



**Religación**  
Press



# **Efecto del campo magnético sobre tamaño y forma**

de nanopartículas de oro sintetizadas  
por ablación láser en líquidos

**Douglas Fidel Alvarado Paiva**  
**Manuel Alejandro More More**  
**Rudy Guisepe Espinoza Nima**  
**Oscar Jhan Marcos Peña Cáceres**  
**Henry Alejandro Silva Marchan**

**> Colección Física**

**Efecto del campo magnético  
sobre tamaño y forma de  
nanopartículas  
de oro sintetizadas por ablación láser en  
líquidos**

Douglas Fidel Alvarado Paiva  
Manuel Alejandro More More  
Rudy Guisepppe Espinoza Nima  
Oscar Jhan Marcos Peña Cáceres  
Henry Alejandro Silva Marchan

**R**eligación **P**ress

**> Physics Collection**

# **Effect of magnetic field on size and shape of gold nanoparticles synthesized**

by laser ablation in liquids

Douglas Fidel Alvarado Paiva  
Manuel Alejandro More More  
Rudy Guisepppe Espinoza Nima  
Oscar Jhan Marcos Peña Cáceres  
Henry Alejandro Silva Marchan

**R**eligación **P**ress

## **Equipo Editorial / Editorial team**

Eduardo Díaz R. Editor Jefe

Roberto Simbaña Q. | Director Editorial / Editorial Director |

Felipe Carrión | Director de Comunicación / Scientific Communication Director |

Ana Benalcázar | Coordinadora Editorial / Editorial Coordinator|

Ana Wagner | Asistente Editorial / Editorial Assistant |

## **Consejo Editorial / Editorial Board**

Jean-Arsène Yao | Dilrabo Keldiyorovna Bakhronova | Fabiana Parra | Mateus Gamba Torres | Siti Mistima Maat | Nikoleta Zampaki | Silvina Sosa

**Religación Press**, es parte del fondo editorial del Centro de Investigaciones CICSHAL-RELIGACIÓN | Religación Press, is part of the editorial collection of the CICSHAL-RELIGACIÓN Research Center |

Diseño, diagramación y portada | Design, layout and cover: Religación Press.

CP 170515, Quito, Ecuador. América del Sur.

Correo electrónico | E-mail: [press@religacion.com](mailto:press@religacion.com)

[www.religacion.com](http://www.religacion.com)

Disponible para su descarga gratuita en | Available for free download at | <https://press.religacion.com>

Este título se publica bajo una licencia de Atribución 4.0 Internacional (CC BY 4.0)  
This title is published under an Attribution 4.0 International (CC BY 4.0) license.



### ***Efecto del campo magnético sobre tamaño y forma de nanopartículas de oro sintetizadas por ablación láser en líquidos***

*Effect of magnetic field on size and shape of gold nanoparticles synthesized by laser ablation in liquids*

*Efeito do campo magnético no tamanho e na forma das nanopartículas de ouro sintetizadas por ablação a laser em líquidos*

Derechos de autor Copyright:	Religación Press©
Primera Edición: First Edition:	2024
Editorial: Publisher:	Religación Press
Materia Dewey: Dewey Subject:	530 - Física 530 - Physics
Clasificación Thema: Thema Subject Categories	PHU - Física matemática PHV - Física aplicada PHU - Mathematical physics PHV - Applied physics
BISAC:	SCI055000 SCIENCE / Physics / General
Público objetivo: Target audience:	Profesional / Académico Professional / Academic
Colección: Collection:	Física / Physics
Soporte/Formato: Support/Format:	PDF / Digital
Publicación: Publication date:	2024-04-19
ISBN:	978-9942-642-95-0

**Contribuciones de los autores:** Douglas Alvarado-Paiva: Curación de datos, Análisis formal, Metodología, Redacción (Borrador original). Henry Silva-Marchan: Software, Conceptualización. Rudy Espinoza-Nima: Conceptualización, Investigación, Metodología y Redacción (Borrador original). Manuel More-More: Revisión borrador, Validación. Oscar Peña-Cáceres: Conceptualización, Software y Revisión Final.

Nota: el libro retoma y amplía, por un grupo de especialistas, lo expuesto en la tesis “Efecto del campo magnético sobre tamaño y forma de nanopartículas de oro y plata sintetizadas por ablación láser en líquidos” presentada ante la Universidad Nacional de Trujillo, por Alvarado Paiva Douglas Fidel en 2020.

Note: the book takes up and expands, by a group of researchers, what was shown in the thesis “Efecto del campo magnético sobre tamaño y forma de nanopartículas de oro y plata sintetizadas por ablación láser en líquidos” presented to the Universidad Nacional de Trujillo by Alvarado Paiva Douglas Fidel in 2020.

## APA 7

Alvarado Paiva, D. F., More More, M. A., Espinoza Nima, R. G., Peña Cáceres, O. J. M., y Silva Marchan, H. A. (2024). *Efecto del campo magnético sobre tamaño y forma de nanopartículas de oro sintetizadas por ablación láser en líquidos*. Religación Press. <https://doi.org/10.46652/ReligacionPress.144>

## **[Revisión por pares]**

Este libro fue sometido a un proceso de dictaminación por académicos externos (doble-ciego). Por lo tanto, la investigación contenida en este libro cuenta con el aval de expertos en el tema quienes han emitido un juicio objetivo del mismo, siguiendo criterios de índole científica para valorar la solidez académica del trabajo.

## **[Peer Review]**

This book was reviewed by an independent external reviewers (double-blind). Therefore, the research contained in this book has the endorsement of experts on the subject, who have issued an objective judgment of it, following scientific criteria to assess the academic soundness of the work.



## Sobre los autores/ About the authors

### **Douglas Fidel Alvarado Paiva**

Licenciado en Física, Maestría en Matemática Aplicada por la Universidad Nacional de Piura y Doctor en Física por la Universidad Nacional de Trujillo. Docente Principal Universidad Nacional de Piura con 22 años de experiencia en docencia universitaria.

<https://orcid.org/0000-0003-2099-4498>

Universidad Nacional de Piura | Piura | Perú.

[dalvaradop@unp.edu.pe](mailto:dalvaradop@unp.edu.pe)

### **Manuel Alejandro More More**

Doctor en Ciencias Ambientales por la Universidad Nacional de Piura (UNP). Investigador RENACYT y Docente Principal en la Facultad de Ciencias de la UNP. Ha sido Vicepresidente del Consejo Consultivo Científico y Tecnológico de la Región Piura y Jefe de Departamento Académico de Física en la UNP en dos ocasiones.

<https://orcid.org/0000-0001-9189-035X>

Universidad Nacional de Piura | Piura | Perú.

[mmorem@unp.edu.pe](mailto:mmorem@unp.edu.pe)

### **Rudy Guisepe Espinoza Nima**

Docente de la Facultad de Ciencias adscrito al departamento académico de Física de la Universidad Nacional de Piura en la categoría de Asociado, con 20 años de experiencia docente universitaria.

<https://orcid.org/0000-0002-5602-8921>

Universidad Nacional de Piura | Piura | Perú.

[respinozan@unp.edu.pe](mailto:respinozan@unp.edu.pe)

### **Oscar Jhan Marcos Peña Cáceres**

Doctor en Tecnologías de la Información y Comunicaciones por la UNP. Becado por el Gobierno Peruano en el año 2022 para realizar estudios de Doctorado en Tecnologías de la Información, Comunicaciones y Computación en la Universitat de València, España. Investigador RENACYT y Docente en la Escuela de Ingeniería de Sistemas de la Universidad César Vallejo, Piura. Lidera un equipo de investigación desde el año 2021.

<https://orcid.org/0000-0002-8159-7560>

Universidad César Vallejo | Piura | Perú.

[ojpenac@ucvvirtual.edu.pe](mailto:ojpenac@ucvvirtual.edu.pe)

**Henry Alejandro Silva Marchan**

Candidato a Doctor en Tecnologías de Información y Comunicaciones en la Universidad Nacional de Piura. Docente del Departamento Académico de Matemática, Estadística e Informática de la Universidad Nacional de Tumbes. Investigaciones en Series Temporales, Machine Learning, Análisis Multivariado y Big Data.

<https://orcid.org/0000-0002-9928-9945>

Universidad Nacional de Tumbes | Tumbes | Perú.

hsilvam@untumbes.edu.pe

## Resumen

El objetivo del estudio fue examinar el impacto de la aplicación de un campo magnético externo en las características de nanopartículas de oro, las cuales fueron sintetizadas mediante ablación láser pulsada en agua bidestilada, utilizando longitudes de onda de irradiación láser de 532 nm y 1064 nm. El campo magnético fue aplicado de dos maneras: durante todo el proceso de síntesis por ablación láser pulsada y posteriormente al coloide con nanopartículas después de la síntesis. Los resultados indican que es factible controlar el tamaño de las nanopartículas esféricas de oro mediante la aplicación del campo magnético tanto durante como después del proceso de síntesis. Además, se observó la capacidad de obtener nuevas formas, como ovoides y barras. Por último, se destaca que el efecto principal del campo magnético durante la síntesis es el aumento de la concentración de nanopartículas de oro obtenidas mediante el método de ablación láser en medios líquidos.

Palabras clave: Ablación láser; nanopartículas de oro; campo magnético.

## Abstract

The objective of the study was to examine the impact of the application of an external magnetic field on the characteristics of gold nanoparticles, which were synthesized by pulsed laser ablation in double-distilled water using laser irradiation wavelengths of 532 nm and 1064 nm. The magnetic field was applied in two ways: during the whole process of synthesis by pulsed laser ablation, and subsequently to the colloid with nanoparticles after synthesis. The results indicate that it is feasible to control the size of spherical gold nanoparticles by applying a magnetic field both during and after the synthesis process. In addition, the ability to obtain new shapes, such as ovoids and rods, was observed. Finally, it is highlighted that the main effect of the magnetic field during the synthesis is the increase in the concentration of gold nanoparticles obtained by the laser ablation method in liquid media.

Keywords: Laser ablation; gold nanoparticles; magnetic field.

## Resumo

O objetivo do estudo foi examinar o impacto da aplicação de um campo magnético externo nas características das nanopartículas de ouro, que foram sintetizadas por ablação por laser pulsado em água bidestilada, utilizando comprimentos de onda de irradiação laser de 532 nm e 1064 nm. O campo magnético foi aplicado de duas formas: durante todo o processo de síntese por ablação por laser pulsado e depois no coloide com nanopartículas após a síntese. Os resultados indicam que é possível controlar o tamanho das nanopartículas esféricas de ouro aplicando o campo magnético durante e após o processo de síntese. Além disso, observou-se a capacidade de obter novas formas, como ovoides e bastonetes. Por fim, destaca-se que o principal efeito do campo magnético durante a síntese é o aumento da concentração das nanopartículas de ouro obtidas pelo método de ablação a laser em meio líquido.

Palavras-chave: Ablação a laser; nanopartículas de ouro; campo magnético.

# Contenido/Content

[Revisión por pares]	6
[Peer Review]	6
Sobre los autores	8
Resumen	10
Abstract	10
Resumo	11
Introducción	19

## **Capítulo 1/Chapter 1**

### **Nanopartículas 23**

Nanopartículas de oro	25
Aplicaciones de las nanopartículas de oro	25

## **Capítulo 2/Chapter 2**

### **Síntesis de nanopartículas 29**

Ablación láser	30
Ablación por láser pulsado en un medio líquido (PLALM)	31
Ablación con láser pulsado de nanosegundos en líquidos	34
Proceso de formación de nanopartículas mediante el método de ablación por láser pulsado en un medio líquido	37

## **Capítulo 3/ Chapter 3**

### **Efecto de un campo magnético externo aplicado sobre los coloides con nanopartículas 42**

Efecto del campo magnético en las propiedades de las nanopartículas	43
Influencia del campo magnético en la emisión del plasma inducido por láser y la fragmentación de nanopartículas	46
Mecanismo de acoplamiento orientado inducido por campo magnético	51

## **Capítulo 4/Chapter 4**

### **Ablación láser pulsada en líquidos 56**

Objeto de estudio	57
Instrumentación	57

Métodos y técnicas	58
Nanopartículas de oro sintetizadas por ablación láser en un líquido sin la influencia de un campo magnético en su entorno	60
Tratamiento magnético de coloides con nanopartículas de oro obtenidas por ablación láser en líquidos, posterior a la síntesis	61
Campo magnético externo aplicado durante la síntesis de NPs de oro	61
Espectros de absorción óptica	62
Distribución de tamaños de las nanopartículas por dispersión de luz dinámica (DLS)	62
Imágenes de las nanopartículas	63

## **Capítulo 5/Chapter 5**

### **Efecto de un campo magnético externo en la síntesis 65**

Síntesis de nanopartículas de oro sin campo magnético	66
Efecto del campo magnético en el tamaño y forma de nanopartículas de oro obtenidas por ablación láser	68
Efecto del campo magnético externo posterior a la síntesis de las nanopartículas de oro producidas utilizando la longitud de onda de 1064 nm.	68
Efecto del campo magnético externo posterior a la síntesis de las nanopartículas de oro producidas, utilizando la longitud de onda de 532 nm	74
Efecto del campo magnético externo durante la síntesis de las nanopartículas de oro producidas utilizando la longitud de onda de 532 nm	80
Efecto del campo magnético externo durante la síntesis de las nanopartículas de oro producidas utilizando la longitud de onda de 1064 nm.	85
Discusión de resultados	89
Cuadros de resumen de los resultados	93
Calibración del electroimán y determinación de perfiles del campo magnético	94
Medición horizontal del campo magnético	95
Medición vertical del campo magnético	97

## **Capítulo 6/Chapter 6 102**

Conclusiones	102
Recomendaciones	106

## **Referencias/References 108**

## **Abreviaturas/Abbreviations 115**

## Tablas/Tables

Tabla 1. Valores de la absorbancia máxima de los espectros de la Fig. 13	76
Tabla 2. Valores de la absorbancia máxima de los espectros de la Fig. 15.	79
Tabla 3. Valores de la absorbancia máxima de los espectros de la Fig. 17.	83
Tabla 4. $\vec{B}$ producido por el electroimán medido horizontalmente.	96
Tabla 5. $\vec{B}$ producido por el electroimán medido verticalmente	98

## Figuras/Figures

- Figura 1. Ablación por láser pulsado en un medio líquido. 32
- Figura 2. Procesos principales de la ablación laser pulsada de nanosegundos en líquidos. 37
- Figura 3. NPs de metales nobles por PLALM. 38
- Figura 4. Modelo físico de una cadena 1D y análisis de las fuerzas entre nanoesferas bajo el campo aplicado. 52
- Figura 5. Montaje experimental para la síntesis de coloides con NPs de oro en presencia de externo mediante ablación laser. 62
- Figura 6. Espectro de absorbancia sin  $\vec{B}$  con  $\lambda=1064\text{ nm}$  con  $E = 38.7\text{ mJ}$ . 66
- Figura 7. Espectro de absorbancia sin  $\vec{B}$  con  $\lambda = 532\text{nm}$  y  $E = 7.2\text{ mJ}$  67
- Figura 8. Espectro de absorbancia sin  $\vec{B}$  con  $\lambda = 532\text{nm}$  con  $E = 38.7\text{ mJ}$  67
- Figura 9. Cotejo de espectros de absorción de coloides con NPs de oro obtenido sin  $\vec{B}$  y luego de la exposición al  $\vec{B}$  posterior a la síntesis; para  $\lambda=1064\text{ nm}$ . 69
- Figura 10. Cotejo de espectros de absorción normalizados del coloide con NPs de oro obtenido sin  $\vec{B}$  y luego de la exposición al  $\vec{B}$  posterior a la síntesis, para  $\lambda=1064\text{ nm}$ . 71
- Figura 11. NPs de oro sintetizadas sin la presencia del campo magnético (A). 72
- Figura 12. NPs de oro sintetizadas sin la presencia del campo magnético (B) 73
- Figura 13. Comparación de los espectros de absorción sin  $\vec{B}$  con  $E = 7.2\text{ mJ}$ , con el espectro de absorción luego de la exposición al  $\vec{B}$  pos síntesis. 74
- Figura 14. Comparación de los espectros de absorción normalizados sin  $\vec{B}$  con  $E = 7.2\text{ mJ}$  y luego de la exposición al  $\vec{B}$  pos síntesis; para  $\lambda = 532\text{nm}$ . 75
- Figura 15. Comparación de los espectros de absorción sin  $\vec{B}$  con  $E = 38.7\text{ mJ}$  con el espectro de absorción luego de la exposición al  $\vec{B}$  pos síntesis, con  $\lambda = 532\text{nm}$  77
- Figura 16. Comparación de los espectros de absorción normalizados sin  $\vec{B}$  con  $E = 38.7\text{mJ}$  luego de la exposición al  $\vec{B}$  pos síntesis; para  $\lambda = 532\text{nm}$  78
- Figura 17. Comparación de los espectros de absorción sin  $\vec{B}$  con los espectros de absorción en presencia de  $\vec{B}$  de 55 mT y 230 mT durante la síntesis; para  $\lambda = 532\text{nm}$  con  $E = 38.7\text{ mJ}$  81
- Figura 18. Comparación de los espectros de absorción normalizados sin  $\vec{B}$  con los espectros de absorción en presencia de  $\vec{B}$  de 55 mT y 230 mT durante la síntesis; para  $\lambda = 532\text{nm}$  con  $E = 38.7\text{ mJ}$  82
- Figura 19. Comparación de los valores de la absorbancia máxima, posición pico y ancho de banda (FWHM) obtenidos de los espectros de absorción sin  $\vec{B}$  y con

$\vec{B}$ de 55 y 230 mT para $\lambda = 532nm$ .	83
Figura 20. Comparación de los espectros de absorción sin $\vec{B}$ con el espectro de absorción en presencia de un campo magnético de 230 mT durante la síntesis; para $\lambda = 1064nm$ .	85
Figura 21. Comparación de los espectros de absorción sin $\vec{B}$ con el espectro de absorción en presencia de $\vec{B} = 230 mT$ durante la síntesis; para $\lambda = 1064nm$	87
Figura 22. Distribución de tamaños de las nanopartículas de oro obtenidas (a) sin $\vec{B}$ y (b) con $\vec{B}$ de 230 mT durante la síntesis. Técnica: (DLS).	88
Figura 23. Resultados de la sinterización de nanopartículas de oro sin campo magnético.	93
Figura 24. Resultados del efecto del campo magnético en las nanopartículas de oro	94
Figura 25. Esquema de la forma como se midió horizontalmente el campo magnético del electroimán.	95
Figura 26. Curvas del perfil del campo magnético horizontal	97
Figura 27. Esquema de medición verticalmente el campo magnético del electroimán	98
Figura 28. Curvas del perfil del campo magnético vertical	100

**Efecto del campo magnético sobre  
tamaño y forma de nanopartículas de  
oro sintetizadas por ablación láser en  
líquidos**



## Introducción

En la actualidad, se dispone de una variedad de métodos para la síntesis de nanopartículas, los cuales se pueden agrupar principalmente en tres categorías: métodos físicos, químicos y biológicos (López-Téllez et al., 2013). Entre los métodos físicos destaca la ablación láser en medios líquidos.

