialmente las propiedades ópticas de las nanopartículas de metal son de interés general, porque los espectros ópticos están dominados por las excitaciones de las oscilaciones colectivas de los electrones de la banda de conducción, es decir, las resonancias de superficie plasmónica, o la superficie de excitación plasmón-polaritrón [29]. Estas resonancias conducen a picos de absorción característicos en el espectro óptico, cuya amplitud, posición y anchura dependerá del tamaño, forma, material dieléctrico, la estructura y el material circundante de las cuales se componen las nanopartículas [30].

La manipulación de nanopartículas con diferentes tipos de luz láser se ha realizado desde el pasado hasta la actualidad con diferentes enfoques y objetivos, como remodelar, fundir, o fragmentar nanopartículas, por ejemplo [6]. Pero la adaptación de un método basado en irradiación de láser pulsado de nanosegundos para establecer selectivamente el tamaño de las nanopartículas es aún difícil y los resultados publicados que existen en este tema son poco generales.

En esta contribución se presentan los primeros resultados del Laboratorio de Espectroscopia en la fabricación y modificación de las nanopartículas metálicas mediante irradiación láser con pulsos de nanosegundos.

3 METODOLOGÍA

El diseño experimental incluyó el diseño y la fabricación de una cubeta especial que mantiene el líquido en movimiento y asegura la redistribución de partículas en el interior de todo el volumen del líquido durante la ablación. Se caracterizó el sistema con el uso del láser y se determinaron las variables como la energía por pulso, el solvente para el medio acuoso, volumen del líquido y movimiento del agua que afectan el tamaño y distribución de las nps. En particular, se sintetizaron nanopartículas variando el número de disparos, la energía por disparo, y las condiciones del solvente, así se pudo tener diferentes concentraciones caracterizadas por distintos tamaños y distribución de tamaños.

Las nanosuspensiones producto de la primera ablación se sometieron a nueva irradiación láser (segunda ablación) para modificar los tamaños y distribución de tamaños. Las nps se caracterizaron usando métodos ópticos como medidas de absorbancia y dispersión dinámica de luz (Dynamic Light Scattering, DLS), y con microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy, AFM). Se determinó una función matemática adecuada para ajustar el espectro de absorbancia de las npsAg y a partir de los parámetros del ajuste se definió la posición del pico de resonancia plasmónica y el ancho de distribución de tamaños de forma cuantitativa. Se determinó el tamaño promedio de las nanopartículas mediante un modelo matemático para la dispersión de luz que relaciona la longitud de onda de resonancia plasmónica con el diámetro de la partícula utilizando la teoría multipolar de dispersión. Se comparó los valores obtenidos en el desarrollo anterior con las mediciones experimentales de DLS y AFM.

3.1 MATERIALES E INSUMOS

Los materiales e instrumentos utilizados en el presente trabajo son los siguientes:

- Agua destilada conseguida en el mercado local, pureza medida de <4ppm de sales disueltas.

- Medidor de sólidos disueltos modelo ZT-2, HM Digital, Culver, California, Estados Unidos.
- Medidor de energía y potencia óptica, Thorlabs, modelo PM100D, Dachau, Alemania.
- Metanol, Emsure, Merck KGaA, Darmstadt, Alemania.
- Acetona, Emsure, Merck KGaA, Darmstadt, Alemania.
- Plata pura de mina adquirida en el mercado local.
- Láser Nd:YAG en modo fundamental (1064nm) con pulsos de 8ns y energías entre 5 – 30mJ/pulso, marca BigSky, Bozeman, Montana, Estados Unidos.
- Analizador de tamaño de partícula, NanoBrook 90, Brookhaven Inc., Plus, New York, Estados Unidos.
- Microscopio de Fuerza Atómica Nanosurf, NaioAFM, Liestal, Suiza.
- Software: Solidworks 2015, Circuit Maker, Gwyddion 2.45, Origin 9.0, Phyton, Fortran, SO Ubuntu 16.04.1, SO Windows 10.

3.2 ARREGLO EXPERIMENTAL

La síntesis y fragmentación de las nanopartículas por ablación láser se realizó mediante el esquema de la Figura 3.

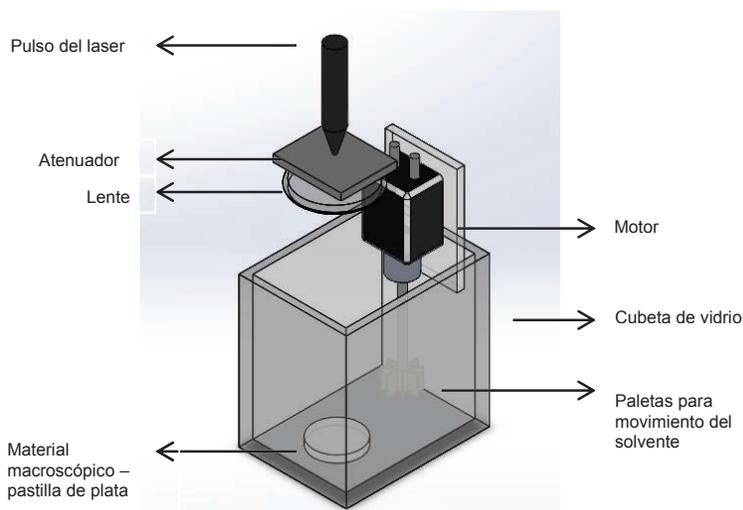


Figura 3. Diagrama experimental para la síntesis y modificación de nanopartículas de plata. El pulso laser ingresa atenuado y enfocado para impactar en el material macroscópico.

La irradiación láser puede ser controlada mediante el uso de un atenuador (representado en el diagrama) que puede controlar la energía por pulso entregado. Este es un controlador electrónico incluido en el controlador del láser en una escala de 1 a 10 puntos con pasos de 0.5.

Se realizó una calibración del controlador para encontrar una relación funcional que muestre el valor real de energía en cada punto de la escala arbitraria. Para la medida de potencia por pulso se utilizó el equipo PM100D, se disparó 50 veces y se calculó el promedio de energía por disparo y su desviación en cada punto de la escala, sin embargo se encontró que con valores relativamente altos de la intensidad se pueden provocar daños en el instrumento de medida cuando se supera el punto 3 de la escala arbitraria. Los resultados pueden ser vistos en el Anexo 1.

La solución para medir valores de intensidad relativamente alta del láser fue hacer una toma de datos indirecta. Se obtuvo la lectura del haz reflejado en una superficie de vidrio, dado que cuando un haz atraviesa un vidrio a un ángulo fijo el haz se divide de forma que la mayor parte (<90%) atraviesa el vidrio y una pequeña parte se refleja (>10%) de forma proporcional [31]. En este experimento se utilizó un portaobjetos de microscopio y se midió de acuerdo al esquema presente en la Figura 4.

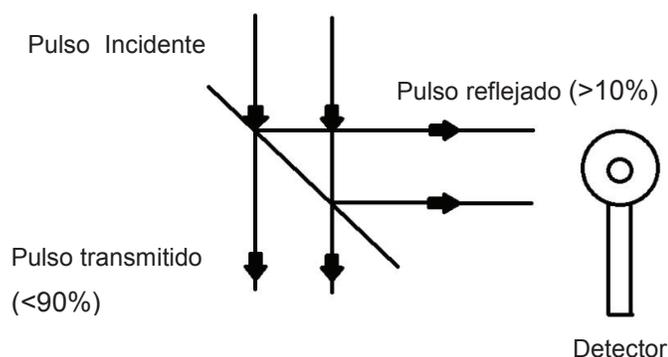


Figura 4. Diagrama para la toma de datos de intensidades del láser. La figura muestra el pulso incidente, el vidrio y la energía reflejada que se capturó en el detector.

Los resultados tabulados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Valores promedio de la energía cada 50 disparos con sus desviaciones estándar y su respectivo valor en la escala arbitraria.

Escala Arbitraria	Promedio	Desviación estándar	Escala Arbitraria	Promedio	Desviación estándar
	mJ	mJ		mJ	mJ
0,5	5,031	2,092	5,5	127,388	0,811
1	11,136	3,086	6	144,715	1,121
1,5	15,842	4,145	6,5	160,260	1,463
2	25,523	1,836	7	178,349	1,758
2,5	40,461	1,857	7,5	196,015	1,697
3	54,678	1,555	8	213,821	1,622
3,5	67,906	2,086	8,5	216,789	1,272

4	82,193	1,661	9	248,728	1,414
4,5	97,230	2,212	9,5	243,075	18,005
5	112,408	1,832	10	250,000	15,093

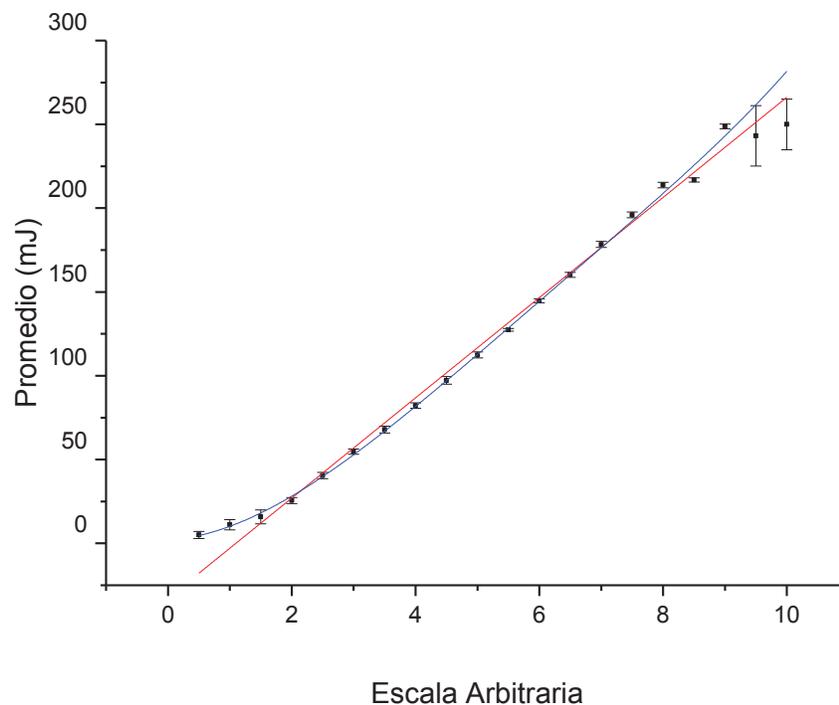


Figura 5. Ajustes para el promedio de la energía en cada disparo en función de la escala arbitraria con barras de error. Uno de los ajustes es un polinomio de grado 5 (línea azul) y otro es de una recta (línea roja).

Los valores no describen directamente una línea recta, pero existe una franja de linealidad.

Con un ajuste lineal se obtiene para la potencia P en función del número correspondiente de la escala arbitraria n es:

$$P = 29.89n - 32.79 \quad (2)$$

Se observa que tiene un comportamiento lineal en la mayor parte de la escala ($R^2 = 0.989$) excepto para valores muy bajos y muy altos en escala de energía.

Con un ajuste polinomial de grado 5, la potencia P en función del número correspondiente de la escala arbitraria n es:

$$P = 1.898 + 2.336n + 6.506n^2 - 0.575n^3 + 0.008n^4 + 0.001n^5 \quad (3)$$

El coeficiente de correlación de Pearson muestra que un mejor ajuste es el polinomio ($R^2 = 0.998$); sin embargo, asumir la escala lineal no es una mala aproximación dado que la pendiente y el corte tienen desviaciones mucho más pequeñas que su valor (lo que no ocurre con el ajuste polinomial), además tiene la ventaja de ser más sencilla para su manejo. La energía utilizada en el experimento corresponde a 1.5 en escala arbitraria o $\sim 16 \text{ mJ}$. A menores energías la estimación del valor de energía no es lineal y con más energía existe salpicadura del solvente, por lo que se evitaron valores mayores para evitar este problema.

Siguiendo la literatura, se realizaron varias pruebas con diferentes solventes se utilizó acetona, metanol y agua destilada [6], [32]. Entre las razones indicadas para explorar esos solventes en particular, se tienen las siguientes. Los alcoholes, de acuerdo a la literatura [6], [32] tienen la ventaja que mantienen a la suspensión de partículas preparadas por ablación láser estable y evitan la precipitación y aglomeración. Sin embargo, estas sustancias son volátiles y por lo tanto, el volumen de la preparación durante la ablación y segunda ablación tiende a variar durante los experimentos, debido al tiempo que requieren. Esto provoca cambios en la energía total efectiva entregada a la nanosuspensión, como se explica a continuación en una discusión sobre la altura aparente de enfoque y la fluencia efectiva. Estas sustancias se inflaman además con facilidad, y la chispa generada por el impacto del pulso láser enfocado puede provocar la inflamación en la superficie de la suspensión. Para evitar estos problemas prácticos, se realizaron los experimentos utilizando solamente agua destilada.

Si la ablación láser se realiza en medio acuoso, el pulso del láser se refractará al ingresar al agua. La posición de la altura real a la que incide el láser (*spot*) se calcula a partir de la altura aparente como

$$h = H \left(\frac{1 - \text{sen}^2(\alpha)}{n^2 - \text{sen}^2(\alpha)} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Donde h es la profundidad real y H es la profundidad aparente. Para una altura de un centímetro de agua destilada el *spot* ($\phi = 100 \text{ um}$) del láser se ubica a una altura de 2.5 mm desde la superficie si el láser impactaba en esta antes de añadir el agua. Este valor debe tenerse en cuenta el momento de alinear el foco de la ablación en el material macroscópico y también al calcular la fluencia entregada al material macroscópico y a la fragmentación. En este caso; el espesor de la pastilla de material macroscópico es alrededor de 2mm, por tanto se presume que no existe pérdida significativa de fluencia. Los detalles del cálculo de esta ecuación y valores, así como un cálculo adicional para el láser en posición oblicua, se encuentran realizados en el Anexo 4.

Si el *spot* del láser sube debido a la refracción del líquido, la fluencia en el material no es la misma. Se calculó la fluencia mediante la ecuación (5).

$$f = \frac{E}{A} \quad (5)$$

Donde E es la energía del pulso calculada mediante la calibración y A es el área del *spot*. Si la altura del agua fuera 0.9 cm el *spot* se eleva 2.2 mm o si fuera 1.1 cm se eleva 2.7 mm. Estos valores son de interés por los errores sistemáticos inherentes a la vista al colocar el solvente en la cubeta. El diámetro del *spot* para estos valores son 132 um y 118 um.

Tabla 2. Datos de Fluencia calculada para diferentes diámetros del punto de impacto láser y diferentes energías

No. Escala	Energía(J)	Fluencia (J/cm ²) 100um	Fluencia (J/cm ²) 118um	Fluencia (J/cm ²) 132um	Fluencia (J/cm ²) 150um
0,50	0,005	64,06	46,01	36,76	28,47
1,00	0,011	141,79	101,83	81,38	63,02
1,50	0,016	201,71	144,87	115,77	89,65
2,00	0,026	324,97	233,39	186,51	144,43
5,00	0,112	1431,22	1027,88	821,41	636,10
10,00	0,250	3183,10	2286,05	1826,85	1414,71

La cubeta para movilizar el material ablacionado y mezclarlo adecuadamente es un prisma rectangular (Figura 27, Anexo 2) y tiene un motor acoplado a uno de sus lados controlado por una fuente regulable de 5V (Anexo 3). El control de las revoluciones del mismo se hace por medio del voltaje entregado por la fuente construida.

Con un voltaje directo de un 1V se obtienen 86 revoluciones por minuto. A más revoluciones el medio líquido se vuelve caótico, y existen gotas que saltan a las paredes de la cubeta reduciendo la altura del líquido.

Para ilustrar este efecto se puede comparar la síntesis de nanopartículas por ablación láser sin el uso del motor y otra con el motor en funcionamiento. Se tomó como referencia la posición del pico de resonancia plasmónica encontrado y la distribución de tamaños mediante el procedimiento matemático descrito en la sección 4.1 y [8].

Para una síntesis de 2000 disparos se realizaron 9 pruebas

Tabla 3. Pico de resonancia plasmónica promedio en 9 síntesis de 2000 disparos con uso y sin uso del motor

2000 disparos	Promedio	Desviación
Sin movimiento	393,23	3,19

Con movimiento	398,34	3,91
----------------	--------	------

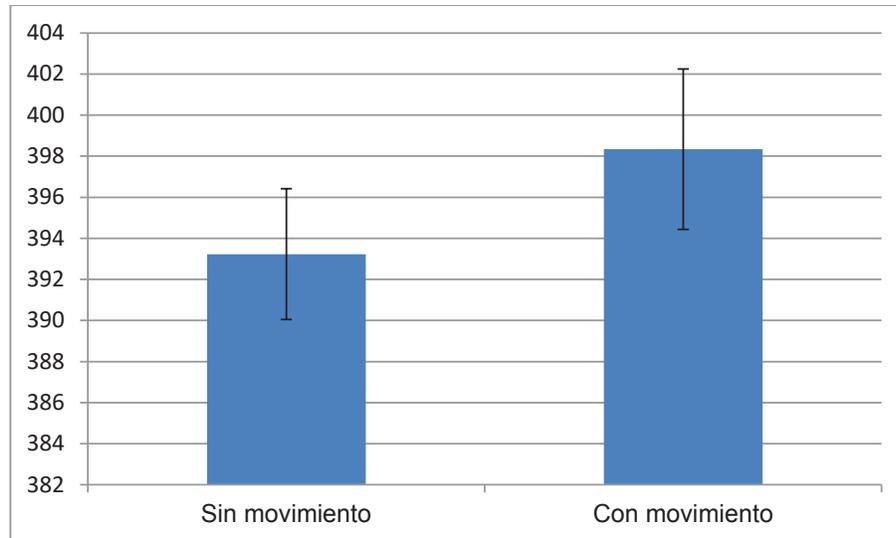


Figura 6. Promedio del pico de resonancia plasmónica con 2000 disparos

Para una síntesis de 6000 disparos se realizaron 3 pruebas

Tabla 4. Posición del pico de resonancia plasmónica promedio en 3 síntesis de 6000 disparos con uso y sin uso del motor

6000 disparos	Promedio	Desviación
Sin movimiento	402,16	1,54
Con movimiento	401,18	0,89

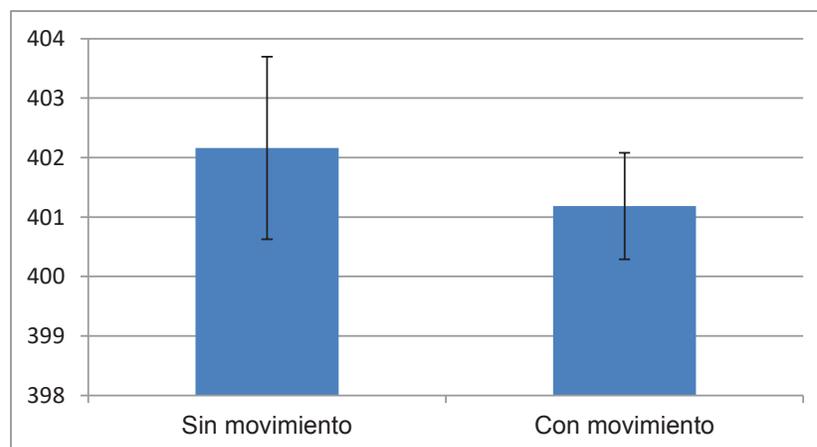


Figura 7. Promedio de la posición del pico de resonancia plasmónica con 6000 disparos

El experimento con síntesis de 2000 disparos muestra que con el líquido en movimiento el pico de resonancia plasmónica promedio es mayor, lo que implica que su tamaño es mayor, presumiblemente la interferencia de partículas en el agua sin movimiento fragmenta a las partículas reduciendo su tamaño. En la síntesis de 6000 disparos los valores promedios no son comparables dado que su diferencia es del orden de la desviación de las medidas.

