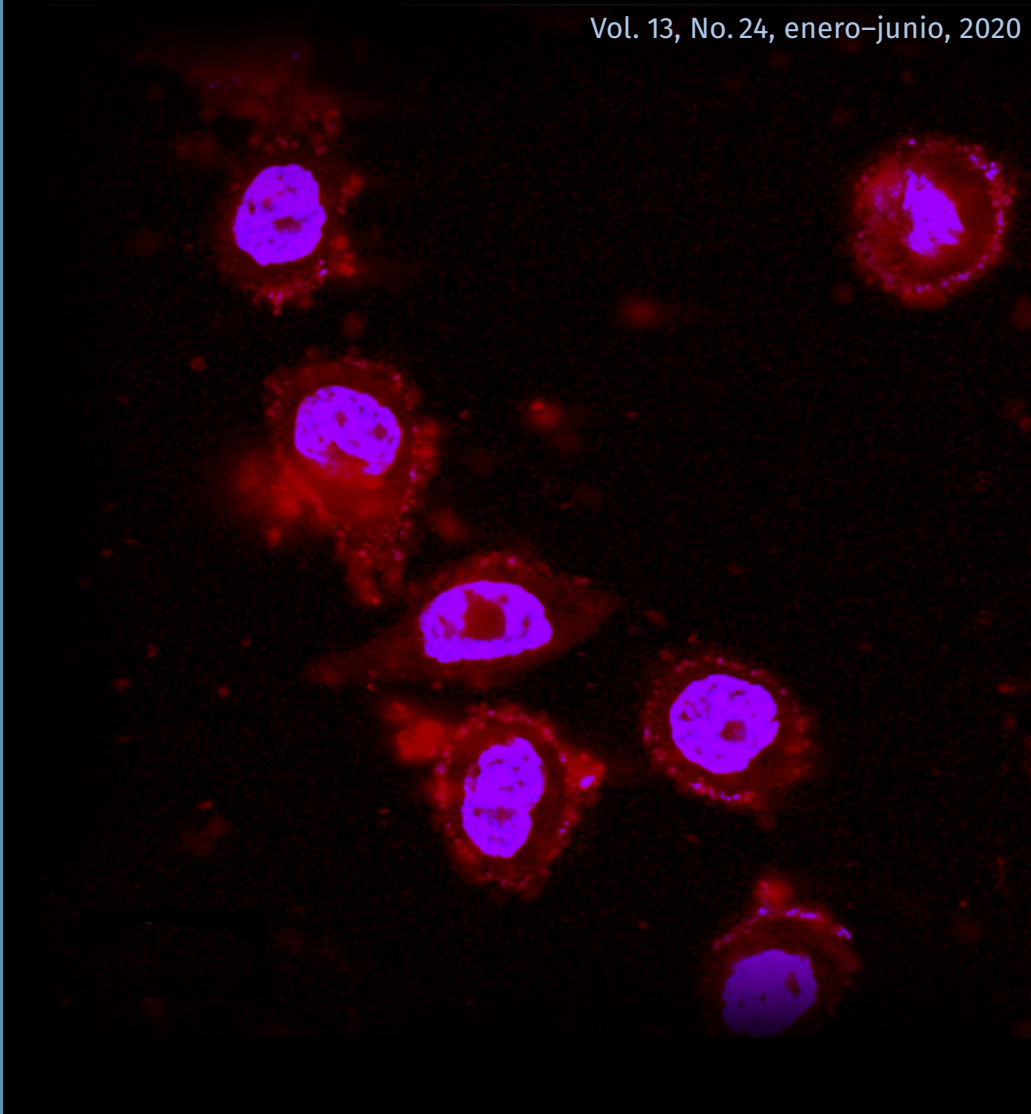


- 
- Nanofotónica, avances, retos y aplicaciones
- Formación de nanocristales por reprecipitación
- Fabricando nanoestructuras por ablación láser y
SU USO EN SERS
- Micro y nanoscopía a frecuencias de GHz y THz
- Controlando luz con luz en coloides
- Metamateriales nanoestructurados
- Regulación y normas técnicas para nanotecnología

Mundo Nano

Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología

Vol. 13, No. 24, enero-junio 2020

www.mundonano.unam.mx

DIRECTORIO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Enrique Graue Wiechers
Rector
Leonardo Lomelí Venegas
Secretario General

Guadalupe Valencia García
Coordinadora de Humanidades
William Henry Lee Alardín
Coordinador de la Investigación Científica
Juan Manuel Romero Ortega
Coordinador de Innovación y Desarrollo

Rodolfo Zanella Specia
Director ICAT
Mauricio Sánchez Menchero
Director CEIICH
Fernando Rojas Íñiguez
Director CNYN

Mundo Nano • <http://www.mundonano.unam.mx>

Editor en jefe

Rodolfo Zanella Specia • <https://orcid.org/0000-0002-2118-5898> • rodolfo.zanella@icat.unam.mx

Editores

Gian Carlo Delgado Ramos • <https://orcid.org/0000-0001-6851-9309> • giandelgado@unam.mx