La síntesis de nanopartículas mediante el método de ablación láser en un medio líquido se destaca por su configuración experimental relativamente sencilla (Talukder et al., 2010). Siendo una técnica joven y en constante desarrollo, no cuenta con un procedimiento universal establecido. Los parámetros se dividen en dos categorías: aquellos relacionados con los materiales (blanco para la ablación, solvente, sistema de temperatura y presión) y los vinculados al láser (longitud de onda, duración del pulso, energía por pulso, número de pulsos o tiempo de ablación) (Amendola y Meneghetti, 2013). En este estudio, se introduce un parámetro adicional en la síntesis, consistente en la aplicación de un campo magnético externo. Este enfoque presenta dos ventajas fundamentales en comparación con la síntesis química: la simplicidad del procedimiento y la ausencia de reactivos químicos en la solución (Tsuji et al., 2002).

Respecto a la síntesis de nanopartículas de oro mediante ablación láser en líquidos en presencia de un campo magnético externo se han reportado muy pocos trabajos siendo uno de ellos el de Al-hddad et al. (2014), quienes estudiaron los efectos del campo magnético externo aplicado sobre las nanopartículas de oro

sintetizadas por ablación láser en agua desionizada, observando un incremento en la concentración de las nanopartículas de oro, una menor dispersión y una disminución en el tamaño promedio por efecto del confinamiento de la pluma del plasma. Khilkhil et al. (2014), estudiaron la preparación de nanopartículas de oro por ablación láser en agua desionizada doblemente destilada bajo los efectos de un campo magnético, reportando que el tamaño promedio de las nanopartículas aumentó debido al efecto de aglomeración por el confinamiento del plasma debido al campo magnético aplicado. Musaev et al. (2016), estudiaron el efecto de los campos magnéticos durante la síntesis de nanoestructuras obteniendo agregados de nanopartículas dispersas y nanoalambres cortos; estas formaciones las atribuyen al confinamiento magnético de la pluma parcialmente ionizada durante la expansión del plasma.

Agregación se refiere al proceso de formación de grupos pequeños de nanopartículas a través de fuertes enlaces químicos entre sí, a este grupo se llama agregado y por lo general son muy densos. La aglomeración es el proceso de formación de grupos grandes de nanopartículas a través de interacciones físicas débiles entre sí, a este grupo se le llama aglomerado y son menos densos comparados con los agregados. Por lo tanto, los dos procesos difieren entre sí según las fuerzas de interacción entre sus nanopartículas y además determina la densidad y el tamaño de las nanopartículas. Como existe muy poca información aun respecto al efecto del campo magnético en la síntesis de nanopartículas de oro se considera necesaria e importante seguir realizando investigaciones en este campo. Por lo tanto, en este

trabajo se investigó el efecto del campo magnético en el tamaño y forma de los coloides con nanopartículas de oro durante y posterior a la síntesis de las nanopartículas mediante el método de ablación láser pulsada en agua bidestilada.



# **Capítulo 1**

## Nanopartículas

Para poner en contexto esta escala de medida, un nanómetro es la millonésima parte de un milímetro, una longitud 80.000 veces más pequeña que el diámetro de un cabello humano y 10 veces el diámetro de un átomo de hidrógeno.

En virtud de su pequeño tamaño, las propiedades exhibidas por los nanomateriales son muy diferentes a la de esos mismos materiales en su escala convencional (Jos et al., 2009), lo que ha motivado que estos materiales despierten un gran interés en multitud de sectores. De hecho, la evolución en el desarrollo de productos elaborados a partir de nanomateriales ha ido en ascenso en los últimos años. Se han descrito numerosas aplicaciones de nanopartículas metálicas en la elaboración de productos de consumo masivo como filtros UV en cremas solares o telas “anti-olor” para vestimenta, baterías de litio, paneles solares, así como también para uso en medicina, como terapias anti-tumorales (The Project on Emerging Nanotechnologies, 2012).

Actualmente, el mercado global de los nanomateriales se estima en 11 millones de toneladas, con un valor de 20.000 millones de euros. Se prevé que en el año 2015 los productos a base de nanotecnología tengan un volumen global de 2 trillones de euros (Comisión Europea (CE), 2011), lo que demuestra que se trata de un sector en pleno desarrollo.

## **Nanopartículas de oro**

Las nanopartículas de metales nobles y, más específicamente, las nanopartículas de oro (AuNPs), exhiben excelentes propiedades físicas, químicas y biológicas, intrínsecas a su tamaño nanométrico (Auffan et al., 2009). Además, las AuNPs pueden ser producidas en distintos tamaños y formas y pueden ser fácilmente funcionalizadas con un amplio abanico de ligandos (anticuerpos, polímeros, sondas de diagnóstico, fármacos, material genético, etc.) (Al-Qadi y Remuñán-López, 2009). Todo esto hace que las AuNPs despierten un gran interés en multitud de campos, pero especialmente en los sectores biomédico y alimentario.

### **Aplicaciones de las nanopartículas de oro**

Aunque pueda parecerlo, la utilización de oro con fines médicos no es nueva, sino que se remonta a la antigüedad, existiendo constatación de la utilización de oro coloidal en China en el año 2500 antes de Cristo. El descubrimiento por Robert Koch del efecto bacteriostático del cianuro de oro frente al bacilo de la tuberculosis, marca el comienzo de su utilización en la medicina moderna siendo introducido en la terapia de la tuberculosis en 1920 (Higby, 1982).

Hoy en día, las nanopartículas de oro destacan especialmente por sus propiedades fototerapéuticas. En presencia de luz láser las AuNPs se activan y desprenden calor, siendo muy útiles en el tratamiento selectivo de células tumorales (Jain et al., 2008). Por

ello, en los últimos años se han realizado notables esfuerzos en la investigación y en la aplicación de las AuNPs para la detección precoz, el diagnóstico y el tratamiento del cáncer.

Además de su extraordinario potencial como agentes fototerapéuticos, las AuNPs pueden utilizarse en la elaboración de partículas nanoestructuradas para el transporte y la vectorización selectiva de fármacos y macromoléculas terapéuticas, así como en terapia génica (vehiculización de plásmidos, DNA, RNA, etc.) (Chen et al., 2008). También destaca el empleo de las AuNPs en la elaboración de sistemas transportadores inteligentes que permiten controlar, en el espacio y en el tiempo, la liberación del compuesto terapéutico asociado, ya sea por activación de un estímulo biológico interno o externo (Han et al., 2006; Hong et al., 2006).

Aplicaciones de las nanopartículas de oro en la producción de alimentos Otro importante campo de aplicación de las AuNPs es la industria de los alimentos, donde se las utiliza como parte integrante de nanocompuestos poliméricos. Éstos (que además de AuNPs pueden incluir otras nanopartículas de plata, de óxido de zinc o de óxido de aluminio) se utilizan en la fabricación de envases con propiedades antimicrobianas o para incrementar la resistencia a la abrasión de los envases (Chaudhry et al., 2008). Asimismo, ya se han elaborado indicadores de tiempo-temperatura a partir de AuNPs (Robinson y Morrison, 2010). La empresa Timestrip UK Ltd. ha desarrollado un dispositivo a partir de oro coloidal, que permite establecer si los alimentos procesados y congelados, han sido mantenidos a temperatura adecuada a lo largo de la

cadena de producción y distribución. El funcionamiento de este dispositivo adherido al envase, se basa en un fenómeno simple, ya que a temperaturas inferiores a la de congelación, se produce una aglomeración irreversible de las AuNPs dando lugar a una solución transparente. Por otra parte, cuando la temperatura sobrepasa el valor establecido, las AuNPs coloidal se dispersan en la suspensión, dando como resultado un color rojo intenso.

Una de las aplicaciones más interesantes de las AuNPs en el sector alimentario es el desarrollo de etiquetas de identificación por radiofrecuencia (RFID). Estos dispositivos permiten monitorizar determinados ítems a lo largo de toda la cadena de suministro, aumentando la eficacia y la rapidez de la distribución de los productos. Para la impresión de estas etiquetas se utilizan materiales con propiedades electrónicas muy particulares, como AuNPs, de plata y de cobre (Subramanian et al., 2005).



## **Capítulo 2**

### Síntesis de nanopartículas

Los métodos físicos de obtención de nanopartículas se caracterizan por ser procesos en los que no hay transformaciones químicas, normalmente se comienza con el material del cual se quieren obtener las nanopartículas. Los métodos químicos, se caracterizan por las reacciones químicas de reducción de iones metálicos para la formación de nanopartículas metálicas o de polimerización de óxidos metálicos para obtener nanopartículas de óxidos metálicos. Los métodos biológicos; emplean algunos organismos vivos, como los hongos o incluso las lombrices de tierra para la formación de las nanoestructuras.

López-Téllez et al. (2013), reportan los diferentes métodos físicos existentes para la síntesis de nanomateriales: Aleado mecánico, desbaste iónico, método de Joule, dispersión de átomos metálicos solvatados y ablación láser. En la presente tesis utilizamos el método de ablación láser para la obtención de las nanopartículas metálicas.

### **Ablación láser**

Según lo reportado por Alba (2013), la ablación láser (AL) se define como el proceso de remoción de material (sólido o líquido) de algún blanco o superficie por medio de radiación láser. Dependiendo de la fluencia (energía que recibe un área determinada) y el propio material, éste puede ser fragmentado, evaporado, sublimado y/o convertido en plasma. El procedimiento se efectúa con láseres pulsados; aunque si se cuenta con la fluencia adecuada un láser continuo también puede ablacionar.

Agreda (2017), describe que según las condiciones bajo las que se realice, la ablación láser se divide en dos grandes categorías: ablación de líquidos y ablación de sólidos, a su vez esta última se subdivide en ablación láser de un sólido en un medio gaseoso y ablación láser de un sólido en un medio líquido. En este trabajo, para la síntesis de nanopartículas por ablación láser, se utilizó el método de ablación laser de un sólido en un medio líquido.

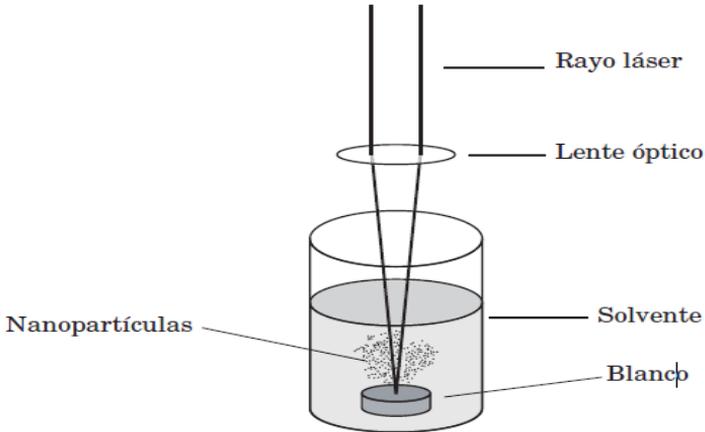
### *Ablación por láser pulsado en un medio líquido (PLALM)*

La ablación por láser pulsado en un medio líquido (PLALM) (por sus siglas en inglés Pulse Laser Ablation in Liquid Media), es un método físico aplicado para la síntesis de nanoestructuras. Esta técnica consiste en hacer incidir un láser de alta potencia de manera pulsada sobre la superficie de un blanco sólido. Si la energía del pulso láser y el grado de focalización son los adecuados, la densidad de energía (energía por unidad de área) depositada sobre el blanco puede ser la suficiente para elevar su temperatura varios miles de grados centígrados y evaporar el material del blanco hasta llevarlo al estado de plasma.

Dicho plasma se propaga en dirección perpendicular a la superficie del blanco; como el blanco se encuentra dentro de un líquido entonces el plasma generado se condensa inmediatamente en el líquido en forma de nanopartículas (Fig. 1). De esta forma se obtienen directamente nanopartículas en un medio líquido, dispersas en todo el medio y libres de subproductos, por lo que se

evita la oxidación en caso de metales altamente oxidables. (López-Téllez et al., 2013; Agreda, 2017).

Figura 1. Ablación por láser pulsado en un medio líquido.



Fuente: Obtenida de Agreda (2017).

Cabe manifestar que es posible encontrar nanopartículas oxidadas en coloides sintetizados por ablación láser. Algunos reportes de la oxidación de las nanopartículas de oro durante la síntesis por ablación láser en agua se describen a continuación:

Sylvestre et al. (2004), reportaron que las nanopartículas de oro obtenidas por ablación con láser se oxidaron parcialmente, obteniendo compuestos de Au-O presentes en la superficie de las nanopartículas. Estos compuestos contribuyen a la carga superficial negativa de las nanopartículas.

Muto et al. (2007), prepararon nanopartículas de oro por ablación láser de un blanco de oro en agua, encontrando que las nanopartículas sin tensioactivos son muy estables en agua, aunque no son estabilizadas por un tensioactivo. La medición del potencial Z y el análisis XPS indicaron que una parte de los átomos de oro de la superficie de la partícula se oxida y la partícula con la capa externa de Stern está cargada negativamente. Concluyen que es muy probable que los átomos de oro de la superficie se oxiden en  $\text{AuOH}$  y  $\text{Au}^-\text{O}^-$ .

Solati et al. (2015), reportan la producción de nanopartículas de oro y plata mediante ablación láser en agua destilada. Los datos de XRD revelan que, en el proceso de producción de nanopartículas de oro en agua, existe un umbral de fluencia láser en el que comienza la formación de nanopartículas de óxido de oro en el agua. No observando lo mismo en las nanopartículas de plata sintetizadas.

Se puede dividir las técnicas basadas en la síntesis de nanomateriales por el método de ablación láser pulsado en medios líquidos (PLALM) en cuatro tipos de procesos de interacción láser-materia: Ablación con láser pulsado de milisegundos en líquido (ms-PLALM), ablación con láser pulsado de nanosegundos en líquido (ns-PLALM), ablación con láser pulsado de picosegundos en líquidos (ps-PLALM) y ablación con láser pulsado de femtosegundos en líquido (fs-PLALM). Existen procesos físicos diferentes involucrados en las interacciones de estos láseres con los materiales, por lo tanto, describiremos los principios fundamentales de la ablación con láser pulsado de nanosegundos en líquidos

## Ablación con láser pulsado de nanosegundos en líquidos

Los procesos principales de la ablación con láser pulsado de nanosegundos incluyen la generación, transformación y condensación de una pluma de plasma (Yang, 2007). Los procesos básicos se describen a continuación y una secuencia de tiempo de estos procesos se muestra en la Figura 2 y 3. (Xiao et al., 2017; Amendola y Meneghetti, 2009; Amendola y Meneghetti, 2013).