La distribución de tamaños tiene un comportamiento similar al de la posición del pico de resonancia plasmónica. En el caso de la síntesis con 2000 disparos la cubeta con movimiento de solvente presenta un ancho de distribución de $24.1 \pm 0.8 \text{ nm}$ mientras, que sin el movimiento existe un ancho de distribución de $27.3 \pm 1.7 \text{ nm}$. Esto significa que las nanopartículas son más homogéneas cuando el motor redistribuye las partículas en el volumen del solvente lo que permite argumentar a favor de la existencia de una fragmentación en la columna de ablación sobre el material y a lo largo de la línea de incidencia del láser. En el caso de la síntesis con 6000 disparos la cubeta con movimiento de solvente genera un ancho de $23.3 \pm 1.4 \text{ nm}$ mientras que sin el movimiento existe el ancho de distribución va a $25.9 \pm 2.1 \text{ nm}$. La diferencia entre estos valores es muy cercana al orden de la desviación de las medidas, lo que parece no ser estadísticamente significativo. Una razón para la menor influencia del movimiento del solvente en la homogenización del tamaño de las nanopartículas con más disparos puede ser la cada vez mayor concentración de partículas existentes en el líquido durante los disparos posteriores, por lo que a pesar del movimiento, existirá un número importante de partículas en cualquier momento en la línea de vista del láser.

4 RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 ANÁLISIS DE ESPECTROS

De los resultados se puede ver que el método y el sistema experimental diseñado permite mantener un grado de control bueno de la ablación, al reducir la interferencia que existe entre las primeras partículas desprendidas del material macroscópico y los pulsos que continúan en el procedimiento de síntesis. Los resultados muestran un desplazamiento de la posición del pico de resonancia plasmónica hacia menores λ , que existe probablemente una fragmentación previa de las nps cuando no hay circulación del solvente. La recirculación introducida por el motor reduce este efecto indeseable. La fuente regulable permite controlar la velocidad de rotación para no perder la altura del solvente.

Pre-tratamiento de los espectros de absorción

En referencias que se encuentran en la literatura se puede ver la forma del espectro de absorbancia de las nanopartículas de plata y los parámetros de interés relacionados con esa forma, como el ancho, posición del pico y la altura del mismo [6], [8], [26]. También se ha reportado que los valores de cada uno de estos parámetros se relacionan fuertemente con la distribución de tamaños, el tamaño medio de las nanopartículas, la concentración de las mismas, y otras características adicionales [6], [26]. La cuantificación de estos parámetros es por tanto fundamental y para determinarlos es importante poder analizar los espectros cuantitativamente con relativa precisión.

En nuestro caso, el espectro de absorbancia se analiza en el intervalo de longitudes de onda de interés, es decir en la zona en la que se encuentra el pico plasmónico de las npsAg (~400nm) entre 300nm-625nm (Figura 8).

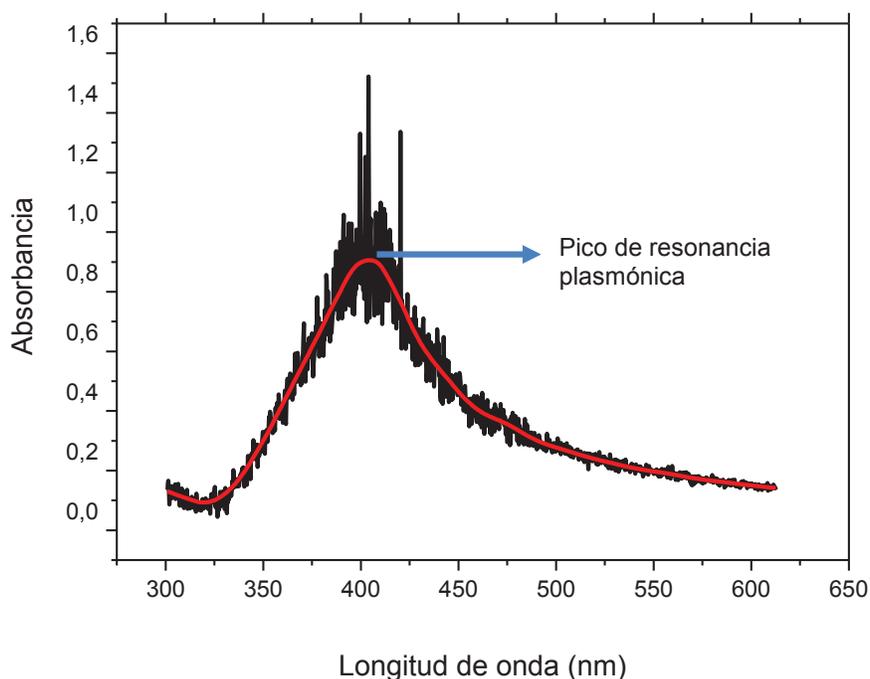


Figura 8. Espectro de absorción puro (negro) y suavizado (rojo) de nanopartículas de plata sintetizadas bajo 6000 disparos, rango 300-625nm. La flecha muestra el pico de resonancia plasmónica.

El espectro mostrado en la Figura 8, tiene de ruido, lo que puede complicar el cálculo de los valores numéricos de la posición del pico de resonancia plasmónica y del ancho de distribución de tamaños. Con el objetivo de eliminar el ruido se suavizaron las señales [33]. Para esto, se usó la opción de “regresión local Lowess” en Origin 9.0, que detecta tendencias en los datos ruidosos con un gran número de puntos de datos [34] como se observa en la Figura 8.

Ajuste de los picos de resonancia.

Como se indicó es importante hacer la medición precisa de la posición del pico de resonancia plasmónica (x_{c1}) y el ancho a media altura del pico (fwhm, w). La determinación de estos valores a partir del espectro sin tratar de absorción se complica por el ruido natural experimental. Por esta razón se ha escogido ajustar el pico en la zona de interés con una función matemática que mantenga las características de simetría y forma fundamental del pico. Una investigación

empírica ha permitido determinar que el pico de resonancia plasmónica y el valor de distribución de tamaños se puede ajustar con una función que es la suma de una función Gaussiana en el principio más una exponencial en la parte final. En Origin 9.0 esta función se llama de Chesler-Cram (CCE) [35]. Este ajuste cumple con lo propuesto, pero añade una tangente hiperbólica como producto a la exponencial para solucionar la discontinuidad del punto que une el comportamiento gaussiano y el comportamiento exponencial.

$$y = y_0 + A \left[e^{-\frac{(x-x_{c1})^2}{2w}} + B \left(1 - \frac{1}{2} \left(1 - \tanh(k_2(x - x_{c2})) \right) \right) e^{-\frac{1}{2}k_3(|x-x_{c3}|+(x-x_{c3}))} \right] \quad (6)$$

Los parámetros de interés de la ecuación serán x_{c1} representa el centro de la gaussiana y por tanto la posición del pico de resonancia plasmónica. Además, w representa el cuadrado del ancho de la distribución de tamaños de las nanopartículas.

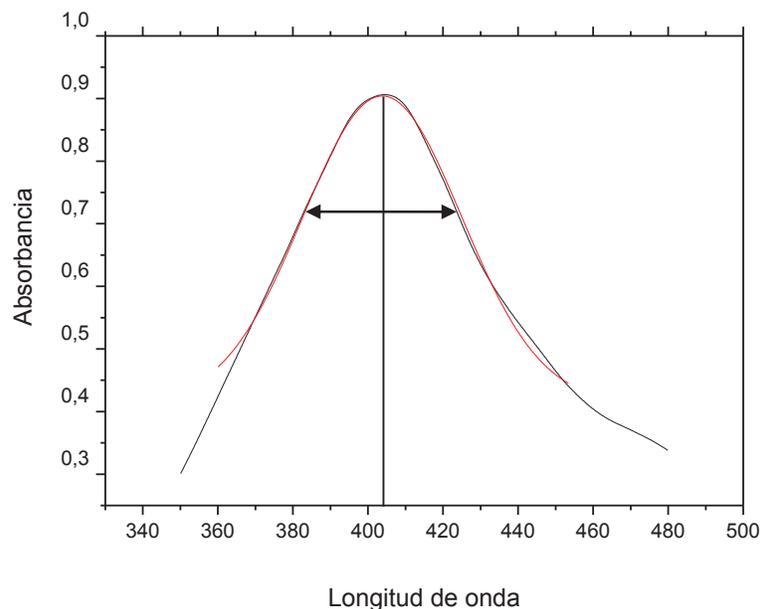


Figura 9. Ajuste del espectro de absorción suavizado de nanopartículas de plata sintetizadas bajo 6000 disparos. Los parámetros x_{c1} (línea vertical) y w (línea horizontal) se encuentran graficados, se puede ver un resultado muy satisfactorio en la reproducción de la simetría y forma del resultado experimental.

Los ajustes tomados para el modelo Chesler-Cram se tomaron para todos los espectros en los límites de 360.05 nm y 453.39 nm, donde ajusta correctamente y da valores cuantificables de los parámetros. Por ejemplo, aplicando dicho ajuste al ejemplo de la Figura 9, se obtiene valores de $\lambda = 403 \text{ nm}$ para el pico de resonancia plasmónica y distribución de tamaños de 31 nm.

4.2 CÁLCULO DEL DIÁMETRO DE LAS NANOPARTÍCULAS USANDO LA TEORÍA DE MIE

Utilizando como referencia principal el trabajo de Haiss [8], la dependencia del tamaño de partículas esféricas de plata con la longitud de onda del pico de resonancia plasmónica fue analizada mediante la teoría de la dispersión multipolar. El trabajo de Haiss es sobre nanopartículas de oro, y debió ser modificado y extendido para las npsAg de este trabajo. Para esto, se corrigió el índice de refracción complejo de la plata para el efecto de una reducción del camino libre medio de los electrones de conducción en pequeñas partículas metálicas. Los resultados presentados se pueden utilizar para determinar tanto el tamaño como la concentración de las nanopartículas de plata directamente a partir de los espectros de absorbancia.

En 1908, Gustav Mie desarrolló una teoría en un esfuerzo por entender los colores variados en la absorción y la dispersión de luz por pequeñas partículas coloidales de oro suspendidas en agua, es por esto que dicho problema se aborda comúnmente con el nombre de “la teoría de Mie” [25] (aunque casi al mismo tiempo Peter Debye considera el problema de la presión de radiación ejercida sobre las pequeñas partículas en el espacio [36]).

La sección transversal de absorción σ_{ext} de una partícula esférica con radio R embebido en un medio con función dieléctrica ϵ_m a una longitud de onda λ puede ser representada por la siguiente ecuación [8]:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k|^2} \sum (2L + 1) \text{Re}(a_L + b_L) \quad (7)$$

Aquí, $k = 2\pi\sqrt{\epsilon_m}/\lambda$ es el vector de onda, $a_L(R, \lambda)$, $b_L(R, \lambda)$ son los coeficientes de dispersión en términos de las funciones de Ricatti- Bessel ($\eta_L(x)$ y $\psi_L(x)$) [6].

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi'_L(x) - \psi'_L(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta'_L(x) - \psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (8)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi'_L(x) - m\psi'_L(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta'_L(x) - m\psi'_L(mx)\eta_L(x)} \quad (9)$$

$x = kR$, es el parámetro para el tamaño y $m = n/n_m$, donde n es el índice de refracción complejo de la partícula y n_m es el índice de refracción real del medio circundante. Para partículas muy pequeñas, es decir, para $x \ll 1$, el campo eléctrico es aproximadamente homogéneo dentro de las áreas de dimensión de las partículas, y por tanto es suficiente tener en cuenta únicamente el primer término multipolar, dipolo eléctrico (es decir, $L = 1$).

Para el cálculo numérico de la eficiencia de absorción Q_{ext} ($Q_{ext} = \sigma_{ext}/\pi R^2$) fueron utilizados como base los códigos de FORTRAN de Bohren y Huffman [25], de Maetzler [27] y de Navarro [26]. El índice de refracción complejo $n(\lambda)$ para la plata fue tomada del trabajo experimental de Johnson y Christy [37].

Todos los cálculos se realizaron con medio circundante de agua a 20°C, temperatura a la que se tiene un índice de refracción de longitud de onda independiente ($n_{med} = 1.333$) [26]. Dado que las funciones ópticas de la plata son dependientes del tamaño de la partícula para tamaños de partícula más pequeños que el recorrido libre medio en plata macroscópica, se ha corregido n considerando la influencia de un recorrido libre medio reducido de los electrones en la banda de conducción.

La constante dieléctrica compleja ϵ ($\epsilon = n^2$) se divide en las contribuciones de los electrones ligados (B_1 y B_2) y las contribuciones de los electrones libres ($A_1(R)$ y $A_2(R)$) de acuerdo a la siguiente ecuación [8].

$$\epsilon(R) = \epsilon_1(R) + i\epsilon_2(R) = (A_1(R) + B_1) + i(A_2(R) + B_2) \quad (10)$$

Con

$$A_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_0^2} \quad (11)$$

Y

$$A_2 = \frac{\omega_p^2 \omega_0}{\omega(\omega^2 + \omega_0^2)} \quad (12)$$

La frecuencia de plasma ω_p la frecuencia de colisión ω_0 son definidas como:

$$\omega_0 = 1/\tau_S \quad (13)$$

Y

$$\omega_p = (4\pi N_e e^2 / m^*) \quad (14)$$

Aquí τ_S es el tiempo de colisión estática ($3.7 * 10^{-14}$ s para la plata de acuerdo a [38]), N_e es la densidad de electrones de conducción, e es la carga del electrón y m^* es la masa efectiva del electrón de conducción. El camino medio libre medio de los electrones de conducción para el material macroscópico ($l_\infty \sim 52$ nm para la plata [39]) es simplemente el producto de τ_S y la velocidad de Fermi (v_F). En pequeñas partículas el camino libre medio se reduce debido a las colisiones de electrones con la superficie de la partícula, que está representado por una contribución adicional τ_c al tiempo de colisión, donde $\tau_c = R/v_F$ y por lo tanto la dependencia del camino libre medio de R para una pequeña partícula esférica está dada por

$$l(R)^{-1} = l_{\infty}^{-1} + R^{-1} \quad (15)$$

Para tener en cuenta este efecto, se calcula $\omega_0(R)$ ($\omega_0(R) = \omega_0 + v_F/R$) y las contribuciones de los electrones libres en las constantes dieléctricas se vuelven a calcular de acuerdo con las ecuaciones descritas anteriormente utilizando $\omega_0(R)$ en lugar de ω_0 . Los resultados para $Q_{ext}(R, \lambda)$ que se muestran en este trabajo se calcularon usando funciones ópticas corregidas por el efecto de camino libre medio a través de este procedimiento [8].

Para el cálculo numérico de la corrección se tomó como base el código original en FORTRAN presentado por Haiss y sus colaboradores en [8]. Finalmente para el cálculo numérico de Q_{ext} para varios diámetros de partículas se utilizó los códigos en PHYTON descritos en el Anexo 5. Se probó el código con datos de la literatura para nanopartículas de oro y se replicó los resultados de la referencia [8] de una manera satisfactoria. Los detalles se encuentran descritos en el Anexo 6. Si se desean revisar, los códigos originales pueden ser encontrados en el Anexo 8.

La Figura 10 muestra la eficiencia de absorción (Q_{ext}) en dependencia de λ para diámetros de partículas entre 15 y 65 nm. La resonancia plasmónica es claramente visible como un pico en el espectro de absorbancia en el rango entre 390 y 420 nm. Los cálculos se realizaron para más tamaños, sin embargo no se presentan graficados para una mejor visualización. Estos datos se encuentran presentados en la Tabla 5.

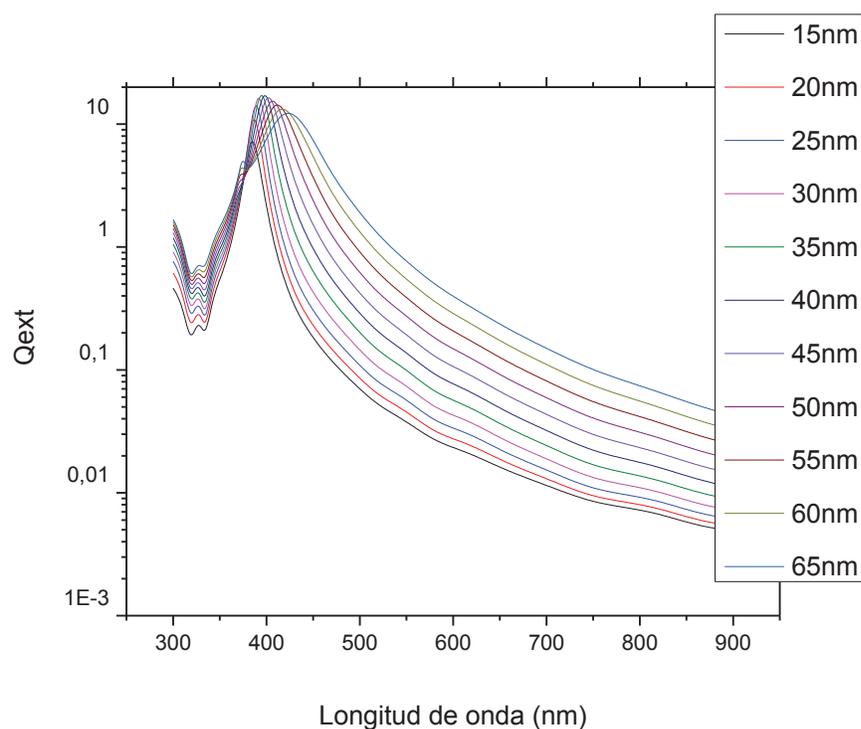


Figura 10. Eficiencia de absorción calculada para nanopartículas de plata de diferentes tamaños.

Tabla 5. Posición del pico de resonancia plasmónica calculado en función del tamaño de partícula

Diámetro medio de partícula (nm)	Posición del pico de resonancia plasmónica (nm)	Diámetro medio de partícula (nm)	Posición del pico de resonancia plasmónica (nm)
5	382,97	55	411,82
10	384,17	60	416,63
15	385,37	65	423,85
20	386,57	70	429,86
25	388,98	75	437,07
30	391,38	80	444,29
35	394,99	85	451,50
40	398,60	90	458,72
45	402,20	95	467,13
50	407,01	100	479,16

La posición calculada del pico de resonancia plasmónica utilizando la Teoría de Mie para nanopartículas metálicas funciona correctamente para tamaños de

partícula desde 25-120 nm [8]. Para tamaños más pequeños que 25 nm la posición del pico observado experimentalmente es menor que lo predicho por la teoría. Esto se puede atribuir al pronunciado incremento de la proporción de los átomos en la superficie con los átomos del material base para diámetros de partículas más pequeñas que 20 nm [8].

