



UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE TULANCINGO

Maestría en Computación Óptica

SENSOR DE FIBRA ÓPTICA PARA MEDIR EL ÍNDICE DE REFRACCIÓN MEDIANTE EL FENÓMENO DE LSPR

TESIS QUE PRESENTA:

ING. JOSUÉ ESAÚ MUÑOZ PÉREZ
PARA OBTENER EL TÍTULO DE MAESTRO EN CIENCIAS

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JOSÉ GABRIEL ORTEGA MENDOZA

Tulancingo, Hidalgo, México

ENERO del 2019

DEDICATORIAS

A mis padres y hermanos que siempre han sido un soporte en mi vida, por su gran ejemplo y cariño.

A mi país que me a entregado un educación integral.

A mis compañeros de generación (autodenominados “Los crespos”), por su apoyo otorgado a través de su amistad, contribuyendo en mi desarrollo profesional y personal.

Son muchas las personas que han formado parte de mi vida profesional a los que agradezco su amistad, apoyo y consuelo en los distintos momentos de mi vida.

AGRADECIMIENTOS

Gracias a Dios por permitirme terminar este proyecto tan importante en mi vida.

Agradezco a mi asesor el Dr. José Gabriel Ortega Mendoza por la confianza depositada en mi persona para el desarrollo de este trabajo de investigación, además hago notar que mediante su motivación, amistad y dedicación constante se consiguieron excelentes resultados en el presente trabajo de tesis.

Agradezco sinceramente al Dr. Cesar Joel Camacho Bello, al Dr. Iván de Jesús Rivas Cambero y al Dr. David Villegas Hernández por las sugerencias realizadas para el enriquecimiento al presente trabajo de tesis.

Agradezco a Conacyt por el apoyo otorgado a través de la beca No. 570146, la cual me permitió el desarrollo del presente trabajo de tesis.

Y finalmente de forma especial le agradezco a mi país y a la Universidad Politécnica de Tulancingo, por la hospitalidad y factibilidad prestada para la realización del presente trabajo de tesis.

A todos ustedes mi más sincero agradecimiento

RESUMEN

El presente trabajo de tesis tiene como objetivo, describir el proceso experimental para la fabricación de un sensor capaz de medir el índice de refracción de un medio acuoso. Este sensor esta basado en el fenómeno de la Resonancia de Plasmon Superficial Localizado (LSPR por sus siglas en inglés). El sensor es fabricado con nanopartículas de plata adheridas a la punta de una fibra óptica por medio del proceso de fotodeposición. Este proceso consiste en irradiar por medio de una fibra óptica una sustancia coloidal conformada por nanopartículas de plata. Una vez inmovilizadas las nanopartículas a la punta de la fibra se genera el fenómeno LSPR en ellas mediante su irradiación con luz blanca. El fenómeno LSPR consiste en la oscilación de electrones libres presentes en la banda de conducción de las nanopartículas metálicas inmovilizadas en la punta de la fibra óptica, la resonancia se obtiene cuando la frecuencia de oscilacion de los electrones coincide con la frecuencia de la luz que interactua con las nanopartículas, dando origen a un coeficiente de extinción alto. Este coeficiente es la suma del coeficiente de absorción y el coeficiente de esparcimiento de la luz generada por las nanopartículas, produciendo un pico intenso de absorción. Este pico se desplaza en cuanto a longitud de onda de acuerdo al índice de refracción del medio donde se encuentra inmerso la punta de la fibra con las nanopartículas metálicas. El sensor óptico para la medición del índice de refracción es construido utilizando una lámpara de tungsteno como fuente luz blanca, un espectrómetro y una fibra óptica con nanopartículas de plata fotodepositadas en su punta. La respuesta de este sensor es tal que la longitud de onda del pico absorción es desplaza linealmente a longitudes de onda más grandes a medida que aumenta el índice de refracción del medio que rodea al sensor óptico (punta de fibra óptica con nanopartículas metálicas). El sensor óptico construido tiene una sensibilidad 153.68 nm / unidad de índice de refracción (RIU).

ABSTRACT

The present thesis aims to describe the experimental process for the manufacture of a sensor capable of measuring the refractive index of an aqueous medium. This sensor is based on the phenomenon of Localized Surface Plasmon Resonance (LSPR). The sensor is made of silver nanoparticles attached to the tip of an optical fiber by means of the photodeposition process. This process consists of irradiating by means of an optical fiber a colloidal substance formed by silver nanoparticles. Once the nanoparticles are immobilized to the tip of the fiber, the LSPR phenomenon is generated in them by their irradiation with white light. The LSPR phenomenon consists of the oscillation of free electrons present in the conduction band of the metallic nanoparticles immobilized in the tip of the optical fiber, the resonance is obtained when the frequency of oscillation of the electrons coincides with the frequency of the light that interacts With the nanoparticles, giving rise to a high extinction coefficient. This coefficient is the sum of the absorption coefficient and the light scattering coefficient generated by the nanoparticles, producing an intense absorption peak. This peak is shifted in terms of wavelength according to the index of refraction of the medium where the tip of the fiber is immersed with the metallic nanoparticles. The optical sensor for the measurement of refractive index is constructed using a tungsten lamp as a white light source, a spectrometer and an optical fiber with silver nanoparticles photodeposited at its tip. The response of this sensor is such that the wavelength of the absorption peak is displaced linearly to larger wavelengths as the refractive index of the medium surrounding the optical sensor (fiber optic tip with metallic nanoparticles) increases. The built-in optical sensor has a sensitivity of 153.68 nm / refractive index unit (RIU).

ÍNDICE GENERAL

DEDICATORIA	iii
AGRADECIMIENTOS	v
RESUMEN	vii
ABSTRACT	ix
ÍNDICE GENERAL	xi
ÍNDICE DE TABLAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Antecedentes	1
1.2 Trabajos relacionados	2
1.2.1 Sensor refractométrico basado en la resonancia de plasmones superficiales	3
1.2.2 Sensor de fibra óptica basado en el fenómeno de LSPR usando nanopartículas de oro	3
1.2.3 Sensor de fibra óptica basado en el fenómeno de LSPR usando un arreglo periódico de nanopartículas de oro	4
1.2.4 Sensor de fibra óptica de plástica doblada en U.	5
1.3 Planteamiento del problema	6

1.4	Objetivo general	7
1.4.1	Objetivos específicos	7
1.5	Metodología	8
1.6	Descripción de la tesis	8
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	11
2.1	¿Qué es la luz?	11
2.2	Interacción de la luz con la materia	14
2.3	Resonancia de Plasmones Superficiales	17
2.4	Propiedades ópticas de la teoría de Mie.	21
2.5	Relación del Fenómeno LSPR con el medio que los circunda.	23
3	DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
3.1	Generación de solución coloidal compuesta de nanopartículas de plata	25
3.2	Fotodeposición de nanopartículas de plata en la punta de una fibra	28
3.3	Sensor para medir índices de refracción basado en el fenómeno LSPR	32
4	RESULTADOS EXPERIMENTALES	37
4.1	Generación de solución coloidal compuesta por nanopartículas de plata	37
4.2	Fotodeposición de nanopartículas en la punta de una fibra óptica	38
4.3	Caracterización del sensor óptico basado en el fenómeno LSPR	40
5	CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO	45
5.1	Conclusiones	45
5.2	Trabajo futuro	46
	BIBLIOGRAFÍA	47

ÍNDICE DE TABLAS

2.1 Ecuaciones de James Clerk Maxwell.	16
--	----

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Esquema de sonda de sensor de resonancia de plasmones superficiales: A) fibra óptica adelgazada, B) capa de plata depositada en la fibra óptica [12].	3
1.2	Esquema experimental para la detección de índices de refracción por medio de nanoestructuras de partículas huecas de oro y plata [14,15].	4
1.3	Esquema experimental de una sonda de fibra óptica para la detección bioquímica a través de la resonancia de plasmón superficial localizado basada en la reflexión [16].	5
1.4	Esquema experimental del sensor de fibra óptica de plástica doblada en U [17].	6
2.1	Representación gráfica de un haz de radiación monocromática, polarizada en el plano: Campo eléctrico y magnético perpendiculares entre sí y respecto a la dirección de propagación.	12
2.2	Espectro electromagnético.	13
2.3	Interacción de la luz con la materia.	16
2.4	Esquema de la configuración de un SPP.	18
2.5	a) Representación de la oscilación de nanopartícula metálica esférica de radio R cuando una onda electromagnética de longitud de onda $\lambda \gg 2R$ incide sobre ella. En b) se representan las líneas del campo electromagnético de la oscilación dipolar del plasmón superficial, mientras que en c) se observa el caso de líneas de campo propias de una oscilación cuadrupolar, provocado por una onda de $\lambda < 2R$	20

2.6	Simulación de coeficiente de extinción con respecto a la longitud de onda para NP de diámetro de 10 nm de Ag en diferentes medios: aire, agua destilada ($n=1.33$), etanol ($n=1.36$) y aceite de esencia de clavo ($n=1.5$).	22
2.7	Eficiencia del coeficiente de extinción a diferentes geometrías, a) Np de plata que va tomando una forma cúbica y b) Np que toma la forma de bipirámide pentagonal [41].	23
3.1	Esquema de generación de solución coloidal.	26
3.2	Esquema de tina ultrasonica.	27
3.3	Esquema de la técnica de fotodeposición, para la adherencia de Nps de plata u oro a la punta de una fibra.	28
3.4	Esquema de láser de 532 nm de la marca Spectra Physics.	30
3.5	Objetivo de 40x de la marca NewPort.	31
3.6	Fibra óptica de 125 μm .	31
3.7	Esquema de medición de índices de refracción a través de LSPR.	32
3.8	Esquema óptico básico de un espectrómetro.	34
3.9	Esquema de espectrómetro de la marca NewPort.	35
3.10	Esquema de Fuente de luz blanca con bombillo de halogeno (150 watts).	36
4.1	Solución coloidal de plata, generada por polvo de plata sintetizada en viales con etanol e introducida en tina ultrasonica por 5 min.	38
4.2	Micrografia de la punta de una fibra optica con nanoparticulas de plata.	39
4.3	a) Imagen de punta de fibra con Nps de plata y b) acercamiento de punta de fibra, donde se observa una distribución de nanopartículas mas uniforme y sin aglomeraciones, favorable para la técnica de LSPR.	40
4.4	Gráficas de la respuesta del sensor considerando las nanopartículas depositadas en la punta de la fibra óptica con una potencia inicial de 50 mW, las cuales provocan una atenuación de 1, 2 y 3 dB.	41
4.5	Gráficas de la respuesta del sensor considerando nanopartículas depositadas a la punta de una fibra optica con una potencia de 25 mW, las cuales provocan una atenuación de 1, 2, 3 y 4 dB.	42

4.6 Respuesta de la fibra óptica con nanopartículas de plata como un sensor medidor de índices de refracción.	44
--	----

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes

La nanoplasmónica es una de las áreas de crecimiento más importantes de este siglo. Es parte de nano-óptica y la nanofotónica y se ocupa de las oscilaciones de los electrones en las nanopartículas metálicas y nanoestructuras [1]. Además, es un tema multidisciplinar que cubre la física atómica, molecular, y de estado sólido, así como gran parte de la química [2]. La nanoplasmónica hace que sea posible combinar las propiedades de materiales a escala nanométrica con dispositivos inteligentes. Surge como una importante materia, que pese a que ya fue explicado satisfactoriamente el origen electromagnético de la resonancia plasmónica por Mie en 1908 [3], su uso práctico tiene unos 25 años en las áreas de la física, biología y la química, por la sensibilidad a los cambios de índice de refracción [4].

La Resonancia de Plasmones Superficiales Localizados (LSPR, por sus siglas en inglés) son el acoplamiento de la luz en la oscilación de resonancia de la densidad de carga en la superficie de la nano-estructura metálicas, siendo el mas usado, por la facilidad de incorporar partículas en dieléctrico con diferentes geometrías [5].

El fenómeno LSPR aparece como una banda de absorción intensa en un rango espectral, el cual es dependiente de la caracterización de las nanopartículas, de acuerdo al

tamaño, la geometría y composición química entre otros [6]. Las nanopartículas (Nps) de Au y Ag exhiben un espectro de absorción en el visible, así como las frecuencias del infrarrojo cercano, con fuertes picos en su espectral absorbancia [7]. Los LSPR cuentan con dos grandes ventajas, la primera que son independientes de la temperatura, porque la detección LSPR se basa en una simple medición de la absorbancia y se puede realizar utilizando el equipo de laboratorio común, reduciendo su costo de fabricación. En segundo lugar, puede reducir significativamente el tiempo de análisis, ya que la muestra se extiende más rápido a las superficies de las nanopartículas y la medición es en tiempo real [8]. Por citar algunos ejemplos de trabajos relacionados con los LSPR se encuentran las guías de luz en dispositivos con dimensiones inferiores a la longitud de onda (es decir por debajo del límite de difracción), la mejora de la eficiencia cuántica de fotodetectores y de células solares, así como detectar contaminantes producidos en la fabricación, elaboración, preparación, tratamiento, envasado, empaquetado, transporte o almacenamiento de alimentos, lo cual representa uno de los principales problemas de seguridad alimentaria en la actualidad. Otra utilidad de la técnica de LSPR es como sensor químico y biológico capaz de detectar contaminantes en sustancias [9].

1.2 Trabajos relacionados

Debido a la importancia que tiene el índice de refracción en la industria como en la investigación ya sea para la medición de componentes contaminantes en una sustancia o para monitorear la calidad de un producto, se observa un crecimiento en el desarrollo de dispositivos que realicen tal medición. Al ser el índice de refracción un medida cuantitativa y cualitativa, producida por las propiedades ópticas de la materia, resulta evidente que todas las maneras de medición de este se produce a partir del estudio de la luz y de sus propiedades como la refracción, reflexión y transmisión. A continuación se describen algunos trabajos de investigación relacionados con esta tesis.

1.2.1 Sensor refractométrico basado en la resonancia de plasmones superficiales

Este sensor consta de una fibra óptica de plástico adelgazada, en donde se tiene una capa metálica de plata depositada en la superficie adelgazada. El depósito de plata en la fibra adelgazada se realizó por medio de una reacción química llamada reacción de Tollens.

La manera de medir el índice de refracción es a través de una fuente de amplio espectro óptico, la cual es conectada a un extremo de la fibra óptica, mientras que el otro extremo se coloca un espectrometro, la fibra en su parte media es adelgazada y depositando sobre ella una capa de plata (ver Figura 1.1). La lectura hecha por el espectrometro es un espectro de absorción, producida por la capa metálica adherida a la fibra óptica, de donde es analizada la longitud de onda de resonancia, la cual cambia con el índice de refracción que rodea a la zona de la fibra adelgazada con recubrimiento de plata [12].