- **Ablación láser de un blanco sólido en el líquido y formación de plasma:** El plasma se genera mediante la ablación con láser de un blanco sólido sumergido en un medio líquido; la pluma de plasma resulta principalmente de la absorción de múltiples fotones, ionización y radiación de frenado (Bremsstrahlung) inverso en la fase gaseosa inducida por la ablación con láser. En consecuencia, la pluma de plasma contiene numerosos átomos neutros, iones y electrones del sólido. Este plasma inicial se considera plasma inducido por láser, ya que se forma directamente por ablación del blanco sólido debido al pulso láser, con presión y temperatura (Fig. 2).
- **Expansión del plasma y formación de capa de vapor:** La expansión del plasma inducido por láser está confinado por el líquido circundante. Después de que el blanco sólido absorbe la parte posterior del pulso láser para producir un suministro continuo de especies vaporizadoras, el plasma se expande adiabáticamente para crear una onda de choque,

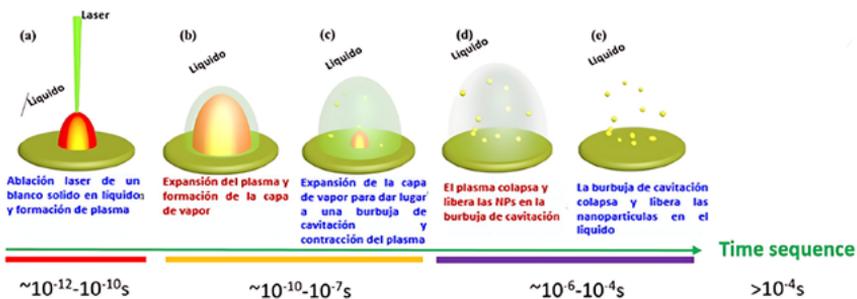
lo que da como resultado una presión  $P$  y temperatura  $T_1$  adicionales en el plasma inducido por láser. La presión  $P_1$  se llama presión inducida por la onda de choque o presión inducida por plasma. Además, la temperatura del plasma inducido por láser ( $T_0$ ) aumenta rápidamente debido a la aparición de presión inducida por plasma ( $P_1$ ). En consecuencia, la onda de choque formada por la expansión del plasma inducido por láser lleva al plasma inducido por láser a un estado termodinámico único con mayor temperatura, presión y densidad que las del plasma formado originalmente, al crear una temperatura y presión ( $P_1, T_1$ ). Adicionales en el plasma inducido por láser (Fig. 2). Durante la expansión y condensación de la columna de plasma se transfiere energía al líquido circundante, lo que hace que se produzca una capa delgada de vapor.

- **La capa de vapor se expande para formar la burbuja de cavitación y el plasma se contrae:** La capa delgada de vapor formada se considera la etapa inicial de las burbujas de cavitación. La última etapa de evolución de una columna de plasma en un líquido es el enfriamiento y la contracción, acompañada de disminuciones en la presión y la temperatura debido al confinamiento del líquido (Fig. 2). Cuando se genera la capa de vapor, comienza a expandirse y comprime el plasma contra el blanco de manera más eficiente que el líquido circundante (Fig. 2). En general, la expansión y la contracción son dinámicas de las burbujas

de cavitación. La vida útil de la burbuja no es un valor fijo, depende en gran medida de las características del pulso láser como la fluencia láser. Según reportan De Giacomo et al. (2013), la presión y la temperatura en la burbuja se pueden estimar utilizando el modelo de núcleo duro de Van der Waals conociendo el radio de la burbuja por la técnica de fotografía de sombras.

- **El plasma se colapsa y libera las nanopartículas en la burbuja de cavitación:** El plasma se colapsa y todas las nanopartículas en el plasma se liberan en la burbuja (Fig. 2).
- **La burbuja de cavitación colapsa y libera las nanopartículas en el líquido:** Se liberan las nanopartículas en el medio líquido y se forma un coloide (Fig. 2).

Figura 2. Procesos principales de la ablación laser pulsada de nanosegundos en líquidos.



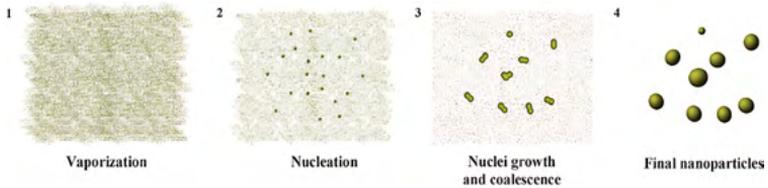
Fuente: Obtenido de Xiao et al., 2017.

## Proceso de formación de nanopartículas mediante el método de ablación por láser pulsado en un medio líquido

El autor Agreda (2017), indica que el proceso de formación de nanopartículas por el método de ablación láser en medios líquidos. El mecanismo de formación predominante de las nanopartículas consiste en la nucleación durante el enfriamiento de la pluma de plasma seguido por el crecimiento y la coalescencia de los núcleos (Fig. 3). Lo que impulsa la nucleación de embriones de metal en la pluma de plasma es la sobresaturación de dichos embriones durante el enfriamiento y contracción de la pluma de plasma; el proceso de nucleación es rápido y es seguido por un proceso de crecimiento de difusión limitada de los núcleos que continúa durante cientos de nanosegundos después del pulso láser. Durante el crecimiento, los átomos metálicos libres se condensan en los núcleos y los núcleos también pueden unirse, originando la estructura policristalina típica

de las nanopartículas de metales nobles obtenidas mediante ablación por láser pulsado en un medio líquido (Amendola y Meneghetti, 2009).

Figura 3. NPs de metales nobles por PLALM.



Fuente: Obtenido de Amendola y Meneghetti, 2009.

Mafune et al. (2000), describen un mecanismo de formación dinámica de nanopartículas, donde explican la formación de las nanopartículas en orden cronológico: Inmediatamente después de la ablación láser, una densa nube de átomos de plata se forma sobre la superficie del blanco donde está incidiendo la luz Láser, como la interacción interatómica es mucho mayor que la interacción entre un átomo de plata y una molécula del solvente los átomos de plata generados se agrupan, esta rápida agregación inicial continua hasta que los átomos de plata cercanos sean “consumidos” completamente. Como resultado, una partícula embrionaria de plata se forma en la región de los átomos de plata, sin embargo, el suministro de átomos de plata fuera de la región a través de la difusión causa que la partícula crezca lentamente aun después de que el rápido crecimiento inicial termine. Por consiguiente, el lento crecimiento tiende a ser

terminado por el recubrimiento de la superficie de la partícula con moléculas del solvente, que se difunden a través de la solución hacia la partícula.

Además, según lo descrito por Agreda (2017) y Chen et al. (2017), la formación de las nanopartículas es típicamente acompañadas por la dinámica del plasma, la propagación de la onda de choque y las oscilaciones de la burbuja de cavitación. Por lo tanto, comprender todo el proceso complejo de la interacción láser con el material durante la ablación por láser pulsado en un medio líquido es muy importante.

Chen et al. (2017), resumen el proceso de ablación láser en agua pura en un coloide con nanopartículas de la siguiente manera: para el agua pura, cuando el láser se centra en el blanco este absorbe la energía láser, cuando la energía del láser es lo suficientemente alta el blanco se descompone, se crean burbujas y se producen las nanopartículas. Para el coloide de nanopartículas de la solución, cuando el láser pasa a través de la solución interactúa primero con las nanopartículas; la energía del láser es lo suficientemente intensa como para romper las nanopartículas y crear muchas pequeñas burbujas, por lo que la pérdida de energía del láser se debe principalmente a la ruptura de las nanopartículas y la generación de pequeñas burbujas. Después de que el haz láser interactúa con las nanopartículas llega al blanco, el blanco se descompone acompañado de la aparición de plasma, la onda de choque y de la burbuja de cavitación creándose nuevas partículas, por lo que aumenta la concentración de nanopartículas, pero se modifican los tamaños de las nanopartículas en la trayectoria

del haz. Para el caso de agua pura la pérdida de la energía láser sólo es causada por la absorción del agua. Para el coloide, la pérdida de energía del láser es causada por la transferencia de energía a las nanopartículas y las pequeñas burbujas, por lo tanto, como menos energía láser llega al blanco se generan burbujas de tamaño más pequeño en la superficie del blanco. Se concluye que la transmisividad del láser disminuye con el aumento de la concentración de partículas y la tasa de disminución alcanzará una meseta si la concentración aumenta de forma continua (Alvarado, 2020).



## **Capítulo 3**

Efecto de un campo magnético externo aplicado sobre los coloides con nanopartículas

## **Efecto del campo magnético en las propiedades de las nanopartículas**

Cuando se aplica un campo magnético externo a un conjunto de micro o nanopartículas, puede producirse la alineación de los momentos magnéticos de las partículas y, al interactuar se forman grupos de nanopartículas de sistemas 1D, 2D o 3D. (Hu et al., 2014).

A continuación, se describen trabajos desarrollados al respecto:

Khilkal et al. (2014), sintetizaron nanopartículas de oro a través de la técnica de ablación láser en medios líquidos utilizando un láser pulsado de 532 nm, un blanco de oro sólido de alta pureza sumergido en agua desionizada bajo los efectos del campo magnético a diferentes intensidades (entre 10 a 60 mT). Cuando el campo magnético estaba activado las nanopartículas producidas mostraron un corrimiento hacia el rojo del pico de su espectro de absorción, concordante con un aumento del tamaño de las nanopartículas; lo cual fue corroborado con imágenes de microscopía electrónica de barrido. Concluyendo que el tamaño promedio de las nanopartículas de oro aumentó con la aplicación del campo magnético externo debido al efecto de aglomeración.

Al-Dahash et al. (2016), estudiaron el efecto del campo magnético y el entorno líquido sobre la estructura y las propiedades ópticas de las nanopartículas preparadas mediante ablación con láser. Prepararon nanopartículas de platino utilizando un láser Nd:YAG a diferentes longitudes de onda de irradiación (355, 532 y

1064 nm) en diferentes solventes como agua destilada, bidestilada y desionizada, metanol y dodecil sulfato de sodio (SDS) a diferentes concentraciones. Cuando aplicaron un campo magnético durante el proceso de ablación con láser de las nanopartículas de platino observaron que el pico de absorción era más elevado al compararlo con el pico de absorción sin campo magnético, lo que explicaron como un aumento en la concentración y el tamaño de las nanopartículas. Además, explicaron que el campo magnético aplicado durante el proceso de ablación con láser mejora todos los parámetros ópticos, especialmente a la intensidad del campo magnético.

Musaev et al. (2016), reportan la formación de estructuras de nanopartículas de oro por el método de ablación láser de un blanco de oro en agua sin y con un campo magnético externo de 0.2 T paralelo a la pluma del plasma durante la ablación; utilizando para la irradiación un láser de longitud de onda de 351 nm. Ambas configuraciones dan como resultado estructuras que incluyen cadenas de nanopartículas agregadas, pero en diferentes grados. La ablación en presencia de un campo magnético da como resultado una mayor cantidad de nanopartículas esféricas y nanovarillas más cortas, en comparación con las redes de nanovarillas formadas en ausencia del campo. Estos resultados los explican en función del confinamiento magnético del plasma durante la expansión de la pluma de plasma.

Nealon et al. (2012), reportan que las propiedades magnéticas de las nanopartículas de oro son desconcertantes. Las nanopartículas más pequeñas no deberían ser capaces de retener una magnetización estable, a menos que tengan una energía de anisotropía magnética

sin precedentes. La dependencia de la temperatura de este magnetismo es poco convencional. Las mediciones están muy dispersas y la reproducibilidad es asombrosamente pobre, dos características importantes que nunca se comentan. Algunas teorías predicen que grandes campos magnéticos deberían estar presentes en la superficie de las nanopartículas o justo debajo de ellas, pero los instrumentos parecen incapaces de detectarlas. No explican la observación de una magnetización remanente en ausencia de un campo externo. Resumen sus resultados en los siguientes puntos que deben considerarse como hechos: (1) Las partículas de oro nanométricas desnudas pueden adquirir ocasionalmente una polarización magnética, y esta polarización se conserva o refuerza con ligandos. (2) Existe una gran variabilidad intrínseca en las mediciones, por lo que los comportamientos magnéticos observados abarcan diamagnetismo, paramagnetismo y ferromagnetismo con intensidades variables. (3) La dependencia térmica del magnetismo, es algo débil. (4) La polarización magnética de los átomos de oro en las nanopartículas no es lo suficientemente fuerte, por órdenes de magnitud, para explicar la amplitud de las magnetizaciones medidas, y se debe principalmente al paramagnetismo intrínseco del oro. Como consecuencia, la mayoría del momento magnético medido debe ser de naturaleza orbital y no está localizado en el oro. (5) No todas las partículas en un grupo dado son equivalentes: debe haber unas pocas que sean órdenes de magnitud más magnéticas que las otras. Si todas las nanopartículas fueran equivalentes, los experimentos con partículas marcadas por rotación habrían detectado un campo

de superficie considerable. Además, las partículas magnéticas de monodominio que interactúan a través de interacciones dipolares exhiben comportamientos magnéticos típicos y específicos, que no se observan en las nanopartículas de oro. Por lo tanto, Nealon et al. (2012), concluyen que cualquier teoría que intente explicar las propiedades magnéticas de las nanopartículas de oro debería tener en cuenta estos hechos.

### **Influencia del campo magnético en la emisión del plasma inducido por láser y la fragmentación de nanopartículas**

Serkov et al. (2016), estudiaron experimentalmente la influencia del campo magnético permanente en la emisión de plasma y la fragmentación de nanopartículas. La presencia del campo acelera la fragmentación de las nanopartículas hasta unos pocos nanómetros. Los resultados se discuten sobre la base de la interacción entre el plasma inducido por láser con el campo magnético.

La influencia del campo magnético en la fragmentación de las nanopartículas inducidas por láser puede manifestarse de dos maneras diferentes:

La primera de ellas es la interacción directa del campo magnético con las nanopartículas dispersas en el líquido, escenario probable para los materiales ferromagnéticos como el hierro y el cobalto; las nanopartículas de oro pueden exhibir algunas propiedades magnéticas (Nealon et al., 2012) aunque la mayoría de ellas ocurren en escala de partículas individuales y tienen carácter paramagnético.

La segunda es el mecanismo indirecto que depende del plasma inducido por láser, donde podemos evaluar los parámetros del plasma de acuerdo con el proceso de ionización de los átomos de las nanopartículas. Si la temperatura de las nanopartículas alcanza el valor de aproximadamente  $10^4$ - $10^5$  °K, puede estar parcialmente ionizado. La temperatura de las nanopartículas se puede estimar como:

$$T = T_0 e^{\left(\frac{R^2}{R_0^2}\right)} \quad (1)$$

Donde  $T_0$  es la temperatura ambiente (300 K),  $R$  es el radio de las nanopartículas y  $R_0$  se puede estimar como:

$$R_0^2 = \frac{k_0 T_0 \lambda}{2\pi I} \cdot \frac{1}{\text{Im}\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2\varepsilon_0}\right)} \quad (2)$$

Donde  $k_0$  es la conductividad térmica del solvente,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación láser incidente,  $I$  es la intensidad de la radiación láser incidente,  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica del blanco,  $\varepsilon_0$  es la constante dieléctrica del medio circundante.

Luego el número de electrones expulsados de las nanopartículas a través de la emisión termoiónica se puede evaluar utilizando la ecuación de Richardson-Dushman:

$$j = A_0(1 - R) \cdot T^2 \times e^{\left(\frac{-e\phi}{kT}\right)} \quad (3)$$

Donde  $A_0$  es la absorbancia,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $\phi$  es la función trabajo del blanco,  $T$  es la temperatura de las nanopartículas y  $e$  es la carga del electrón.

La eficiencia de emisión de electrones, por lo tanto, es proporcional a  $e^{(-e\phi/kT)}$ . Si la fracción de electrones expulsados es suficiente para la generación de nanoplasma en la vecindad de las nanopartículas se produce la descomposición inducida por láser.

Respecto al efecto del campo magnético externo en el plasma láser producido en la superficie de un blanco sumergido en líquido Saxena et al. (2015), y Kim et al. (2015), informaron que el campo magnético externo puede aumentar significativamente la vida útil del plasma inducido por láser.

El efecto del campo magnético en el plasma inducido por láser según Serkov et al. (2016), se puede estimar a través de los parámetros cruciales que determinan el comportamiento del plasma en el campo magnético externo.