Leonel Cota Araiza • leonel@cny.n.unam.mx

Editor asociado

Mario Rogelio López Torres • mrlt@unam.mx

Editor invitado

Raúl Rangel • rrangel@cicese.mx

COMITÉ CIENTÍFICO

María Elena Álvarez-Buyllá
<https://orcid.org/0000-0002-7938-6473>
• eabuylla@gmail.com
Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Rodolfo Omar Arellano Aguilar
Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Simone Arnaldi
• simonearnaldi@gmail.com
Universidad de Padova. Italia

Sergio Fuentes Moyado
• fuentes@cny.n.unam.mx
<https://orcid.org/0000-0002-9843-408X>
Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Jesús González Hernández
• jesus.gonzalez@cidesi.edu.mx
<https://orcid.org/0000-0002-6906-5465>
Centro de Ingeniería y Desarrollo Industrial,
México

Emmanuel Haro Poniatowski
• haro@xanum.uam.mx
Universidad Autónoma Metropolitana. México

Isaac Hernández Calderón
<https://orcid.org/0000-0002-7606-4807>
• Isaac.Hernandez@fis.cinvestav.mx
Centro de Investigación y de Estudios
Avanzados. México

Catherine Louis
Sorbonne Université, UPMC Univ Paris 06.
Francia

Eugenio R. Méndez Méndez
<https://orcid.org/0000-0002-7042-8622>
• emendez@cicese.mx

Centro de Investigación Científica y de
Educación Superior de Ensenada. México

Luis Mochán Backal
<https://orcid.org/0000-0003-0418-5375>
• mochan@em.fis.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

José Saniger Blesa
<https://orcid.org/0000-0001-8024-2541>
• jose.saniger@ccadet.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Pedro Serena Domingo
Consejo Superior de Investigaciones
Científicas. España

Roger Strand
<https://orcid.org/0000-0001-6159-1586>
• roger.strand@svt.uib.no
Universidad de Bergen. Noruega

Julia Tagüeña Parga
• jtp@ier.unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Sergio Ulloa
<https://orcid.org/0000-0002-3091-4984>
• ulloa@ohio.edu

Universidad de Ohio. Estados Unidos

Fern Wickson
<https://orcid.org/0000-0002-2841-4155>
Genøk Center for Biosafety. Noruega

Miguel José Yacamán
<https://orcid.org/0000-0001-5124-7116>
• miguel.yacaman@utsa.edu

Universidad de Texas en Austin. Estados
Unidos

COMITÉ EDITORIAL

Norma Blazquez Graf
• blazquez@unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Ricardo Castaño
Universidad Distrital Francisco José de
Caldas, Colombia

Gabriela Alicia Díaz Guerrero
<https://orcid.org/0000-0003-2160-2732>
• diaz@hsica.unam.mx

Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Roberto Escudero Derat
• escu@unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Ruben J. Lazos Martínez
• rlazos@cenam.mx
Centro Nacional de Metrología. México

Louis Lemkow
• Louis.Lemkow@uab.es
Universidad Autónoma de Barcelona.
España

Sofía Liberman Shkolnikoff
Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Paulo Martins
• marpaulo@ipt.br
Instituto de Pesquisas Tecnológicas do
Estado de São Paulo. Brasil

Aquiles Negrete Yankelevich
• aqny@unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Gerko Oskam
Instituto Politécnico Nacional. México

Fernando Rojas Íñiguez
• frojas@cny.n.unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Noboru Takeuchi Tan
• takeuchi@cny.n.unam.mx
Universidad Nacional Autónoma de México.
México

Joaquín Tutor Sánchez
Universidad Pontificia Comillas. España

Isauro Uribe Pineda • isauribe@unam.mx
Editor técnico

Concepción Alida Casale Núñez
Cuidado de la edición



Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología, Vol. 13, Núm. 24, enero-junio 2020, es una publicación semestral, en versión electrónica, editada por la Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México, a través del Instituto de Ciencias Aplicadas y Tecnología (ICAT), el Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNYN) y el Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades (CEIICH), Torre II de Humanidades 4º piso, Circuito Escolar, Ciudad Universitaria, Coyoacán, 04510, Ciudad de México, México. <http://www.mundonano.unam.mx>, mundonanounam@gmail.com. Editores responsables: Gian Carlo Delgado Ramos y Mario Rogelio López Torres. Reserva de Derechos al Uso Exclusivo Núm. 04-2015-062512122500-203, otorgado por el Instituto Nacional del Derecho de Autor, ISSN 2448-5691. Responsable de la última actualización de este número: Isauro Uribe Pineda, CEIICH-UNAM. Fecha de la última actualización: 7 de enero de 2020. Servicios que indexan a Mundo Nano: DOAJ, Latindex, REDIB, Conacyt, Scielo-México.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura de los editores. Prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin la previa autorización por escrito de los editores responsables.