Figura 1.1: Esquema de sonda de sensor de resonancia de plasmones superficiales: A) fibra óptica adelgazada, B) capa de plata depositada en la fibra óptica [12].

1.2.2 Sensor de fibra óptica basado en el fenómeno de LSPR usando nanopartículas de oro

El sensor se basa en el fenómeno de resonancia de plasmones superficiales localizados a través de nanoestructuras de partículas huecas de oro o plata acopladas a la punta de la fibra óptica [13]. El sensor es iluminado mediante una lámpara de halógeno, a través de un acoplador de fibra óptica. Las nanopartículas de plata u oro son depositadas sobre la punta de la fibra óptica, formando una cubierta de plata en su cara

para que la luz sea reflejada. La cubierta de plata es la encargada de permitir que la luz de la fibra sea reflejada hacia el acoplador y posteriormente a la fibra donde se encuentra el mini-espectrometro el cual se encarga de captar el espectro de absorción de las nanopartículas en los diferentes medios. Este mini-espectrómetro se encuentra conectado a un ordenador, donde se realiza el análisis del espectros de absorbancia, el cual es registrado en tiempo real. La sonda es sumergida en soluciones con índices de refracción conocidos para la calibración del sensor (ver Figura 1.2). Tal configuración se explica a detalle en referencias 14 y 15. La sensibilidad alcanzada por este sensor fue de 266 nm / unidad de índice de refracción (RIU), para nanopartículas de 20 nm.

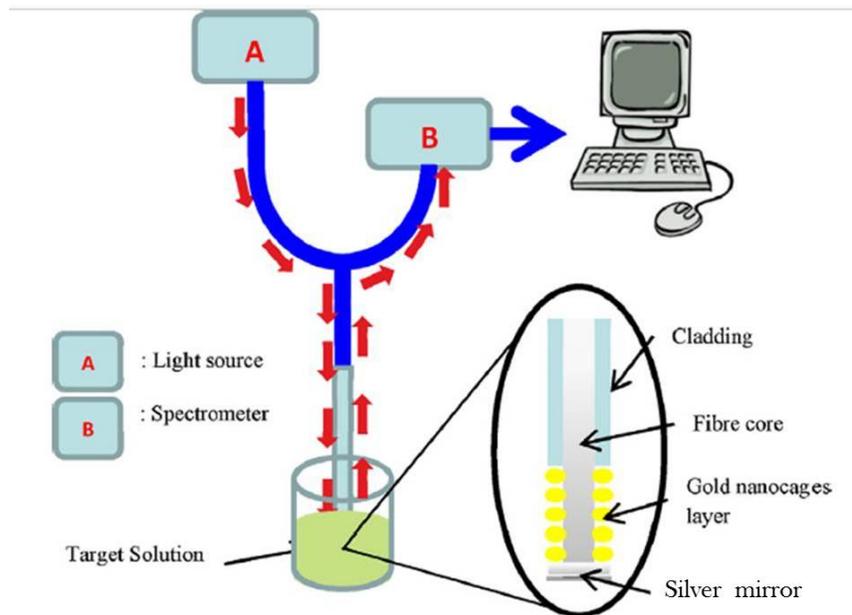


Figura 1.2: Esquema experimental para la detección de índices de refracción por medio de nanoestructuras de partículas huecas de oro y plata [14,15].

1.2.3 Sensor de fibra óptica basado en el fenómeno de LSPR usando un arreglo periódico de nanopartículas de oro

El fin de este sensor es para la detección bioquímica de fibra óptica basada en el fenómeno LSPR, mediante la reflexión del espectro de absorción, provocado por las

nanopartículas. Las nanopartículas fueron depositadas en un arreglo periódico por medio de litografía de haz de electrones en un extremo de la fibra óptica (ver Figura 1.3). La configuración utilizada para caracterizar el sensor LSPR de punta de fibra óptica basado en la reflexión espectral, es por medio de una fuente de luz blanca (halógena de tungsteno). La luz se introduce en una fibra monomodo unida a un acoplador, la sonda de fibra se empalma al brazo único del acoplador de fibras mediante un empalme de fusión. La luz de retorno es detectada por un espectrómetro, para obtener un espectro de reflexión de referencia, se empalmó una pieza de fibra óptica con ambos extremos recién cortado en el brazo único del acoplador óptico de modo único. Los espectros de luz de reflexión se midieron y se guardaron como referencia, este proceso de medición fue realizado para diferentes líquidos. La sensibilidad alcanzada fue de 195.72 nm / unidad de índice de refracción (RIU) [16].

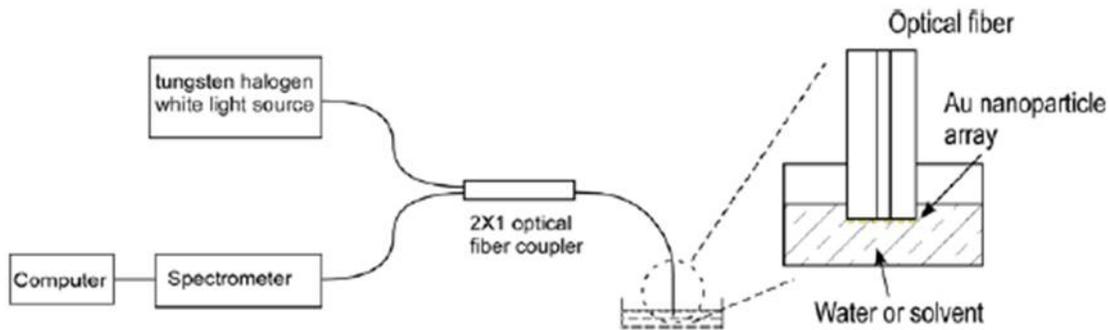


Figura 1.3: Esquema experimental de una sonda de fibra óptica para la detección bioquímica a través de la resonancia de plasmón superficial localizado basada en la reflexión [16].

1.2.4 Sensor de fibra óptica de plástica doblada en U.

El desarrollo de la absorción de onda evanescente basado en fibra óptica de plástico en forma de U y funcionalizada con amina y recubiertas con nanopartículas de oro para obtener un LSPR, para la medición de índices de refracción con una alta sensibilidad. La sonda fue fabricada por un procedimiento de declinación controlada para evitar la

ruptura de la fibra hasta un ángulo tolerante por ella, también fue controlada la eliminación del polímero fluorado esto con el objetivo de no dañar el núcleo de polimetacrilato de metilo. Es una técnica simple y escalable para obtener una sonda U-doblada con la geometría deseada. Se fabricó una sonda curvada en forma de U, con un diámetro de fibra de 250 a 1000 μm y se investigó el diámetro óptimo de curvatura para cada diámetro de fibra. La sensibilidad fue encontrada para ser máxima cuando el diámetro de la curva de la sonda varía de 2 a 3 veces el diámetro de la fibra. La sonda con un núcleo de 500 μm y un diámetro de plegado de 1.25 mm mostró la sensibilidad más alta en el espectro visible. La fibra doblada en forma de U es iluminada a través de un LED y un objetivo en un extremo de ella, mientras que en el otro extremo se coloca un espectrómetro para el análisis de los espectros de absorción de los medios que rodean a la fibra (ver figura 1.4). La sensibilidad alcanzada fue de 84 nm / unidad de índice de refracción (RIU) [17].

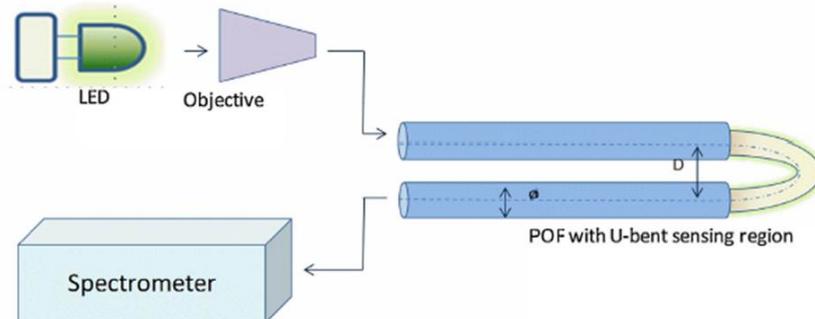


Figura 1.4: Esquema experimental del sensor de fibra óptica de plástico doblada en U [17].

1.3 Planteamiento del problema

El índice de refracción es una manera muy sencilla de hacer la identificación de cualquier sustancia, ya que es un valor cuantitativo y único que permite conocer si el material tiene impurezas o conocer el grado de contaminación de dichos materiales con solo medirlo, como en los seres humanos la huella digital [18].

El instrumento muy usado en la industria y la investigación es el refractómetro, este equipo se basa en la medición del ángulo crítico (cuando la radiación incidente es de 90°), se llama ángulo rasante y la radiación incidente, rayo crítico, que tiene una variedad de aplicaciones cualitativas en la identificación de líquidos puros y cuantitativos para verificar su pureza, ya que mediante el proceso utilizado para medir el índice de refracción permite determinar la concentración de diversas soluciones, por lo tanto, los espectrómetros son ampliamente utilizados en la industria química, farmacéutica y de alimentos [19-23].

Actualmente en el mercado existen refractómetros que son un tanto desechables, que necesitan tener un control de iluminación y temperatura, además de ser frágiles sus mantenimientos y reparaciones son costosos, para obtener una buena medición se deben de calibrar y se deben de realizar varias veces la medición para corroborar resultados, además que su transportación y uso es un tanto complicado.

En este trabajo de tesis se propone un sensor basado en el fenómeno de LSPR, para la medición de índices de refracción de forma sencilla y funcional, a través de la adherencia nanoestructuras de plata adheridas a una fibra óptica. El sensor LSPR mide la absorción de la luz por las nanopartículas de plata, dependiente del medio que circunda al sensor, produciendo un comportamiento lineal al cambio de índice de refracción, siendo un método de detección preciso y económico.

1.4 Objetivo general

Implementación de sensor óptico basado en el fenómeno de LSPR para la medición de índices de refracción en medios acuosos.

1.4.1 Objetivos específicos

- Estudio teórico y experimental de los sensores LSPR.
- Fotodeposición de nanopartículas de plata en fibras ópticas.

- Diseño e implementación de un sensor óptico basado en el fenómeno LSPR, usando nanopartículas de plata.

1.5 Metodología

El prototipo de sensor óptico medidor de índices de refracción se desarrolló en base al fenómeno de resonancia de plasmones superficiales localizados, el cual consiste en hacer incidir luz policromática sobre una estructura de tamaño nanométrico de Au o Ag (principalmente ya que son los metales nobles que cuenta con más electrones libres en su banda de conducción) acopladas en la punta de la fibra óptica mediante la técnica de fotodeposición.

Esta técnica consiste en introducir luz monocromática a una fibra óptica y a la vez la punta de esta fibra es sumergida en una solución coloidal de Nps metálicas. A partir de tener inmovilizadas las Nps en la punta de la fibra, se le hace incidir la luz blanca, esto produce una oscilación colectiva de electrones contenido en la banda de conducción de las Nps, produciendo una fuerte absorción de la energía por parte de las Nps, además que otra parte de energía es esparcida y la medición se hace a partir de la energía que es transmitida por las Nps, este proceso es registrado a través de un espectrómetro. La medición se realiza con un espectro de referencia sin las nanopartículas y otro con ellas, mediante esa diferencia se obtiene la cantidad de energía absorbida. La posición del pico de absorción depende de la forma y el tamaño de las nanopartículas. Además al interactuar las nanopartículas con diferentes sustancias el pico de absorción sufre un corrimiento lineal de acuerdo con el índice de refracción de cada sustancia.

1.6 Descripción de la tesis

El presente trabajo de tesis esta organizado de la siguiente manera.

En el capítulo 1 se presenta una breve reseña de los antecedentes de este trabajo de tesis, además de trabajos que se relacionan con ella y con los que se hace una comparación

del trabajo de tesis. Se realiza el planteamiento de la investigación y los objetivos que de ella se desprenden, y se muestra la estructura literaria del presente tesis.

En el capítulo 2 se describen los fundamentos teóricos en que se basa la tesis. En este capítulo se exponen las bases teóricas en la que se gesta la investigación y donde se generan todos los fenómenos físicos dependientes de ella.

En el capítulo 3 se exponen la forma de generación y construcción de un tipo de sensor LSPR, en todas las etapas estructurales que componen a la investigación, desde la generación de las nanopartículas, hasta la forma de medición del sensor.

En el capítulo 4 se exponen los resultados arrojados de la investigación partiendo de la caracterización de la fibra óptica con nanopartículas, pasando por el comportamiento de la fibra como sensor, terminando en la construcción de un sensor LSPR capaz de identificar cualquier medio acuoso que sea medido aun con valores de índices de refracción muy parecidos.

Finalmente en el capítulo 5 se concluyen los trabajos realizados y el producto que fue obtenido, además se discuten los trabajos que se pueden generar a partir de la presente investigación.

CAPÍTULO 2

FUNDAMENTOS TEÓRICOS

En el presente capítulo se expone los fundamentos teóricos con los que se llevó a cabo el desarrollo de un sensor óptico, el cual tiene la capacidad de medir el índice de refracción de cualquier medio acuoso.

2.1 ¿Qué es la luz?

La luz es una onda electromagnética la cual está compuesta por diminutas partículas llamadas fotones y por lo cual permite visualizar todo lo que nos rodea aportando color y sentido a la vista. La física moderna explica de una forma más clara el comportamiento a través de la teoría ondulatoria y la teoría corpuscular. La teoría ondulatoria toma a la luz una onda electromagnética compuesta por dos campos, el eléctrico (\vec{E}) y el magnético (\vec{B}), los cuales se encuentran oscilando en planos individuales pero perpendiculares entre ellos (ver figura 2.1), esto es respecto a su dirección de propagación. La onda electromagnética (la luz) está caracterizada por su longitud de onda λ (distancia entre dos máximos consecutivos) y su frecuencia ν (número de ciclos por segundo). La luz visible que es perceptible por el ojo humano está comprendida entre los 380 a los 740 nanómetros, por lo tanto la luz tal y como la entendemos corresponde a una pequeña porción de las longitudes de ondas electromagnéticas (ver figura 2.2) que emiten fuentes luminosas como el sol el cual es una fuente natural o las lámparas de una casa como una fuente de luz artificial y la frecuencia de la onda de acuerdo a la

expresión: $c = \lambda v$. De la expresión de la velocidad de la luz en el vacío se deduce la velocidad de la luz en un medio n .