El primer parámetro importante es el radio de Larmor ( $r_L$ ) de aquellos electrones que tienen la componente de velocidad perpendicular al campo magnético. Se puede evaluar en función del hecho de que la energía electrónica promedio es igual a:

$$\varepsilon_{av} = \frac{E_{ion}}{2} \quad (4)$$

Donde  $E_{ion}$  es la energía de enlace de los electrones (igual a la función trabajo del blanco). Debido al hecho de que la descomposición inducida por láser ocurre solo cuando se alcanza la densidad umbral de electrones libres, puede suponerse que el campo externo afecta la velocidad de difusión de los electrones.

El segundo parámetro importante es el llamado radio de rebote ( $R_b$ ) del plasma, que define el tamaño de la esfera; en la cual el plasma en el campo magnético externo está confinado. Podemos evaluarlo de la siguiente manera:

$$R_b = \sqrt[3]{\frac{3E_p\mu_0}{4\pi B^2}} \quad (5)$$

Donde  $E_p$  es la energía del plasma láser,  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética del vacío y B es el campo magnético aplicado.

Se puede comparar el valor del radio de rebote con el tamaño de la burbuja de cavitación, en la que se confina el plasma inducido por láser en el líquido. De acuerdo con la teoría de explosión de puntos de Korobeinikov se puede definir como:

$$R = \left(\frac{5}{2}\right)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{E_p}{2\pi\rho}\right)^{\frac{1}{5}} t^{\frac{2}{5}} \quad (6)$$

Donde R es el radio de la burbuja,  $E_p$  es la energía del plasma láser,  $\rho$  es la densidad del agua y t corresponde al tiempo.

Serkov et al. (2016), reportaron valores de la burbuja de cavitación y los radios de rebote del mismo orden. Por lo tanto, un lado de la pluma de plasma es inducida por láser. Está confinada por el líquido mismo y, por otro lado, el campo magnético externo introduce otro mecanismo de confinamiento. En conclusión, de acuerdo con la intensidad del campo magnético se confina efectivamente la pluma de plasma, el aumento de la emisión de la columna de plasma puede explicarse por la recombinación mejorada y Bremsstrahlung.

Un factor que puede afectar el proceso de fragmentación de las nanopartículas es el aumento de la temperatura del plasma con láser. Dado que el umbral de ruptura inducido por láser dentro de un campo magnético externo disminuye debido a la velocidad de difusión alterada de los electrones; este hecho, junto con el consiguiente confinamiento plasmático, da como resultado la generación de plasma más denso con una mayor vida útil.

Ese plasma, a su vez, puede caracterizarse por una mayor tasa de colisión de electrones y una mayor temperatura de los electrones. Debido al hecho de que, en las primeras etapas, el plasma del láser se forma alrededor de las nanopartículas, se supone que la transferencia de calor del plasma a las nanopartículas es eficiente. Sin embargo, los mecanismos exactos de la influencia del plasma en la fragmentación de las nanopartículas requieren mayor investigación.

Por otro lado, la formación de las nanopartículas puede considerarse como resultado de la condensación del material en la

pluma de plasma. En tal caso, el tamaño de las nanopartículas se define por el tamaño de grupo crítico igual a:

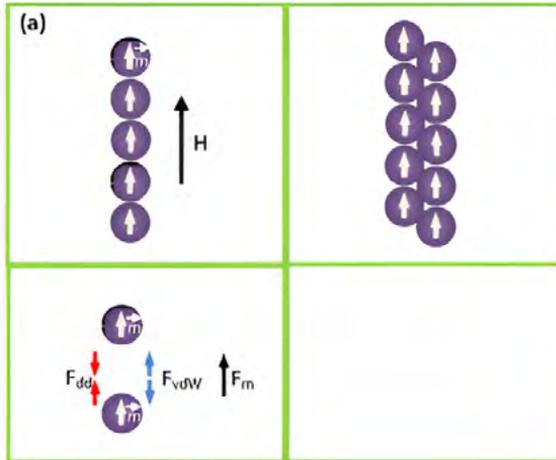
$$n_c = \left[ \frac{8\pi a^2 \sigma}{3kT \ln(S)} \right]^3 \quad (7)$$

Donde  $a$  es el radio efectivo del átomo de oro,  $\sigma$  es la tensión superficial efectiva,  $k$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura del plasma,  $S$  es el parámetro de supersaturación. Como se puede ver, el aumento de la temperatura de la pluma de plasma afectará fuertemente el tamaño de grupo crítico y por lo tanto al tamaño de las nanopartículas.

### **Mecanismo de acoplamiento orientado inducido por campo magnético**

Según Xiao et al., (2017) en general, las nanopartículas magnéticas dispersas en solución bajo un campo magnético externo experimentan tres fuerzas: La Fuerza de Van der Waals ( $F_{vdw}$ ), la las fuerzas de interacción dipolar ( $F_{dd}$ ) y la fuerza magnética de interacción entre dipolos ( $F_m$ ).  $F_{vdw}$  se origina a partir de las fluctuaciones electromagnéticas producidas por el movimiento constante de cargas positivas y negativas dentro de todos los átomos, moléculas y materiales en bulto. Las  $F_{dd}$  surge de la interacción entre dos partículas magnéticas y  $F_m$  (fuerza magnética de interacción entre dipolos) se origina cuando se aplica un campo magnético externo y puede alterar la distribución de energía del sistema.

Figura 4. Modelo físico de una cadena 1D y análisis de las fuerzas entre nanoesferas bajo el campo aplicado.



Fuente: Obtenido de Xiao et al., 2017.

$F_{vdw}$  mantiene separadas dos nanopartículas cuando están lo suficientemente cerca y es isotrópica;  $F_{dd}$  mantiene dos nanopartículas magnéticas unidas o repelidas y es anisotrópica.  $F_m$  mantiene el momento magnético de cada nanopartícula magnética alineado con el campo externo. Calcularon tres energías de interacción, energía potencial de Van der Waals  $U_{vdw}$ , la energía magnética dipolo-dipolo  $U_{ddy}$  la energía magnetostática  $U_m$ , basados en dos supuestos básicos: las MNPs son del mismo tamaño y se ordenaban una por una en línea a lo largo de la dirección del campo magnético, y las nanoesferas se magnetizaron de manera espacialmente homogénea con un momento magnético  $m$ .

El campo aplicado tiene dos efectos principales en el ensamblaje de las nanopartículas magnéticas:

- Inducir momentos dipolares en partículas magnéticas, y
- Inducir partículas magnetizantes que están orientadas con respecto al campo magnético.

$U_{dd}$  es el trabajo requerido para traer dos dipolos arbitrarios con momentos  $m_1$  y  $m_2$  desde el infinito hasta una separación finita  $\hat{r}$ ; es el trabajo requerido para traer dos dipolos arbitrarios con momentos  $m_1$  y  $m_2$  desde el infinito hasta una separación finita ;

$$U_{dd} = \frac{m_1 \cdot m_2 - 3(m_1 \cdot \hat{r})(m_2 \cdot \hat{r})}{4\pi\mu_0 r^3} \quad (3.10)$$

Donde  $\mu_0$  es la permeabilidad del vacío. A diferencia de  $U_{my}$   $U_{dd}$ ,  $U_{vdw}$  es isotrópico y puede estimarse por la aproximación integral de Hamaker usando la siguiente fórmula para dos esferas de radios “a”, separadas por una distancia “r” de centro a centro:

$$U_{vdw} = \frac{A}{3} \left[ \frac{a^2}{r^2 - (2a)^2} + \frac{a^2}{r^2} + \frac{1}{2} \ln \left( \frac{r^2 - (2a)^2}{r^2} \right) \right] \quad (3.11)$$

Donde A es el coeficiente de Hamaker de las partículas.

La  $U_m$  de una partícula dipolar en un campo externo H viene dado por  $U_m = -m \cdot H$

Xiao et al. (2017), calcularon las tres energías de interacción mencionadas considerando un sistema de cadena lineal simple bajo un campo magnético aplicado de 9 T, obteniendo que, para partículas de cualquier tamaño,  $U_m$  domina sus interacciones, dando como resultado un autoensamblaje fácil de las cadenas de nanopartículas magnéticas unidimensionales. Propusieron un mecanismo general para la formación de cadenas unidimensionales de nanopartículas magnéticas: Las nanoesferas magnéticas son producidas por el método de ablación láser en medios líquidos asistido por campos magnéticos externos y magnetizadas por el fuerte campo magnético aplicado.

Las nanoesferas se atraen entre sí y tienden a formar cadenas lineales a lo largo de la línea magnética. Al mismo tiempo, estas nanopartículas magnéticas crecen debido a la energía suministrada por la irradiación láser. Teniendo en cuenta que  $U_m$  es mucho más grande que el potencial de repulsión, pueden formarse cadenas unidimensionales de nanopartículas magnéticas (Fig. 4).



## **Capítulo 4**

Ablación láser pulsada en líquidos

## Objeto de estudio

Nanopartículas de oro obtenidas mediante ablación láser pulsada en agua bidestilada bajo la acción de campos magnéticos externos.

### *Instrumentación*

Para la síntesis de los coloides con nanopartículas de oro; se utilizó:

- Láser de Nd: YAG Brilliant de Quantel operando a diferentes longitudes de onda ( $\lambda=532\text{nm}$  y  $1064\text{ nm}$ ), frecuencia de repetición de 10 Hz.
- Lente convergente de 100 mm de distancia focal.
- Espejo de alta reflectancia para radiación láser pulsada de alta energía IR y visible.
- Blanco de oro de 99.9% de pureza y dimensiones 10.6 mm x 15.6 mm x 0.7 mm.
- Vaso de precipitado pyrex de 10 ml.
- Agua bidestilada Aquafil. Ph de 5 a 7. Solidos Totales Disueltos en el rango de 2 a 3 ppm de STD. Agua muy blanda 0 dhf, con ausencia de iones (calcio y magnesio).

Microfiltrada a un rango menor de 1 micra absoluta. No estéril

- Lentes de protección ocular para radiación láser de 532 nm y 1064 nm.
- Plataforma giratoria sobre la cual se fija el vaso de precipitado. Este mecanismo evita la ablación en una misma zona del blanco.
- Electroimán CENCO de 220 V. Instrument Corporation. Solid State filtered Power Supply. Corriente 0 – 10 A.

### *Métodos y técnicas*

En la presente investigación se utilizó la técnica de ablación láser pulsada en medios líquidos que en idioma inglés es conocida con diversos nombres tales como PLAL (Pulsed Laser Ablation in Liquids), LAL (Laser Ablation in Liquids), PLFL (Pulsed Laser Fragmentation in Liquids), PLML (Pulsed Laser Melting in Liquids) o LASiS (Laser Ablation Synthesis in Solution) (Barcikowski et al., 2016). En la Fig.5 se muestra un esquema del arreglo experimental usado tanto para la síntesis de nanopartículas de oro como de plata. Este arreglo tiene la ventaja que se puede hacer la síntesis de nanopartículas con la muestra y medio líquido inmersas en una región con un campo magnético muy uniforme producido por un electroimán y con valores variables dentro del rango de 56 mT

hasta 350 mT. También otra ventaja es que se podían tener fijos los parámetros láser y hacer la síntesis con el electroimán apagado es decir sin la presencia del campo magnético externo para así de esta manera poder tener una muestra testigo y determinar el efecto del campo magnético externo aplicado y la evolución de los coloides en función del tiempo y así de esta manera poder descartar el efecto de la posible inestabilidad de los coloides al momento de que hagan los análisis de los coloides.

Por ello siempre que se tomaba muestras bajo la acción de un determinado campo magnético también se tomaban muestras testigo con el electroimán apagado. Finalmente también se aprovechó el arreglo experimental con el electroimán para ensayar una variante en el tratamiento posterior del coloide, es decir una vez que se tenía un determinado coloide, se apagaba el láser, se dividía el coloide en 2 volúmenes idénticos, uno de ellos se guardó como referencia y el otro fue expuesto al electroimán para así de esta manera hacer un tratamiento post síntesis del coloide con un determinado campo magnético durante un determinado tiempo y posteriormente comparar ambos coloides.

Los coloides con nanopartículas de oro fueron producidos por el método de ablación láser a partir de una placa de oro de 99.9% de pureza con dimensiones 10,6 mm x 15,6 mm x 0,7 mm, sumergida en un vaso de precipitado que contenía 8 ml de agua bidestilada (Aquafil). La placa fue irradiada por pulsos de un láser Nd:YAG (Quantel-Brilliant) operando para un primer estudio con su segundo armónico (longitud de onda de 532 nm) y para un segundo estudio

con su armónico principal (longitud de onda de 1064 nm); para dirigir y enfocar el haz láser sobre la placa de oro se utilizaron un espejo de alta reflectancia y una lente convergente de 100 mm de distancia focal. Se empleó un mecanismo giratorio que cumple dos funciones las cuales son: evitar la ablación de la placa de oro en una única zona y agitar la solución coloidal.

### **Nanopartículas de oro sintetizadas por ablación láser en un líquido sin la influencia de un campo magnético en su entorno**

Se utilizó la longitud de onda de 1064 nm del láser Nd: YAG, y se prepararon coloides con nanopartículas de oro sin la presencia de un campo magnético externo utilizando los siguientes parámetros de síntesis: Energía de los pulsos láser de 38,7 mJ, frecuencia de repetición de 10 Hz, distancia entre el lente y la superficie del líquido fue de 10 cm y tiempo de ablación de 10 minutos.

También se utilizó la longitud de onda de 532 nm del láser Nd: YAG, y se prepararon coloides con nanopartículas de oro sin la presencia del campo magnético externo empleando los mismos parámetros utilizados en el caso anterior, pero con energía de 7.2 mJ en un primer caso y con energía de 38.7 mJ en un segundo caso.

## **Tratamiento magnético de coloides con nanopartículas de oro obtenidas por ablación láser en líquidos, posterior a la síntesis**

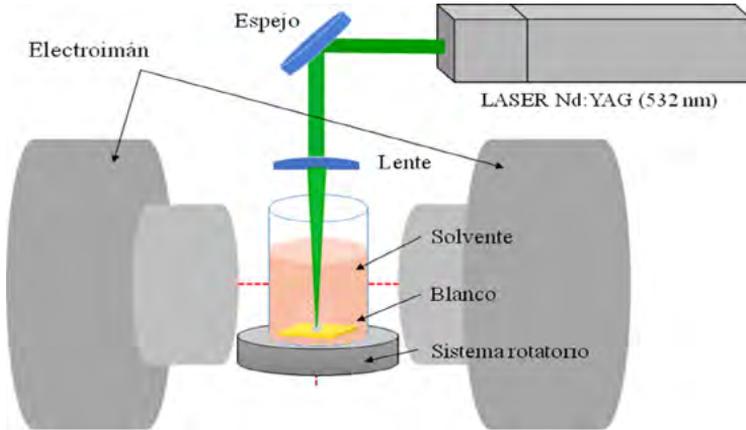
Se utilizó un electroimán CENCO (calibrado previamente: Apéndice B) para producir un campo magnético externo de 230 mT al cual posteriormente fueron sometidos los coloides de nanopartículas de oro sintetizados sin campo magnético (1064 nm , 532 nm) durante un tiempo de 15 minutos para estudiar su efecto sobre las nanopartículas.

### **Campo magnético externo aplicado durante la síntesis de NPs de oro**

Para estudiar el efecto del campo magnético externo durante la síntesis de nanopartículas de oro, se utilizó la longitud de onda de 1064 nm del láser Nd: YAG, y se prepararon coloides con nanopartículas de oro en presencia de un campo magnético externo de 230 mT, utilizando los siguientes parámetros de síntesis: Energía de los pulsos láser de 38,7 mJ, frecuencia de repetición de 10 Hz, distancia entre el lente y la superficie del líquido es de 10 cm y tiempo de ablación de 10 minutos.

También se utilizó la longitud de onda de 532 nm del láser Nd: YAG, y se prepararon coloides con nanopartículas de oro en presencia de un campo magnético externo de 55 mT y luego para otro de 230 mT empleando los mismos parámetros utilizados en el caso anterior.

Figura 5. Montaje experimental para la síntesis de coloides con NPs de oro en presencia de externo mediante ablación láser.



Fuente: Alvarado Paiva, 2020

## Espectros de absorción óptica

Los espectros de absorción óptica de los coloides con nanopartículas de oro se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis (Analytikjena SPECORD PLUS 250).

## Distribución de tamaños de las nanopartículas por dispersión de luz dinámica (DLS)

Los espectros DLS de las nanopartículas de oro se obtuvieron con el equipo PSS NICOMP NANO Z 3000.

## **Imágenes de las nanopartículas**

Las imágenes de las nanopartículas que se muestran en este trabajo fueron obtenidas con un Microscopio Electrónico Multimodal TEM, SEM, STEM modelo LVEM5, Delong América. Pontificia Universidad Católica del Perú.