Un ajuste funcional exponencial para el cálculo del pico de resonancia plasmónica de acuerdo a la ec. (16) permite obtener el diámetro de la partícula.

$$\lambda_{pico} = \lambda_0 + L_1 \exp(L_2 d) \quad (16)$$

Dónde λ_{pico} es la posición del pico de resonancia plasmónica, d el diámetro de la partícula y λ_0 , L_1 , L_2 son parámetros del ajuste (Figura 11). Una figura similar para nanopartículas de oro se presenta en el trabajo [8] (y en el Anexo 6 un cálculo propio). La ecuación no es aplicable para diámetros menores a 20 nm

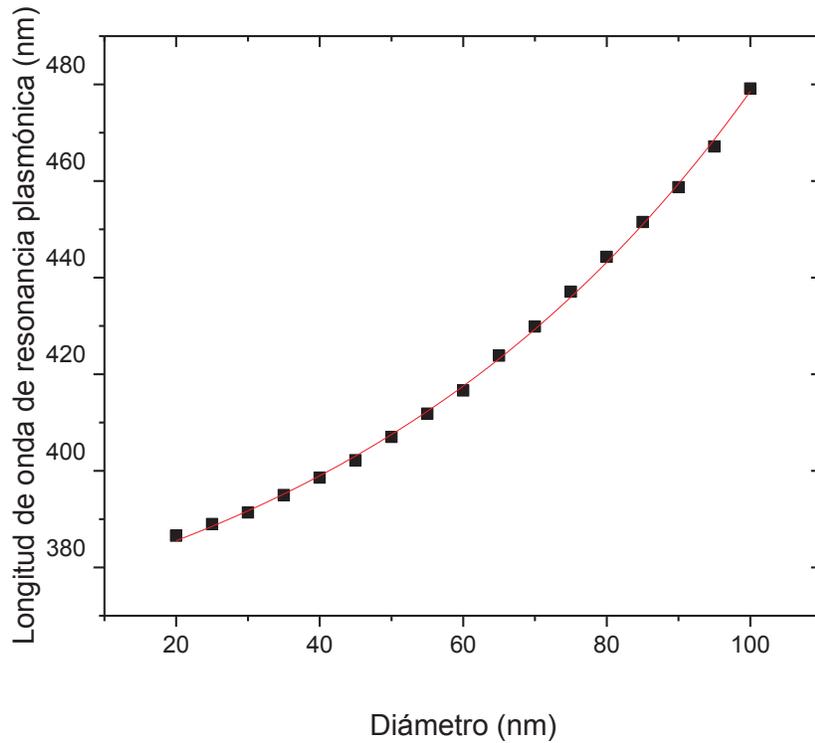


Figura 11. Posición del pico de resonancia plasmónica en función del diámetro de la partícula

El ajuste determinó los valores de los parámetros $\lambda_0 = 360nm \pm 3nm$, $L_1 = 19.09 \pm 1.86$ y $L_2 = 0.0183 \pm 0.0008$ con un coeficiente de Pearson $R^2 = 0.998$. Por tanto la ecuación que se utilizará para determinar el tamaño de las partículas es:

$$d = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_{pico} - 360}{19.09}\right)}{0.0183} \quad (17)$$

La ecuación para el cálculo del error de estimación del diámetro se obtiene diferenciando la ecuación (17):

$$d(d) = \frac{d\lambda_{pico}}{0.0183(\lambda_{pico} - 360)} \quad (18)$$

4.3 CÁLCULO DE LA CONCENTRACIÓN DE NANOPARTÍCULAS

La ley de Beer-Lambert dice que la absorción está relacionada con la concentración mediante la ec. (21). En el Anexo 7 se presenta una deducción de esta relación, la misma que no se encuentra en la referencia [8]. En esta deducción se demuestra la generalidad de la expresión ec. (19) para nanopartículas metálicas de todo tipo:

$$A = \frac{\sigma_{ext} d_0 C}{2.303} \quad (19)$$

Donde A es el valor de absorción en el espectro, d_0 es la longitud de la trayectoria de la luz (el cual es 1cm en este trabajo), y C es la concentración. Como se explicó la eficiencia de absorción está dada por

$$Q_{ext} = \frac{\sigma_{ext}}{\pi R^2} \quad (20)$$

La ecuación final para el cálculo de la concentración será:

$$A = \frac{\pi R^2 Q_{ext} d_0 C}{2.303} \quad (21)$$

Se puede calcular cualquier valor de Q_{ext} dado el diámetro de la partícula partiendo de los resultados numéricos encontrados con la teoría de Mie (Figura 12).

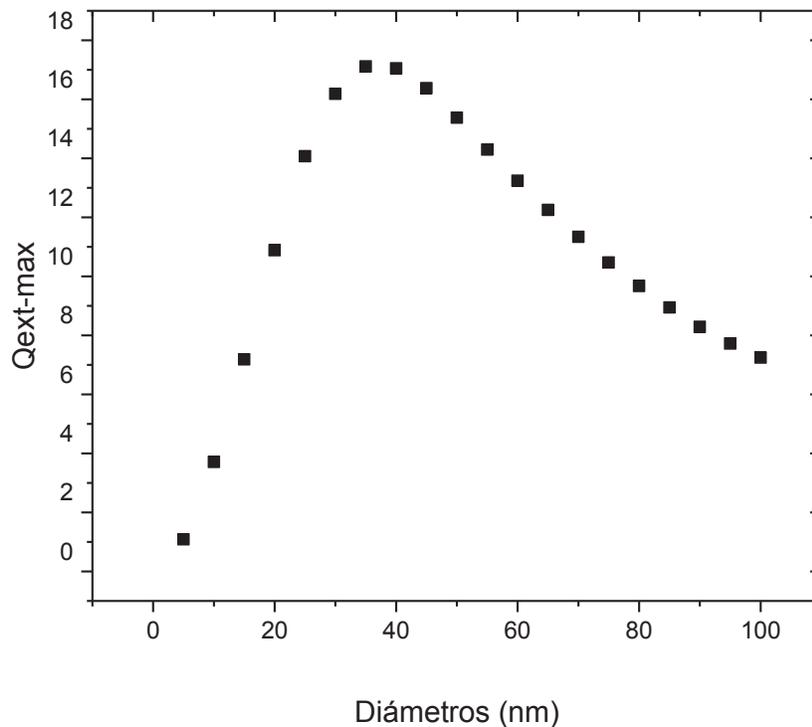


Figura 12. Eficiencia de absorción máxima en función del diámetro de la partícula (cálculo Teoría de Mie).

Sin embargo, conviene entregar un resultado general que permita calcular la eficiencia de absorción rápidamente mediante una relación funcional. Para esto en este trabajo se ha realizado un gráfico de los *logaritmos naturales* tanto de la eficiencia como de los diámetros de las partículas, lo que permite obtener un ajuste muy bueno ($R^2 = 0.998$) con una función Gaussiana sencilla para nanopartículas entre 5 y 100nm (Figura 13). De acuerdo a los parámetros calculados su fórmula será:

$$\ln(Q_{ext}) = -1.482 + \frac{15.434}{2.864 \sqrt{\frac{\pi}{2}}} e^{-2 \left(\frac{\ln(d) - 3.64}{2.864} \right)^2} \quad (22)$$

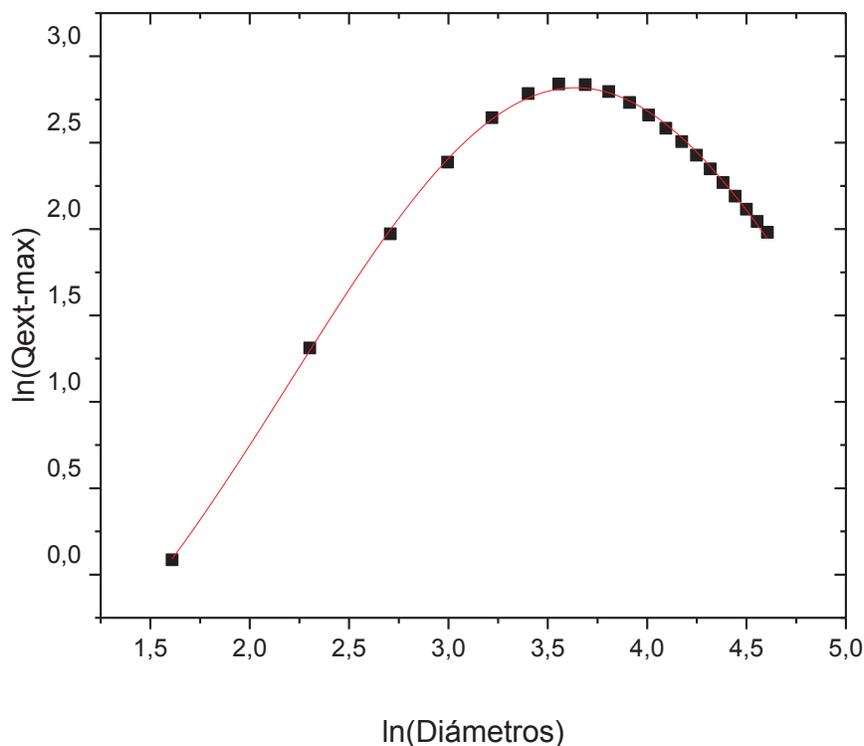


Figura 13. Ajuste al logaritmo natural de la eficiencia de absorción en función del logaritmo natural del diámetro de partícula.

Por tanto la ecuación para la concentración a partir del espectro de absorbancia medido será:

$$C = \frac{A}{d^2} \left(\frac{1}{0.341 \exp \left(-1.482 + 4.299 e^{-\left(\frac{\ln(d)-3.64}{2.025} \right)^2} \right)} \right) \quad (23)$$

Donde A es el valor de absorción máxima, es decir, el valor de absorbancia en la posición del pico de resonancia plasmónica, d es el diámetro de la partícula y C es la concentración estimada en *partículas/cm*³.

Las concentraciones estimadas con este método. Para la síntesis con 3000 disparos es $4.3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$, para la síntesis con 5000 es $4.7 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$ y para la

síntesis con 6000 es $7.5 * 10^{-5} \text{ cm}^{-3}$. Este comportamiento es entendible dado que mientras más disparos se entreguen al material macroscópico más partículas se extraerán de él. Estos valores no siguen una tendencia lineal. Las razones para esto son desconocidas. Los fenómenos físicos involucrados en la síntesis de las npsAg son varios y son complejos, en particular la interacción de pulsos sucesivos con partículas existentes previamente en la suspensión, en particular cuando el número de disparos es alto, pueden condicionar comportamientos no lineales, por ejemplo.

Este aporte permitirá al investigador estimar la concentración de nanopartículas únicamente a través del espectro de absorbancia cuantificando la posición del pico de resonancia plasmónica y el valor de absorbancia correspondiente a dicha longitud de onda.

4.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados del experimento se presentan en esta sección, describiendo las características de cada ensayo y su correspondiente interpretación. Se utilizó el dispositivo que mantiene al solvente en movimiento para todos los casos. Se ha realizado diferentes síntesis, con 3000, 5000 y 6000 disparos en la primera ablación, esto con el objetivo de provocar diferentes concentraciones para cada ensayo.

Síntesis con 3000 disparos, 1cm de agua destilada de 4ppm, energía en escala del equipo 1.5. Hasta 14000 disparos en la segunda ablación.

Los resultados de los tamaños finales promedio de las nanopartículas para este experimento se presentan en la Tabla 6 y en la Figura 14.

Tabla 6. Posición del pico de resonancia plasmónica y diámetro de la partícula en relación con el número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 3000 disparos.

No. de	Posición del pico de	Error (nm)	Diámetro de	Error
--------	----------------------	------------	-------------	-------

disparos	resonancia plasmónica (nm)		la partícula (nm)	(nm)
0	403,26	0,02	44,70	0,02
1000	403,01	0,07	44,39	0,09
2000	402,65	0,08	43,92	0,10
5000	402,63	0,09	43,90	0,11
3000	402,52	0,01	43,76	0,01
4000	402,52	0,03	43,76	0,03
6000	402,48	0,05	43,71	0,06
8000	402,22	0,03	43,37	0,04
9000	401,93	0,01	43,00	0,02
7000	401,83	0,06	42,86	0,08
10000	401,31	0,01	42,18	0,01
12000	400,60	0,06	41,24	0,08
11000	399,55	0,07	39,80	0,09
13000	399,19	0,04	39,30	0,05
14000	398,84	0,03	38,81	0,04

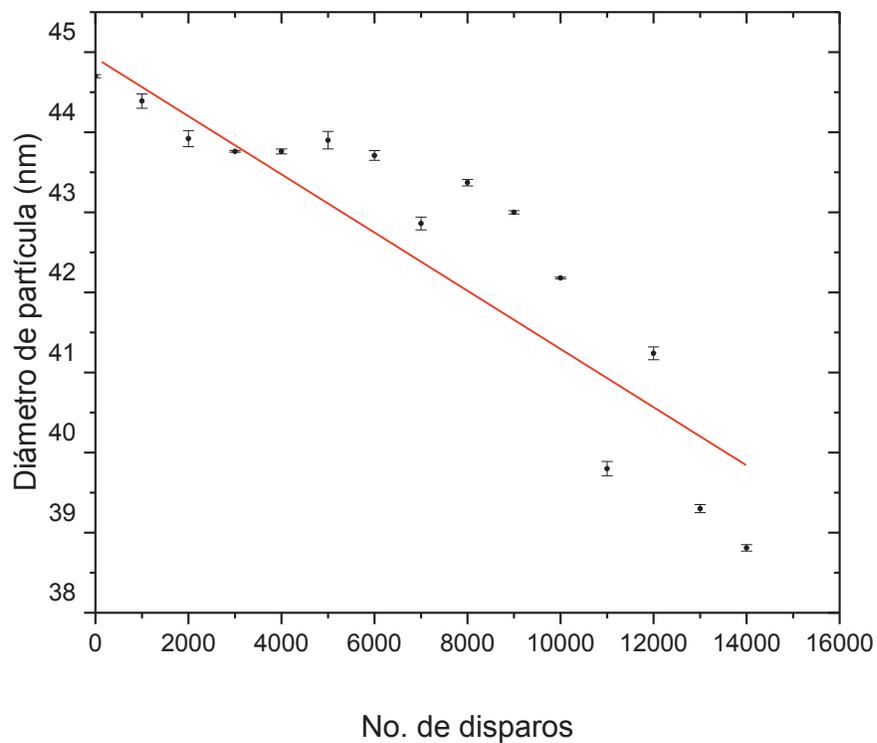


Figura 14. Diámetro final de la partícula en función del número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 3000 disparos.

El análisis de los anchos de los picos en los espectros encontrados de acuerdo a la función de ajuste CCE junto con la distribución de tamaños se describe en la Tabla 7 y en la Figura 15.

Tabla 7. Ancho del pico de resonancia plasmónica en el espectro y ancho de la distribución de tamaños en relación con el número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 3000 disparos.

No. de disparos	Ancho de la función de ajuste	Error	Ancho de distribución de tamaños (nm)	Error (nm)
0	609,63	7,57	24,69	0,15
1000	720,66	25,21	26,85	0,47
2000	540,08	12,23	23,24	0,26
5000	485,27	11,39	22,03	0,26
3000	467,86	4,57	21,63	0,11
4000	627,63	12,80	25,05	0,26
6000	618,89	9,47	24,88	0,19
8000	594,43	4,24	24,38	0,09
9000	435,57	0,47	20,87	0,01
7000	618,56	16,40	24,87	0,33
10000	660,35	21,50	25,70	0,42
12000	592,04	13,25	24,33	0,27
11000	441,18	8,36	21,00	0,20
13000	590,98	17,63	24,31	0,36
14000	422,15	4,28	20,55	0,10

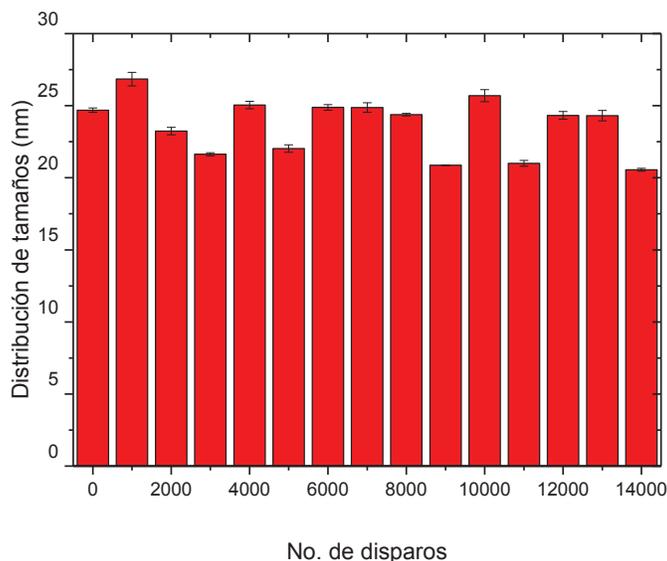


Figura 15. Ancho de la distribución de tamaños en función del número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 3000 disparos.

Se puede observar en los resultados obtenidos que a pesar de existir una tendencia de reducción de tamaños, no existe una fuerte linealidad y se tienen puntos por encima y por debajo de la línea de tendencia. De nuevo las causas pueden ser varias y complejas. Elementos para una discusión futura al respecto pueden ser: 1) efectos de fusión y fragmentación aleatoria de partículas con los pulsos láser sucesivos han sido reportados antes en algunos trabajos como [6] , [32] o [40], asociados con la tasa de repetición de los pulsos láser. Para tasas en el orden de los Hz o decenas de Hz se tiene más aleatoriedad y menor control sobre estos dos fenómenos, lo que genera fluctuaciones importantes en las poblaciones de nanopartículas, adicionalmente, 2) los láseres pulsados como el usado en este trabajo muestran variaciones importantes en la energía por pulso entregado en cada pulso sucesivo, y esto puede aportar a estas desviaciones. A pesar de esto, en términos porcentuales se puede observar una disminución de su tamaño alrededor del 13% desde la ablación inicial hasta los 14000 disparos de la segunda ablación, es decir la segunda ablación ha reducido su tamaño.

Por otro lado, los anchos de distribución de tamaños son muy similares en todos los casos, a pesar de existir una ligera tendencia a la disminución. En términos

generales, esta variación no tiene mayor significado estadístico, y no se puede afirmar que se ha logrado modificar sustancialmente el tamaño la distribución de tamaños utilizando la segunda ablación al coloide para las condiciones del experimento. En otros trabajos, usando láseres de femto segundo con tasas de repetición de kHz y MHz, se ha observado una clara modificación de la distribución de tamaños [6].

Síntesis con 5000 disparos, 1cm de agua destilada de 4ppm, energía en escala del equipo 1.5. Hasta 14000 disparos como segunda ablación.

Los resultados de los tamaños de las nanopartículas para este experimento se presentan en la Tabla 8 y en la Figura 16.

Tabla 8. Posición del pico de resonancia plasmónica y diámetro de la partícula en relación con el número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 5000 disparos.

No. de disparos	Posición del pico de resonancia plasmónica (nm)	Error (nm)	Diámetro de la partícula (nm)	Error (nm)
0	402,58	0,08	43,84	0,10
2000	402,58	0,02	43,83	0,02
1000	402,55	0,05	43,79	0,06
3000	402,09	0,03	43,20	0,04
4000	401,67	0,02	42,65	0,02
6000	401,55	0,03	42,49	0,04
5000	401,21	0,05	42,05	0,06
7000	400,88	0,05	41,62	0,07
9000	400,84	0,05	41,56	0,07
8000	400,79	0,01	41,49	0,02
11000	400,67	0,06	41,32	0,07
12000	399,92	0,02	40,32	0,02
10000	399,84	0,03	40,20	0,04
13000	399,32	0,07	39,48	0,09
14000	399,27	0,06	39,42	0,09

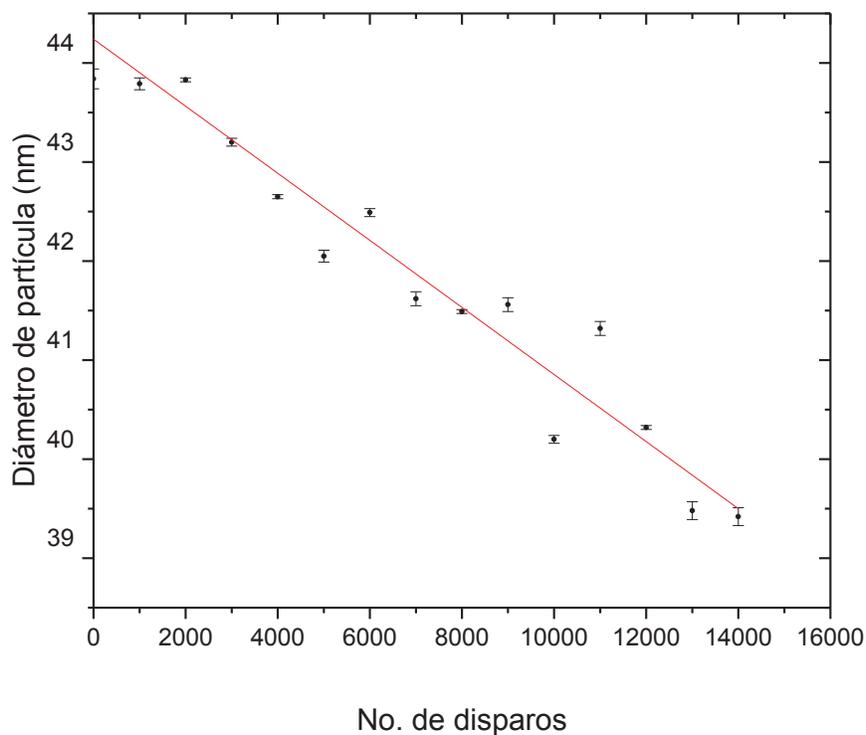


Figura 16. Diámetro final de la partícula en función del número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 5000 disparos.