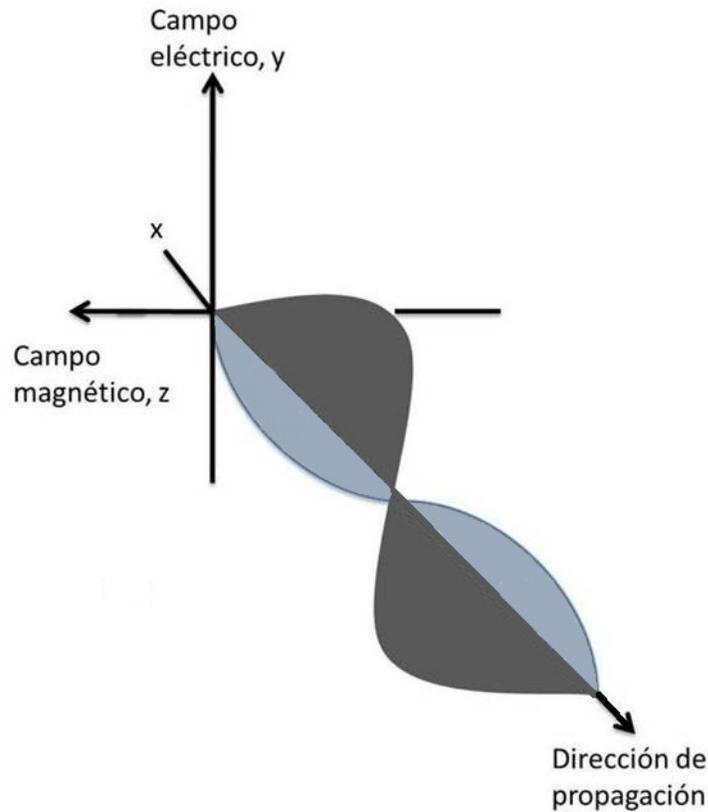


Figura 2.1: Representación gráfica de un haz de radiación monocromática, polarizada en el plano: Campo eléctrico y magnético perpendiculares entre sí y respecto a la dirección de propagación.

Mientras que la teoría corpuscular toma a la luz como un torrente de partículas indivisibles, sin carga y sin masa, portando en ella una energía y un momento lineal, a lo que se le llaman fotones. En términos de esta teoría la energía (E) de un cuanto está dado como

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2.1)$$

donde $h = 6,226 \times 10^{-34} J \cdot s$ es la constante de Plank. Por lo que la energía de un cuanto es inversamente proporcional a su longitud de onda. En pocas palabras, cuando mayor

es la longitud de onda, menor es su contenido energético.

Los fotones son como pequeñas bolitas que vibran y que al moverse su comportamiento es en forma de onda cuando se mueve y como partícula cuando interacciona con un cuerpo, siendo por lo tanto una onda y un corpúsculo al mismo tiempo. Ambas formas de la luz al estar en contacto con un medio material compuesto de átomos o moléculas, los cuales cuentan con una frecuencia propia de oscilación, producen ciertos fenómenos, como por ejemplo la absorción, transmisión y reflexión.

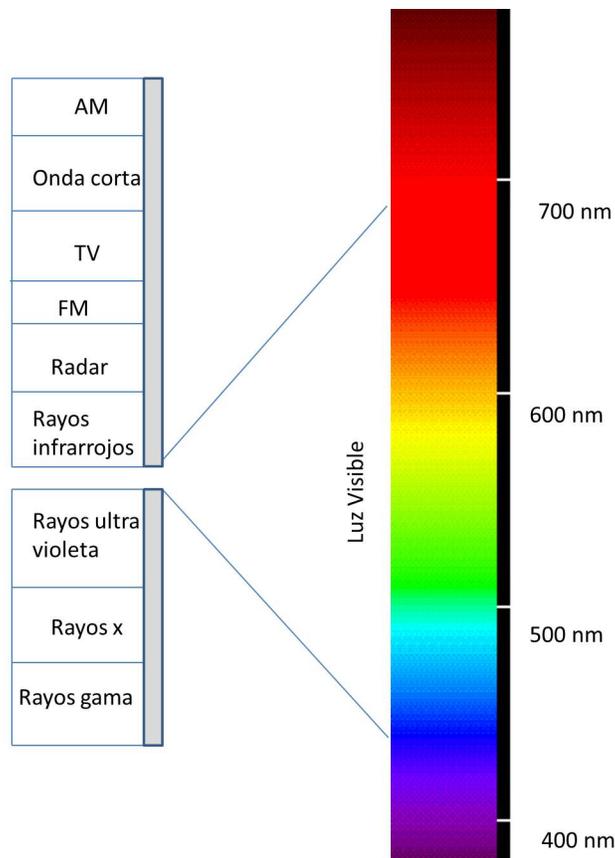


Figura 2.2: Espectro electromagnético.

2.2 Interacción de la luz con la materia

La luz cuando incide sobre una superficie, parte de ella se refleja, otra parte se absorbe o se re-irradia o se trasmite a través de la materia. Dependiendo de la naturaleza o de sus propiedades físicas de la materia y de la longitud de onda con que se irradia es como interactúan entre sí [28]. En este sentido, la forma de observar la interacción de la luz con la materia es por medio de la cantidad de luz que es reflejada, transmitida o absorbida por una superficie. La absorción se origina cuando la frecuencia fundamental del material coincide con la frecuencia de la onda incidente, sin embargo, cuando la frecuencia de la onda no coincide con la del material, los átomos resonan pero con menor intensidad, por lo que la energía no se transforma en calor, quedando casi intacta, es cuando se dice que el fotón fue transmitido por el material. En pocas palabras la transmisión de la luz en un material es cuando pasa de un medio a otro con un cambio en su intensidad y velocidad. Otro fenómeno importante es la refracción, la cual ocurre en respuesta a las densidades contrastantes de los medios cuando la luz pasa de un medio a otro, provocando que las ondas cambien de dirección. Una medida para ello es el índice de refracción (n), el cual está definido por la velocidad de la luz en el vacío (c) y su velocidad en otro medio material (v); es decir, $n = c/v$.

En un ambiente donde la densidad de los elementos que lo conforman es el mismo, la refracción de la luz es predecible. La forma de calcular el índice de refracción es por medio de la ley de Snell-Descartes, la cual existe una relación entre los distintos elementos de un medio para una determinada frecuencia de la luz debido a la dependencia de la longitud de onda con respecto al índice de refracción de cada elemento, así:

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (2.2)$$

donde n_1 y n_2 son los índices de refracción del primer y segundo medio, respectivamente, y θ_1 y θ_2 son sus correspondientes ángulos de incidencia y refracción. Un aspecto importante de mencionar es la interacción de la luz con la materia, a través del fenómeno de la radiación de la luz en función de la propagación de la energía en forma de onda electromagnética o partícula subatómica a través de un medio o del vacío [29,33].

Parte de la energía que es transmitida al medio puede ser absorbida por el material. Debido a que cada material tiene una composición única y específica, la energía de la luz es absorbida en distintas porciones, es decir, que dependiendo de la materia, la energía se absorbe en diferentes longitudes de onda que en otras. Entonces, la luz que es absorbida se transforma en energía de calor, que eleva la temperatura de la materia. Parte de la luz es re-emitida en forma de radiación electromagnética a una cierta longitud de onda que depende del material y de su temperatura. Cuando menor es la temperatura, mayor será la longitud de onda de la luz emitida [34]. En la figura 2.3 se observa la interacción de la luz con la materia, en sus diferentes formas.

Con los fenómenos de absorción y de transmisión, se generan otros como el de reflexión, el cual sucede cuando la estructura interna del átomo o molécula de un material, está plagada de electrones libres que no están sujetos al orbital de ningún átomo (motivo que los convierte en excelentes conductores eléctricos y caloríficos). Estos electrones libres no se ven sometidos a las fuerzas de atracción de los protones, por lo que son capaces de vibrar casi en cualquier frecuencia, lo cual es especialmente bueno para reflejar cualquier tipo de energía, convirtiéndose así en buenos reflectores de luz. Es decir, los fotones que llegan a ellos los hacen vibrar con poca intensidad, por lo que su energía no se transforma en calor y así pueden ser reexpulsados con la misma frecuencia con la que llegaron y con la misma dirección la cual se conoce como reflexión especular sucede cuando la superficie de interacción es lisa en comparación de la longitud de onda de la radiación incidente. Mientras que en superficies rugosa cuando la luz incide sobre una superficie rugosa, se reflejara en distintas direcciones, por lo que no se cumple que el ángulo de reflexión no es el mismo que el ángulo de incidencia a esto se le conoce como reflexión difusa [28]. Otro fenómeno que se produce es el esparcimiento, que es cuando una onda electromagnética incide en un átomo o molécula de tal forma que al interactuar con la nube electrones ligada, imparten energía al átomo, tal efecto puede ser imaginado como si el átomo fuese puesto a vibrar. Los electrones en movimiento a su vez irradian en distintas direcciones, ya que una onda acelerada puede emitir ondas electromagnéticas [36].

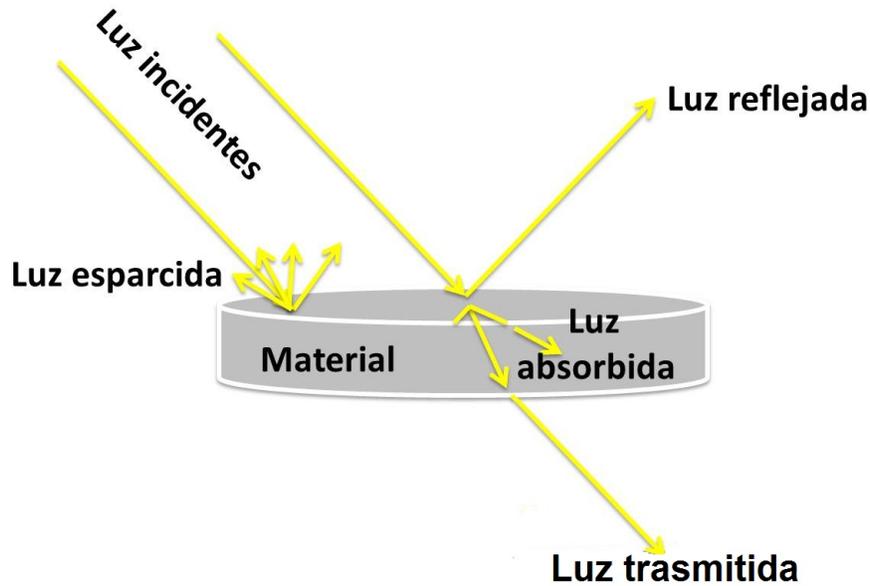


Figura 2.3: Interacción de la luz con la materia.

Estos fenómenos se efectúan al interactuar la luz con la materia y son explicados por las ecuaciones de James Clerk Maxwell (Ver Tabla 2.1), su gran aportación fue reunir en estas ecuaciones largos años de resultados experimentales, debidos a Franklin, Coulomb, Oersted, Ampere, Faraday, Gauss y otros, introduciendo los conceptos de campo y corriente de desplazamiento, y unificando los campos eléctricos y magnéticos en un solo concepto: el campo electromagnético en las que se explica la dualidad onda-partícula de la radiación electromagnética.

Nombre	Ecuación
Ley de Gauss	$\nabla \cdot \vec{E} = \rho/\epsilon_0$
Ley de Faraday	$\nabla \times \vec{E} = -\partial\vec{B}/\partial t$
Ley de Gauss para el campo magnético	$\nabla \cdot \vec{B} = 0$
Ley de Amper-Maxwell	$\nabla \times \vec{B} = \mu_0\vec{J} + \mu_0\epsilon_0\partial\vec{E}/\partial t$

Tabla 2.1: Ecuaciones de James Clerk Maxwell.

2.3 Resonancia de Plasmones Superficiales

La resonancia de plasmones superficiales es estudiado con las ecuaciones de Maxwell, cuando el campo eléctrico generará una fuerza sobre los electrones de conducción (electrones libre que formarán el plasma). Al desplazar una nube electrónica aparece una fuerza que recupera la situación de equilibrio (debida a la red cristalina). El sistema a final de cuenta se comporta como un oscilador armónico, donde cada cuanto de oscilación será un plasmon, este fenómeno sienta sus bases a partir de lo establecido por Mie con su teoría de dipolos el cual consiste en hacer vibrar los electrones libres contenidos en la partículas de un metal principalmente el oro o la plata ya que contienen un gran número de electrones libres en su banda de conducción, cuando la frecuencia de luz incidente coincide con la frecuencia natural de los electrones, produciendo un efecto de rebote de las nanopartículas en una interfaz de un dieléctrico y metal, para tal efecto se desprende dos tipos el propagante y el localizado.

El plasmon polaritrón superficial (Surface Plasmon Polaritron, SPP) que en términos sencillos, consiste en una onda electromagnética propagándose por la interfaz de un metal y un dieléctrico, generando un importante aumento de la intensidad del campo electromagnético en las aproximaciones de dicha interfaz, pero que cuya amplitud decae exponencialmente a medida que nos alejamos de ello, esto se produce cuando un haz de luz monocromática con un ángulo de incidencia variable sobre un dieléctrico (prisma) y una película delgada de oro o plata, produce una disminución de intensidad de la luz de acuerdo a la excitación de electrones presentes en la banda de conducción de la lamina generando una onda evanescente en la interfaz del metal y el dieléctrico, esto se observa en la Figura 2.4.

Mientras que la Resonancia de Plasmon Superficial Localizado, como ya se mencionó es la oscilación colectiva y coherente de los electrones de la banda de conducción, pero a diferencia de la resonancia de plasmones superficiales propagante, en los localizados son nanoestructuras de partículas (Nps) metálicas inmovilizadas en un dieléctrico y que se produce cuando se les hace incidir radiación electromagnética a una frecuencia resonante con dichos electrones.