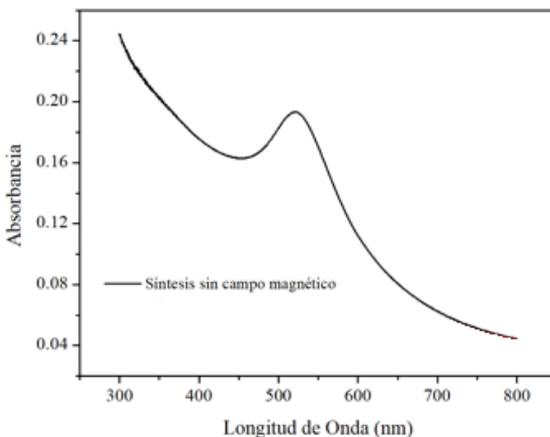
## **Capítulo 5**

Efecto de un campo magnético externo en la síntesis

## Síntesis de nanopartículas de oro sin campo magnético

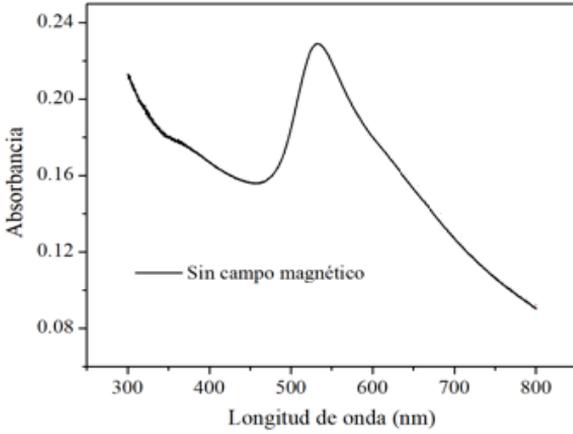
Primero se sintetizaron nanopartículas de oro mediante el método de ablación láser en agua bidestilada sin la presencia de un campo magnético externo, cuyos espectros de absorbancia se muestran en las Fig. 6, 7 y 8. Para el oro se utilizaron longitudes de onda de 1064 nm con energía de 38.7 mJ (Fig.6) y 532 nm con energía 7.2 mJ (Fig. 7) y con energía 38.7 mJ (Fig. 8). En los tres casos los espectros de absorbancia muestran un solo pico, lo cual sugiere una morfología esférica; espectros que también nos permitieron el estudio de otras características. Estos resultados se tomaron como referencia para estudiar el efecto del campo magnético externo aplicado durante y posterior a la síntesis de las nanopartículas.

Figura 6. Espectro de absorbancia sin  $\vec{B}$  con  $\lambda=1064 \text{ nm}$  con  $E = 38.7 \text{ mJ}$ .



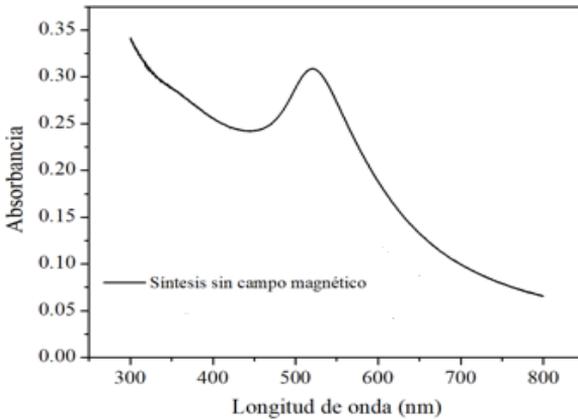
Fuente: Alvarado Paiva, 2020

Figura 7. Espectro de absorbanza sin  $\vec{B}$  con  $\lambda=532 \text{ nm}$  y  $E = 7.2 \text{ mJ}$



Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

Figura 8. Espectro de absorbanza sin  $\vec{B}$  con  $\lambda=532 \text{ nm}$  con  $E = 38.7 \text{ mJ}$



Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

Estos ensayos sin campo y los que se hicieron con campo magnético durante y posterior a la ablación laser, se repitieron en varias oportunidades obteniendo resultados similares.

## **Efecto del campo magnético en el tamaño y forma de nanopartículas de oro obtenidas por ablación láser**

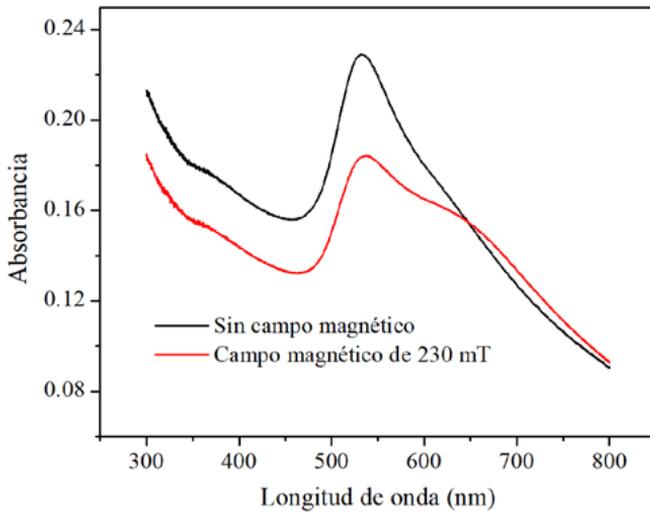
### **Efecto del campo magnético externo posterior a la síntesis de las nanopartículas de oro producidas utilizando la longitud de onda de 1064 nm.**

Talukder et al. (2010), reportan que el tamaño, la forma y la homogeneidad de las nanopartículas se pueden describir cualitativamente mediante la posición del pico y la forma del plasmón de superficie de su espectro de absorción.

En la Fig.9, se reporta los espectros de absorción del coloide con nanopartículas de oro obtenido sin la presencia de un campo magnético externo y el espectro del mismo coloide con nanopartículas de oro luego de exponerlo a un campo magnético externo de 230 mT por 15 minutos posterior a la síntesis. Se observó que el espectro del coloide con nanopartículas de oro producido sin campo magnético externo tiene un único pico de resonancia del plasmón, lo cual sugiere que las nanopartículas de oro presentes en el coloide son de forma esférica. En el espectro del coloide con nanopartículas luego de la exposición al campo magnético posterior a la síntesis también se puede observar el pico de resonancia del plasmón que es consistente con la sugerencia anterior, de que existen nanopartículas

de oro de forma esférica en el coloide, pero además se observa un ensanchamiento y deformación de la banda del plasmón, lo que también sugiere cambios en la forma de algunas nanopartículas debido a la exposición al campo magnético.

Figura 9. Cotejo de espectros de absorción de coloides con NPs de oro obtenido sin  $\vec{B}$  y luego de la exposición al  $\vec{B}$  posterior a la síntesis; para  $\lambda=1064 \text{ nm}$ .



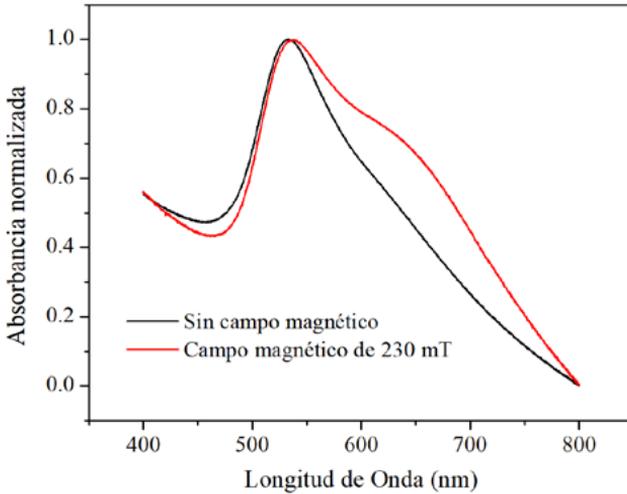
Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

Mafune et al. (2000), y Dorrnian et al. (2013), han reportado que la disminución o aumento del tamaño de las nanopartículas se puede observar mediante el desplazamiento del pico de la resonancia del plasmón de superficie del espectro de absorción hacia longitudes de onda más cortas (izquierda, hacia el azul) o más largas (derecha,

hacia el rojo) respectivamente. Para verificar si en el coloide producido se observa algún desplazamiento del pico de absorción luego de exponer las nanopartículas de oro a un campo magnético posterior a la síntesis; ya que a simple vista no se podía observar, se normalizaron los espectros de absorción obtenidos, lo que nos permitió observar con más claridad el desplazamiento del pico de la resonancia del plasmón de superficie y el cambio en el ancho de banda (FWHM) del plasmón. Los espectros normalizados se muestran en la Fig. 10.

Luego de la exposición del coloide al campo magnético posterior a la síntesis, se observó un desplazamiento de la posición pico de la resonancia del plasmón hacia longitudes de onda más largas (desde 527,8 nm a 530 nm, hacia el rojo) lo cual indica un aumento en el tamaño de las nanopartículas mediante la agregación. Además, se pudo observar una disminución del valor de la absorbancia máxima y cambios notorios en el ancho de banda (FWHM). La disminución de la absorbancia máxima del plasmón se debió a la agregación de las nanopartículas como lo reporta Tsuji et al., (2012), y el ensanchamiento de la banda del plasmón se debió también a la agregación y a cambios en la forma de las nanopartículas.

Figura 10. Cotejo de espectros de absorción normalizados del coloide con NPs de oro obtenido sin  $\vec{B}$  y luego de la exposición al  $\vec{B}$  posterior a la síntesis, para  $\lambda=1064 \text{ nm}$ .



Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

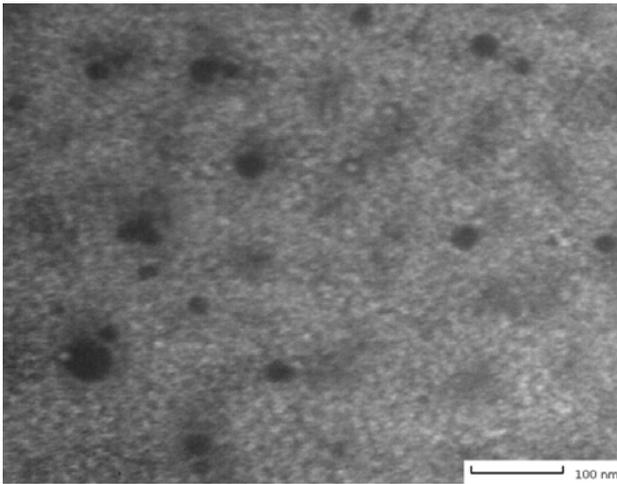
Para corroborar los resultados reportados en las Figuras 9 y 10, donde se muestra mediante análisis de los espectros de absorción el efecto del campo magnético posterior a la síntesis en la forma de las nanopartículas de oro se adquirieron imágenes de microscopía del coloide con nanopartículas.

En la Fig.11, se muestra la imagen del coloide con nanopartículas de oro producido sin la presencia del campo magnético externo.

Se observó en la imagen que las nanopartículas de oro producidas sin campo magnético externo son de forma esférica,

concordante con lo que se pudo deducir del espectro de absorción en la Fig. 6.

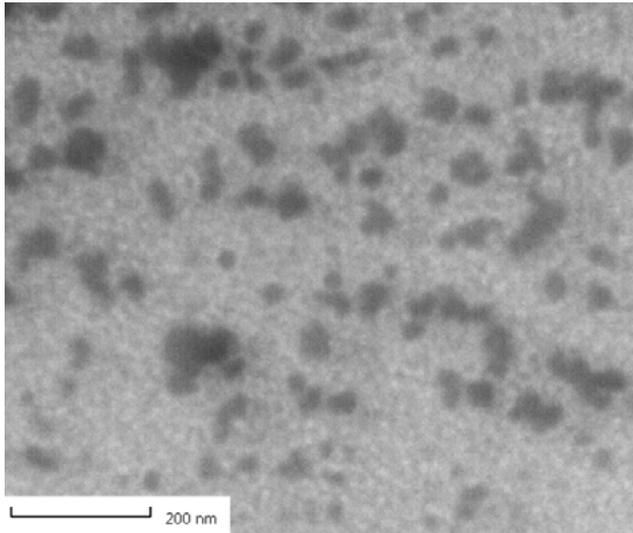
Figura 11. NPs de oro sintetizadas sin la presencia del campo magnético (A).



Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

En la Figura 12, se muestra la imagen del coloide con nanopartículas de oro luego de la exposición al campo magnético posterior a la síntesis.

Figura 12. NPs de oro sintetizadas sin la presencia del campo magnético (B)



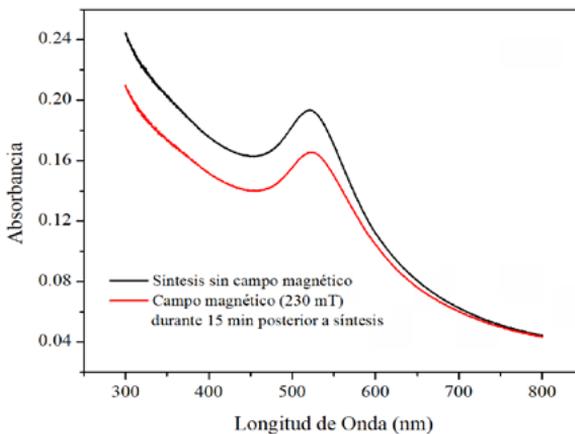
Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

Luego de la exposición del coloide al campo magnético de 230 mT posterior a la síntesis, se observó cambios en la forma de las nanopartículas (se observaron: ovoides, barras, y aglomerados), además se siguen observando esferas, pero de un tamaño promedio mayor a las obtenidas antes de aplicar el campo magnético. Estos resultados son concordantes con los cambios observados en el espectro de absorción de la Fig.9.

## Efecto del campo magnético externo posterior a la síntesis de las nanopartículas de oro producidas, utilizando la longitud de onda de 532 nm

En la Fig. 13 se reportan los espectros de absorción de los coloides con nanopartículas de oro sin la presencia de un campo magnético externo y luego de la exposición post-síntesis de estos coloides a un campo magnético externo de 230 mT; para dos valores de energía de los pulsos láser (7.2 y 38.7 mJ) durante la síntesis.

Figura 13. Comparación de los espectros de absorción sin  $\vec{B}$  con  $\vec{E} = 7.2$  mJ, con el espectro de absorción luego de la exposición al  $\vec{B}$  post síntesis.

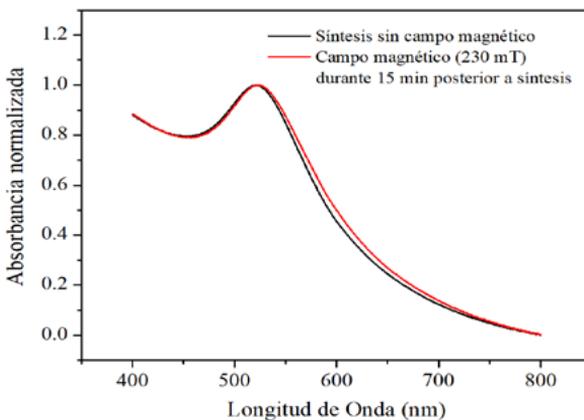


Fuente: Alvarado Paiva, 2020

Para la energía por pulso láser de 7.2 mJ, los resultados se muestran en la Fig.13. Se observó que tanto el espectro del coloide

con nanopartículas de oro producido sin campo magnético externo y el espectro del coloide luego de la exposición post-síntesis al campo magnético tienen un único pico de resonancia del plasmón; este único pico es consistente con el hecho de que las nanopartículas de oro presentes en el coloide son de forma esférica. Por lo tanto, el efecto del campo magnético posterior a la síntesis no afectó la forma de las nanopartículas producidas. Para verificar si en el coloide producido se observa algún desplazamiento del pico de absorción debido al efecto del campo magnético post-síntesis; normalizamos los espectros de absorción obtenidos, lo que nos permitió observar el desplazamiento del pico de la resonancia del plasmón de superficie y el cambio en el ancho de banda (FWHM) del plasmón. Los espectros normalizados se muestran en la Fig.14.

Figura 14. Comparación de los espectros de absorción normalizados sin  $\vec{B}$  con  $E = 7.2$  mJ y luego de la exposición al  $\vec{B}$  pos síntesis; para  $\lambda = 532$  nm.



Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

Se observó un desplazamiento de la posición pico de la resonancia del plasmón hacia longitudes de onda más largas (desde 520,8 nm a 523,2 nm, hacia el rojo) lo cual indica un aumento en el tamaño de las nanopartículas mediante la agregación debido al efecto del campo magnético post-síntesis en el coloide.