El análisis de los anchos pertenecientes a los espectros encontrados de acuerdo a la función de ajuste CCE junto con la distribución de tamaños se describe en la Tabla 9 y en la Figura 17.

Tabla 9. Ancho del pico de resonancia plasmónica en el espectro y ancho de la distribución de tamaños en relación con el número de disparos para nps sintetizadas con 5000 disparos.

No. de disparos	Ancho de la función de ajuste	Error	Ancho de distribución de tamaños (nm)	Error (nm)
0	483,78	10,11	21,99	0,23
2000	507,67	10,86	22,53	0,24
1000	610,05	11,96	24,70	0,24
3000	488,34	12,89	22,10	0,29
4000	536,94	13,75	23,17	0,30
6000	616,08	7,07	24,82	0,14
5000	552,51	4,47	23,51	0,09

7000	516,82	4,86	22,73	0,11
9000	536,79	7,97	23,17	0,17
8000	535,75	14,66	23,15	0,32
11000	541,02	13,22	23,26	0,28
12000	427,12	10,43	20,67	0,25
10000	579,98	11,43	24,08	0,24
13000	513,25	8,03	22,65	0,18
14000	536,47	8,40	23,16	0,18

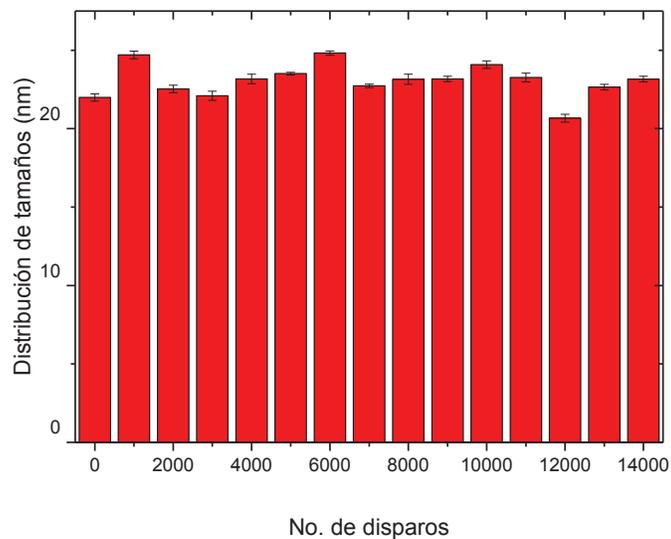


Figura 17. Ancho de la distribución de tamaños en función del número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 5000 disparos.

En este caso, se puede observar que los resultados obtenidos son similares al caso anterior, aunque con una mejor linealidad aparente. Las causas de las fluctuaciones alrededor de la línea de tendencia ya se discutieron arriba. En términos porcentuales se puede observar una disminución de su tamaño alrededor del 10% desde la primera hasta la última ablación.

Igual que antes, la distribución de tamaños en este caso permanece invariante.

Síntesis con 6000 disparos, 1cm de agua destilada de 4ppm, energía en escala del equipo 1.5. Hasta 14000 disparos como segunda ablación.

Los resultados de los tamaños de las nanopartículas para este experimento se presentan en la Tabla 10 y en la Figura 18.

Tabla 10. Posición del pico de resonancia plasmónica y diámetro de la partícula en relación con el número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 6000 disparos.

No. de disparos	Posición del pico de resonancia plasmónica (nm)	Error (nm)	Diámetro de la partícula (nm)	Error (nm)
0	403,82	0,06	45,40	0,07
2000	403,52	0,02	45,03	0,03
1000	403,45	0,03	44,94	0,04
3000	403,14	0,02	44,56	0,02
5000	402,63	0,01	43,90	0,01
4000	402,59	0,03	43,85	0,04
6000	402,22	0,00	43,37	0,00
7000	402,00	0,05	43,08	0,06
9000	401,88	0,02	42,93	0,03
10000	401,87	0,04	42,91	0,05
8000	401,67	0,02	42,66	0,02
11000	401,39	0,03	42,29	0,04
12000	400,95	0,04	41,70	0,05
14000	400,50	0,03	41,10	0,04
13000	399,82	0,03	40,18	0,05

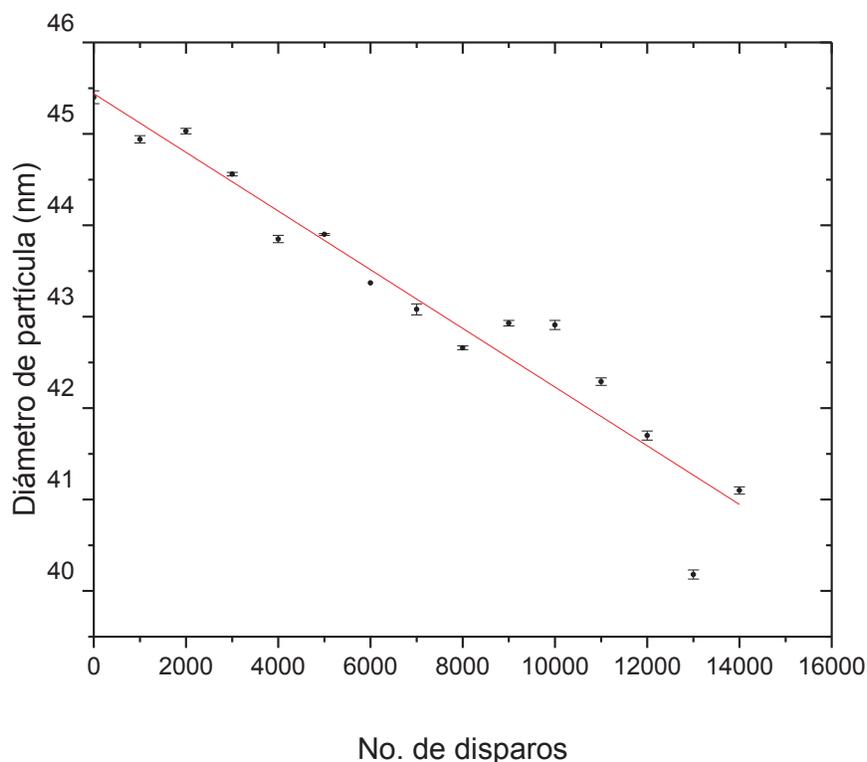


Figura 18. Diámetro final de la partícula en función del número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 6000 disparos.

El análisis de los anchos pertenecientes a los espectros encontrados de acuerdo a la función de ajuste CCE junto con la distribución de tamaños se describe en la Tabla 11 y en la Figura 19.

Tabla 11. Ancho del pico de resonancia plasmónica en el espectro y ancho de la distribución de tamaños en relación con el número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 6000 disparos.

No. de disparos	Ancho de la función de ajuste	Error	Ancho de distribución de tamaños (nm)	Error (nm)
0	447,09	6,70	21,14	0,16
2000	570,83	4,05	23,89	0,08
1000	577,12	8,71	24,02	0,18
3000	502,54	5,00	22,42	0,11
5000	562,08	12,17	23,71	0,26
4000	684,75	22,23	26,17	0,42

6000	487,42	6,53	22,08	0,15
7000	463,41	4,25	21,53	0,10
9000	477,52	11,28	21,85	0,26
10000	480,83	6,61	21,93	0,15
8000	756,58	3,68	27,51	0,07
11000	436,82	8,20	20,90	0,20
12000	418,57	7,26	20,46	0,18
14000	530,47	2,92	23,03	0,06
13000	464,96	9,93	21,56	0,23

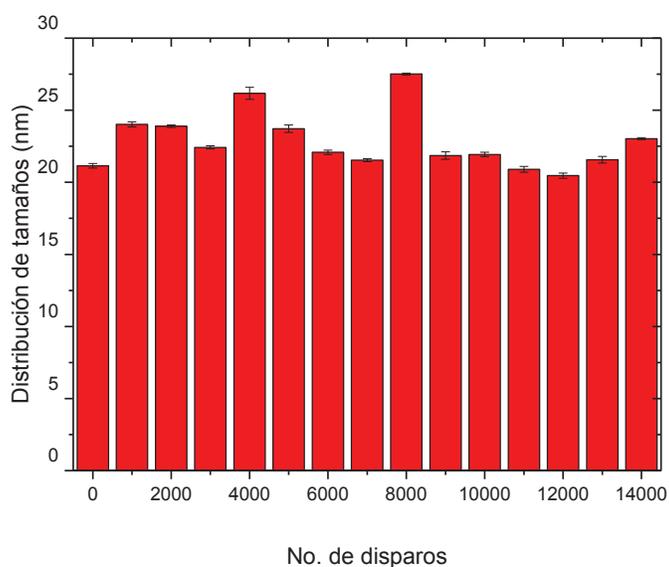


Figura 19. Ancho de la distribución de tamaños en función del número de disparos para nps sintetizadas inicialmente con 6000 disparos.

Los resultados son cualitativamente similares a los casos anteriores indicados arriba, con una todavía mejor linealidad relativa. Lo que se puede concluir es que el mayor número de disparos se correlaciona con una menor desviación de los tamaños alrededor de la línea de tendencia. En este caso, en términos porcentuales, existe una reducción total de alrededor del 12%. La distribución de tamaños permanece constante de nuevo.

Para comparar estos resultados se tomaron medidas con las técnicas de dispersión dinámica de luz (DLS) y microscopía de fuerza atómica (AFM) de la síntesis original de 3000 disparos y luego de los 14000 disparos de la segunda

ablación. Se tomaron únicamente estas medidas debido a la dificultad que existe para utilizar equipos en otros laboratorios. A pesar de no ser suficientes para un análisis profundo como el presentado por espectroscopía los resultados obtenidos permiten apoyar en alguna medida las conclusiones obtenidas por medios ópticos.

Los resultados por DLS muestran (con una distribución multimodal de tamaños) variaciones con respecto al cálculo teórico, en la síntesis (Figura 20), se observa un pico pronunciado alrededor de 52 nm mientras que los resultados teóricos proponen 45 nm, en cuanto a la distribución de tamaños los resultados teóricos proponen 25 nm y en el pico pronunciado de DLS hay un ancho aproximado de 34 nm. DLS también muestra otros tamaños de nanopartícula alrededor de 20 nm y 5 nm, las mismas que se pudieron formar por el descontrolado proceso de ablación.

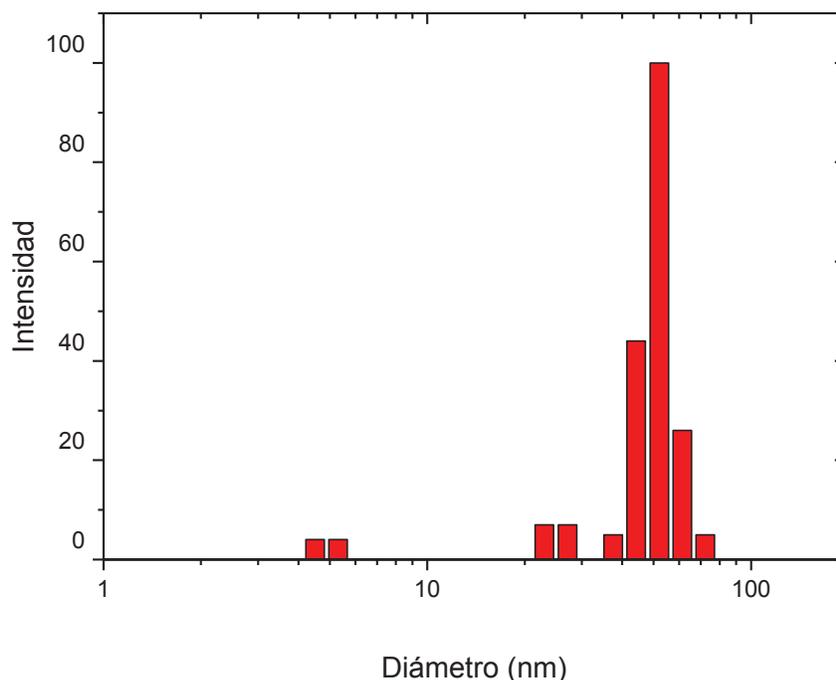


Figura 20. Distribución multimodal de tamaños para síntesis de NpsAg con 3000 disparos medido con DLS.

Una vez realizada la segunda ablación, DLS muestra que el valor del pico más pronunciado se encuentra alrededor de 46 nm y, de nuevo, no coincide con el

resultado teórico que es 39 nm. Sin embargo demuestra la hipótesis que la reducción de tamaños depende del número de disparos. Otro efecto importante se muestra en la aparición de nuevos picos, es decir nuevos tamaños de partícula cerca de 3 nm, 15 nm y 110 nm. Las nps de 3 nm pueden deberse a muestras contaminantes o racimos de nanopartículas que junto con las de 15 nm fueron desprendidos con la segunda ablación, las más grandes pueden explicarse como un fenómeno de fusión de nanopartículas por la irradiación láser, la aglomeración de algunas nps en el tiempo que toma realizar la segunda ablación y el transporte al laboratorio de DLS que es aproximadamente de 4 horas, o una combinación de ambas.

La aglomeración de nanopartículas con el tiempo en agua destilada es un fenómeno que se ha observado en experimentos propios y también en otras investigaciones [30], [6], [41]. En nuestro caso, mediciones del espectro de absorbancia después de 12 horas de una muestra de control sintetizada con 3000 disparos mostraron que la posición del pico de resonancia plasmónica se desplaza ~ 3 nm hacia valores mayores, lo que quiere decir que su tamaño medio aumentó. Después de una semana, la misma muestra tiene un desplazamiento de ~ 4 nm (Figura 21). Esto muestra que la aglomeración es en general rápida y ocurre principalmente en pocas horas luego de la síntesis (o inclusive podría ocurrir durante la misma).

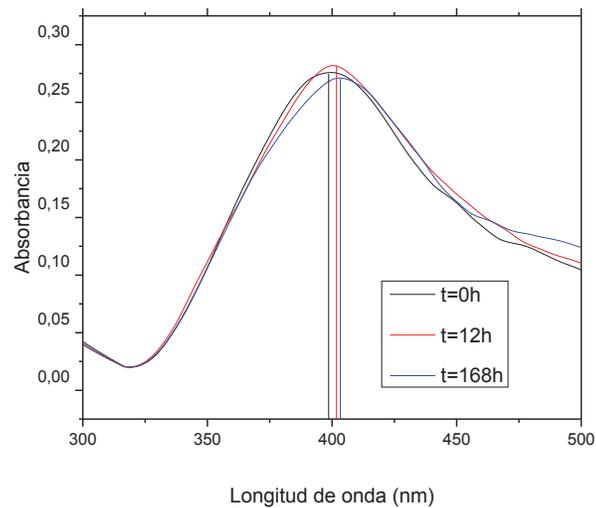


Figura 21. Espectros de absorbancia de una nanosuspensión de npsAg sintetizadas con 3000 disparos para 3 diferentes tiempos.

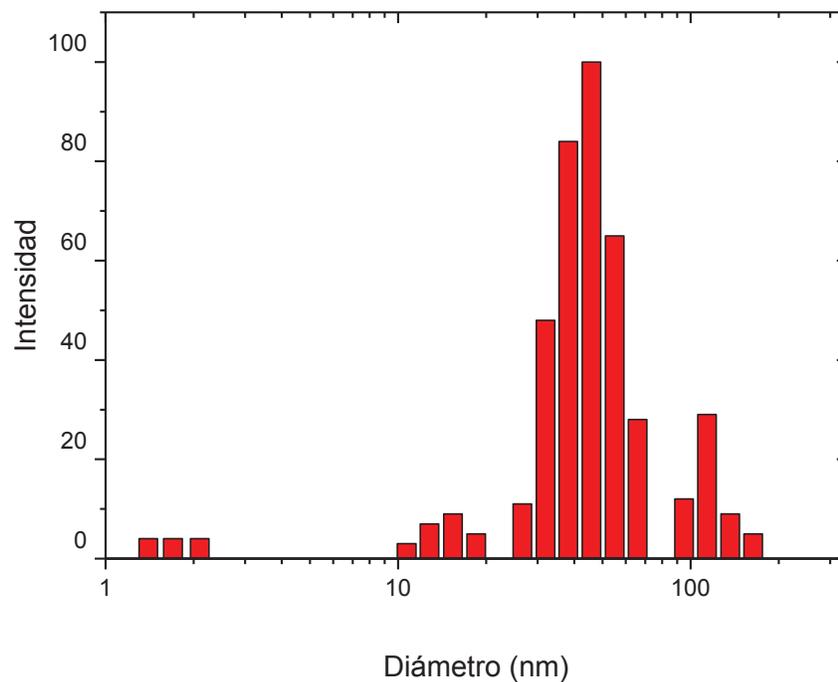


Figura 22. Distribución multimodal de tamaños para síntesis de npsAg después de la segunda ablación con 14000 disparos medida con DLS.

Las imágenes mediante AFM confirman el comportamiento de reducción de tamaños y lo que ocurre con su distribución. La Figura 25 muestra claramente la reducción de tamaños antes y después de la segunda ablación.

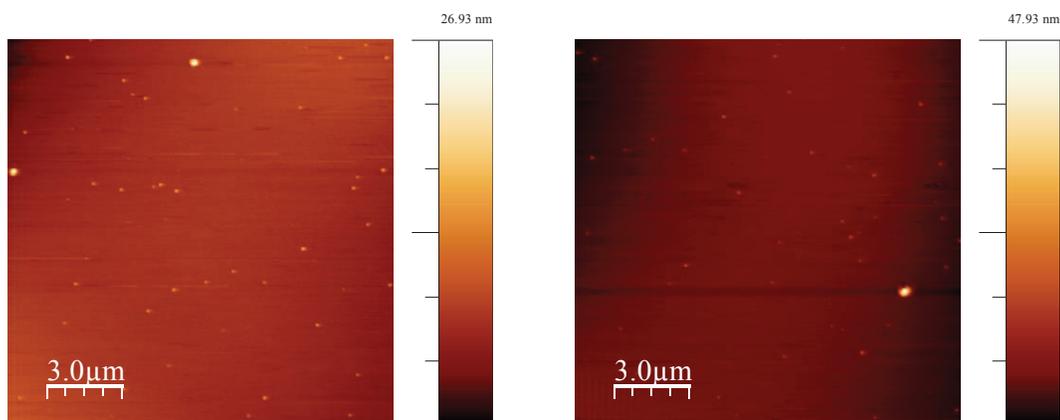


Figura 23. Imágenes de AFM de las npsAg depositadas sobre una superficie de vidrio. La comparación de la figura de la izquierda (antes) y de la derecha (después) permite ver la reducción del tamaño de las partículas.