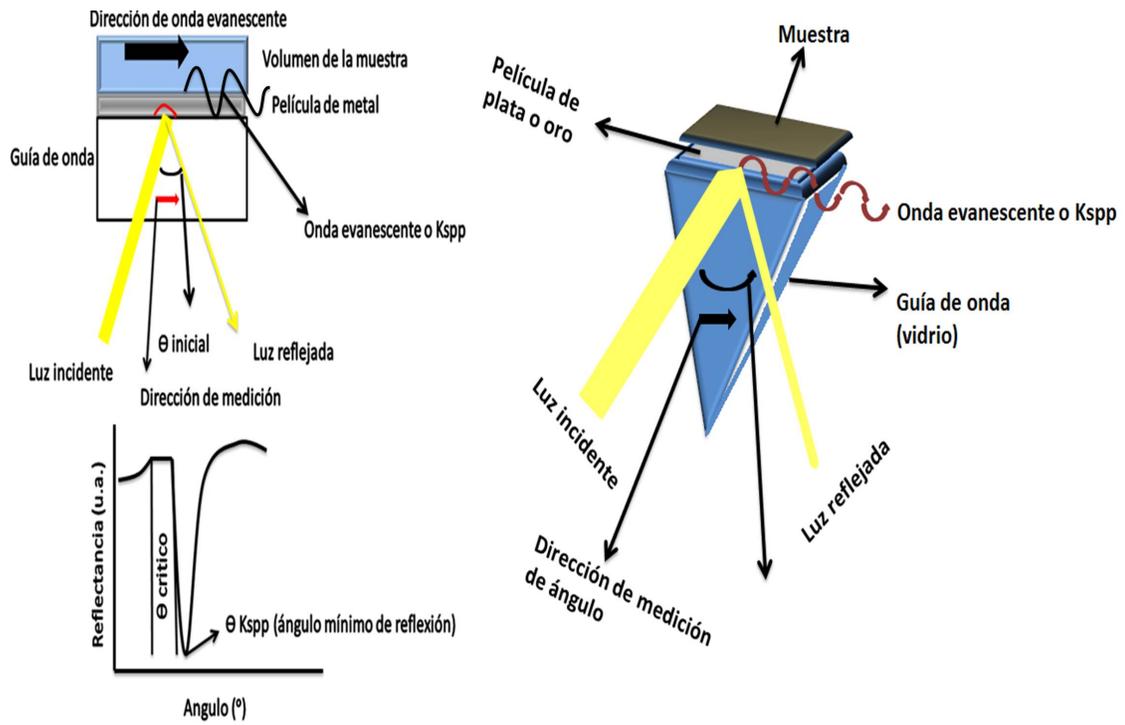


Figura 2.4: Esquema de la configuración de un SPP.

Esta onda produce la oscilación de plasma, es decir, los electrones libres presentes en la superficie del metal. El comportamiento de oscilación del plasma, depende del LSPR que caracteriza el frente de absorción típico de las NPs metálicas. Una representación gráfica de la interacción de una onda electromagnética incidente sobre una Np depende de la excitación de la nube de electrones presentes en ella, cuando coincide la frecuencia de la luz incidente con la frecuencia fundamental de los electrones presentes en la banda de conducción de las Nps metálicas, siendo esta la condición fundamental para que exista tal resonancia de plasmones superficiales y la cual se puede observar en la Figura 2.5 A.

A partir de la reducción de tamaño y forma de la Np, surge el efecto superficial el cual es originado por la resonancia en el rango visible del espectro. Mientras que los metales como el Pb, In, o Sn poseen su frecuencia de plasma en el UV, el Au, Ag y Cu presenta un plasmón muy intenso en el rango visible, según su preparación, coloides estables y resistencia a la oxidación. El uso de los LSPR es relativamente joven tendrá unos 25 años que se popularizó, aunque es una técnica se remonta hasta la antigüedad donde se encuentra en la historia el uso de coloides de Au en China, en el antiguo Egipto (siglo V a. C.), y hasta en México con los Mayas, siendo utilizado como motivos artístico, como la vasija de Lustreware (siglo X a. C.) o la fosa del rey Lisurgo (siglo IV d. C.) o como de preservación de alimento, hasta la fabricación de vidrio rubí dorado en el siglo XVII. Sin embargo, lo primer reporte científico respecto a los coloides de Au se remontan a las investigaciones de M. Faraday (1857) [37], quien mencionó que el cambio en la tonalidad del coloide relaciona la morfología de partículas más pequeñas a la longitud de onda de la luz incidente.

Más tarde G. Mie da la explicación del comportamiento de una partícula esférica homogénea presente en una solución, la cual describe el coeficiente extinción (suma de la absorción y del scattering o esparcimiento) de una partícula esférica de tamaño arbitrario embebido en un medio homogéneo, tal explicación esta basada en las ecuaciones de Maxwell de la electrodinámica clásica [35]. Lo que marco esta teoría es una adap-

tabilidad a cualquier geometría de partícula, como elipsoides [38] y estructuras núcleo corteza [39] entre otros, y porque la mayoría de disoluciones de NPs coloidales es muy sencillo observarla hoy en día a través de espectroscopia en una forma esferoidal.

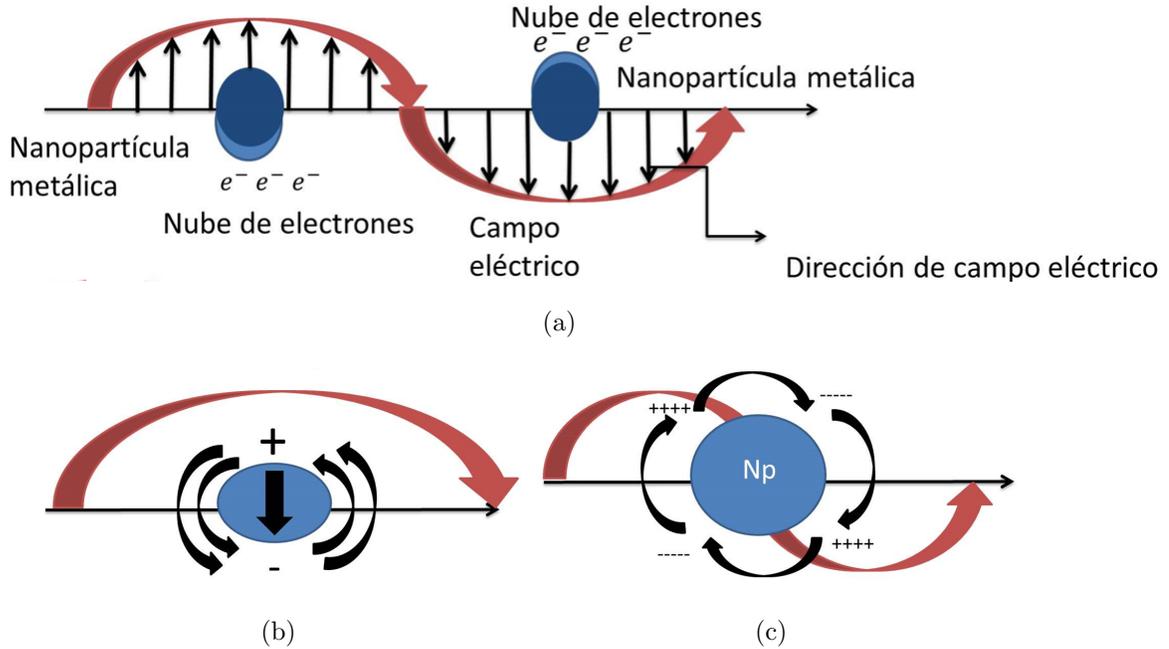


Figura 2.5: a) Representación de la oscilación de nanopartícula metálica esférica de radio R cuando una onda electromagnética de longitud de onda $\lambda \gg 2R$ incide sobre ella. En b) se representan las líneas del campo electromagnético de la oscilación dipolar del plasmón superficial, mientras que en c) se observa el caso de líneas de campo propias de una oscilación cuadrupolar, provocado por una onda de $\lambda < 2R$.

La teoría de Mie, la cual se verá más adelante, trajo un gran avance ya que toma en cuenta todas las expansiones multipolares del campo, siendo la más importante la dipolar, representada en la Figura 2.5-B), y siguiéndole la cuadrupolar (Figura 2.5-C), octupolar, etc., siendo importante esta expansión para NPs grandes. La aproximación dipolar o cuasi estática propuesta por J. W. S. Rayleigh en 1878 [40], tiene en cuenta solo el modo dipolar y es aplicable para NPs cuyo tamaño es menor que la longitud de onda ($\lambda \gg 2R$), de esta forma, se puede omitir los efectos de retardo (la luz no puede polarizar NPs grandes homogéneas), considerando que el campo eléctrico en el interior

de la NP es constante, pasando a tratarse como un problema electrostático.

2.4 Propiedades ópticas de la teoría de Mie.

La determinación de la eficiencia de absorción, esparcimiento y extinción para Nps de cierto radio en un medio lineal, isótropico, homogéneo y no homogénea, se calcula usando la teoría de Mie mediante las siguientes ecuaciones.

$$C_{ext} = \frac{2}{x^2} \sum_{(n=1)}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n), \quad (2.3)$$

$$C_{sca} = \frac{2}{x^2} \sum_{(n=1)}^{\infty} (2n+1)(a_n + b_n), \quad (2.4)$$

$$C_{abs} = C_{ext} - C_{sca}, \quad (2.5)$$

donde x es el tamaño y esta dada por la siguiente ecuación:

$$x = \frac{2\pi RN_m}{\lambda}, \quad (2.6)$$

siendo N_m el índice de refracción del medio y λ es la longitud de onda del luz. Los coeficientes de dispersión a_n y b_n están definidos como:

$$a_n = \frac{m\Psi_n(mx)\Psi'(x) - \Psi_n(x)\Psi'(mx)}{m\Psi_n(mx)\varepsilon'_n(x) - \varepsilon_n(x)\Psi'(mx)}, \quad (2.7)$$

$$b_n = \frac{\Psi_n(mx)\Psi'(x) - m\Psi_n(x)\Psi'(mx)}{\Psi_n(mx)\varepsilon'_n(x) - m\varepsilon_n(x)\Psi'(mx)}, \quad (2.8)$$

donde $\Psi_{n(x)}$ y $\varepsilon_{n(x)}$ son las funciones de Ricatti-Bessel y $m = N_{NP}/N_m$, siendo N_{NP} el índice de refracción complejo del metal del cual esta constituido la Np. El símbolo ' indica la derivada respecto a lo contenido dentro de los paréntesis. El subíndice n indica los diferentes maneras de oscilación, siendo $n = 1$ el termino dipolar, $n = 2$ el cuadropolar, ect. Al desarrollar la simplificación cuasi estática, el termino dipolar domina, quedando la expresión para la sección eficaz de la extinción.

$$C_{ext} = 9 \frac{\omega}{c} \varepsilon_m^{\frac{3}{4}} V \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m(\omega)]^2 + [\varepsilon_2(\omega)]^2}, \quad (2.9)$$

donde ε_m es la constante dieléctrica del medio, V es el volumen de la Np esférica y $\varepsilon_{1(\omega)}$ y $\varepsilon_{2(\omega)}$ son la parte real e imaginaria respectivamente de la función dieléctrica de la Np en función de la frecuencia angular ω de la luz.

$$Q_{sca,abs,ext} = \frac{C_{sca,abs,ext}}{\pi R^2}. \quad (2.10)$$

La condición de resonancia se genera cuando $\varepsilon_{1(\omega)} = 2\varepsilon_m$, para valores por debajo de $\varepsilon_{2(\omega)}$, condición que toman los metales en el rango visible.

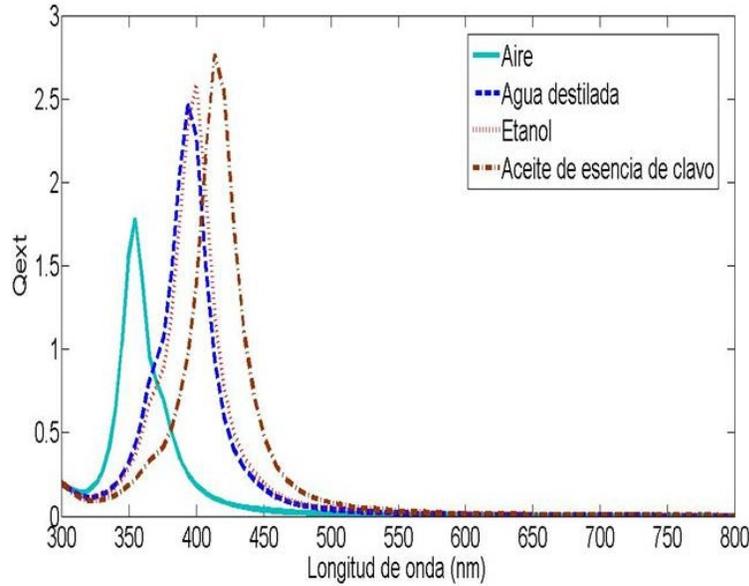


Figura 2.6: Simulación de coeficiente de extinción con respecto a la longitud de onda para NP de diámetro de 10 nm de Ag en diferentes medios: aire, agua destilada ($n=1.33$), etanol ($n=1.36$) y aceite de esencia de clavo ($n=1.5$).

La figura 2.6 muestra una simulación del coeficiente de extinción utilizando la ecuación 2.9 para nanopartículas de oro y plata para diámetros de 10 nm. En esta figura se observa que al incrementar el índice de refracción del medio que rodea a las Nps, existe un desplazamiento de la longitud de onda del pico del coeficiente de extinción. Para otras formas de NPs, tales como los cubos o figuras geométricas con distintas clases de superficies o de planos, así como el acoplamiento con otras NPs vecinas, también

2.5. RELACIÓN DEL FENÓMENO LSPR CON EL MEDIO QUE LOS CIRCUNDA.23

ocasionan la aparición de más resonancias con un corrimiento, en la mayoría de los casos, hacia energías menores, en comparación a la forma esférica (Figura 2.7) [41].

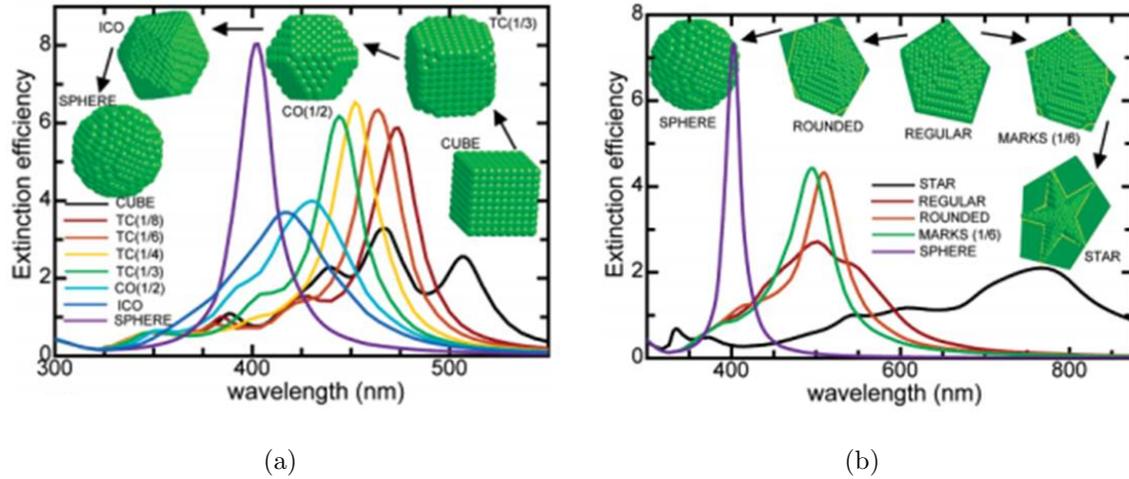


Figura 2.7: Eficiencia del coeficiente de extinción a diferentes geometrías, a) Np de plata que va tomando una forma cúbica y b) Np que toma la forma de bipirámide pentagonal [41].