Tabla 1. Valores de la absorbancia máxima de los espectros de la Fig. 13

	<b>Absorbancia máxima</b>	<b>Posición pico</b>	<b>FWHM</b>
Síntesis sin campo	0,1933	520,8	48,6822
Campo post-síntesis	0,1655	523,2	51,5022

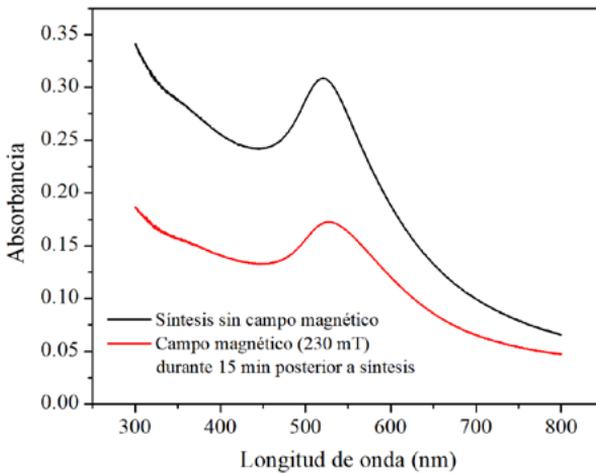
Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

De los valores de la Tabla 1 se pudo observar una disminución del valor de la absorbancia máxima y un aumento del valor del ancho de banda (FWHM) debido al efecto del campo magnético post-síntesis en el coloide. La disminución de la absorbancia máxima del plasmón se debe a la agregación de las nanopartículas como lo reporta Tsuji et al. (2012), y el ensanchamiento de la banda del plasmón se debe a la agregación y a una mayor polidispersidad de tamaños de nanopartículas. Cabe resaltar que en este caso la banda no se deforma.

Para la energía por pulso láser de 38.7 mJ, los resultados obtenidos se muestran en la Fig.15. Se observó que el espectro del

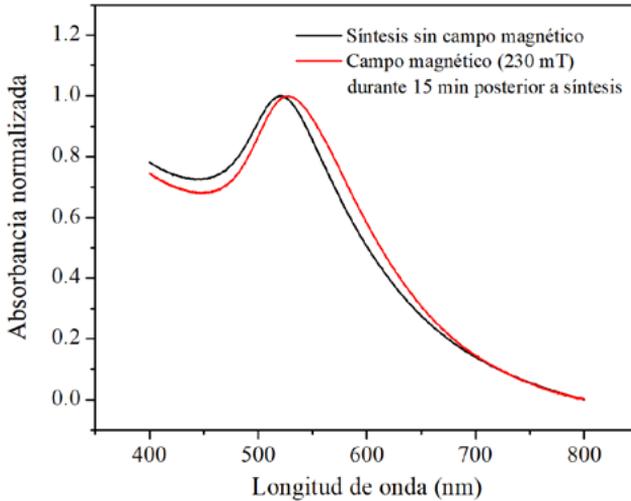
coloide con nanopartículas de oro producido sin campo magnético externo y el espectro del coloide luego de la exposición post-síntesis al campo magnético tienen un único pico de resonancia del plasmón; consistente con el hecho de que las nanopartículas de oro presentes en el coloide son de forma esférica. Estos resultados son concordantes con los resultados obtenidos para la energía por pulso láser de 7.2 mJ, pero de manera más definida.

Figura 15. Comparación de los espectros de absorción sin  $\vec{B}$  con  $E = 38.7 \text{ mJ}$  con el espectro de absorción luego de la exposición al  $\vec{B}$  pos síntesis, con  $\lambda = 532 \text{ nm}$



Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

Figura 16. Comparación de los espectros de absorción normalizados sin  $\vec{B}$  con  $E = 38.7\text{mJ}$  luego de la exposición al  $\vec{B}$  pos síntesis; para  $\lambda = 532\text{nm}$



Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

En los espectros normalizados (Fig.16) se observó un desplazamiento más notorio de la posición pico de la resonancia del plasmón hacia longitudes de onda más largas (desde 520,6 nm a 527,6 nm consistente con el aumento en el tamaño de las nanopartículas mediante la agregación debido a la exposición del coloide al campo magnético posterior a la síntesis.

Tabla 2. Valores de la absorbancia máxima de los espectros de la Fig. 15.

	<b>Absorbancia máxima</b>	<b>Posición pico</b>	<b>FWHM</b>
Síntesis sin campo	0,3088	520,6	56,4202
Campo post-síntesis	0,1729	527,6	70,6314

Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

De los valores mostrados en la Tabla 2 se pudo observar una disminución del valor de la absorbancia máxima y un aumento del valor del ancho de banda (FWHM) debido al afecto del campo magnético post-síntesis en el coloide. La disminución de la absorbancia máxima del plasmón se debió a la agregación de las nanopartículas y según Khilkhal et al. (2014), el ensanchamiento de la banda del plasmón se debió a la agregación y a una mayor polidispersidad de tamaños de nanopartículas.

A manera de resumen sobre los resultados del efecto del campo magnético externo posterior a la síntesis de las nanopartículas de oro, se puede manifestar lo siguiente:

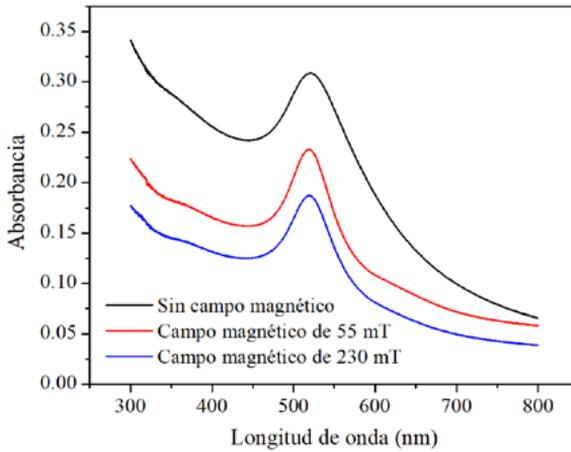
Para las nanopartículas obtenidas utilizando la irradiación láser de longitud de onda de 532 nm se observó un aumento en el tamaño de las nanopartículas esféricas, pero no un cambio en su forma; esto se explica debido a que la producción de nanopartículas con la longitud de onda de 532 nm es baja por lo que al agregarse solo pudieron formar esferas de mayor tamaño.

Para las nanopartículas obtenidas utilizando la irradiación láser de longitud de onda de 1064 nm se observó cambios en la forma y tamaño de las nanopartículas, esto se debió a que con la longitud de onda de 1064 nm se obtuvo una alta concentración de nanopartículas por lo que al agregarse formaron diferentes formas como lo evidencian los espectros UV-Vis y las imágenes de microscopia. El cambio en la forma de las nanopartículas de oro obtenidas luego de ser expuestas a un campo magnético externo posterior a la síntesis se debió a que las nanopartículas de oro tienen un comportamiento ferromagnético o diamagnético dependiendo del tamaño (De la Venta, 2009), y por lo tanto tienden a agregarse.

### **Efecto del campo magnético externo durante la síntesis de las nanopartículas de oro producidas utilizando la longitud de onda de 532 nm**

En la Fig.17 se reportan los espectros de absorción del coloide con nanopartículas de oro sin la presencia de un campo magnético externo y de los coloides en presencia de dos campos magnéticos externos (55 mT y 230 mT) durante la síntesis con energía de 38.7 mJ

Figura 17. Comparación de los espectros de absorción sin  $\vec{B}$  con los espectros de absorción en presencia de  $B$  de 55 mT y 230 mT durante la síntesis; para  $\lambda = 532\text{nm}$  con  $E = 38.7\text{ mJ}$

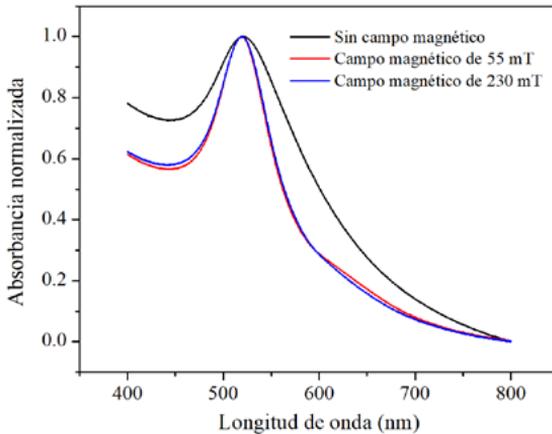


Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

Se observó que tanto el espectro del coloide con nanopartículas de oro producido sin campo magnético externo y los espectros de los coloides en presencia de campos magnéticos externos (55 mT y 230 mT) durante la síntesis, tienen un único pico de resonancia del plasmón; consistente con el hecho de que las nanopartículas de oro presentes en los coloides son de forma esférica. Por lo tanto, el efecto del campo magnético durante la síntesis no afectó la forma de las nanopartículas producidas.

Se normalizaron los espectros de absorción obtenidos, lo que nos permitió observar el desplazamiento del pico de la resonancia del plasmón de superficie y el cambio en el ancho de banda (FWHM) del plasmón. Los espectros normalizados se muestran en la Figura 18.

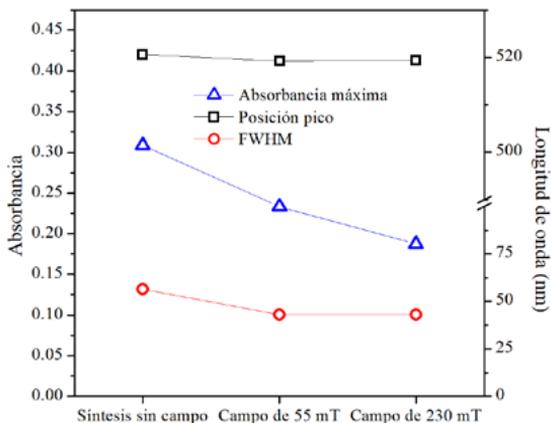
Figura 18. Comparación de los espectros de absorción normalizados sin  $\vec{B}$  con los espectros de absorción en presencia de  $\vec{B}$  de 55 mT y 230 mT durante la síntesis; para  $\lambda = 532\text{nm}$  con  $E = 38.7\text{ mJ}$



Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

En la Figura 18, se observa un desplazamiento de la posición pico de la resonancia del plasmón hacia longitudes de onda más cortas para los coloides producidos en presencia del campo magnético externo, lo que indicó una disminución en el tamaño de las nanopartículas obtenidas en comparación con las nanopartículas producidas sin la presencia de un campo magnético externo. Concordante con lo reportado por Al-hddad et al. (2014).

Figura 19. Comparación de los valores de la absorbancia máxima, posición pico y ancho de banda (FWHM) obtenidos de los espectros de absorción sin  $\vec{B}$  y con  $\vec{B}$  de 55 y 230 mT para  $\lambda = 532nm$ .



Fuente: Elaborado por los autores.

Tabla 3. Valores de la absorbancia máxima de los espectros de la Fig. 17.

	Absorbancia máxima	Posición pico	FWHM
Síntesis sin campo	0,3088	520,6	56,4202
Campo de 55 mT	0,2332	519,2	42,9463
Campo de 230 mT	0,1873	519,4	43,0808

Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

De los valores de la Tabla 3 y en la Fig.19; se pudo observar una disminución del valor de la absorbancia máxima y un estrechamiento del ancho de banda (FWHM) debido al afecto del campo magnético durante la síntesis en el coloide.

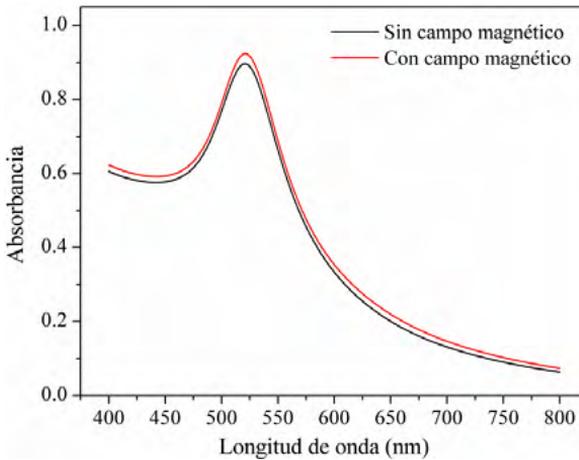
La disminución de la absorbancia máxima en este caso se debe al efecto del campo magnético en el plasma generado al incidir la radiación laser de 532 nm sobre el blanco, la hipótesis que se plantea es que el campo magnético afecta a dicho plasma produciendo una disminución en la energía por pulso incidente sobre la placa contrario a lo reportado por Al-hddad et al. (2014), donde menciona que aplicar campo magnético es similar a incrementar el valor de la energía de los pulsos laser para radiación laser de 1064 nm, al parecer en la radiación laser de 532 nm se produce un efecto contrario conforme aumenta el campo como se observa en la Tabla 3, por lo que se tiene una menor concentración de nanopartículas durante esta síntesis en comparación a la concentración de nanopartículas obtenida sin campo magnético (considerando los mismos parámetros de síntesis). El estrechamiento de la banda del plasmón indica que se han obtenido nanopartículas más homogéneas en tamaño.

Según Al-hddad et al. (2014), cuando se aplica un campo magnético constante durante la síntesis de las nanopartículas de oro aparece una frecuencia del ciclotrón produciendo que la trayectoria del movimiento de cada nanopartícula dentro del líquido este confinada y reducida a un camino específico y limitado respecto a otras nanopartículas, disminuyendo de esta forma las colisiones entre ellas y por lo tanto reduciendo la agregación, entonces el resultado esperado es obtener nanopartículas más pequeñas en comparación a las obtenidas sin la presencia del campo magnético.

## Efecto del campo magnético externo durante la síntesis de las nanopartículas de oro producidas utilizando la longitud de onda de 1064 nm.

En la Fig.20 se reportan los espectros de absorción del coloide con nanopartículas de oro sin la presencia de un campo magnético externo y del coloide en presencia de un campo magnético externo de 230 mT durante la síntesis.

Figura 20. Comparación de los espectros de absorción sin  $\vec{B}$  con el espectro de absorción en presencia de un campo magnético de 230 mT durante la síntesis; para  $\lambda = 1064\text{nm}$ .



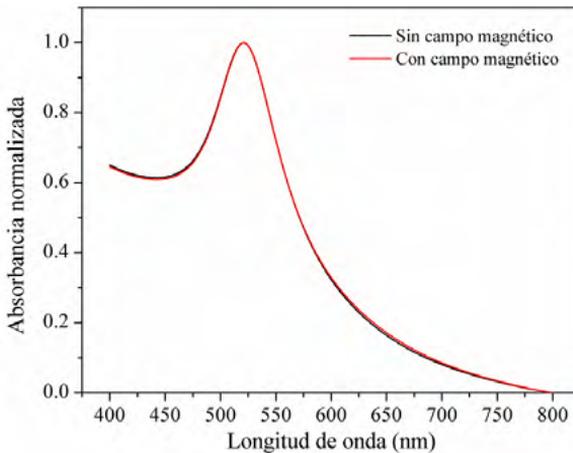
Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

Se observó que tanto el espectro del coloide con nanopartículas de oro producido sin campo magnético externo y el espectro del

coloide en presencia del campo magnético externos tienen un único pico de resonancia del plasmón; hecho que sugiere que las nanopartículas de oro presentes en los coloides son de forma esférica. Por lo tanto, el efecto del campo magnético durante la síntesis no afectó la forma de las nanopartículas producidas. Pero se observó que el valor de absorbancia del pico de resonancia del plasmon del coloide con nanopartículas de oro sintetizado en presencia del campo magnético aumentó, lo que indicó que la concentración de las nanopartículas de oro aumentó en presencia del campo magnético externo.

Se normalizaron los espectros de absorción obtenidos para observar el desplazamiento del pico de la resonancia del plasmón de superficie y el cambio en el ancho de banda (FWHM) del plasmón. Los espectros normalizados se muestran en la Fig. 21.

Figura 21. Comparación de los espectros de absorción sin  $\vec{B}$  con el espectro de absorción en presencia de  $\vec{B} = 230\text{ mT}$  durante la síntesis; para  $\lambda = 1064\text{ nm}$



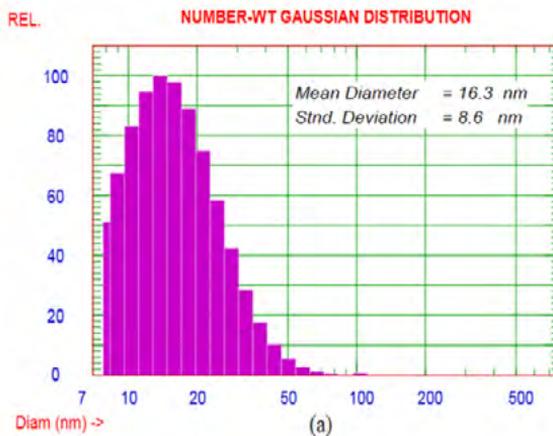
Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

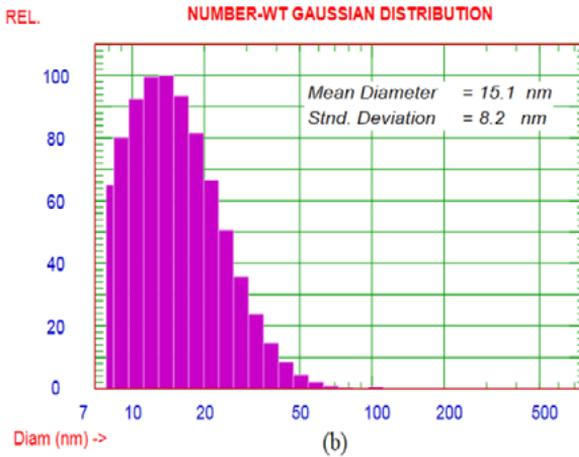
En esta normalización de espectros a simple vista no se observa con precisión un desplazamiento de la posición pico de la resonancia del plasmón hacia longitudes de onda más cortas para el coloide producido en presencia del campo magnético externo, lo que indicaría que no existe una disminución en el tamaño de las nanopartículas obtenidas en comparación con las nanopartículas producidas sin la presencia de un campo magnético externo. Tampoco se apreció una variación de la banda del plasmón lo cual indicaría que no hubo cambios en la homogeneidad.