Adicionalmente otras fotografías tomadas mediante AFM muestran nanopartículas que corresponden al pico alrededor de 15 nm encontrado en DLS, y varias partículas más con tamaños heterogéneos.

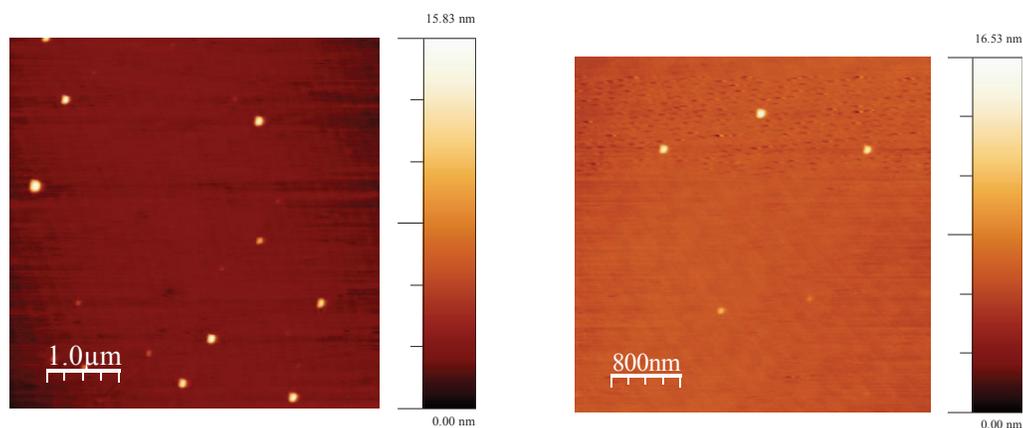


Figura 24. Imágenes de AFM de las npsAg depositadas sobre una superficie de vidrio. Las imágenes muestran otras partículas de diferentes tamaños después de la segunda ablación.

Tomando en cuenta los resultados numéricos mediante el uso de la teoría multipolar y su comparación con las técnicas descritas, las tres síntesis muestran

el mismo comportamiento, reducción del tamaño de nanopartícula, esto quiere decir que la segunda ablación actúa como un mecanismo de reducción de tamaño independiente de las condiciones iniciales. Después de los 14000 disparos existen variaciones de aproximadamente 13% de su tamaño original en todos los casos. Los valores absolutos varían para DLS y AFM, sin embargo esto es comprensible por las aproximaciones que se realiza en la nanopartícula para el cálculo teórico, como su forma esférica (las nps no tienen forma esférica de acuerdo a varios artículos) o las aproximaciones del multipolo, DLS es una técnica que también utiliza aproximaciones y modelos muy particulares, que asumen condiciones específicas sobre los sistemas en estudio, por lo cual los resultados obtenidos con esta técnica deben ser analizados con espacio para el error. No obstante es un buen modelo para una estimación general del tamaño y sobre todo para cuantificar el comportamiento del tamaño después de la fragmentación en la segunda irradiación.

De todas formas, parece que los resultados en general son consistentes entre sí, a pesar de las pequeñas variaciones en el valor del tamaño promedio, todas muestran las tendencias discutidas.

Lo mismo ocurre con la distribución de tamaños, que teóricamente muestra una tendencia no muy pronunciada de reducción, y ve este comportamiento confirmado por la técnica de DLS. Los valores del ajuste CCE permiten ver una tendencia de pendiente constante, DLS muestra que aparecen más tamaños y que, aunque el ancho del pico más importante se reduce, la distribución global no es reducida en gran medida.

Este efecto también se observa en las fotografías de AFM. Al realizar un análisis estadístico de alturas en el programa Gwyddion 2.45 con 130 partículas se obtuvo que el pico más pronunciado está alrededor de 28 nm con varias partículas de diferentes tamaños, y después de la fragmentación existe una reducción del pico máximo hasta aproximadamente 16 nm. En cuanto a su distribución de tamaños en ambos casos se encuentran presentes partículas de varios tamaños, en

general menores de 35 nm. Esta técnica también tiene sus limitaciones como los problemas del espacio barrido y los inherentes a la punta de exploración.

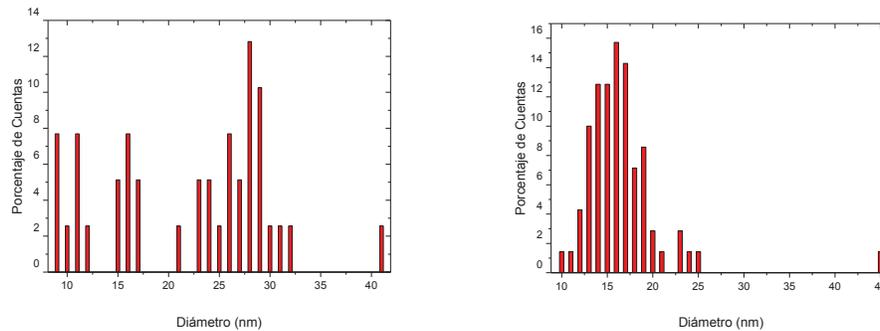
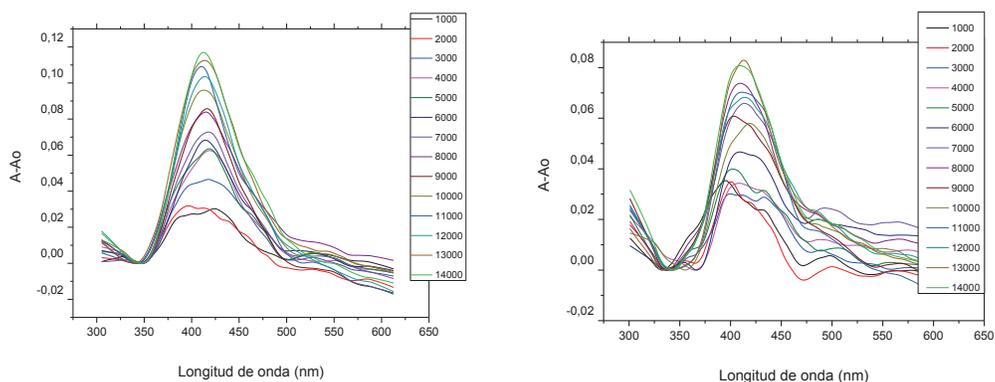


Figura 25. Estadística de alturas con 130 partículas para estimar la distribución de tamaños en AFM. La figura muestra la distribución de tamaños en la síntesis con 3000 disparos (izquierda) y después de su deformación con 14000 disparos (derecha). Hay mayor homogeneidad en el histograma a la derecha.

El análisis desde el punto de vista espectroscópico los resultados de la segunda ablación pueden ser también realizado desde la ubicación de las regiones espectrales de cambios significativos, para esto se ha calculado las diferencias espectrales de los datos de absorbancia para las tres síntesis (A-Ao) y se muestran en la Figura 26.



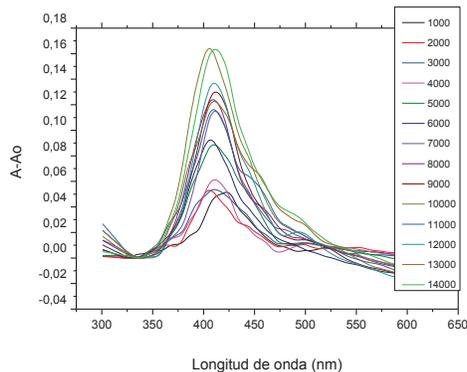


Figura 26. Diferencias espectrales del espectro de absorbancia inicial con el espectro de absorbancia de la segunda ablación láser para las tres síntesis. Imagen superior izquierda correspondiente a síntesis con 3000 disparos, imagen superior derecha correspondiente a síntesis con 5000 disparos, imagen inferior correspondiente a síntesis con 6000 disparos.

Se puede observar claramente que el pico de resonancia de la diferencia espectral, comparando el inicial y el final, se mueve hacia la izquierda en los tres casos. Esto es otro indicativo del decrecimiento del tamaño de partícula [6]. La variación en la amplitud tiene que ver con la variación de la cantidad de luz absorbida por las partículas, es decir que el número de partículas en el volumen ha aumentado debido a la fragmentación.

Los picos en la Figura 26 no se desplazan de manera regular. Este efecto ya ha sido observado antes, si se revisa los resultados experimentales obtenidos presentados en la Tabla 6, 8 y 10, se encuentra que algunos datos no se acercan completamente a la línea de tendencia de la misma forma que los picos de los espectros A-A₀ no se mueven ordenadamente en una dirección. Como se dijo anteriormente, razones para esto pueden ser efectos de fusión y fragmentación aleatoria de partículas con los pulsos láser sucesivos asociados con la tasa de repetición de los pulsos láser. También las variaciones en la energía por pulso entregado en cada pulso sucesivo pueden aportar a estas desviaciones.

5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se logró sintetizar nanopartículas de plata con la técnica de ablación láser y reducir su tamaño mediante una segunda ablación al coloide. La distribución de tamaños de las nps no modificada y se mantuvo prácticamente constante. Estos resultados se cuantificaron mediante cálculos teóricos basados en la Teoría de Mie y fueron confirmados con las técnicas DLS y AFM

La ecuación para el tamaño de las partículas calculado mediante las ecuaciones de la teoría de Mie y el programa en Phyton permite estimar adecuadamente el valor del diámetro de las nanopartículas de plata, (en los Anexos también se pueden encontrar resultados para el Oro replicando los resultados de Haiss [8]). Aunque los valores de los tamaños no coinciden perfectamente entre las técnicas de DLS, AFM y el modelo teórico, sus diferencias pueden ser atribuidas a las consideraciones iniciales, limitaciones y alcance de cada técnica. En general, sin embargo, se encuentra un acuerdo dentro del marco experimental, y los resultados relativos coinciden con las tres técnicas. Esto permite confirmar la reducción de tamaños de aproximadamente 13% con 14000 disparos de segunda ablación. Hay además una relación funcional aproximada lineal que muestra como depende el tamaño medio de las npsAg con el número de disparos de segunda ablación. Los resultados en las tres síntesis demuestran que mientras más concentración de nanopartículas inicial existe, mejor es el control de su fragmentación y se mejora la linealidad del tamaño con el número de disparos. A más densidad de partículas, más control en su reducción de tamaño.

Las distribuciones de tamaños no muestran gran variación ni una homogenización obvia. Mediante el ajuste de la función CCE a los espectros de absorbancia suavizados se predice una tendencia a mantener constante la distribución de tamaños, DLS muestra que aunque el ancho del pico principal experimenta una reducción, existen más partículas de más tamaños presentes en la nanosuspensión. Esto puede ser entendido como la interacción de las nanopartículas con los pulsos de irradiación, que fragmentan y fusionan racimos

de átomos de plata de las nanopartículas iniciales. La técnica de AFM confirma estos resultados permitiendo observar partículas de diversos tamaños en la síntesis de nps y luego de su fragmentación.

La ecuación para la estimación de la concentración derivada de la ley de Beer-Lambert es versátil y puede servir para fabricar escalas de concentración relativas, no obstante si se realiza un estudio mediante síntesis química controlando la concentración de síntesis, se puede validar dicho modelo con un coeficiente experimental que permita el cálculo de valores absolutos.

REFERENCIAS

- [1] S. D. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam y S. A. Rutkowsky, «Synthesis and Study of Silver Nanoparticles,» *Journal of Chemical Education*, vol. 84, nº 2, pp. 322-325, 2007.
- [2] M. M. Kholoud, E.-N. Abou, E. Ala'a y A. Abdulrhman, «Synthesis and applications of silver nanoparticles,» *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 3, pp. 135-140, 2010.
- [3] A. V. Simakin, V. V. Voronov, N. A. Kirichenko y G. A. Shafeev, «Nanoparticles produced by laser ablation of solids in liquid environment,» *Applied Physics A Materials Science & Processing*, vol. 79, pp. 1127-1132, 2004.
- [4] X. Li, J. Liu, X. Wang, M. Gao, Z. Wang y X. Zeng, «Preparation of silver spheres by selective laser heating in silver-containing precursor solution,» *Optics Express*, vol. 19, nº 4, 2011.
- [5] R. A. Taylor, P. E. Phelan, T. Otanicar, R. J. Adrian y P. S. Prasher, «Vapor Generation in a Nanoparticle Liquid Suspension Using a Focused, Continuous Laser,» *Applied Physics Letters*, vol. 16, p. 95, 2009.
- [6] A. V. Busten, N. V. Tarasenko y E. A. Nevar, «Laser-induced modification of metal nanoparticles formed by laser ablation technique in liquids,» *Applied Surface Science*, vol. 247, pp. 418-422, 2005.
- [7] S. Petersen, J. Jakobi, A. Hörtinger y S. Barcikowski, «In-Situ Conjugation-Tailored Nanoparticle-Conjugates by Laser Ablation in Liquids,» *JLMN- Journal of Laser Micro/Nanoengineering*, vol. 4, nº 1, pp. 71-74, 2009.
- [8] W. Haiss, N. T. K. Thanh, J. Aveyard y D. G. Fernig, «Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV-Vis Spectra,» *Analytical Chemistry*, vol. 79, nº 11, pp. 4215-4221, 2007.
- [9] C. Pasquini, J. Cortez, L. M. C. Silva, L. M. C. Silva y F. B. Gonzaga, «Laser Induced Breakdown Spectroscopy,» *Journal of the Brazilian Chemical Society*, pp. 463-512, 2007.

- [10] D. A. Cremers y L. J. Radziemski, *Laser Spectroscopy and its Applications*, New York: Marcel Dekker, 1987.
- [11] D. Chrisey y G. Hubler, *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, New York: Wiley-Interscience, 1994.
- [12] N. Bulgakova y A. Bulgakov, «Pulsed laser ablation of solids: transition from normal vaporization to phase explosion,» *Applied Physics A*, vol. 73, n° 2, pp. 199-208, 2001.
- [13] T. P. Hughes, *Plasmas and Laser Light*, New York: John Wiley, 1975.
- [14] A. W. Miziolek, V. Palleschi y I. Schechter, *Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)*, New York: Cambridge University Press, 2006.
- [15] R. G. Root, *Laser-Induced Plasmas and Applications*, New York: Marcel Dekker, 1989.
- [16] R. E. Russo, X. L. Mao, C. Liu y J. Gonzales, «Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation,» *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, pp. 1084-1089, 2004.
- [17] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld y E. E. B. Campbell, «Coulomb explosion in ultrashort pulsed laser ablation of Al₂O₃,» *Physical Review B*, vol. 62, n° 19, pp. 13167-13173, 2000.
- [18] D. Bäuerle, *Laser Processing and Chemistry*, Berlin: Springer, 2000.
- [19] M. S. Brown y C. B. Arnold, «Fundamentals of Laser-Material Interaction and Application to Multiscale Surface Modification,» de *Laser Precision Microfabrication*, Berlin, Heidelberg, Springer Berlin Heidelberg, 2010.
- [20] X. L. Mao, A. C. Ciocan y R. E. Russo, «Preferential Vaporization during Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy,» *Applied Spectroscopy*, vol. 52, n° 7, pp. 913-918, 1998.
- [21] . N. G. Semaltianos, W. Perrie, V. Vishnyakov, R. Murray, C. J. Williams, S. P. Edwardson, G. Dearden, P. French, M. Sharp, S. Logothetidis y K. G. Watkins, «Nanoparticle formation by the debris produced by femtosecond laser ablation of silicon in ambient air,» *Materials Letters*, vol. 62, n° 14, pp. 2165-2170, 2008.

- [22] J. Kalkman, H. Gersen, L. Kuipers y A. Polman, «Excitation of surface plasmons at a SiO₂/Ag interface by silicon quantum dots: Experiment and theory,» *Physical Review B*, vol. 73, n° 7, p. 075317, 2006.
- [23] O. Popov, A. Zilbershtein y D. Davidov, «Random lasing from dye-gold nanoparticles in polymer films: Enhanced gain at the surface-plasmon-resonance wavelength,» *Applied Physics Letters*, vol. 89, n° 19, p. 191116, 2006.
- [24] R. Reisfeld, T. Saraidarov y V. Levchenko, «Formation and structural characterization of silver nanoparticles in ormosil sol-gel films,» *Optica Applicata*, vol. 38, n° 1, pp. 83-92, 2008.
- [25] C. F. Bohren y D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*, New York: John Wiley & Sons, Inc., 1983.
- [26] J. R. Navarro y M. H. Werts, «Resonant light scattering spectroscopy of gold, silver and gold-silver alloy nanoparticles and optical detection in microfluidic channels,» *Analyst*, vol. 138, n° 2, pp. 583-592, 2013.
- [27] C. Maetzler, «MATLAB Functions for Mie Scattering and Absorption,» 2002.
- [28] G. Gonzáles Rubio, A. Guerrero Martínez y L. M. Liz Marzán, «Reshaping, Fragmentation, and Assembly of Gold Nanoparticles Assisted by Pulse Lasers,» *Accounts of Chemical Research*, vol. 49, n° 4, pp. 678-686, 2016.
- [29] U. Kreibig y M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Berlín: Springer, 1995.
- [30] J. Bosbach, C. Hendrich, F. Stietz, T. Vartanyan y F. Träger, «Ultrafast Dephasing of Surface Plasmon Excitation in Silver Nanoparticles: Influence of Particle Size, Shape, and Chemical Surrounding,» *Physical Review Letters*, vol. 89, n° 25, p. 257404, 2002.
- [31] F. Rahaman, «Michelson–Morley Experiment and Velocity,» de *The Special Theory of Relativity*, Springer, 2014, pp. 11-19.
- [32] R. A. Ismail, A. M. Mousa, K. S. Khashan, M. H. Mohsin y M. K. Hamid, «Synthesis of PbI₂ nanoparticles by laser ablation in methanol,» *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 27, n° 10, pp. 10696-10700,

2016.

- [33] Origin Lab, «18.1 Smoothing,» OriginLab Corporation, [En línea]. Available: <http://www.originlab.com/doc/Origin-Help/Smoothing>. [Último acceso: 12 Diciembre 2015].
- [34] W. S. Cleveland, «Robust Locally Weighted Regression and Smoothing Scatterplots,» *Journal of the American Statistical Association.*, vol. 74, nº 368, pp. 829-836, 1979.
- [35] J. Å. Jönsson, *Chromatographic Theory and Basic Principles*, New York: Marcel Dekker, 1987.
- [36] M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*, New York: Academic, 1969.
- [37] P. B. Johnson y R. W. Christy, «Optical Constants of the Noble Metals,» *Physical Review B*, vol. 6, nº 12, pp. 4370-4379, 1972.
- [38] U. Kreibig, «Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence,» *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 4, nº 7, p. 999, 1974.
- [39] K.-i. Murata y H. Tanaka, «Surface-wetting effects on the liquid–liquid transition of a single-component molecular liquid,» *Nature Communications*, vol. 1, p. 16, 2010.
- [40] E. Giorgetti, M. Muniz-Miranda, P. Marsili, D. Scarpellini y F. Giammanco, «Stable gold nanoparticles obtained in pure acetone by laser ablation with different wavelengths,» *Journal Nanoparticles Research*, vol. 14, pp. 1-13, 2012.
- [41] N. Bärsch, J. Jakobi, S. Weiler y S. Barcikowski, «Pure colloidal metal and ceramic nanoparticles from high-power picosecond laser ablation in water and acetone,» *IOP Publishing Nanotechnology*, vol. 20, pp. 1-8, 2009.
- [42] J. R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3ra ed., New York: Springer, 2006.
- [43] L. Koskela, *Application of the new production philosophy to construction*, Finland: VTT Building Technology, 1992.