Es necesario hacer referencia que el comportamiento del espectro de absorción es de acuerdo a la formas de la Nps que al ser modificadas, al igual que los tamaños generan una distorsión en el espectro, en pocas palabras al producir aglomeradas de Nps produce cambios en la forma del espectro ya que no se produce un solo pico de absorción si no dos, lo cual se observa en la Figura 2.7.

2.5 Relación del Fenómeno LSPR con el medio que los circunda.

La dependencia de los LSPR con el pico de la longitud de onda con respecto a la función dieléctrica de los medios que lo rodean puede ser probado por medio del modelo de Drude [49-51].

$$\epsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2}, \quad (2.11)$$

donde ε_r denota la parte real de la función dieléctrica compleja (ε) del material plasmónico, ω es la frecuencia angular de la radiación, ω_p es la frecuencia del plasma y γ es el parámetro de amortiguación del metal a granel en las regiones visible e infrarroja cercana $\gamma \ll \omega_p$, de modo que la expresión anterior se convierte,

$$\varepsilon_r = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}. \quad (2.12)$$

La polarizabilidad α de una pequeña nanopartícula esférica con un tamaño mucho menor que la longitud de onda de la luz es dada por

$$\alpha = 3\varepsilon_0 V \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m}, \quad (2.13)$$

donde V es el volumen de las nanopartículas, ε_0 es la permitividad del espacio libre y ε_m es la constante dieléctrica del medio circundante. La resonancia del plasmón se produce cuando la polarizabilidad alcanza un máximo, es decir, cuando la ecuación 2.14 diverge. En consecuencia, la condición de resonancia es $\varepsilon_r = -2\varepsilon_m$. Utilizando la ecuación 2.13 y la condición de resonancia, obtenemos la frecuencia del pico LSPR que es denotado por ω_{max} y se da como sigue,

$$\omega_{max} = \frac{\omega_p}{(2\varepsilon_m + 1)^{\frac{1}{2}}}, \quad (2.14)$$

considerando que $\lambda = 2\pi C/\omega$ y $\varepsilon_m = n^2$, la ecuación 2.15 se convierte en

$$\lambda_{max} = \lambda_p \sqrt{2n_m^2 + 1}, \quad (2.15)$$

donde λ_{max} es la longitud de onda de pico de LSPR y λ_p es la longitud de onda correspondiente a la frecuencia de plasma del metal a granel. Por lo tanto, es importante observar que existe una relación lineal entre longitud de onda de pico de LSPR y el índice de refracción del medio circundante. La sensibilidad S de un sensor LSPR expresada en nanómetros por unidad de índice de refracción (nm / RIU) es definido como el cambio en el máximo LSPR de la longitud de onda máxima por unidad de cambio en el índice de refracción de el medio y puede ser calculado por

$$S = \frac{\Delta\lambda}{\Delta n}. \quad (2.16)$$

CAPÍTULO 3

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describe el método de fotodeposición para inmovilizar las nanopartículas de plata sobre la punta de una fibra óptica y el proceso para la medición del índice de refracción utilizando la fibra óptica con nanopartículas de plata previamente depositadas en las cuales se genera el fenómeno de resonancia de plasmones superficiales localizados.

3.1 Generación de solución coloidal compuesta de nanopartículas de plata

La solución coloidal con metales es compuesta por un líquido como medio de dispersión y un material en forma de partículas de tamaño nanométrico que van desde 10 nm a 100 nm como fase dispersa. Estas soluciones tienen un color intenso, característico del tamaño de partícula y de su composición química. La figura 3.1 muestra la manera de generar la solución coloidal, la cual consistió en mezclar 1.5 ml de etanol con 0.3 mg de nanopolvo de plata sintetizada químicamente (solución no coloidal), en un vial y sometida a vibraciones ultrasónicas, usando una tina de baño que emite ondas ultrasónicas. Este proceso provoca una desaglomeración del nanopolvo de plata en nanopartículas de forma esférica y de tamaño menores a 100 nm. La característica del tamaño y la forma de la nanopartícula de la solución coloidal obtenida de la desaglomeración del nanopolvo de plata depende de fabricante.

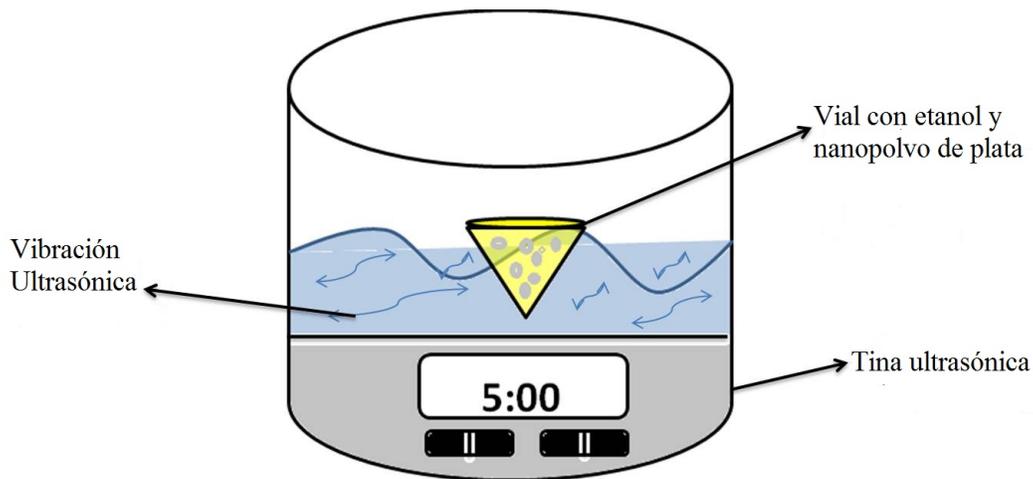


Figura 3.1: Esquema de generación de solución coloidal.

Materiales

Plata Coloidal:

Nanopulvillo de plata sintetizado químicamente, las nanopartículas que se generan con este polvo de plata son menores a 100 nm y su geometría es esférica, la cual es comercializado por la marca Sigma-Aldrich.

Etanol:

Compuesto químico conocido como alcohol etílico, es un alcohol que se presenta en condiciones normales de presión y temperatura como un líquido incoloro e inflamable con un punto de ebullición de $78.4^{\circ}C$.

Viales:

Vial es un pequeño vaso fabricados en vidrio o plástico, sirven para almacenar medicamentos o reactivos en presentación de líquidos, polvos o cápsula. El vial utilizado fue de 1.5 ml.

3.1. GENERACIÓN DE SOLUCION COLOIDAL COMPUESTA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA

Equipo

Tina ultrasonica:

Dispositivo electrónico el cual contiene una cámara en donde se deposita un líquido como se muestra en la figura 3.2, por medio de un generador ultrasonico (transductores incorporados) incorporado en la cámara, produce ondas ultrasónicas en el fluido por cambio de tamaño en sintonía con una señal eléctrica oscilante a la frecuencia de ultrasonidos. Esto crea ondas de compresión en el líquido de la cisterna que rompen el líquido, dejando tras de sí millones de microscópicos huecos o vacío parcial de burbujas (cavitación). Estas burbujas se colapsan con gran energía; a temperaturas de 10000 K y presiones de 50000 libras por pulgada cuadrada; pero son tan pequeñas que no hacen más que agitar la superficie de objeto sumergido en cámara con el liquido. Cuanto mayor sea la frecuencia, menor es el espacio entre los nodos de la cavitación, lo que permite agite el objeto con mayor fuerza. La tina ultrasonica alcanza una frecuencia de 42,000 Hz, contiene un tanque de acero inoxidable de 2.6 litros y es ajustable el tiempo de la vibración ultrasónica.



Figura 3.2: Esquema de tina ultrasonica.

3.2 Fotodeposición de nanopartículas de plata en la punta de una fibra

La técnica de fotodeposición es novedosa, económica y funcional, es utilizada para realizar el montaje de nanoestructuras metálicas en la punta de una fibra óptica.

La técnica se basa en la irradiación a través de una fibra óptica de una sustancia coloidal con nanopartículas de plata con un cierto tamaño y forma. El esquema experimental para llevar a cabo este proceso se muestra en la figura 3.6, se utiliza un láser con longitud de onda de 532 nm, un objetivo de microscopio 40x para introducir la luz del espacio libre a una fibra óptica multimodo la cual es sumergida en la solución coloidal.

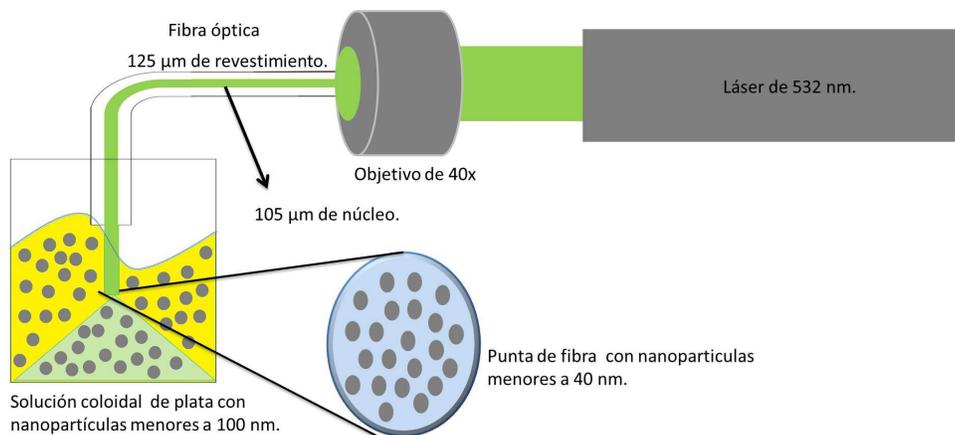


Figura 3.3: Esquema de la técnica de fotodeposición, para la adherencia de Nps de plata u oro a la punta de una fibra.

Materiales

Solución Coloidal:

Generada como se explica en la sección anterior.

3.2. FOTODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN LA PUNTA DE UNA FIBRA²⁹

Viales de 1.5 ml:

Descrito en la sección anterior.

Equipo

Láser:

El láser es un dispositivo que produce una luz intensa cuya principal característica es ser coherente. La coherencia se logra cuando las amplitudes relativas de la onda del rayo de luz que se emite, están en fase. Esto quiere decir que un láser genera luz que viaja en la misma dirección de manera muy ordenada en tiempo y espacio. A los láseres también se les considera como fuentes de luz cuasimonocromáticas; esto es, que emiten luz a una sola frecuencia o en un solo color (o casi de un solo color). Los láseres amplifican la luz generando un gran flujo de energía de salida. Por ello se dice que los láseres son altamente direccionales y muy brillantes.

Los láseres son dispositivos que generan y amplifican señales electromagnéticas en frecuencias de radio, audio, microondas y luz. De hecho, los primeros sistemas láser generaban microondas y se llamaban MASER (Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation).

Actualmente los láseres amplifican radiaciones de ondas en un gran intervalo de frecuencias que van de ondas milimétricas hasta la región de la luz visible, extendiéndose al ultravioleta y a los rayos X. Los láseres se construyen con diversos materiales activos y pueden generar luz de diferentes intensidades y colores. Quizás el concepto más complicado del láser sea su principal característica: la coherencia. Una de las mejores maneras para explicar la coherencia de los rayos de luz es comparar la emisión láser con la de una lámpara. El conjunto de rayos de luz que emite una lámpara normal se produce en forma dispersa. Al prender un foco en la noche en cualquier casa, se observa que la luz se emite en todas direcciones, por eso sirven para iluminar. La luz que se produce en un sistema láser está compuesta de rayos de luz juntos, ordenados e

idénticos que se transmiten en la misma dirección [52].

El láser utilizado está en los 532 nm (color verde) de la marca Spectra Physics modelo Explorer 532 nm Laser System, coherente y muy intenso, mediante la estimulación eléctrica o térmica de los átomos, moléculas o iones de un material (Ver figura 3.3).

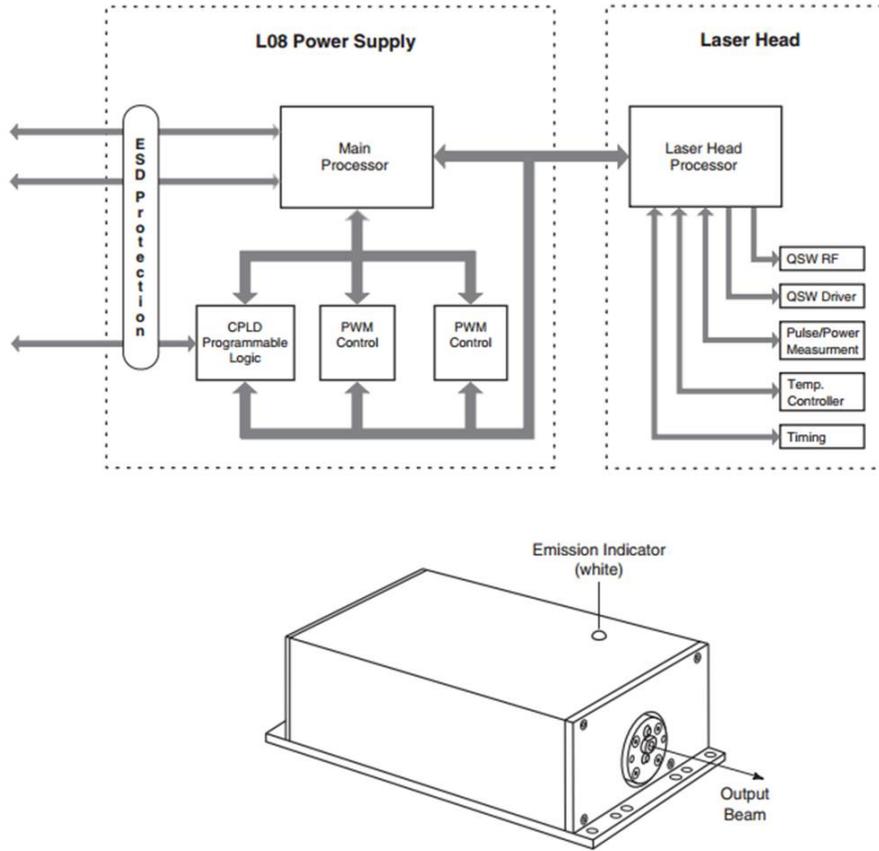


Figura 3.4: Esquema de láser de 532 nm de la marca Spectra Physics.