Para verificar el desplazamiento del pico debido a la presencia del campo magnético durante la síntesis se aplicó la técnica de Dispersión de luz dinámica (DLS) y se obtuvo como resultado la distribución

de tamaños los cuales fueron analizados. En la Fig. 22, se muestra la distribución de tamaños DLS del coloide con nanopartículas de oro obtenido sin campo magnético y la distribución de tamaños DLS del coloide en presencia de un campo magnético de 230 mT durante la síntesis.

Figura 22. Distribución de tamaños de las nanopartículas de oro obtenidas (a) sin  $\vec{B}$  y (b) con  $\vec{B}$  de 230 mT durante la síntesis. Técnica: (DLS).





Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

De la distribución de tamaño hidrodinámico de las nanopartículas medidas por la técnica de dispersión de luz dinámica (DLS) correspondientes a nanopartículas de oro se reportó una disminución muy pequeña (acompañada de una desviación estándar grande) en el tamaño promedio de las nanopartículas en presencia del campo magnético durante la síntesis. Por lo tanto, de los resultados mostrados en la Fig. 22, Fig. 20 y Fig. 21, los cambios correspondientes son muy pequeños, por lo que no se puede asegurar que hay cambio significativo en el tamaño de las nanopartículas al aplicar el campo magnético durante la síntesis

## Discusión de resultados

Al comparar los resultados del efecto de la longitud de onda de irradiación láser 532 nm (Fig. 17) y 1064 nm (Fig. 20) durante la síntesis con campo magnético se observó que la concentración de nanopartículas de oro obtenidas para la radiación láser de 1064 nm era mayor que la concentración obtenida a 532 nm, concordante con lo reportado por: Elsayed et al. (2013), quienes describen que el efecto de la ablación con láser se expresa en términos de la cantidad de oro ablacionado. La eficacia de la ablación con láser aumenta a medida que aumenta la longitud de onda del láser. En consecuencia, la eficiencia de la ablación con láser a 1064 nm es mayor que la eficiencia de la ablación con láser a 532 nm. Obteniendo de esta forma una mayor concentración de nanopartículas con 1064nm en comparación con las de 532 nm.

Imam et al. (2012), estudió el efecto de la longitud de onda del láser de 1064 nm y 532 nm en la obtención de nanopartículas de oro, obteniendo que las distribuciones de tamaño de las nanopartículas a 1064 nm son más homogéneas y, el tamaño promedio es mayor que el de las nanopartículas de oro preparados a 532 nm. Esto se puede atribuir a dos factores: el valor del coeficiente de absorción de oro a granel es mayor a una longitud de onda de 532 nm, por lo que la intensidad del pico de absorbancia a 532 nm es superior a la intensidad del pico de absorbancia a 1064 nm. El otro factor es la energía fotónica que a 532 nm es mayor que a 1064 nm, lo que conduce a la fragmentación de las nanopartículas preparados

a 532 nm, por lo que el tamaño promedio de las nanopartículas preparados a 532 nm es menor que el tamaño de las nanopartículas preparadas a 1064 nm. La eficacia de la ablación con láser aumentó cuando la longitud de onda del láser aumentó. La intensidad del pico del plasmón de superficie de las nanopartículas preparado a 1064 nm es mayor que la preparada a 532 nm, debido a que el coeficiente de absorción (que depende de los valores de absorbancia) de las nanopartículas metálicas, disminuye al disminuir la longitud de onda del láser, conlleva a tener una menor concentración de nanopartículas sintetizadas con radiación de 532 nm a comparación de las obtenidas con radiación de 1064 nm utilizando los mismos parámetros de síntesis.

Al considerar dos valores de energía 7.2 mJ (Fig. 12, Tabla. 1) y 38.7 mJ (Fig. 14, Tabla. 2) para una longitud de onda de 532 nm con campo magnético posterior a la síntesis se observó que el valor de la absorbancia del pico de resonancia del plasmón del espectro de absorción se elevó (0.1655 para 7.2 mJ , 0.1729 para 38.7 mJ) conforme aumenta la energía, que se atribuye a una mejor eficiencia en la ablación por lo tanto una mayor concentración de nanopartículas producidas.

Al-hddad et al. (2014), reporta resultados de los espectros UV visibles y las imágenes TEM mostraron que el pico de absorción aumenta y su ancho disminuye a medida que aumenta la energía, lo que indica que la concentración de las partículas de oro aumenta y las nanopartículas se vuelven menos distribuidas en presencia de campo magnético. Los picos de absorción tienen valores más altos y se observó que las posiciones de pico de absorción cambian a longitud

de onda corta (desplazamiento azul), lo que significa que el tamaño promedio es más pequeño y el campo magnético constante aplicado puede mejorar la energía de los disparos láser.

En relación al efecto del campo magnético durante la ablación en la concentración de las nanopartículas de oro obtenidas por ablación laser en agua bidestilada se puede reportar: Durante la síntesis de las nanopartículas de oro (Fig. 19) para la longitud de onda de irradiación laser de 1064 nm se observó que el valor de la absorbancia del pico de resonancia del plasmón del coloide con nanopartículas obtenidas en presencia del campo magnético se elevó en comparación a la intensidad del pico de absorbancia del coloide obtenido sin campo magnético, lo que indica que la concentración de las nanopartículas aumentó con la presencia del campo magnético externo.

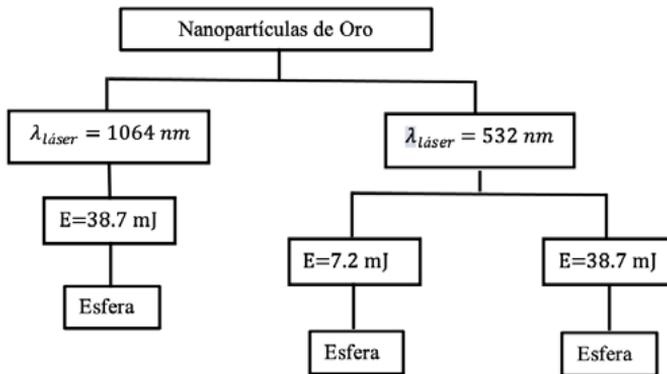
Para la longitud de onda de 532 nm (Fig. 16) durante la síntesis se pudo observar una disminución del valor de la absorbancia máxima que se debe al efecto del campo magnético externo por lo que se tiene una menor concentración de nanopartículas durante esta síntesis en comparación a la concentración de nanopartículas obtenida sin campo magnético (considerando los mismos parámetros de síntesis).

De lo reportado por AL-Dahash et al. (2016), se puede formular una explicación para la longitud de onda de irradiación láser de 1064 nm, cuando se aplica un campo magnético de una determinada intensidad durante la síntesis, este en principio afecta

al plasma produciendo que gane energía, por lo que el resultado es similar a cuando se aumenta la energía de los pulsos laser durante la síntesis obteniendo una mayor concentración de nanopartículas. El flujo magnético en el coloide produce entonces un aumento en la concentración y por lo tanto un aumento en el valor del índice de refracción debido a que el índice de refracción depende de la densidad de partículas.

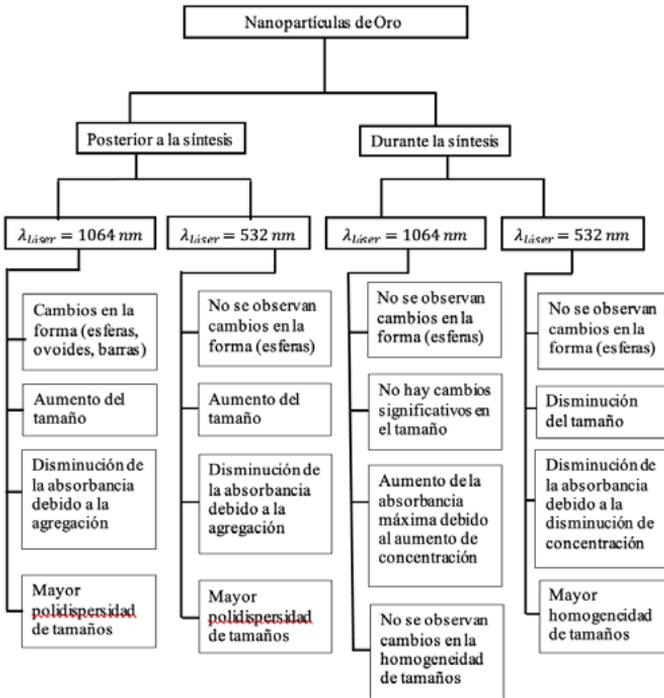
## Cuadros de resumen de los resultados

Figura 23. Resultados de la sinterización de nanopartículas de oro sin campo magnético.



Fuente: Alvarado Paiva, 2020

Figura 24. Resultados del efecto del campo magnético en las nanopartículas de oro



Fuente: Alvarado Paiva, 2020

## Calibración del electroimán y determinación de perfiles del campo magnético

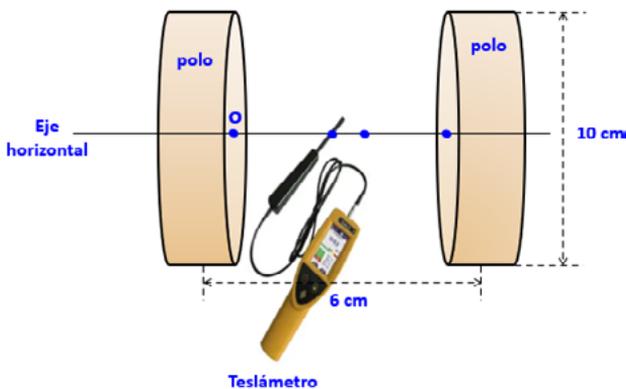
Se calibró el electroimán y se determinaron las curvas de perfil del campo magnético, utilizando un Teslametro marca ELWE Germany 8533982.

Se realizó la calibración del electroimán y se estableció el punto cero tanto para la medición horizontal como para la medición vertical.

### Medición horizontal del campo magnético

En la Fig. 25 se muestra el esquema experimental utilizado para esta medición. Utilizando el Teslámetro, se midió el campo magnético cada 4 mm haciendo un barrido horizontal desde el punto cero de izquierda a derecha; los datos obtenidos se muestran en la Tabla 4, estos datos se procesaron con el software Origin Pro y se obtuvieron las curvas del perfil del campo magnético que se muestran en la Fig. 25.

Figura 25. Esquema de la forma como se midió horizontalmente el campo magnético del electroimán.



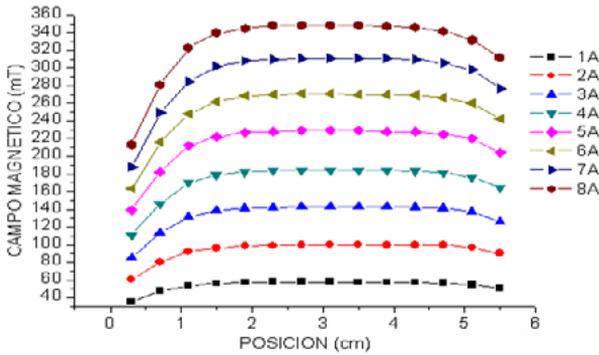
Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

Tabla 4.  $\vec{B}$  producido por el electroimán medido horizontalmente.

POSICIÓN	HORIZONTAL							
	CORRIENTE ELECTRICA							
cm	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
	CAMPOS MAGNETICOS							
	mT	mT	mT	mT	mT	mT	mT	mT
0.3	35.5	60.9	84.7	110.9	139.3	163.3	187.2	213
0.7	47.5	79.8	113.7	146.2	182	216	249	281
1.1	53.4	92.2	131.6	169.7	212	248	285	323
1.5	56	96.2	138.8	178.7	222	262	302	340
1.9	57.1	98.3	141.5	182.1	227	268	308	345
2.3	57.4	99.1	142.2	183.4	228	270	310	348
2.7	57.5	99.6	143.2	183.8	229	271	311	348
3.1	57.8	99.8	143.3	183.8	229	271	311	348
3.5	57.2	99.7	143.4	183.8	229	270	311	348
3.9	57.2	99.6	143.4	183.3	228	270	311	347
4.3	56.9	99.3	142.9	183.2	228	269	310	346
4.7	56.4	99.2	141.4	181.1	225	267	306	342
5.1	54.7	96.8	137.7	176.1	220	260	298	332
5.5	51	90.4	126.1	164.2	204	242	277	312

Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

Figura 26. Curvas del perfil del campo magnético horizontal

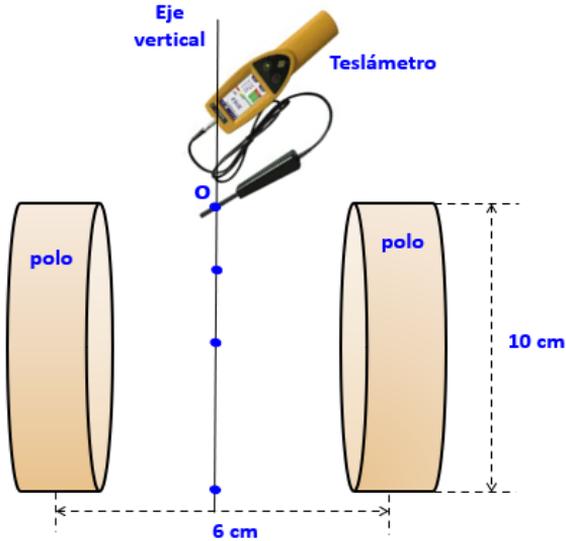


Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

## Medición vertical del campo magnético

En la Figura 27, se presenta el esquema experimental para la medición del campo magnético. Se empleó un Teslámetro, realizando mediciones cada 5 mm en un barrido vertical desde el punto cero hacia abajo. Los datos, disponibles en la Tabla 5, fueron procesados con el software Origin Pro para obtener las curvas del perfil del campo magnético, exhibidas en la Fig. 28.

Figura 27. Esquema de medición verticalmente el campo magnético del electroimán



Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

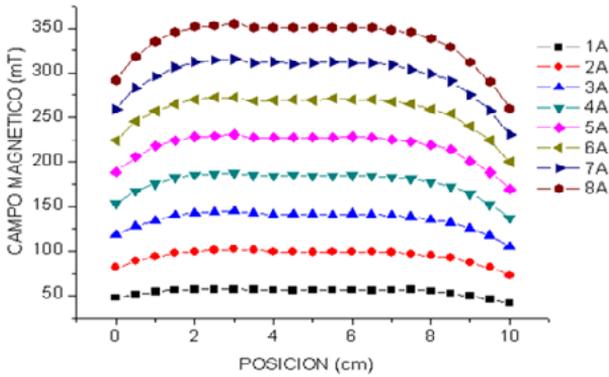
Tabla 5.  $\vec{B}$  producido por el electroimán medido verticalmente

POSICIÓN		VERTICAL						
cm	CORRIENTE ELÉCTRICA							
	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
CAMPOS MAGNÉTICOS								
	mT	mT	mT	mT	mT	mT	mT	mT
0	47.7	81.7	118.5	153.5	189	224	259	292
0.5	51.1	89.3	128.2	167.5	206	246	283	318
1	54.1	94.1	134.2	175.3	218	257	296	335
1.5	56.2	98.3	140.4	182.7	224	265	306	245
2	57.2	99.3	142.7	184.5	228	270	312	352
2.5	57.3	101.4	144.2	186.2	229	272	314	353
3	57.4	102.1	145.2	187.5	231	272	315	355

POSICIÓN	VERTICAL							
	CORRIENTE ELÉCTRICA							
cm	1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A
	CAMPOS MAGNÉTICOS							
	mT	mT	mT	mT	mT	mT	mT	mT
3.5	56.7	101.2	142.3	185	227	268	311	351
4	56.2	99.1	141.2	184.6	227	269	312	351
4.5	55.9	99	141.4	185.6	227	270	310	351
5	56.2	98.8	141.5	184.4	227	269	311	351
5.5	56.4	99.1	140.7	184.6	227	271	312	351
6	56.5	99.2	142.2	184.9	228	270	311	351
6.5	55.8	99	141.2	184.3	227	270	311	351
7	56.2	98.8	140.6	183.3	225	267	309	348
7.5	56.6	97.2	138.3	181.1	223	265	304	345
8	55.2	95.1	135.6	117.5	219	259	299	338
8.5	52.7	92.5	132.2	172.5	214	254	291	329
9	49.5	87.2	125.3	164.8	201	240	275	312
9.5	45.8	81.9	117.6	152.7	188.6	224	258	290
10	41.5	73	105.3	137.3	169.4	200	231	260

Fuente: Alvarado Paiva, 2020.