- [44] A. Hofacker, Rapid lean construction - quality rating model, Manchester: s.n., 2008.
- [45] V. V. Vodnik, J. V. Vukovic y J. M. Nedeljkovic, «Synthesis and characterization of silver-poly(methylmethacrylate) nanocomposites,» *Colloid Polymer Science*, vol. 287, pp. 847-851, 2009.
- [46] C. Wang , M. Luconi, A. Masi y L. Fernandez , «Silver Nanoparticles as Optical Sensors,» de *Silver Nanoparticles*, Shanghai, InTech, 2010.
- [47] D. A. Cremers y L. J. Radziemski, «Basics of the LIBS Plasma,» de *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, Chichester, John Wiley, 2006.
- [48] M. Monge, «Nanopartículas de plata: métodos de síntesis en disolución y propiedades bactericidas,» *Anales RSEQ*, vol. 105, nº 1, pp. 33-41, 2009.
- [49] M. V. Roldán, H. Troiani, M. Granada, O. de Sanctis y N. Pellegrini, «Nanopartículas de Ag Protegidas Superficialmente con PVP,» *Anales AFA*, vol. 20, pp. 166-170, 2008.
- [50] B. Udupudi, N. Praveenkumar, S. T. Savadatti, R. Sharma y S. Balgi, «Synthesis and characterization of silver nanoparticles,» *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, vol. 2, nº 3, pp. 10-14, 2012.
- [51] S. Z. Malynych , «Estimation of size and concentration of silver nanoparticles in aqueous suspensions from extinction spectra,» *Journal of Nano- and Electronic Physics*, vol. 2, nº 4, pp. 5-11, 2010.

ANEXOS

Anexo 1. Resultados de las mediciones directas de energía por pulso

Tabla 12. Valores promedio de la energía cada 50 disparos con sus desviaciones estándar y su respectivo valor en la escala arbitraria.

Escala	Promedio	Desviación Estándar
Arbitraria	mJ	mJ
0,5	0,500	0,5000
1,0	9,822	0,9667
1,5	10,160	2,6630
2,0	17,160	0,6176
2,5	21,380	0,8075

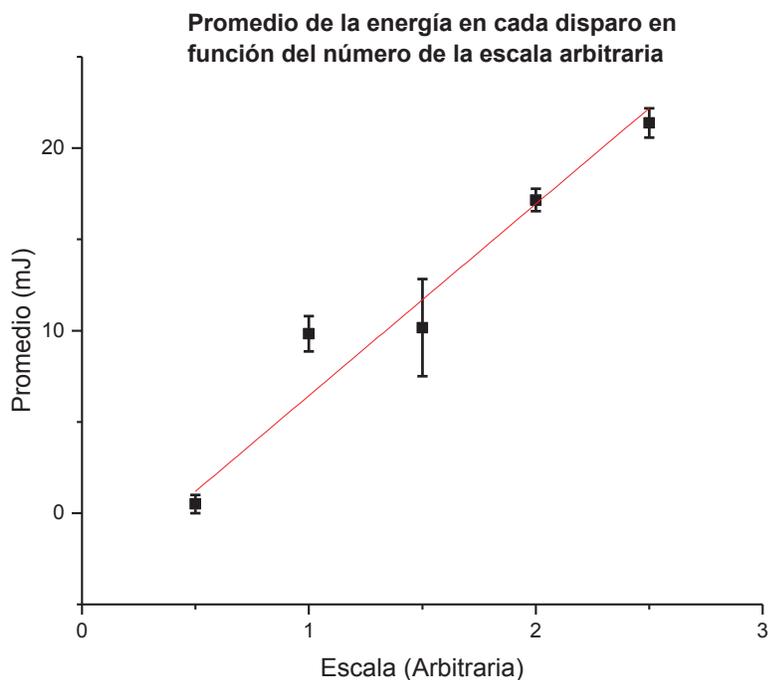


Figura 27 Ajuste lineal al promedio de energía en cada disparo en función del número de la escala arbitraria con sus respectivas desviaciones.

El ajuste lineal de la potencia P en función del número correspondiente de la escala arbitraria n fue realizado en el programa Origin 9.1. Se obtuvo los resultados tabulados en la Tabla 13.

$$P = mn + b$$

Tabla 13. Valores del ajuste lineal de la potencia en función de la escala arbitraria

	Valor	Desviación estándar
b	-4.0607	0.62434
m	10.4988	0.40319

$$R^2 = 0.97$$

$$P = 10.498n - 4.061 \text{ (mJ)}$$

Los valores de la pendiente y del corte tienen errores alrededor de medio mJ , y fue realizado solo con las 3 primeras medidas de la escala, por tanto este resultado no es confiable.

Anexo 2. Diagrama de vistas de la cubeta. a) Lateral Izquierda, b) Lateral derecha, c) Superior, d) Inferior, e) Posterior, f) Frontal.

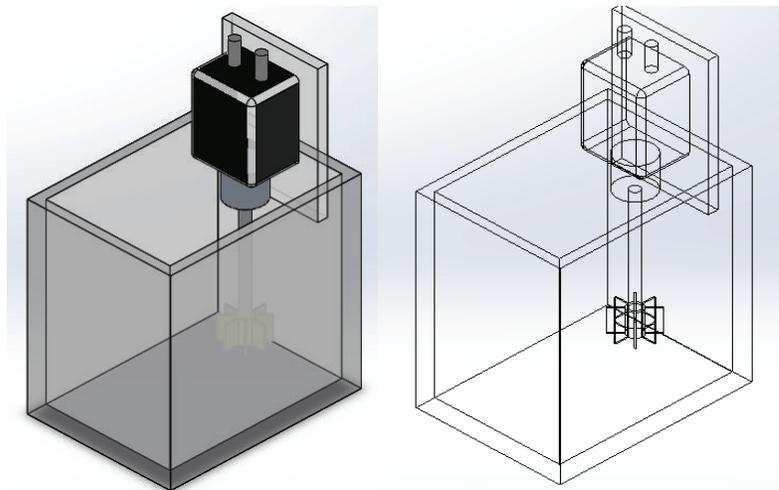
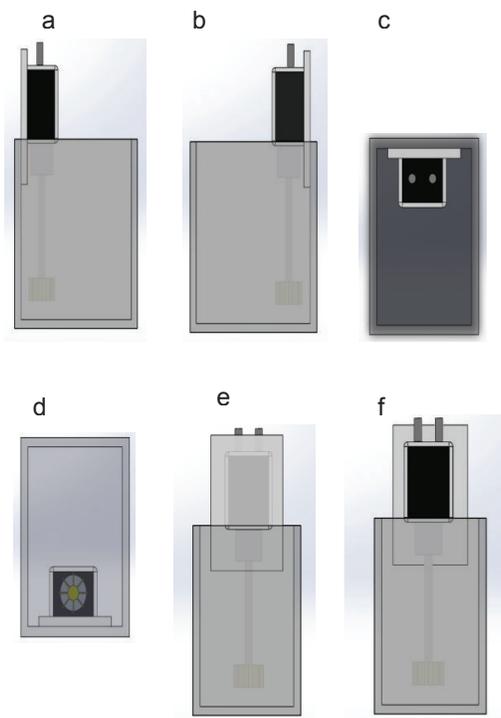


Figura 28. Diseño de la cubeta en un diagrama de SolidWorks



La cubeta se diseñó en Solid Works 2015 y puede ser modificada e impresa en 3D en caso de ser aplicable.

Anexo 3. Diagrama esquemático de la fuente variable de 5V para controlar el motor.

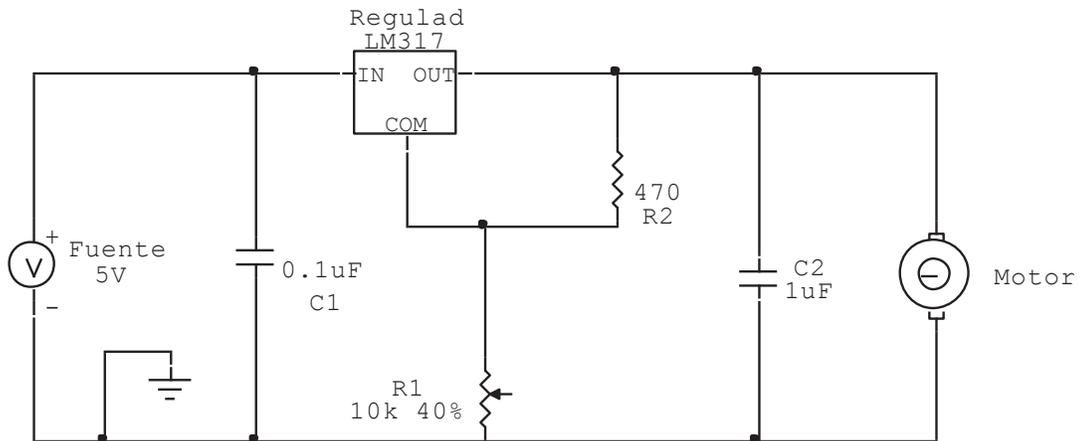


Figura 29. Esquemático de la fuente regulada de 5V

El diagrama presenta de forma esquemática la fuente regulable de 5V para controlar las revoluciones del motor. En la Figura 28, la resistencia 1 es variable, es decir, es el potenciómetro que se utilizará para alterar el giro del motor, se recomienda utilizar un potenciómetro de precisión. La fuente fija de 5V que entrega la energía de entrada puede ser cualquier fuente diseñada o de uso secundario, con el objetivo de fabricar un sistema de bajo costo se recomienda utilizar un cargador de celular.

Se caracterizó el motor midiendo las revoluciones por segundo a partir del voltaje en la fuente.

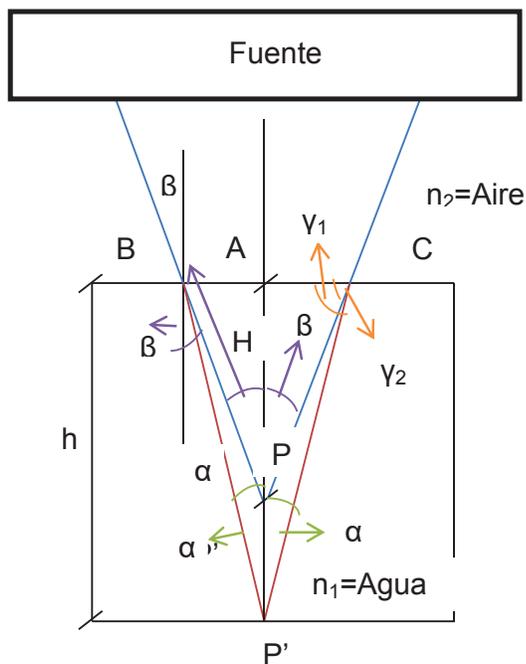
Tabla 14. Caracterización de las revoluciones del motor en función del voltaje

Voltaje (V)	Frecuencia (Hz)	Voltaje (V)	Frecuencia (Hz)
0,40	29,55	1,31	96,90
0,49	40,45	1,41	108,70
0,58	47,95	2,12	126,60

0,75	64,60	2,17	126,40
0,84	75,76	2,19	133,70
1,05	85,62	2,20	126,90
1,25	108,20	2,27	108,40
1,28	115,20	2,29	126,90

Anexo 4. Cálculo teórico de la profundidad aparente con el láser en posición inclinada

Para el caso del láser en posición vertical



$$\cos(\alpha) = \frac{h}{BP'}$$

$$\cos(\beta) = \frac{H}{BP}$$

Por un lado

$$\frac{BC}{\text{sen}(2\alpha)} = \frac{BP'}{\text{sen}(\gamma_1)}$$

$$\gamma_1 = 90 - \alpha$$

$$\frac{BC}{\text{sen}(2\alpha)} = \frac{BP'}{\text{sen}(90 - \alpha)}$$

$$\frac{BC}{BP'} = \frac{\text{sen}(2\alpha)}{\cos(\alpha)}$$

Por otro lado

$$\frac{BC}{\text{sen}(2\beta)} = \frac{BP}{\text{sen}(\gamma_2)}$$

$$\gamma_2 = 90 - \beta$$

$$\frac{BC}{BP} = \frac{\text{sen}(2\beta)}{\cos(\beta)}$$

Igualando

$$\frac{BP'}{\cos(\alpha)} \text{sen}(2\alpha) = \frac{BP}{\cos(\beta)} \text{sen}(2\beta)$$

Reemplazando

$$\begin{aligned} h \frac{\text{sen}(2\alpha)}{\cos^2(\alpha)} &= H \frac{\text{sen}(2\beta)}{\cos^2(\beta)} \\ h \frac{2\text{sen}(\alpha)\cos(\alpha)}{\cos^2(\alpha)} &= H \frac{2\text{sen}(\beta)\cos(\beta)}{\cos^2(\beta)} \\ h \frac{\text{sen}(\alpha)}{\cos(\alpha)} &= H \frac{\text{sen}(\beta)}{\cos(\beta)} \end{aligned}$$

Por la ley de Snell

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\text{sen}(\beta)}{\text{sen}(\alpha)}$$

Sea $\frac{1}{n} = \frac{n_1}{n_2}$ el índice de refracción relativo

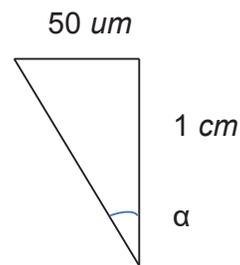
$$\begin{aligned} \text{sen}(\beta) &= \frac{\text{sen}(\alpha)}{n} \\ \cos(\beta) &= \sqrt{1 - \text{sen}^2(\beta)} = \sqrt{1 - \frac{\text{sen}^2(\alpha)}{n^2}} = \frac{1}{n} \sqrt{n^2 - \text{sen}^2(\alpha)} \end{aligned}$$

$$h \frac{\text{sen}(\alpha)}{\cos(\alpha)} = H \frac{\frac{1}{n} \text{sen}(\alpha)}{\frac{1}{n} \sqrt{n^2 - \text{sen}^2(\alpha)}}$$

$$h = H \frac{\cos(\alpha)}{\sqrt{n^2 - \text{sen}^2(\alpha)}}$$

$$h = H \left(\frac{1 - \text{sen}^2(\alpha)}{n^2 - \text{sen}^2(\alpha)} \right)^{1/2}$$

Para estimar el ángulo α se toma en cuenta que el tamaño del diámetro del *spot* del láser es de $\phi = 100 \text{ um}$ y una altura $h = 1 \text{ cm}$



$$\tan(\alpha) = \frac{50 * 10^{-6}}{1 * 10^{-2}}$$

$$\tan(\alpha) = 0.005$$

$$\alpha = 0.286^\circ$$

$$n_{\text{aire}} = 1$$

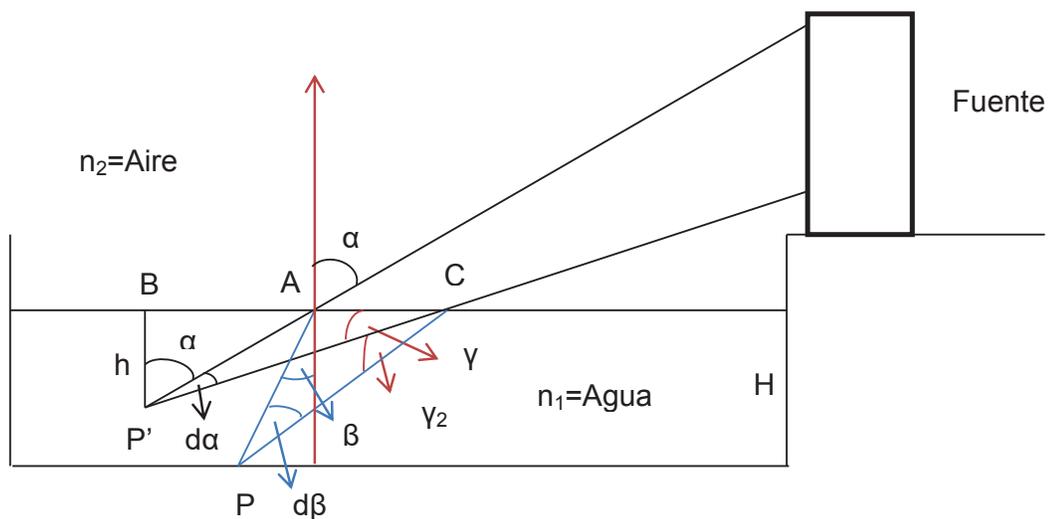
$$n_{\text{agua}} = 1,33$$

$$n = \frac{1}{1.33} = 0.75$$

$$1 = H \left(\frac{1 - \text{sen}^2(0.286)}{0.75^2 - \text{sen}^2(0.286)} \right)^{-1/2}$$

$$H = 0.75 \text{ cm}$$

Movimiento del spot del láser en el caso de una posición oblicua



h es la profundidad aparente

$$\cos(\alpha) = \frac{h}{AP'}$$

$$\cos(\beta) = \frac{H}{AP}$$

$$\frac{AC}{\text{sen}(d\alpha)} = \frac{AP'}{\text{sen}(\gamma_1)}$$

$$\gamma_1 = 90 - (\alpha + d\alpha)$$

$$\text{sen}(\gamma_1) = \text{sen}(90 - (\alpha + d\alpha))$$

$$\text{sen}(\gamma_1) = \cos(\alpha + d\alpha)$$

Si $d\alpha$ es pequeño entonces $d\beta$ también es pequeño. Por tanto:

$$\text{sen}(d\alpha) \approx d\alpha$$

$$\cos(\alpha + d\alpha) \approx \cos(\alpha)$$

$$\frac{AC}{AP'} = \frac{d\alpha}{\cos(\alpha)}$$

$$\frac{AC}{\text{sen}(d\beta)} = \frac{AP}{\text{sen}(\gamma_2)}$$

$$\gamma_2 = 180 - (\beta + 90) - d\beta$$

$$\gamma_2 = 90 - \beta - d\beta$$

$$\text{sen}(\gamma_2) = \text{sen}(90 - (\beta + d\beta))$$

$$\text{sen}(\gamma_2) = \cos(\beta + d\beta)$$

$$\text{sen}(d\beta) \approx d\beta$$

$$\cos(\beta + d\beta) \approx \cos(\beta)$$

$$\frac{AC}{d\beta} = \frac{AP}{\cos(\beta)}$$

Igualando

$$\frac{d\alpha}{\cos(\alpha)} AP' = \frac{d\beta}{\cos(\beta)} AP$$

$$\frac{d\alpha}{\cos(\alpha)} \frac{h}{\cos(\alpha)} = \frac{d\beta}{\cos(\beta)} \frac{H}{\cos(\beta)}$$

$$\frac{h}{H} = \frac{d\beta \cos^2(\alpha)}{d\alpha \cos^2(\beta)}$$

Por la ley de Snell

$$\frac{n_1}{n_2} = \frac{\text{sen}(\alpha)}{\text{sen}(\beta)}$$

$$n_1 \text{sen}(\beta) = n_2 \text{sen}(\alpha)$$

$$n_1 \cos(\beta) d\beta = n_2 \cos(\alpha) d\alpha$$

$$\frac{d\beta}{d\alpha} = \frac{n_2 \cos(\alpha)}{n_1 \cos(\beta)}$$

Sea $n = \frac{n_1}{n_2}$ el índice de refracción relativo

$$\frac{d\beta}{d\alpha} = \frac{\cos(\alpha)}{n \cos(\beta)}$$

$$h = \frac{\cos(\alpha) \cos^2(\alpha)}{n \cos(\beta) \cos^2(\beta)} H$$

$$h = \frac{\cos^3(\alpha)}{n \cos^3(\beta)} H$$

$$h = \frac{H}{n} \left(\frac{\cos(\alpha)}{\cos(\beta)} \right)^3$$

Sin embargo β es desconocido, hay que colocar la expresión en función de α

$$\cos(\alpha) = n \cos(\beta)$$

$$\cos(\beta) = \sqrt{1 - \sin^2(\beta)}$$

$$\cos(\beta) = \sqrt{1 - \frac{\sin^2(\beta)}{n^2}}$$

$$\cos(\beta) = \frac{1}{n} \sqrt{n^2 - \sin^2(\alpha)}$$

Reemplazando

$$h = \frac{H}{n} \left(\frac{n \cos(\alpha)}{\sqrt{n^2 - \sin^2(\alpha)}} \right)^3$$

$$h = (Hn^2) \left(\frac{\cos(\alpha)}{\sqrt{n^2 - \sin^2(\alpha)}} \right)^3$$

Anexo 5. Programas de cálculo del espectro de absorbancia a partir de la teoría de Mie

Los cálculos numéricos para el cálculo del espectro de absorbancia a partir de la teoría de Mie se realizaron utilizando el siguiente programa en Python. El programa permite ejecutar dos cálculos, el primero para nanopartículas de oro que serviría para la comparación con el trabajo de Haiss [8], y el segundo para la plata que se utiliza en los cálculos del presente trabajo. El programa tiene una cantidad importante de cálculos, por lo que su ejecución puede ser muy lenta y en equipos con procesadores sencillos pueden existir problemas. Python ofrece un módulo para resolver este problema llamado “pickle”. Sin embargo se debe realizar un programa adicional para descomprimir las matrices de datos. Se utilizó la programación python en el sistema operativo Ubuntu 16 instalando las correspondientes librerías. (En la escritura del código deben omitirse las tildes y la letra ñ).