Objetivo de microscopio

Componentes ópticos constituido por dos juegos de lentes: El objetivo y el ocular, están colocados en una montura que permite un intercambio rápido y un alineamiento preciso. Objetivo del microscopio de la marca NewPort, 40x, 0.65 NA, 4.5 mm de longitud focal (Ver figura 3.4).

3.2. FOTODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA EN LA PUNTA DE UNA FIBRA31



Figura 3.5: Objetivo de 40x de la marca NewPort.

Fibra óptica

Es un medio de transmisión de pulsos de luz, el cual consiste en un hilo muy fino de material transparente de vidrio. El haz de luz queda completamente confinado y se propaga por el interior de la fibra con un ángulo de reflexión por encima del ángulo límite de reflexión total, en función de la ley de Snell. La fuente de luz puede provenir de un láser o un diodo led. La fibra utilizada es multimodo de $125\mu m$ de revestimiento y $105\mu m$ de núcleo (ver figura 3.1).

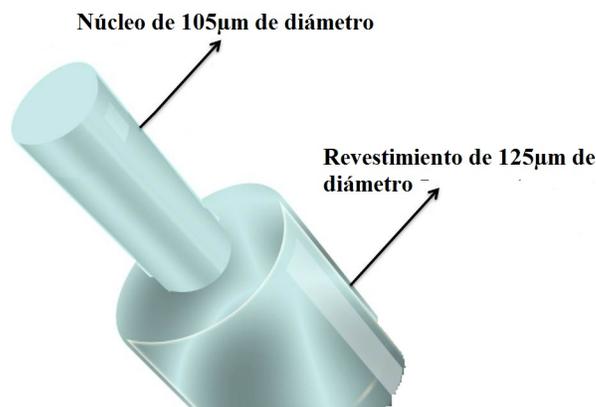


Figura 3.6: Fibra óptica de $125\mu m$.

3.3 Sensor para medir índices de refracción basado en el fenómeno LSPR

Para llevar a cabo la medición del índice de refracción usando el fenómeno LSPR, se ensambla un arreglo experimental mostrado en figura 3.7. En este arreglo se utiliza una fuente de luz blanca (lámpara de tungsteno), necesaria para generar el fenómeno de LSPR en las nanopartículas de plata previamente depositadas en una fibra óptica. Se utiliza un espectrómetro para realizar la medición del espectro de absorción de la luz que se propaga a través de la fibra óptica, un vaso de precipitado es necesario para colocar el líquido que se desea analizar.

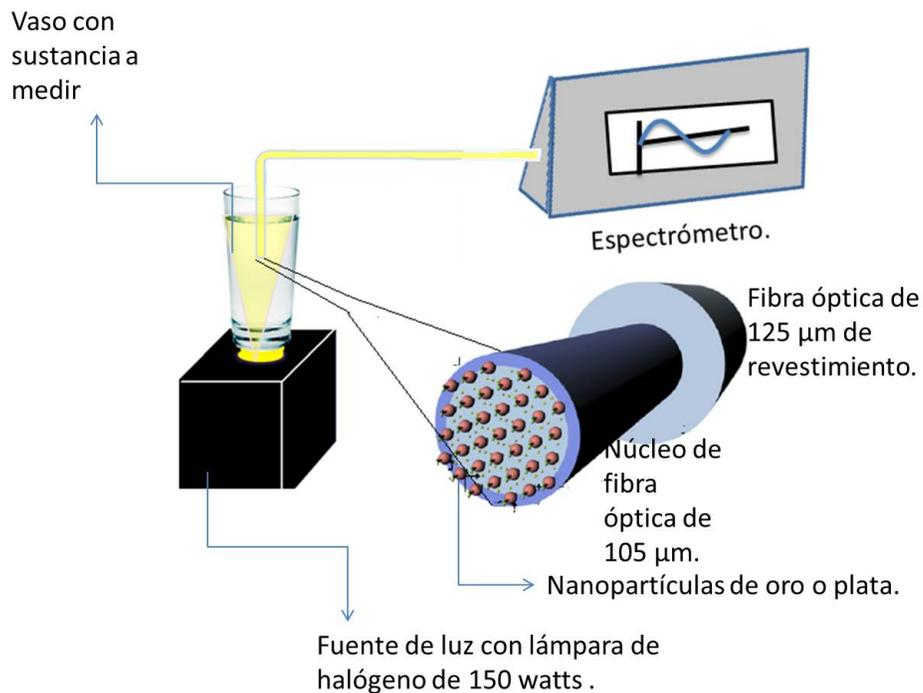


Figura 3.7: Esquema de medición de índices de refracción a través de LSPR.

Material utilizado

Se utilizan tres medios acuosos con diferentes medios de refracción (agua con un índice de refracción de 1.33, etanol con índice de refracción 1.36 y esencia de aceite de clavo

3.3. SENSOR PARA MEDIR ÍNDICES DE REFRACCIÓN BASADO EN EL FENÓMENO LSPR33

con un índice de refracción de 1.5.

Equipo

Fibra óptica multimodo de $125\mu m$ de revestimiento y $105\mu m$ de núcleo de la marca Thorlabs con y sin Nps:

Descrito anteriormente en la sección 3.1.

Espectrómetro

El espectrómetro es un instrumento de medición que analiza el tipo de espectro que emite una fuente o que es absorbida por una sustancia que se encuentra en el camino de la luz que emite una fuente. Estos espectros de emisión o de absorción son como una huella digital de las sustancias que forman a nuestra naturaleza [53].

Existe un gran grupo de métodos espectrométricos, los cuales se basan en la espectroscopia atómica y molecular. La espectroscopia es la ciencia que estudia la interacción de la radiación electromagnética con la materia, a través de la historia tal interacción fue la de mayor interés, sin embargo surge el término de espectroscopia, el cual aplica el concepto a la interacción de la materia con cualquier tipo de energía. Ejemplo de tal interacción son las ondas acústicas y los haces de partículas como iones o electrones. Sin embargo a lo que hace referencia la espectrometría y los métodos espectrométricos es a la medida de la intensidad de la radiación mediante un detector fotoeléctrico o con otro tipo de dispositivo electrónico. La espectrometría lo que mide es la radiación electromagnética, la cual es un tipo de energía que toma varias formas, de las que con facilidad pueden ser reconocidas son la luz visible y el calor radiante. Sin embargo existen otro tipo de energía que son más complicada su detección, como son los rayos gamma y los rayos X, así como las radiaciones ultravioleta, de microondas y de radiofrecuencia[54].

El término espectrómetro surge a partir del concepto de espectroscopía como un dispositivo físico, el cual es empleado en campo o en el laboratorio, para medir la luz

reflejada o emitida por un material en función de la longitud de onda [55]. En la figura 3.8 se muestra una representación de los componentes básicos de un espectrómetro y a partir de esta representación, se describe el funcionamiento de éste. La fuente de luz (usualmente la imagen de la fuente) ilumina completamente la entrada de una rendija o ranura, la luz entrante es colimada por una lente o espejo, la cual es dispersada por un monocromador, el cual hace que la luz se descomponga en sus diferentes longitudes de onda. Posteriormente, tal radiación es enfocada por una segunda lente o espejo a un dispositivo Acoplador de Carga (Coupled Charge Device, CCD) [56].

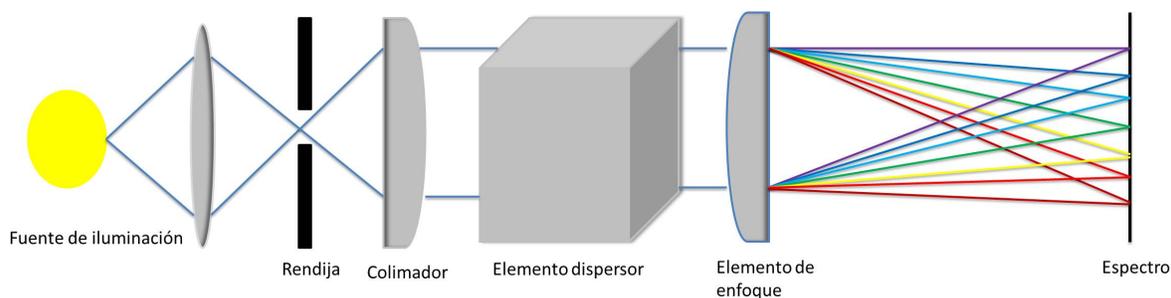
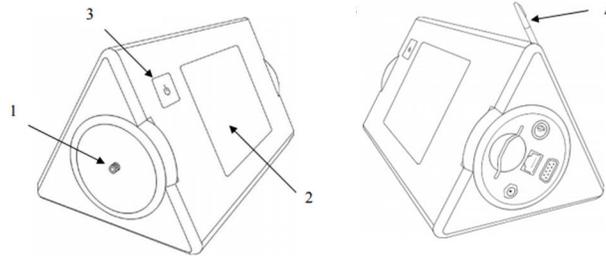


Figura 3.8: Esquema óptico básico de un espectrómetro.

El espectrómetro óptico o espectroscopio utilizado es de la marca Newport OSM portable UV modelo OSM-400U de 200 a 1100 nm, el cual fue utilizado como medidor de las propiedades de la luz en una determinada porción del espectro electromagnético (Ver figura 3.9). La variable que mide generalmente es la intensidad luminosa. La variable independiente suele ser la longitud de onda de la luz, generalmente expresada en nanómetros, aunque algunas veces pueda ser expresada en cualquier unidad directamente proporcional a la energía del fotón, como la frecuencia o los electrón-voltios que mantienen una relación inversa con la longitud de onda. Se utilizan espectrómetros en espectroscopía para producir líneas espectrales y medir sus longitudes de onda e intensidades. En general, debido a las diferentes técnicas necesarias para medir distintas porciones del espectro, un instrumento concreto sólo operará sobre una pequeña porción de este campo total. El analizador de espectro es un dispositivo electrónico muy parecido por debajo de las frecuencias ópticas (es decir, microondas y radiofrecuencia).

3.3. SENSOR PARA MEDIR ÍNDICES DE REFRACCIÓN BASADO EN EL FENÓMENO LSPPR35



- 1- Entrada de luz al espectrómetro.
- 2- Pantalla touch.
- 3- Botón de encendido.
- 4- pluma para manipulación de pantalla.

Figura 3.9: Esquema de espectrómetro de la marca NewPort.

Vaso de precipitado

Recipiente cilíndrico de vidrio borosilicatado fino utilizado muy comúnmente en el laboratorio, sobre todo, para preparar o calentar sustancias y traspasar líquidos. Son cilíndricos con un fondo plano; se les encuentra de varias capacidades, desde 1 ml hasta de varios litros. Normalmente son de vidrio, de metal o de un plástico en especial y son aquellos cuyo objetivo es contener gases o líquidos. Tienen componentes de teflón u otros materiales resistentes a la corrosión.

Lámpara de luz blanca

La lámpara está compuesta por una estructura metálica oscura con una fuente de luz blanca (lámpara de halógeno de 150 watts) y una rendija con un iris y una lente para el control de la cantidad de luz que sale, además contiene un ventilador para el enfriamiento de la lámpara ya que alcanza temperaturas muy altas. Es luz blanca porque está compuesta por un rango de longitudes de onda del espectro electromagnético que es capaz de excitar las células nerviosas de la retina del ojo humano, de ahí que se denomine visible.

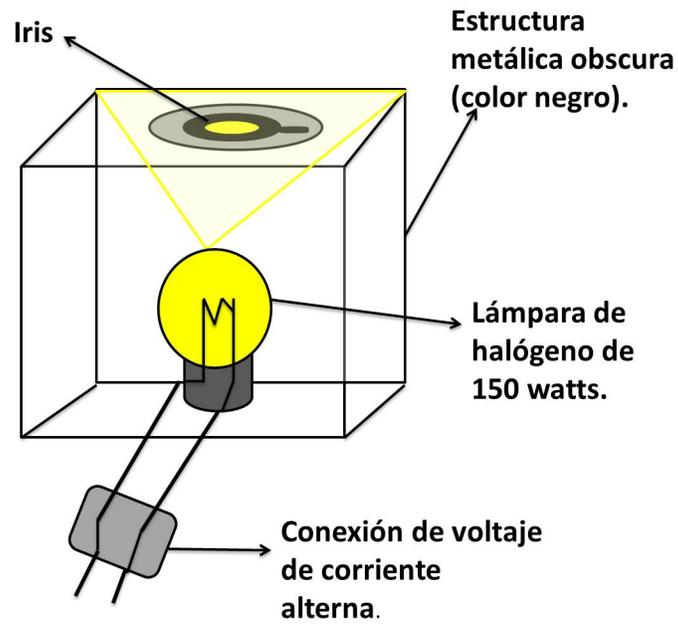


Figura 3.10: Esquema de Fuente de luz blanca con bombillo de halógeno (150 watts).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

EXPERIMENTALES

En este capítulo se presenta los resultados experimentales de este trabajo de tesis. En la primera parte de este capítulo se presentan los resultados a cerca de la generación de las sustancias coloidales. En la segunda parte se describen los resultados obtenidos del proceso de fotodeposición. Y en la tercera y última parte de este capítulo se describe la caracterización del sensor de fibra óptica basado en el fenómeno LSPR para medir el índice de refracción de medios como agua, alcohol y esencia de aceite de clavo.

4.1 Generación de solución coloidal compuesta por nanopartículas de plata

La Figura 4.1 muestra el espectro de absorción de la solución coloidal generada al someter la solución no coloidal (1.5 ml de etanol y 0.3 mg de plata coloidal) a vibraciones ultrasonicas durante 5 minutos. En esta figura se observa que el pico de absorción se encuentra localizado en 454.3 nm. El inserto de la figura 4.1 muestra una fotografía de la solución coloidal generada, en la cual se observa la solución en color amarillo. Este color es característico de una solución coloidal conformada por Nps de plata.