Figura 28. Curvas del perfil del campo magnético vertical



Fuente: Alvarado Paiva, 2020.



# **Capítulo 6**

## Conclusiones

Se obtuvieron nanopartículas de oro mediante la técnica de ablación láser pulsada en agua bidestilada con las mismas condiciones de ablación láser y con la innovación de haber agregado una variable externa que es la presencia de un campo magnético homogéneo en la región donde se forman las nanopartículas. Este campo magnético externo fue aplicado en dos situaciones:

- Durante el proceso de ablación láser de las muestras sólidas de oro inmersas en agua bidestilada.
- Después del proceso de ablación láser de la muestra sólida de oro inmersa en agua bidestilada, es decir el campo magnético fue aplicado al coloide que contenía las nanopartículas.

Se hicieron estos ensayos tanto para radiación láser visible de 532 nm como IR de 1064 nm para las nanopartículas de oro.

Del análisis de los resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis, dispersión de luz dinámica y Microscopia electrónica Multimodal TEM, SEM, STEM modelo LIVES, DeLong América de la PUCP se obtuvieron las siguientes conclusiones específicas:

Nanopartículas de oro sintetizadas por ablación láser de 532 nm de una placa de oro inmersa en agua bidestilada.

- El campo magnético externo aplicado durante la síntesis no produce cambios en la forma de las nanopartículas pero si una disminución en el tamaño de éstas en comparación

con las nanopartículas producidas sin la presencia de campo magnético, disminuye el valor de la absorbancia, por lo que la concentración de nanopartículas es menor comparada con la concentración de nanopartículas obtenidas sin campo magnético y causa el estrechamiento de la banda del plasmón, lo que indica una mayor homogeneidad de tamaños respecto a los tamaños de las nanopartículas obtenidas sin campo magnético.

- El efecto del campo magnético externo posterior a la síntesis no afecta a la forma de las nanopartículas, pero si aumenta el tamaño de las mismas. Disminuye el valor de la absorbancia debido a la agregación y causa un ensanchamiento de la banda del plasmón, lo que indica una mayor polidispersidad de tamaños.

Para el caso de las nanopartículas de oro sintetizadas por ablación láser de 1064 nm de una placa de oro inmersa en agua bidestilada.

1. El campo magnético externo aplicado durante la síntesis no produce cambios en la forma de las nanopartículas, tampoco produce cambios significativos en el tamaño de éstas en comparación con las nanopartículas producidas sin la presencia de campo magnético. Aumenta el valor de la absorbancia máxima concordante con el aumento de la concentración al compararlo con el valor de la absorbancia máxima de las nanopartículas obtenidas sin campo

magnético. No se observan cambios en el ancho a media altura de la banda del plasmón, lo cual indica que no hay cambios en la homogeneidad de tamaños.

2. El efecto del campo magnético externo posterior a la síntesis, afecta la forma de las nanopartículas (esferas, ovoides y barras) y aumenta el tamaño de las mismas. Disminuye el valor de la absorbancia debido a la agregación. Causa un ensanchamiento de la banda del plasmón, es decir hay mayor polidispersión de tamaños.

Por todo lo anterior concluimos de manera general que es posible controlar el tamaño y mejorar la homogeneidad de la distribución de nanopartículas esféricas de oro mediante parámetros óptimos de longitud de onda de la radiación láser aplicada e intensidad del campo magnético externo aplicado ya sea durante la síntesis o posterior a la síntesis. También es posible obtener nuevas formas (ovoides, barras) de las nanopartículas de oro utilizando radiación láser de 1064nm en la síntesis y la posterior aplicación de un campo magnético. Finalmente, el efecto principal del campo magnético externo en los coloides con nanopartículas de oro durante la síntesis es que mejora la concentración de nanopartículas obtenidas por el método de ablación láser en líquidos (Alvarado Paiva, 2020).

## Recomendaciones

Se sugiere continuar la investigación sobre el impacto del campo magnético externo, tanto durante como después de la síntesis de nanopartículas de oro, en distintos medios líquidos. Asimismo, se plantea la posibilidad de extender este análisis a otros materiales, especialmente en la síntesis de nanopartículas magnéticas mediante la técnica de ablación láser pulsada bajo la influencia de campos magnéticos externos.

Dado que se observa una mejora significativa en la concentración de nanopartículas de oro en los coloides durante la síntesis mediante ablación láser en medios líquidos bajo la influencia del campo magnético, proponemos la adopción de este método de síntesis, al cual denominamos “Síntesis de nanopartículas mediante el método de ablación láser en medios líquidos asistido por un campo magnético externo”. Este enfoque tiene el potencial de generar mayores concentraciones de nanopartículas en un tiempo reducido durante la ablación láser, lo cual resulta beneficioso para aplicaciones futuras en los campos biológico y microbiológico, donde se requieren altas concentraciones de nanopartículas para experimentos y pruebas.



## **Referencias**

- Alvarado Paiva, D. (2020). *Efecto del campo magnético sobre tamaño y forma de nanopartículas de oro y plata sintetizadas por ablación láser en líquidos* [Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Trujillo].
- Alvarado, D., Aldama-Reyna, C., & Agreda-Delgado, J. (2020). Tratamiento Magnético de Nanopartículas de Oro Sintetizadas por Ablación Láser. *Revista Ciencia y Tecnología*, 16(1), 191-197. <https://revistas.unitru.edu.pe/index.php/PGM/article/view/2767>
- Agreda, J. (2017). *Estudio fotoacústico de la estabilidad de nanopartículas de plata obtenidas por ablación láser en función del tiempo* [Tesis de Maestría, Universidad Nacional de Trujillo].
- Alba, J. (2013). *Estudio de la Ablación Láser mediante la Fotoacústica Pulsada: Síntesis de Nanopartículas* [Tesis de Maestría, Universidad de Guanajuato]. <https://acortar.link/v2dxY7>
- Al-Dahash, G., Obaid, N.M., & Majeed, H.A. The effect of liquid environment and magnetic field on optical properties of Pt nanoparticles colloidal prepared by pulsed laser ablation. *International Journal of ChemTech Research*, 9(10), 118-130. [https://sphinxsai.com/2016/ch\\_vol9\\_no10/1/\(118-130\)V9N10CT.pdf](https://sphinxsai.com/2016/ch_vol9_no10/1/(118-130)V9N10CT.pdf)
- Al-hddad, R., Jumaa, T., & Hamid, M.K. (2014). The effect of applied external magnetic field on the synthesis of nanogold particles via laser ablation. *Unique Journal of Engineering and Advanced Sciences*, 65-73.
- Amendola, V., & Meneghetti, M. (2009). Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. *Physical chemistry chemical physics* 11(20), 3805-3821.
- Amendola, V., & Meneghetti, M. (2013). What controls the composition and the structure of nanomaterials generated by laser ablation in liquid solution? *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(9), 3027-3046.

- Barcikowski, S., Amendola, V., Marzun, G., Rehbock, C., Reichenberger, S., Zhang, D., & Gökce, B. (2016). Handbook of laser synthesis of colloids. *Duisburg-Essen Publications online*. <http://dx.doi.org/10.17185/dupublico/41087>
- Barcikowski, S.A., Menéndez-Manjón, B., Chichkov, M., Brikas & Račiukaitis, G. (2007). Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow. *Applied Physics Letters*, 91(8), 083113.
- Baruah, P.K., Singh, A., Rangan, L., Sharma, A.K., & Khare, A. (2020). Elucidation of size, structure, surface plasmon resonance, and photoluminescence of Ag nanoparticles synthesized by pulsed laser ablation in distilled water and its viability as SERS substrate. *Applied Physics A*, 126(3), 1-14.
- Chen, J., Li, X., Gu, Y., Wang, H., Song, X., & Zeng, H. (2017). Probing mesoscopic process of laser ablation in liquid by integrated method of optical beam deflection and time-resolved shadowgraphy. *Journal of colloid and interface science*, 489, 38-46.
- De Anda Villa, M., Gaudin, J., Amans, D., Boudjada, F., Bozek, J., Evaristo Grisenti, R., & Papagiannouli, I. (2019). Assessing the Surface Oxidation State of Free-Standing Gold Nanoparticles Produced by Laser Ablation. *Langmuir*, 35(36), 11859-11871.
- De Giacomo, A., Dell'Aglio, M., Santagata, A., Gaudiuso, R. De Pascale, O., Wagener, P., Messina, G. Compagnini, G., Barcikowski, S. (2013). Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production. *Physical Chemistry Chemical Physics* 15(9), 3083-3092.
- De la Venta, G. (2009). *Propiedades magnéticas de nanopartículas de oro* [Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid]. Repositorio Institucional. <https://hdl.handle.net/20.500.14352/48815>

- Dorrnian, D.S., Tajmir, S., & Khazanehfar, F. (2013). Effect of laser fluence on the characteristics of Ag nanoparticles produced by laser ablation. *Soft Nanoscience Letters*, 3(04), 93-100. <http://dx.doi.org/10.4236/sn.l.2013.34017>
- Elsayed, K.A., Imam, H., Ahmed, M.A., & Ramadan, R. (2013). Effect of focusing conditions and laser parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation in liquid. *Optics & Laser Technology*, 45, 495-502.
- Hu, L., Zhang, R., & Chen, Q. (2014). Synthesis and assembly of nanomaterials under magnetic fields. *Nanoscale*, 6(23), 14064-14105.
- Imam, H., Elsayed, K., Ahmed, M.A., & Ramdan, R. (2012). Effect of experimental parameters on the fabrication of gold nanoparticles via laser ablation. *Optics and Photonics Journal*, 2(2) .<http://dx.doi.org/10.4236/opj.2012.22011>
- Ismail, R. A., Sulaiman, G. M., & Abdulrahman, S.A. (2016). Preparation of iron oxide nanoparticles by laser ablation in DMF under effect of external magnetic field. *International Journal of Modern Physics B*, 30(17), 1650094. <https://doi.org/10.1142/S0217979216500946>
- Khilkhal, W., Al-Dahash, G., & Ne'ma, S. (2014). Preparation of gold NPs colloidal by laser ablation under the effects of magnetic field. *Aust. J. Basic Appl. Sci*, 8(18), 159-162.
- Kim, K.K., Roy, M., Kwon, H., Song, J.K., & Park, S.M. (2015). Laser ablation dynamics in liquid phase: The effects of magnetic field and electrolyte. *Journal of Applied Physics*, 117(7), 074302.
- López-Téllez, G., Morales-Luckie, R., Olea-Mejía, O., Sánchez-Mendieta, V., Trujillo-Reyes, J., Varela-Guerrero, V., & Vilchis-Néstor, A. (2013). Nanoestructuras Metálicas: Síntesis. *Caracterización Y Aplicaciones, DF*.

- Mafuné, F., Kohno, J.-y., Takeda, Y., Kondow, T., & Sawabe, H. (2000). Formation and size control of silver nanoparticles by laser ablation in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry B*, *104*(39), 9111-9117.
- Muto, H., Yamada, K., Miyajima, K., & Mafuné, F. (2007). Estimation of surface oxide on surfactant-free gold nanoparticles laser-ablated in water. *The Journal of Physical Chemistry C*, *111*(46), 17221-17226.
- Musaev, O., Sutter, E., Wrobel, J., & Kruger, M. (2016). The effect of magnetic fields on the products of laser ablation. *Applied Physics A*, *122*(95). <https://doi.org/10.1007/s00339-016-9636-3>
- Nealon, G.L., Donnio, B., Greget, R., Kappler, J.-P., Terazzi, E., & Gallani, J.-L. (2012). Magnetism in gold nanoparticles. *Nanoscale*, *4*(17), 5244-5258.
- Niu, K.-Y., Park, J., Zheng H., & Alivisatos, A.P. (2013). Revealing bismuth oxide hollow nanoparticle formation by the Kirkendall effect. *Nano letters*, *13*(11), 5715-5719.
- Niu, K.-Y., Yang, J., Sun, J., & Du, X.-W. (2010). One-step synthesis of MgO hollow nanospheres with blue emission. *Nanotechnology*, *21*(29), 295604.
- Niu, K., Yang, J., Kulinich, S., Sun, J., Li, H., & Du, X. (2010). Morphology control of nanostructures via surface reaction of metal nanodroplets. *Journal of the American Chemical Society*, *132*(28), 9814-9819.
- Sakka, T., Iwanaga, S., Ogata, Y.H., Matsunawa, A., & Takemoto, T. (2000). Laser ablation at solid-liquid interfaces: An approach from optical emission spectra. *The Journal of Chemical Physics*, *112*(19), 8645-8653.
- Saxena, I., Wolff, S., & Cao, J. (2015). Unidirectional magnetic field assisted laser induced plasma micro-machining. *Manufacturing Letters*, *3*, 1-4.

- Serkov, A., Rakov, I., Simakin, A., Kuzmin, P., Mikhailova, G., Antonova, L.K., Troitskii, A., Kuzmin, G., & Shafeev, G. (2016). Influence of external magnetic field on laser breakdown plasma in aqueous Au nanoparticles colloidal solutions. *arXiv preprint arXiv*, 1602, 08335.
- Shih, C.-Y., Wu, C., Shugaev, M.V., & Zhigilei, L.V. (2017). Atomistic modeling of nanoparticle generation in short pulse laser ablation of thin metal films in water. *Journal of colloid and interface science*, 489, 3-17.
- Sylvestre, J.P., Poulin, S., Kabashin, A.V., Sacher, E., Meunier, M., & Luong, J.H. (2004). Surface chemistry of gold nanoparticles produced by laser ablation in aqueous media. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(43), 16864-16869.
- Solati, E., & Dorrnian, D. (2015). Comparison between silver and gold nanoparticles prepared by pulsed laser ablation in distilled water. *Journal of Cluster Science*, 26(3), 727-742.
- Song, S.-T., Cui, L., Yang, J., & Du, X.-W. (2015). Millisecond laser ablation of molybdenum target in reactive gas toward MoS<sub>2</sub> fullerene-like nanoparticles with thermally stable photoresponse. *ACS applied materials & interfaces*, 7(3), 1949-1954.
- Talukder, A., Sultana, P., Haider, A., Wahadoszamen, M., Abedin, K.M., & Farhad, S. (2010). Power dependence of size of laser ablated colloidal silver nanoparticles. *The European Physical Journal D*, 60(2), 295-300.
- Tan, D., Sharafudeen, K.N., Yue, Y., & Qiu, J. (2016). Femtosecond laser induced phenomena in transparent solid materials: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science*, 76, 154-228.
- Tiberi, M., Simonelli, A., Cristoforetti, G., Marsili, P., Giammanco, F., & Giorgetti, E. (2013). Effect of picosecond laser induced cavitation bubbles generated on Au targets in a nanoparticle production set-up. *Applied Physics A*, 110(4), 857-861.

- Tsuji, T., Iryo, K., Watanabe, N., & Tsuji, M. (2002). Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size. *Applied Surface Science*, 202(1-2), 80-85.
- Tsuji, T., Nakanishi, M., Mizuki, T., Ozono, S., Tsuji, M., & Tsuboi, Y. (2012). Preparation and Shape-Modification of Silver Colloids by Laser Ablation in Liquids: A Brief Review. *Science of Advanced Materials*, 4(3-4), 391-400.
- Wang, W., Dahl, M., & Yin, Y. (2012). Hollow nanocrystals through the nanoscale Kirkendall effect. *Chemistry of Materials*, 25(8), 1179-1189.
- Xiao, J., Liu, P., Wang, C., & Yang, G. (2017). External field-assisted laser ablation in liquid: An efficient strategy for nanocrystal synthesis and nanostructure assembly. *Progress in Materials Science*, 87, 140-220.
- Yang, G. (2007). Laser ablation in liquids: Applications in the synthesis of nanocrystals. *Progress in Materials Science*, 52(4), 648-698.

## **Abreviaturas**

**NPs:** Nanopartículas

**nm:** Nanómetros

**mT:** Militeslas

**DLS:** Dispersión de luz dinámica

**UV – Vis:** Ultravioleta–visible

**PLALM:** Ablación laser pulsado en medios líquidos

$\lambda$ : Longitud de onda

**E:** Energía

$\vec{B}$ : Campo magnético





Religación

**Press**

Ideas desde el Sur Global



**Religión**  
Press

ISBN: 978-9942-642-95-0



9 789942 642950