Programa para el cálculo

```

from pylab import *
from scipy import special
from scipy import interpolate
import cPickle

# Parámetros de cálculo

# Nombre de los resultados en archivo pickle
resultfp = 'Mie-result-plata-mfp.pkl'

# Definición de materiales
mat = 'Ag'          # definición del material oro='Au', plata='Ag'
n_medio = 1.33     # agua destilada

# Lista de diámetros de partícula para ser calculados en metros
list_diam=array([ 5,10,15,20,25,30,35,40,45,50,55,60,65,70,75,80,85,90,
                  95,100,105,110,115,120,125,130,135,140,145,150])*1e-9

# Límites del espectro
specinic = 400e-9  # longitudes de onda en metros
specfin = 1000e-9
Npts_spectro = 500 # número de puntos en el espectro

```

```
# Definición de funciones
```

```
# Definición de las rutinas de Mie Mie_abcd y Mie
```

```
def Mie_abcd(m, x, nmax):
    """basado en el código de Maetzler
    """
    n = arange(1,(nmax+1))*1.0
    nu = n+0.5
    z = m*x
    m2 = m*m
    sqx = sqrt(0.5 * pi / x)
    sqz = sqrt(0.5 * pi / z)

    bx = special.jv(nu, x) * sqx
    bz = special.jv(nu, z) * sqz
    yx = special.yv(nu, x) * sqx
    hx = (complex(1,0)*bx + complex(0,1)*yx)

    b1x = concatenate((array([(sin(x)/x)]),bx[0:(nmax-1)]))
    b1z = concatenate((array([(sin(z)/z)]),bz[0:(nmax-1)]))
    y1x = concatenate((array([(-cos(x)/x)]),yx[0:(nmax-1)]))
    h1x = complex(1,0)*b1x + complex(0,1)*y1x

    ax = x*b1x - n*bx
    az = z*b1z - n*bz
    ahx = x*h1x - n*hx

    an = (m2*bz*ax - bx*az)/(m2*bz*ahx - hx*az)
    bn = (bz*ax - bx*az)/(bz*ahx - hx*az)
    cn = (bx*ahx - hx*ax)/(bz*ahx - hx*az)
    dn = m*(bx*ahx - hx*ax)/(m2*bz*ahx - hx*az)

    return (an,bn,cn,dn)

def Mie(m, x):
    """La rutina de Mie calcula las secciones eficaces de absorción y dispersión, para
    cada valor
    de x, basado en el índice de refracción complejo m.
    """
    # Para resolver la singularidad cuando x=0
    if x==0:
        return (m.real, m.imag, 0., 0., 0., 0., 0., 0.)
    nmax = round(2.0+x+4.0*x**(1./3.))
    n1 = nmax - 1
    n = arange(1,nmax+1)
    cn = 2.0*n + 1.0
    c1n = n*(n+2.0)/(n+1.0)
    c2n = cn/n/(n+1.0)
    x2 = x*x

    (Mie_an,Mie_bn,Mie_cn,Mie_dn)=Mie_abcd(m, x, nmax)
```

```

anp = Mie_an.real
anpp = Mie_an.imag
bnp = Mie_bn.real
bnpp = Mie_bn.imag

g1=zeros((4,nmax))
g1[0,0:n1]=anp[1:nmax]
g1[1,0:n1]=anpp[1:nmax]
g1[2,0:n1]=bnp[1:nmax]
g1[3,0:n1]=bnpp[1:nmax]

dn = cn*(anp+bnp)
q = sum(dn)
Qext = 2*q/x2
en = cn*(anp*anp + anpp*anpp + bnp*bnp + bnpp*bnpp)
q = sum(en)
Qsca = 2*q/x2
Qabs = Qext-Qsca

asy1 = c1n*(anp*g1[0,:]+anpp*g1[1,:]+bnp*g1[2,:]+bnpp*g1[3,:])
asy2 = c2n*(anp*bnp + anpp*bnpp)
asy = 4.0/x2 * sum(asy1+asy2)/Qsca

# Los resultados se presentan como una lista
return (m.real,m.imag,x,Qext,Qsca,Qabs,asy)

def ncmplx_mfpcorr(ncmplx_bulk, radio, longond, FV, OMP, OM0):
    """corrección de camino libre medio de electrones adaptado del
    código en FORTRAN de Haiss,
    radio, longitud de onda en nanómetros
    FV en cm/s, OMP, OM0 en 1E-14 Hz
    """
    rn = ncmplx_bulk.real
    rk = ncmplx_bulk.imag
    CL = 2.998E+10
    # Calculando EPS1 y EPS2 a partir de rn and rk:
    EPS1 = rn*rn - rk*rk
    EPS2 = 2.*rn*rk
    # Calculando OM y A1 y A2:
    # CL velocidad de la luz en cm/s
    OM = (2.*pi*CL/(longond*1.E-7))/1.E+14
    # OMP: frecuencia del plasma en Hz dividido para 1E+14
    # OM0: frecuencia de colisión en Hz/1E+14
    A1 = 1.-(OMP*OMP/(OM*OM + OM0*OM0))
    A2 = OMP*OMP*OM0/(OM*(OM*OM + OM0*OM0))
    # Contribución de la banda de electrones a n (B1) y k (B2):
    B1 = EPS1 - A1
    B2 = EPS2 - A2
    # Cálculo de R dependiente de OM0 (OM0R)
    OM0R = OM0 + (FV/(radio*1.E-7))/1.E+14
    # Cálculo de R dependiente de las contribuciones de los electrones libres:
    A1R = 1.-(OMP*OMP/(OM*OM + OM0R*OM0R))
    A2R = OMP*OMP*OM0R/(OM*(OM*OM + OM0R*OM0R))

```

```

# Cálculo de R dependiente de EPS (EPS1R y EPS2R)
EPS1R = A1R + B1
EPS2R = A2R + B2
# Reconvirtiendo EPS1R y EPS2R de nuevo a n y k:
rnr = sqrt((A1R + B1)/2. + \
    sqrt((A1R/2.+B1/2.)*(A1R/2.+B1/2.)+(A2R/2.+B2/2.)*(A2R/2.+B2/2.)))
rkr = sqrt(-(A1R + B1)/2. + \
    sqrt((A1R/2.+B1/2.)*(A1R/2.+B1/2.)+(A2R/2.+B2/2.)*(A2R/2.+B2/2.)))
# Reconstruyendo el índice de refracción complejo
ncmplx_corr = complex(1,0) * rnr + complex(0,1) * rkr
return ncmplx_corr

# Funciones dieléctricas complejas de oro y plata del artículo de Johnson y Christy
if mat == 'Au':
    E = array([0.64,0.77,0.89,1.02,1.14,1.26,1.39,1.51,1.64,1.76,1.88,2.01,2.13,2.26,2.38,2.50,
    2.63,2.75,2.88,3,3.12,3.25,3.37,3.5,3.62,3.74,3.87,3.99,4.12,4.24,4.36,4.49,4.61,4.
    74,4.86,
    4.98,5.11,5.23,5.36,5.48,5.6,5.73,5.85,5.98,6.1,6.22,6.35,6.47,6.6])
    n = array([0.92,0.56,0.43,0.35,0.27,0.22,0.17,0.16,0.14,0.13,0.14,0.21,0.29,0.43,0.62,1.04,
    1.31,1.38,1.45,1.46,1.47,1.46,1.48,1.50,1.48,1.48,1.54,1.53,1.53,1.49,1.47,1.43,1.
    38,1.35,
    1.33,1.33,1.32,1.32,1.30,1.31,1.30,1.30,1.30,1.30,1.33,1.33,1.34,1.32,1.28])
    k = array([13.78,11.21,9.519,8.145,7.150,6.350,5.663,5.083,4.542,4.103,3.697,3.272,
    2.863,2.455,2.081,1.833,1.849,1.914,1.948,1.958,1.952,1.933,1.895,1.866,1.871,1
    .883,1.898,
    1.893,1.889,1.878,1.869,1.847,1.803,1.749,1.688,1.631,1.577,1.536,1.497,1.460,1
    .427,1.387,
    1.350,1.304,1.277,1.251,1.226,1.203,1.188])
    # Los siguientes valores del artículo de Haiss et al.
    FV = 1.4E8 # Velocidad de Fermi en cm/s - necesaria para la corrección de
camino libre de electrones
    OMP = 138. # frecuencia del plasma en Hz/1E+14
    OM0 = 0.333 # frecuencia de colisión en Hz/1E+14
if mat == 'Ag':
    E = array([0.64,0.77,0.89,1.02,1.14,1.26,1.39,1.51,1.64,1.76,1.88,2.01,2.13,
    2.26,2.38,2.50,2.63,2.75,2.88,3,3.12,3.25,3.37,3.5,3.62,3.74,3.87,3.99,4.12,
    4.24,4.36,4.49,4.61,4.74,4.86,4.98,5.11,5.23,5.36,5.48,5.6,5.73,
    5.85,5.98,6.1,6.22,6.35,6.47,6.6])
    n = array([0.24,0.15,0.13,0.09,0.04,0.04,0.04,0.03,0.04,0.05,0.06,0.05,
    0.06,0.05,0.05,0.04,0.04,0.05,0.05,0.05,0.07,0.1,0.14,0.17,0.81,1.13,1.34,
    1.39,1.41,1.41,1.38,1.35,1.33,1.31,1.3,1.28,1.28,1.26,1.25,1.22,1.20,1.18,1.15,
    1.14,1.12,1.10,1.07])
    k = array([14.08,11.85,10.10,8.828,7.795,6.692,6.312,5.727,5.242,4.838,4.483,
    4.152,3.858,3.586,3.324,3.093,2.869,2.657,2.462,2.275,2.07,1.864,1.657,1.419,
    1.142,0.829,0.392,0.616,0.964,1.161,1.264,1.331,1.372,1.387,1.393,1.389,1.378,
    1.367,1.357,1.344,1.342,1.336,1.325,1.312,1.296,1.277,1.255,1.232,1.212])
    # Los siguientes valores de Kreibig 1974 y Murata, Tanaka 2010
    FV = 1.4E8 # Velocidad de Fermi en cm/s - necesaria para la corrección de
camino libre de electrones
    OMP = 137. # frecuencia del plasma en Hz/1E+14

```

```

OM0 = 0.27 # frecuencia de colisión en Hz/1E+14

ncmplx = complex(1,0) * n + complex(0,1) * k # vector complejo
ncmplx_interpol=interpolate.interp1d(E, ncmplx, kind='cubic')

# Calculando
list_Qsca=[]
list_Qext=[]
list_epsilon=[]
list_phisca=[]
list_asy=[]
Npts = Npts_spectro
lond = linspace(specinic,specf,Npts)
ncmplx_lond = ncmplx_interpol(1240.0/(1e9*lond))

# Calculando para la lista de diámetros de partículas a ser examinado
# Calculando el espectro y almacenando todos los resultados en listas

for idxb,D_part in enumerate(list_diam) :
    r_part = D_part/2.0 # el radio es la mitad del diámetro

    # Índice de la corrección del camino libre (cálculo vectorial)
    ncmplx_r_lond = ncmplx_mfpcorr(ncmplx_lond, r_part*1e9, lond*1e9, FV, OMP,
OM0)

    Qext = zeros(Npts)
    Qsca = zeros(Npts)
    Qabs = zeros(Npts)
    asy = zeros(Npts)
    for idx in xrange(Npts):
        xco = (2*pi*n_medio*r_part)/lond[idx]
        # m = ncmplx_lond[idx]/n_medio # esta opción usa la función dieléctrica del
material macroscópico
        m = ncmplx_r_lond[idx]/n_medio # esta opción usa la corrección de camino
libre medio
        resulttuple = Mie(m, xco)
        Qext[idx] = resulttuple[3]
        Qsca[idx] = resulttuple[4]
        Qabs[idx] = resulttuple[5]
        asy[idx] = resulttuple[6]

    # Añadiendo los espectros Qsca, Qext a la lista
    list_Qsca.append(Qsca)
    list_Qext.append(Qext)
    list_asy.append(asy)

# Calculando secciones transversales de absorción
oext = (r_part*r_part)*pi*Qext

# Calculando el coeficiente de absorción molar y la eficiencia de dispersión
epsilon=1/(3.82e-25)*oext
phisca=Qsca/Qext

```

```
# Añadiendo el coeficiente de absorción y la eficiencia de dispersión para el
tamaño de partícula actual a la lista
list_epsilon.append(epsilon)
list_phisca.append(phisca)
```

```
output=open(resultfp,'wb')
cPickle.dump(list_diam,output)
cPickle.dump(lond,output)
cPickle.dump(list_Qext,output)
cPickle.dump(list_Qsca,output)
cPickle.dump(list_epsilon,output)
cPickle.dump(list_phisca,output)
cPickle.dump(list_asy,output)
output.close()
```

.....

Programa para descomprimir los datos:

```
import pprint, pickle
pk1_file = open('Mie-result-plata-mfp.pkl', 'rb')
data1 = pickle.load(pk1_file)
pprint.pprint(data1)
data2 = pickle.load(pk1_file)
pprint.pprint(data2)
pk1_file.close()
```

.....

Anexo 6. Validación del programa de cálculo replicando los resultados obtenidos por Haiss [8].

Se utilizó los códigos descritos en el Anexo 5, para nanopartículas de oro utilizando los datos del trabajo de Haiss [8]. La dependencia de (Q_{ext}) en función de λ para diámetros de partículas entre 2,5 y 100 nm se presentan en la Figura 29.

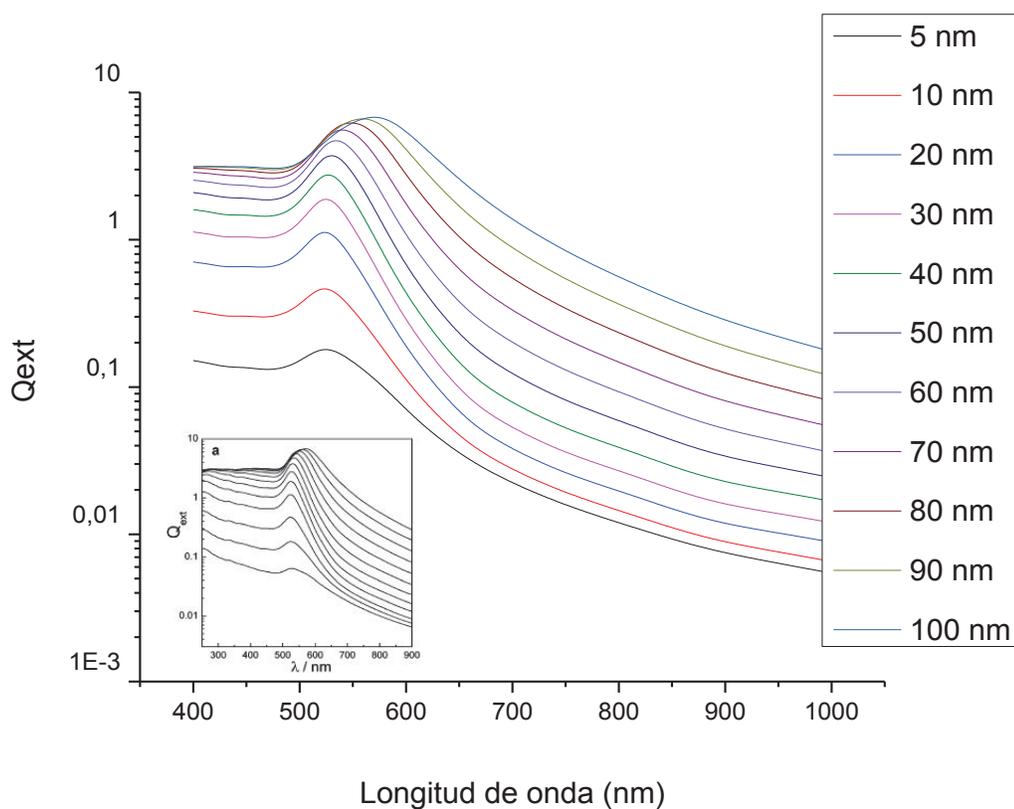


Figura 30. Eficiencia de absorción calculada para nps de oro de diferentes tamaños comparada con los resultados de la referencia.

La posición del pico de resonancia plasmónica del espectro de absorbancia de nanosuspensiones de oro se encontró de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 4.1. Su dependencia con el diámetro de la partícula se presenta en la Figura 30.

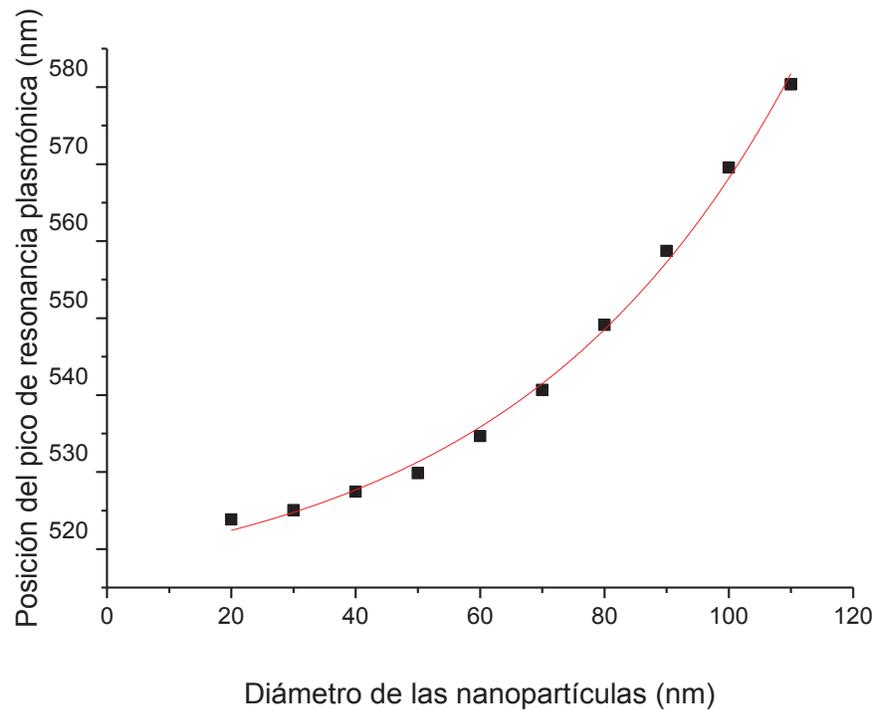


Figura 31. Posición del pico de resonancia plasmónica de nps de oro en función del tamaño de partícula

Se realiza el mismo ajuste funcional de la referencia para nanopartículas mayores a 20nm de acuerdo a la ecuación

$$\lambda_{spr} = \lambda_0 + L_1 \exp(L_2 d)$$

Dónde λ_{spr} es la posición del pico de resonancia plasmónica, d el diámetro de la partícula y λ_0 , L_1 , L_2 son parámetros del ajuste. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 15. Se puede observar que los valores de los parámetros de la función ajustada son prácticamente iguales. Lo que permite asegurar que el programa funciona correctamente.