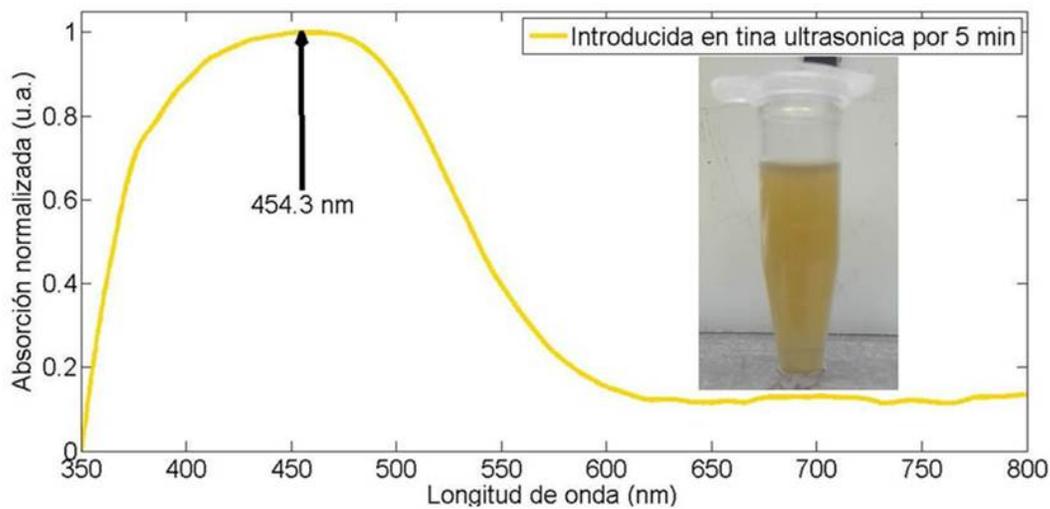


Figura 4.1: Solución coloidal de plata, generada por polvo de plata sintetizada en viales con etanol e introducida en tina ultrasonica por 5 min.

4.2 Fotodeposición de nanopartículas en la punta de una fibra óptica

A partir de la sustancia coloidal generada se realizó la inmovilización de nanopartículas de plata en la punta de la fibra óptica con la técnica de fotodeposición como se muestra en la figura 3.6. En el proceso es necesario monitorear la potencia a la salida de la fibra óptica antes y después de sumergirla en la solución coloidal, con la finalidad de conocer la cantidad de nanopartículas inmovilizadas en la punta de la fibra óptica. La figura 4.2 muestra una micrografía obtenida con un microscopio electrónico de barrido de las nanopartículas inmovilizadas en la fibra óptica usando el método de fotodeposición con una potencia de 100 mW. En esta figura se observan grandes aglomeraciones de las nanopartículas, las cuales provocaron una pérdida de potencia de 4 dB. La aglomeración de las nanopartículas no es adecuada para la generación del fenómeno LSPR, ya que no se produciría la resonancia, por la principal característica que para la generación

4.2. FOTODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN LA PUNTA DE UNA FIBRA ÓPTICA 39

de este fenómeno se debe de tener uniformidad en las nanopartículas y una separación entre ellas, formando una red.

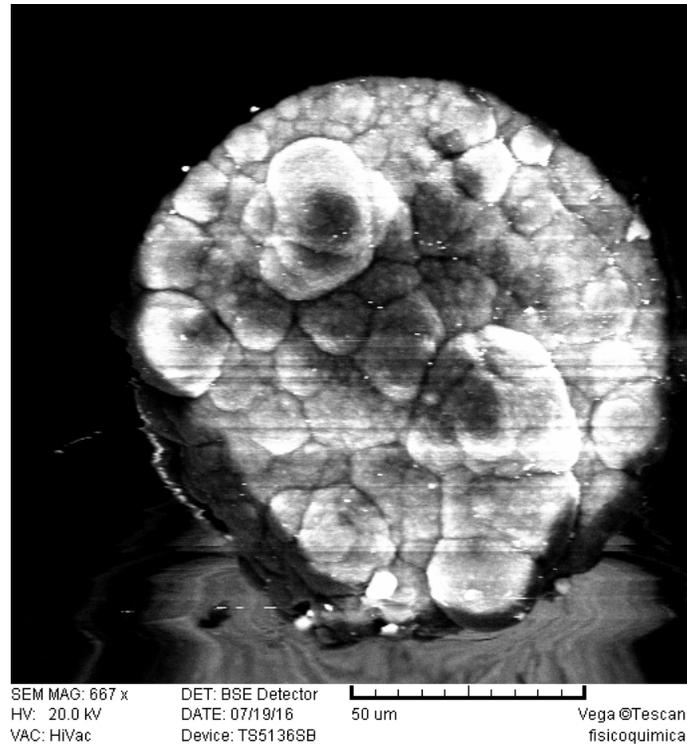


Figura 4.2: Micrografía de la punta de una fibra optica con nanoparticulas de plata.

La figura 4.3 muestra una micrografía de las nanopartículas de plata inmovilizadas en la punta de la fibra óptica utilizando el proceso de fotodeposición con una potencia de 50 mW. Estas partículas producen una pérdida de potencia de 1 dB. Es importante comentar que la cantidad de nanopartículas inmovilizadas en la punta de la fibra óptica dependen directamente de la potencia de la luz láser y el tiempo que dura la fibra inmersa en la solución coloidal.

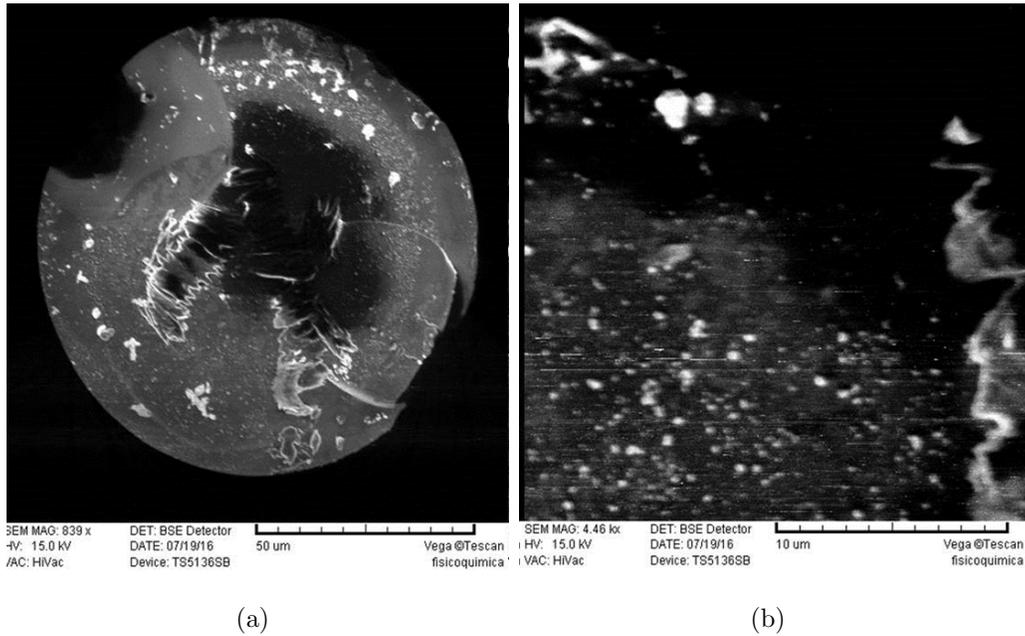
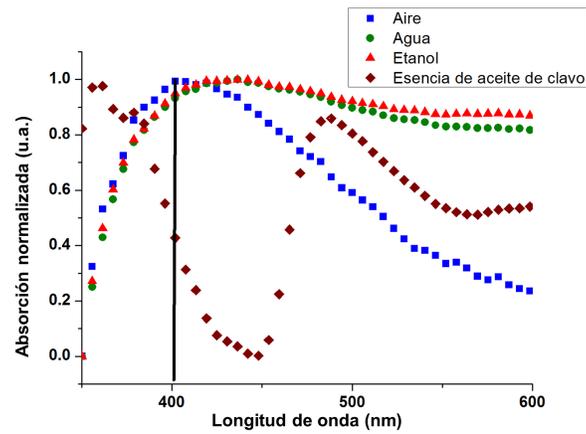


Figura 4.3: a) Imagen de punta de fibra con Nps de plata y b) acercamiento de punta de fibra, donde se observa una distribución de nanopartículas mas uniforme y sin aglomeraciones, favorable para la técnica de LSPR.

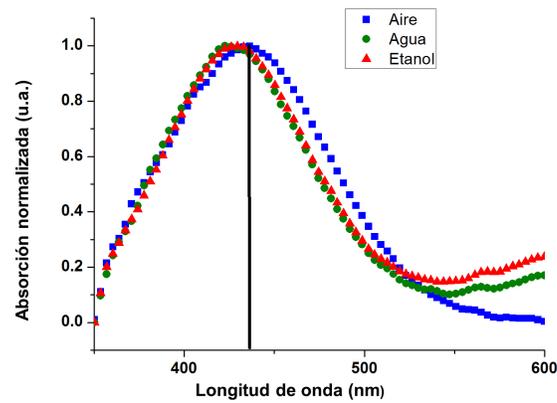
4.3 Caracterización del sensor óptico basado en el fenómeno LSPR

En esta sección se muestra los resultados experimentales al caracterizar el sensor óptico, de acuerdo a lo mostrado en la figura 3.7. Debido a que en la sección anterior se mostró que la cantidad de partículas inmovilizadas en la fibra óptica esta en función de la potencia óptica y el tiempo que dura la fibra sumergida en la solución coloidal, es necesario realizar un estudio experimental del sensor óptico con diferentes cantidades de nanopartículas depositadas en la fibra óptica.

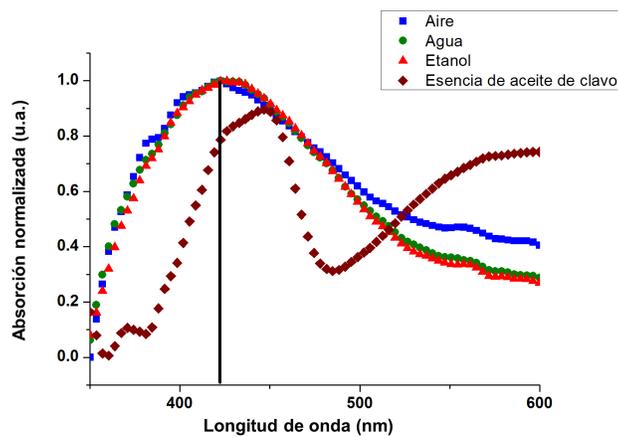
4.3. CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR ÓPTICO BASADO EN EL FENÓMENO LSPR 41



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4: Gráficas de la respuesta del sensor considerando las nanopartículas depositadas en la punta de la fibra óptica con una potencia inicial de 50 mW, las cuales provocan una atenuación de 1, 2 y 3 dB.

La figura 4.4 muestra el resultado de la caracterización del sensor (figura 3.7) en medios como aire, agua, etanol y esencia de aceite de clavo. Las nanopartículas de plata fueron fotodepositadas, como se explicó en la sección 3.2 con una potencia óptica de 50 mW. La figura 4.4 a-c fueron obtenidas considerando una película de nanopartículas de plata que provoca una pérdida 1, 2, y 3 dB, respectivamente. En estas figuras el desplazamiento del pico de absorción no se distingue. Por lo tanto se concluye que la película de plata en la fibra óptica no es la adecuada.

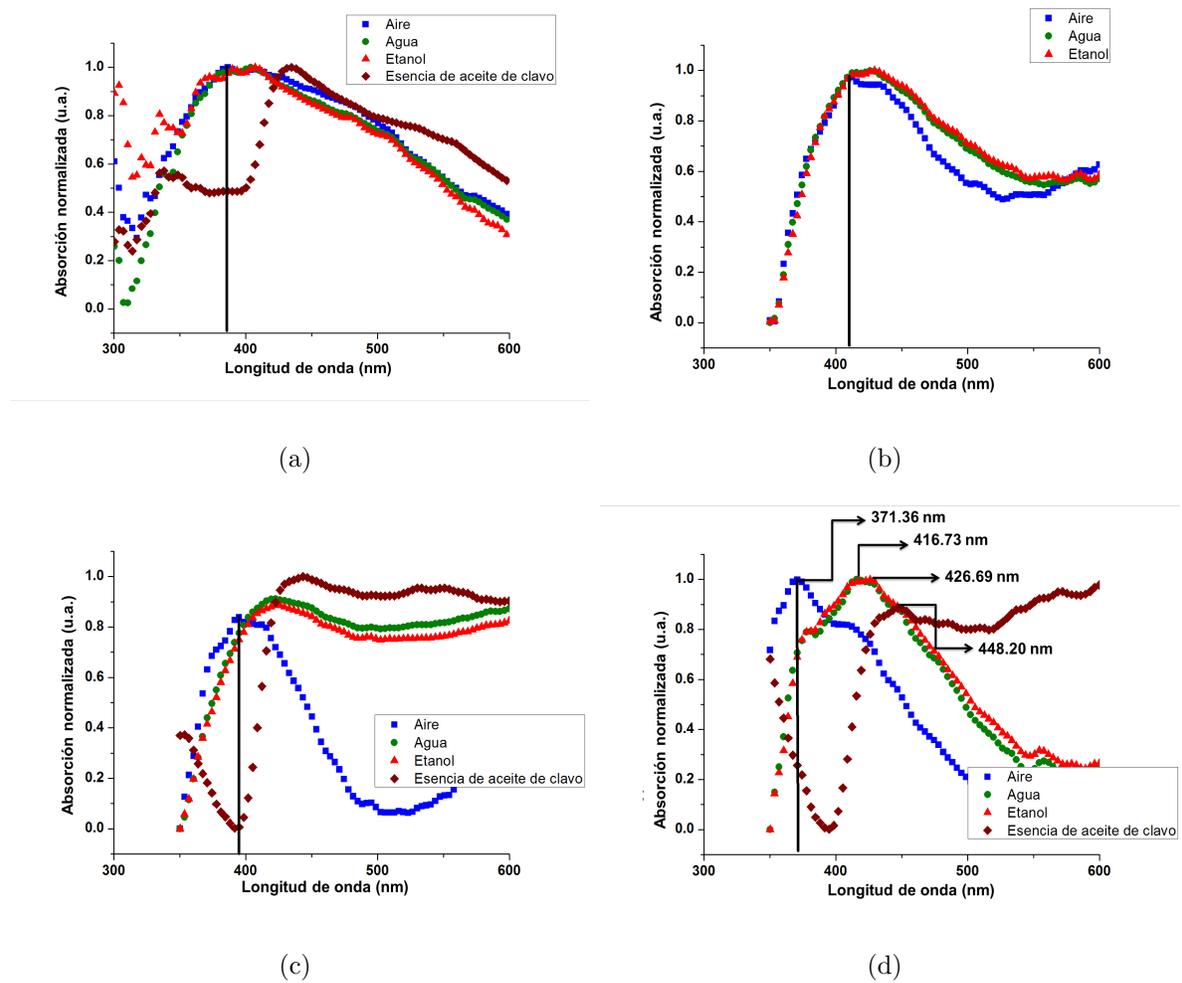


Figura 4.5: Gráficas de la respuesta del sensor considerando nanopartículas depositadas a la punta de una fibra óptica con una potencia de 25 mW, las cuales provocan una atenuación de 1, 2, 3 y 4 dB.

4.3. CARACTERIZACIÓN DEL SENSOR ÓPTICO BASADO EN EL FENÓMENO LSPR 43

La Figura 4.5 muestra el resultado de la caracterización del sensor (figura 3.6) en medios como aire, agua, etanol y esencia de aceite de clavo. Las nanopartículas de plata fueron fotodepositadas, como se explicó en la sección 3.2 con una potencia óptica de 25 mW. La figura 4.5 a-d fueron obtenidas considerando una película de nanopartículas de plata que provoca una pérdida 1, 2, 3 y 4 dB, respectivamente. En estas figuras el desplazamiento del pico de absorción no se distingue con excepción de la figura 4.5 d), en la cual es donde se observa que el pico de absorción se desplaza 45.37 nm cuando el sensor pasa de aire a agua. Por lo tanto se concluye que la película de plata fotodepositada con una potencia de 25 mW y que provoca una pérdida de 4 dB cumple las condiciones necesarias para excitar el fenómeno de LSPR y se puede llevar a cabo la medición del índice de refracción de un medio acuoso. La figura 4.6 muestra el comportamiento del desplazamiento del pico de absorción en función del índice de refracción. Es importante recalcar que este desplazamiento tiene un comportamiento lineal. La sensibilidad del sensor es $S = \Delta\lambda/\Delta n = 76.84/0.5 = 153.6nm/RIU$.

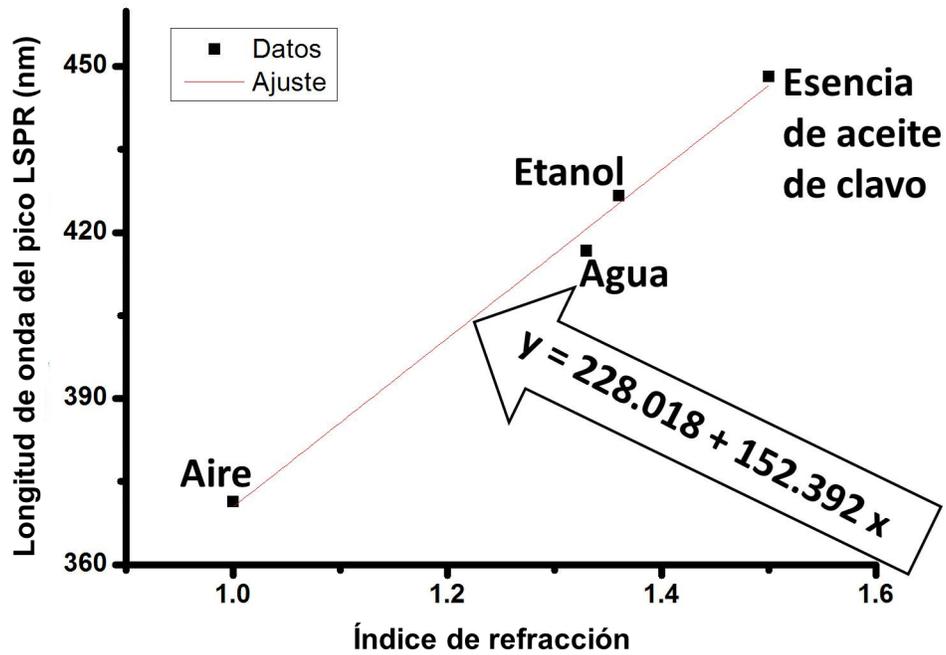


Figura 4.6: Respuesta de la fibra óptica con nanopartículas de plata como un sensor medidor de índices de refracción.

CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

En esta sección del trabajo de tesis se dan las conclusiones de la construcción del sensor LSPR que es capaz de medir índices de refracción de cualquier medio acuoso, aun con valores muy semejantes entre ellos, además es un proceso de fabricación relativamente sencillo y económico.

5.1 Conclusiones

Se ha implementado y caracterizado un sensor de fibra óptica basado en el fenómeno LSPR utilizando nanopartículas de plata para medir el índice de refracción de un medio acuoso.

Para la inmovilización de nanopartículas metálicas se utilizó una técnica novedosa conocida como fotodeposición, esta técnica es de bajo costo y de simple implementación, ya que utiliza luz láser, la cual viaja a través de la fibra óptica que al estar en contacto con las nanopartículas suspendidas en etanol y a través de fenómenos físicos como la termoforesis, fuerza de gradiente, corrientes de convección, permiten que las nanopartículas se depositen a la cara de la fibra óptica. La técnica de fotodeposición tiene aplicaciones potenciales en este tema debido a que es posible fotodepositar diferentes tipos de nanoestructuras metálicas con diferentes geometrías y tamaño de partícula en el extremo

de la fibra óptica y también para aumentar la sensibilidad del sensor.

La sensibilidad del sensor es $S = 153.6nm/RIU$, el cual es similar al sensor de fibra óptica fabricado por el método de litografía de haz de electrones el cual registro una sensibilidad de $S = 195nm/RIU$.

Como se esperaba, la respuesta de este sensor es tal que la longitud de onda el pico máximo de absorción del LSPR se desplaza linealmente a longitudes de onda más largas a medida que el índice de refracción aumenta. Es posible aumentar la sensibilidad por medio del proceso sintetización de la partícula, ya que nos permitiría el modelado de ella, facilitando la fotodeposición a potencias bajas, con ello se evitaría la formación de nanopartículas aglomeradas.

Este tipo de sensores ópticos tienen una gran aplicación en la industria alimenticia, farmacéutica y en la medicina, ya que puede se utilizada para determinar la cantidad de contaminantes contenidos en una sustancia, con solo medir los cambios de índices de refracción contenidos en un liquido.

5.2 Trabajo futuro

Finalmente este trabajo permite seguir con la investigación ya que el proceso de generación de LSPR permite realizar el estudio, mediante otras geometrías y materiales como el oro, níquel, cobre, entre otros metales, con la finalidad de aumentar la sensibilidad del sensor.

Se considera hacer hacer portátil el sensor mediante la construcción de un miniespectrómetro capas de ser acoplado con cualquier dispositivo móvil, así con el sensor LSPR.

En cuanto a la aplicación para la detección de índices de refracción lo que se busca es una calibración mas adecuada del sistema para el aumento de la sensibilidad del sensor y que sea compatible con cualquier dispositivo movil, ademas de la incorporación de la ecuación de lineal, para que tan solo con medir el pico máximo de absorción del sensor LSPR en un medio acuosos cualquiera que sea.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] A. Sommerfeld, Über die fortpflanzung elektrodynamischer Wellen längs eines Drahtes, Ann. Phys. Chem. 1899, 233, 290.
- [2] H. Atwater, Sci. Amer., April 2007.
- [3] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State. Phys. Saunder College Publishing.1976. Orlando.
- [4] K. L. Kelly, Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The influence of size, Shape and Dielectric Environmentd. Phys. Chem. B107(3). 2003. 667, 668.
- [5] T. A. Klar, Chapter8: Biosensing with plasmonic nanoparticles, Nanophotonics surface plasmons, V. M. Shalev, S. Kawara. Elveiser. 2007. Oxford.
- [6] A. Frattini, N. Pellegrini, D. Nicastro, O. de Sanctis, Effect of amine groups in the síntesis of Ag nanoparticles using aminosilanes. Materials Chemistry and Physics. 2005. 94, 148-152.
- [7] W. A. Murray, W. L. Barner, Plamonic materials, Adv. Mater: 19. 2007. 3771,3782.
- [8] H. Mozsolit, W. G. Thomas, M. I. Aguilar, Surface Plasmon Resonance Spectroscopy in the Study of Membrane-Mediated Cell Signalling. J. Peptide Sci. 9, (2). 2003. 77, 89.
- [9] L. M. Lechuga, (2011). Nanomedicina: ampliación de la nanotecnología en la salud. Biotecnología Aplicada a la Salud Humana. 2011. 9 Edición, 100-102.

- [10] G. Barbillon, J. L. Bijeon, J. Plain, M. Lamy de la Chapelle, P. M. Adam, P. Royer. Electron beam lithography designed chemical nanosensor based on localized surface plasmon resonance?. *Surf Sci.* 601. 2007. 5057, 5061.
- [11] S. S. Acimovic, M. P. Kreuzer, M. U. Gonzalez, R. Quidant. Plasmon Near-Field Coupling in metal dimers as a step toward single-molecule sensing. *ACS Nano*, 3 (5). 2009. 1231, 1237.
- [12] S. P. Garcia, Sensor refractométrico basado en la Resonancia de Plasmones Superficiales Localizados. UNAM. 2015. México.
- [13] M. H. Tu, T. Sun, K. T. V. Grattan, LSPR optical fiber sensors based on hollow gold nanostructures. *Chemical*. 2013. United Kingdom.
- [14] M.H. Tu, T. Sun, K.T.V. Grattan, Optimization of gold-nanoparticle-based optical fibre surface plasmon resonance (SPR)-based sensors, *Sensors and Actuators B: Chemical*. 2012. 164 (1) 43-53.
- [15] H. Tu, T. Sun, K.T.V. Grattan, SPR-based optical fiber sensors using gold/silver alloy particles as the active sensing material, *Sensors Journal IEEE*. 2013. 13(6)2192-2199.
- [16] Y. Lin, Y. Lou, R. G. Lindquist, A reflection-based localized surface plasmon resonance fiber-optic probe for biochemical sensing. Department of Electrical and Computer Engineering. University of Alabama. 2011.
- [17] A. Gawri, V. V. R. Sai, Development of LSPR based U-bent plastic optical fiber sensors. *Chemical*. 2016. India.
- [18] E. Hecht, A. Zajac, *Optica*. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana S.A. 2000.
- [19] D. C. Giancoli, *Física Principios con Aplicaciones*. Prentice Hall, 2007. México. 679, 693.
- [20] Haber-Schaim, U. Cross, J. B. Dodge, J. H. Walter, *Física PSSC*, Editorial Reverté, 2004. España. 148, 153. 168, 171. 176, 185.

- [21] R. H. March, Física para poetas, Editorial Siglo XXI. 2003. México. 115, 134.
- [22] R. Resnick, D. Halliday, Física Parte 1, Editorial Continental. 2004. México. 485, 499, 509, 518.
- [23] P. E. Tippens, Física Conceptos y Aplicaciones, Editorial Mc Graw Hill. 2005. México. 479, 485.
- [24] E. Sirlin, La luz en el teatro. Ed. INT, 2005. Ed. Atuel, 2006.
- [25] S. C. Bushong, Manual de radiología para Técnicos. Primera Edición. Ed. Mosby. 1993
- [26] M. García, D. Ewert, Introducción a la Física Moderna. 2003. Colombia. Tercera Ed. 61, 76.
- [27] S. S. Komath, R. Kenoth, L. Giribau, B. G. Maiya, M. J. Swamy, 2000. Florescence and absorption spectroscopic studies on the interaction of porphyrins with snake gourd (*Trichosanthes anguina*) seed lectin. *J. Photochem. Photobiol. B: Biol.* 55. 2000. 49, 55
- [28] L. Hull, Historia y Filosofía de la ciencia. Ed. Crítica. 2011 Barcelona.
- [29] R. Serway, J. Jewett, Física. Volumen II. Ed. Thomson. 2003
- [30] M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* 1857, 147, 145.
- [31] G. Mie, *Ann. Phys.* 1908, 25, 377.
- [32] C. F. Bohren, D. R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles* 1998 John Wiley & Sons (New York).
- [33] O. Peña, U. Pal, L. Rodríguez-Fernández, A. Crespo-Sosa, *J. Opt. Soc. Am. B* 2008, 25, 1371.
- [34] J. W. S. Rayleigh, *Phil. Mag.* 1871, 41, 274.
- [35] B. N. Khlebtsov, N. G. Khlebtsov, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 11516.

- [36] T. K. Sau, C. J. Murphy, *Langmuir* 2004, 20, 6414.
- [37] T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G. C. Schatz, *J. Clust. Sci.* 1999, 10, 295.
- [38] C. Noguez, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 3806.
- [39] E. Carbó-Argibay, B. Rodríguez-González, J. Pacifico, I. Pastoriza-Santos, J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007, 119, 9141.
- [40] I. Pastoriza-Santos, L. M. Liz-Marzán, *Nano Lett.* 2002, 2, 903.
- [41] G. S. Métraux, Y. C. Cao, R. Jin, C. A. Mirkin, *Nano Lett.* 2003, 3, 519.
- [42] J. Pérez-Juste, L. M. Liz-Marzán, S. Carnie, D. Y. C. Chan, P. Mulvaney, *Adv. Funct. Mater.* 2004, 14, 571.
- [43] F. Hache, D. Ricard, C. Flytzanis, U. Kreibig, *Appl. Phys. A* 1988, 47, 347.
- [44] H. Hovel, S. Fritz, A. Hilger, V. Kreibig, M. Vollmer, *Phys. Rev. B* 1993, 48, 18178.
- [45] M. L. Protopapa, *Appl. Optics* 2010, 49, 3014.
- [46] K. C. See, J. B. Spicer, J. Brupbacher, D. Zhang, T. G. Vargo, *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, 2693.
- [47] M. G. Blaber, M. D. Arnold, M. J. Ford, *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 3041.
- [48] C. Noguez, C. E. Román-Velázquez, *Phys. Rev. B* 2004, 70, 195412.
- [49] B. P. Rand, P. Peumans, S. R. Forrest, *J. Appl. Phys.* 2004, 96, 7519.
- [50] E. A. Coronado, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* 2003, 119, 3926.
- [51] K. M. Mayer, J. H. Hafner, Localized surface plasmon resonance sensors. *Chem. Rev.* 2011, 111, 3828-3857.
- [52] N. Cennamo, G. D'Agostino, A. Dona, G. Dacarro, P. Pallavicini, M. Pesavento, L. Zeni, Localized Surface Plasmon Resonance with Five-Branched Gold Nanostars in a Plastic Optical Fiber for Bio-Chemical Sensor Implementation. *Sensors* 2013, 13, 14676-14686.

- [53] Y. Hong, Y.-M Huh, D.S. Yoon, J. Yang, Nanobiosensors Based on Localized Surface Plasmon Resonance for Biomarker Detection. *J. Nano Mat.* 2012, 2012, 1?13.