Tabla 15. Comparación de los parámetros para la dependencia del pico de resonancia plasmónica con el diámetro de la partícula entre resultados obtenidos y resultados de la referencia.

Parámetro	Valores de la Referencia	Resultados Obtenidos	Desviación de los Resultados obtenidos
-----------	--------------------------	----------------------	--

λ_0	512	512.91	2.73
L_1	6.53	6.14	1.52
L_2	0.0216	0.0219	0.0019
R^2	0.99	0.99	-

Anexo 7. Deducción de la ley de Beer-Lambert para la absorción

Se considera una suspensión absorbente de N partículas colocada en una cubeta transparente que es impactado perpendicularmente por un haz de radiación monocromática de intensidad I_0 , si d_0 es el ancho de la cubeta, es decir la longitud del material absorbente, entonces la intensidad del haz disminuye a I después de la absorción en dicha distancia. Sea S el área de una sección transversal de la cubeta de espesor dx en la cual hay dN partículas absorbentes, si cada partícula tiene un área ds en la cual ocurre la captura del fotón, la relación del área de captura de las partículas con el área total es ds/S que se puede interpretar como la probabilidad para la captura de fotones dentro del área descrita. La fracción de luz absorbida infinitesimalmente con la intensidad del haz que entra en la sección dI_x/I_x también es la probabilidad por captura, de lo que se obtiene [42]:

$$-\frac{dI_x}{I_x} = \frac{ds}{S}$$

Con el signo negativo que representa la disminución de la intensidad, es decir la absorción. Como ds representa el área de captura de cada partícula, es proporcional al número de partículas. Por tanto se puede decir que

$$ds = \sigma_{ext} dN$$

Dónde σ_{ext} es la sección transversal de absorción. Reemplazando e integrando:

$$\begin{aligned} -\int_{I_0}^I \frac{dI_x}{I_x} &= \int_0^N \frac{\sigma_{ext} dN}{S} \\ -\ln \frac{I}{I_0} &= \frac{\sigma_{ext} N}{S} \\ \log \left(\frac{I}{I_0} \right) &= \frac{\sigma_{ext} N}{2.303 S} \end{aligned}$$

La sección S , es en términos del volumen $S = V/d_0$, entonces:

$$A = \log \left(\frac{I}{I_0} \right) = \frac{\sigma_{ext} d_0}{2.303} \left(\frac{N}{V} \right)$$

De donde se puede deducir que N/V es la concentración C expresada en partículas por cm^3 , para expresarla en mol/l

$$C = \frac{N}{N_A} [mol] * \frac{10^3 [cm^3/l]}{V [cm^3]}$$

Por tanto la absorción y la concentración están relacionadas mediante:

$$A = \frac{\sigma_{ext} d_0 C}{2.303}$$

Anexo 8. Códigos originales de interés

Estos códigos han sido reproducidos de [25] y [8]. (En la escritura del código deben omitirse las tildes y la letra ñ).

Para la dispersión de Mie

```

PROGRAM CALLBH
C *****
C CALLBH CALCULA EL PARAMETRO DE TAMAÑO (X) Y EL INDICE DE
C REFRACCION RELATIVO (REFREL) PARA UNA ESFERA DADO SU INDICE
C DE REFRACCION, EL INDICE DE REFRACCION DEL MEDIO, EL RADIO
C Y EL ESPACIO LIBRE DE LA LONGITUD DE ONDA. A CONTINUACION LLAMA
C A BHMIE, LA SUBROUTINA QUE CALCULA LOS ELEMENTOS DE LA MATRIZ
C DE DISPERSION Y SUS EFICIENCIAS
C *****
COMPLEX REFREL,S1(200),S2(200)
WRITE (5,11)
C *****
C REFMED=(REAL) INDICE DE REFRACCION DEL MEDIO
C *****
REFMED=1.0
C *****
C INDICE DE REFRACCION DE LA ESFERA = REFRE + I*REFIM
C *****
REFRE=1.55
REFIM=0.0
REFREL=CMPLX(REFRE,REFIM)/REFMED
WRITE (5,12) REFMED,REFRE,REFIM
C *****
C RADIO (RAD) Y LONGITUD DE ONDA (WAVEL) EN LAS MISMAS UNIDADES
C *****
RAD=.525
WAVEL=.6328
X=2.*3.14159265*RAD*REFMED/WAVEL
WRITE (5,13) RAD,WAVEL
WRITE (5,14) X
C *****
C NANG = NUMERO DE ELEMENTOS DE LA MATRIZ CALCULADOS PARA

```

```

C   ANGULOS ENTRE 0 Y 90 GRADOS, A 2*NANG-1 ANGULOS INCLUYENDO
C   0,90 Y 180 GRADOS
C   *****
NANG=11
DANG=1.570796327/FLOAT(NANG-1)
CALL BHMIE(X,REFREL,NANG,S1,S2,QEXT,QSCA,QBACK)
WRITE (5,65) QSCA,QEXT,QBACK
WRITE (5,17)
C   *****
C   S33 Y S34 SON ELEMENTOS DE LA MATRIZ NORMALIZADA POR S11
C   S11 ES NORMALIZADA A 1.0 EN LA DIRECCION FRONTAL
C   POL=ANGULO DE POLARIZACION (LUZ INCIDENTE NO POLARIZADA)
C   *****
S11NOR=0.5*(CABS(S2(1))**2+CABS(S1(1))**2)
NAN=2*NANG-1
DO 355 J=1,NAN
AJ=J
S11=0.5*CABS(S2(J))*CABS(S2(J))
S11=S11+0.5*CABS(S1(J))*CABS(S1(J))
S12=0.5*CABS(S2(J))*CABS(S2(J))
S12=S12-0.5*CABS(S1(J))*CABS(S1(J))
POL=-S12/S11
S33=REAL(S2(J)*CONJG(S1(J)))
S33=S33/S11
S34=AIMAG(S2(J)*CONJG(S1(J)))
S34=S34/S11
S11=S11/S11NOR
ANG=DANG*(AJ-1.)*57.2958
355  WRITE (5,75) ANG,S11,POL,S33,S34
65   FORMAT(/,1X,"QSCA= ",E13.6,3X,"QEXT = ",E13.6,3X,
      2"QBACK = ",E13.6)
75   FORMAT(1X,F6.2,2X,E13.6,2X,E13.6,2X,E13.6,2X,E13.6)
11   FORMAT(/"PROGRAMA DE DISPERSION DE ESFERA"/)
12   FORMAT(5X,"REFMED = ",F8.4,3X,"REFRE =",E14.6,3X,
      3"REFIM = ",E14.6)
13   FORMAT(5X,"RADIO DE ESFERA=",F7.3,3X,"LONGITUD DE ONDA=", F7.4)
14   FORMAT(5X,"SIZE PARAMETER =",F8.3/)
17   FORMAT(/,2X,"ANGLE",7X,"S11",13X,"POL",13X,"S33",13X,"S34"/)
STOP

```

```

END
C *****
C SUBROUTINA BHMIE CLACULA LOS ELEMENTO DE LA MATRIZ DE AMPLITUD
C DE DISPERSION Y LA EFICIENCIA DE ABSORCION, LA DISPERSION TOTAL
C Y DISPERSION TRASERA PANA UN INDICE DE REFRACCION RELATIVO DADO
C Y UN PARAMETRO DE TAMAÑO
C *****
SUBROUTINE BHMIE (X,REFREL,NANG,S1,S2,QEXT,QSCA,QBACK)
DIMENSION AMU(100),THETA(100),PI(100),TAU(100),PI0(100),PI1(100)
COMPLEX D(3000),Y,REFREL,XI,XI0,XI1,AN,BN,S1(200),S2(200)
DOUBLE PRECISION PSI0,PSI1,PSI,DN,DX
DX=X
Y=X*REFREL
C *****
C SERIES TERMINADAS DESPUES DE N TERMINOS
C *****
XSTOP=X+4.*X**.3333+2.0
NSTOP=XSTOP
YMOD=CABS(Y)
NMX=AMAX1(XSTOP,YMOD)+15
DANG=1.570796327/FLOAT(NANG-1)
DO 555 J=1,NANG
THETA(J)=(FLOAT(J)-1.)*DANG
555 AMU(J)=COS(THETA(J))
C *****
C DERIVADA LOGARITMICA D(J) CALCULADA POR RECURRENCIA HACIA ABAJO
C EMPEZANDO CON EL VALOR INICIAL 0.0 + i0.0 A J=NMX
C *****
D(NMX)=CMPLX(0.0,0.0)
NN=NMX-1
DO 120 N=1,NN
RN=NMX-N+1
120 D(NMX-N)=(RN/Y)-(1./(D(NMX-N+1)+RN/Y))
DO 666 J=1,NANG
PI0(J)=0.0
666 PI1(J)=1.0
NN=2*NANG-1
DO 777 J=1,NN
S1(J)=CMPLX(0.0,0.0)

```

```

777 S2(J)=CMPLX(0.0,0.0)
C *****
C FUNCIONES DE RICCATI-BESSEL CON ARGUMENTO REAL X CALCULADO CON
C UNA RECURRENCIA HACIA ARRIBA
C *****
  PSI0=DCOS(DX)
  PSI1=DSIN(DX)
  CHI0=-SIN(X)
  CHI1=COS(X)
  APSI0=PSI0
  APSI1=PSI1
  XI0=CMPLX(APSI0,-CHI0)
  XI1=CMPLX(APSI1,-CHI1)
  QSCA=0.0
  N=1
200 DN=N
  RN=N
  FN=(2.*RN+1.)/(RN*(RN+1.))
  PSI=(2.*DN-1.)*PSI1/DX-PSI0
  APSI=PSI
  CHI=(2.*RN-1.)*CHI1/X - CHI0
  XI=CMPLX(APSI,-CHI)
  AN=(D(N)/REFREL+RN/X)*APSI - APSI1
  AN=AN/((D(N)/REFREL+RN/X)*XI-XI1)
  BN=(REFREL*D(N)+RN/X)*APSI - APSI1
  BN=BN/((REFREL*D(N)+RN/X)*XI - XI1)
  QSCA=QSCA+(2.*RN+1.)*(CABS(AN)*CABS(AN)+CABS(BN)*CABS(BN))
DO 789 J=1,NANG
  JJ=2*NANG-J
  PI(J)=PI1(J)
  TAU(J)=RN*AMU(J)*PI(J) - (RN+1.)*PI0(J)
  P=(-1.)**(N-1)
  S1(J)=S1(J)+FN*(AN*PI(J)+BN*TAU(J))
  T=(-1.)**N
  S2(J)=S2(J)+FN*(AN*TAU(J)+BN*PI(J))
  IF(J.EQ.JJ) GO TO 789
  S1(JJ)=S1(JJ) + FN*(AN*PI(J)*P+BN*TAU(J)*T)
  S2(JJ)=S2(JJ)+FN*(AN*TAU(J)*T+BN*PI(J)*P)
789 CONTINUE

```

```

PSI0=PSI1
PSI1=PSI
APSI1=PSI1
CHI0=CHI1
CHI1=CHI
XI1=CMPLX(APSI1,-CHI1)
N=N+1
RN=N
DO 999 J=1,NANG
  PI1(J)=((2.*RN-1.)/(RN-1.))*AMU(J)*PI(J)
  PI1(J)=PI1(J)-RN*PI0(J)/(RN-1.)
999 PI0(J)=PI(J)
  IF (N-1-NSTOP) 200,300,300
300 QSCA=(2./(X*X))*QSCA
  QEXT=(4./(X*X))*REAL(S1(1))
  QBACK=(4./(X*X))*CABS(S1(2*NANG-1))*CABS(S1(2*NANG-1))
  RETURN
  END

```

.....

Programa para partículas con recubrimiento.

```

PROGRAM COAT
  COMPLEX REFREL1,REFREL2
  WRITE(5,11)
  REFMED=1.0
  REFRE1=1.59
  REFIM1=.66
  REFRE2=1.409
  REFIM2=.1747
  RADCOR=.171
  RADCOT=6.265
  WAVEL=3.
  WRITE (5,12) REFMED,REFRE1,REFIM1,REFRE2,REFIM2
  WRITE (5,13) RADCOR,RADCOT,WAVEL
  RFREL1=CMPLX(REFRE1,REFIM1)/REFMED
  RFREL2=CMPLX(REFRE2,REFIM2)/REFMED
  PI=3.14159265
  X=2.*PI*RADCOR*REFMED/WAVEL

```

```

Y=2.*PI*RADCOT*REFMED/WAVEL
WRITE (5,14) X,Y
CALL BHCOAT (X,Y,RFREL1,RFREL2,QEXT,QSCA,QBACK)
WRITE (5,67) QSCA,QEXT,QBACK
11 FORMAT (/ "COATED SPHERE SCATTERING PROGRAM" /)
12 FORMAT (/5X,"REFMED = ",F8.4/5X,"REFRE1 =",E14.6,
13X,"REFIM1 =",E14.6/5X,"REFRE2 =",E14.6,3X,"REFIM2 =",E14.6)
13 FORMAT (5X,"CORE RADIUS =",F7.3,3X,"COAT RADIUS =",F7.3/
15X,"WAVELENGTH =",F7.4)
14 FORMAT (5X,"CORE SIZE PARAMETER = ",F8.3,3X,"COAT SIZE",
1" PARAMETER =",F8.3)
67 FORMAT (/,1X,"QSCA = ",E13.6,3X,"QEXT =",E13.6,3X,
1"QBACK =",E13.6//)
STOP
END
SUBROUTINE BHCOAT (X,Y,RFREL1,RFREL2,QEXT,QSCA,QBACK)
C *****
C La subrutina BHCOAT fue producida a partir del código FORTRAN
C original de Bohren and Huffman el cual puede ser encontrado en
C el ap,ndice de su libro: Bohren, C. F.; Huffman, D. R.
C Absorption and Scattering of Light by Small Particles;
C Wiley Interscience: New York, 1983
C *****
COMPLEX RFREL1,RFREL2,X1,X2,Y2,REFREL
COMPLEX D1X1,D0X1,D1X2,D0X2,D1Y2,D0Y2
COMPLEX XI0Y,XI1Y,XIY,CHI0Y2,CHI1Y2,CHIY2,CHI0X2,CHI1X2,CHIX2
COMPLEX CHIPX2,CHIPY2,ANCAP,BCAP,DNBAR,GNBAR,AN,BN,CRACK,BRACK
COMPLEX XBACK,AMESS1,AMESS2,AMESS3,AMESS4
DEL=1.0E-8
X1=RFREL1*X
X2=RFREL2*X
Y2=RFREL2*Y
YSTOP = Y + 4.*Y**.3333 + 2.
REFREL=RFREL2/RFREL1
NSTOP = YSTOP
D0X1=CCOS(X1)/CSIN(X1)
D0X2=CCOS(X2)/CSIN(X2)
D0Y2=CCOS(Y2)/CSIN(Y2)
PSI0Y=COS(Y)

```

```

PSI1Y=SIN(Y)
CHI0Y=-SIN(Y)
CHI1Y=COS(Y)
XI0Y=CMPLX(PSI0Y,-CHI0Y)
XI1Y=CMPLX(PSI1Y,-CHI1Y)
CHI0Y2=-CSIN(Y2)
CHI1Y2=CCOS(Y2)
CHI0X2=-CSIN(X2)
CHI1X2=CCOS(X2)
QSCA=0.0
QEXT=0.0
XBACK=CMPLX(0.0,0.0)
N=1
IFLAG=0
200 RN=N
PSIY=(2.*RN-1.)*PSI1Y/Y-PSI0Y
CHIY=(2.*RN-1.)*CHI1Y/Y-CHI0Y
XIY=CMPLX(PSIY,-CHIY)
D1Y2=1./(RN/Y2-D0Y2)-RN/Y2
IF (IFLAG.EQ.1) GO TO 999
D1X1=1./(RN/X1-D0X1)-RN/X1
D1X2=1./(RN/X2-D0X2)-RN/X2
CHIX2=(2.*RN-1.)*CHI1X2/X2-CHI0X2
CHIY2=(2.*RN-1.)*CHI1Y2/Y2-CHI0Y2
CHIPX2=CHI1X2-RN*CHIX2/X2
CHIPY2=CHI1Y2-RN*CHIY2/Y2
ANCAP=REFREL*D1X1-D1X2
ANCAP=ANCAP/(REFREL*D1X1*CHIX2-CHIPX2)
ANCAP=ANCAP/(CHIX2*D1X2-CHIPX2)
BRACK=ANCAP*(CHIY2*D1Y2-CHIPY2)
BNCAP=REFREL*D1X2-D1X1
BNCAP=BNCAP/(REFREL*CHIPX2-D1X1*CHIX2)
BNCAP=BNCAP/(CHIX2*D1X2-CHIPX2)
CRACK=BNCAP*(CHIY2*D1Y2-CHIPY2)
AMESS1=BRACK*CHIPY2
AMESS2=BRACK*CHIY2
AMESS3=CRACK*CHIPY2
AMESS4=CRACK*CHIY2
IF(CABS(AMESS1).GT.DEL*CABS(D1Y2)) GO TO 999

```

```

IF(CABS(AMESS2).GT.DEL) GO TO 999
IF(CABS(AMESS3).GT.DEL*CABS(D1Y2)) GO TO 999
IF(CABS(AMESS4).GT.DEL) GO TO 999
BRACK=CMPLX(0.0,0.0)
CRACK=CMPLX(0.0,0.0)
IFLAG=1
999 DNBAR=D1Y2-BRACK*CHIPY2
DNBAR=DNBAR/(1.-BRACK*CHIY2)
GNBAR=D1Y2-CRACK*CHIPY2
GNBAR=GNBAR/(1.-CRACK*CHIY2)
AN=(DNBAR/RFREL2+RN/Y)*PSIY-PSI1Y
AN=AN/((DNBAR/RFREL2+RN/Y)*XIY-XI1Y)
BN=(RFREL2*GNBAR+RN/Y)*PSIY-PSI1Y
BN=BN/((RFREL2*GNBAR+RN/Y)*XIY-XI1Y)
QSCA=QSCA+(2.*RN+1.)*(CABS(AN)*CABS(AN)+CABS(BN)*CABS(BN))
XBACK=XBACK+(2.*RN+1.)*(-1.)**N*(AN-BN)
QEXT=QEXT+(2.*RN+1.)*(REAL(AN)+REAL(BN))
PSI0Y=PSI1Y
PSI1Y=PSIY
CHI0Y=CHI1Y
CHI1Y=CHIY
XI1Y=CMPLX(PSI1Y,-CHI1Y)
CHI0X2=CHI1X2
CHI1X2=CHIX2
CHI0Y2=CHI1Y2
CHI1Y2=CHIY2
D0X1=D1X1
D0X2=D1X2
D0Y2=D1Y2
N=N+1
IF(N-1-NSTOP) 200,300,300
300 QSCA=(2./(Y*Y))*QSCA
QEXT=(2./(Y*Y))*QEXT
QBACK=XBACK*CONJG(XBACK)
QBACK=(1./(Y*Y))*QBACK
RETURN
END

```