Atribución-NoComercial (CC BY-NC 4.0 Internacional)

CONTENIDO / CONTENTS

Vol. 13, Núm. 24, enero-junio 2020 / doi: <http://dx.doi.org/10.22201/ceiich.24485691e.2020.24>

1e-2e PRESENTACIÓN / PRESENTATION

Raúl Rangel
Editor invitado

ARTÍCULOS DE INVESTIGACIÓN / RESEARCH ARTICLES

Nanofotónica / Nanophotonic

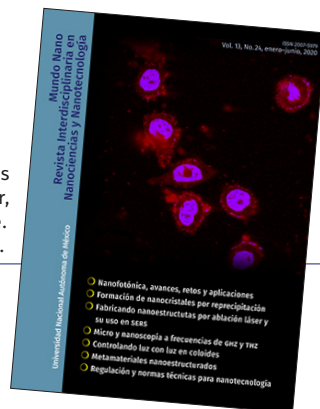
- 1e-24e **Algunas aplicaciones de la nanofotónica en la biomedicina**
Some applications of nanophotonics in biomedicine
Elder De la Rosa, Gonzalo Ramírez, Sandeep, Tanya Camacho,
Pedro Salas Salas, Tzarara López-Luke
- 1e-12e **Fabricación de nanoestructuras por ablación láser y su uso en SERS con bajo umbral de detección: el caso de Ag-Nps**
Manufacturing of nanostructures by laser ablation and its use in SERS with low detection threshold: the case of Ag-NPs
V. Alonso Camarena-Chávez, H. Mauricio Reynoso De La Cruz,
J. Ulises Álvarez-Martínez, Alejandro Martínez-Bórquez, G. Gutiérrez-Juárez,
G. Ramos-Ortiz, R. Castro-Beltrán
- 1e-11e **Formation of hexamethylbenzene: chloranil charge transfer nanocrystals**
Formación de nanocristales de transferencia de carga de hexametilbencen: cloranil
Caswell R. Bennett, Aisha Khatib, Justin M. Sierchio, Edward Van Keuren
- 1e-16e **Controlling light with light in silver-nanospheres and gold-nanorods colloids**
Controlando luz con luz en coloides de nanoesferas de plata y nanobastones de oro
Cid B. de Araújo, Albert S. Reyna, Nathália Talita C. Oliveira

ARTÍCULOS DE REVISIÓN / REVIEW ARTICLES

- 1e-18e **Metamateriales nanoestructurados: avances en el cálculo de sus propiedades ópticas**
Nanostructured metamaterials: advances in the calculation of their optical properties
Ulises R. Meza, Bernardo S. Mendoza, W. L. Mochán

Diseño de portada: Martha Laura Martínez Cuevas
Imagen: Elder De la Rosa, Gonzalo Ramírez, Sandeep Panikar,
Tanya Camacho, Pedro Salas Salas, Tzarara López-Luke.
(Véase figura 8c, pág. 21).

Correspondencia: Revista *Mundo Nano*,
Centro de Investigaciones Interdisciplinarias en Ciencias y Humanidades,
Torre II de Humanidades 5º piso, Ciudad Universitaria,
Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México, México.
Correo-e: mundonano@unam.mx



- 1e-18e **Nanofotónica. Los grandes avances y retos de un mundo pequeño**
Nanophotonics. The great advances and challenges of a small world
Víctor Coello
- 1e-14e **Introducción a la microscopía y nanoscopía a frecuencias GHz y THz**
Introduction to microscopy and nanoscopy at GHz and THz frequencies
Naser Qureshi, Cesar Leonardo Ordóñez Romero,
Amado Velázquez Benítez, Oleg Kolokoltsev
- 1e-27e **Regulación blanda, normas técnicas y armonización regulatoria internacional,
para la nanotecnología**
**Soft regulation, technical standards and international regulatory harmonization,
for nanotechnology**
Laura Saldívar Tanaka
- 1e-6e **POLÍTICA EDITORIAL**

Presentación

Presentation

Desde la famosa presentación de Richard Feynman a finales de 1959: *There is plenty of room at the bottom*, en la que explicaba las distintas posibilidades de fabricar dispositivos con dimensiones de unos pocos nanómetros, se suscitó un gran interés por explorar lo que sucede a escalas nanométricas. Sin embargo, este interés se mantuvo en espera durante algunos años, hasta hace relativamente poco, cuando se inventaron las técnicas de fabricación de materiales y dispositivos, así como de visualización con gran resolución espacial que permitieran la exploración de ese mundo.

La idea original de Feynman era la producción de dispositivos electro-mecánicos que incluso fueran capaces de replicarse a sí mismos, pero en la actualidad el interés por dispositivos nanométricos se ha expandido a otros campos, para generar aplicaciones desde el punto de vista químico, biológico, médico, óptico, por mencionar solo algunos. En la mayoría de los casos, el interés en materiales nanoestructurados está basado en la posibilidad de producir sistemas con características diseñadas *ex profeso*, a partir de la manipulación de la composición de los materiales y sobre todo de su estructura.

Algunas de las aplicaciones de estos dispositivos en varios campos de la tecnología son ya una realidad y existe un esfuerzo de investigación muy importante para que también lo sean en muchos otros. Esto es específicamente cierto desde el punto de vista de la óptica y la fotónica en particular, donde se trabaja activamente en el diseño y construcción de diversos metamateriales para la implementación de distintas aplicaciones: el control del espectro de emisión de puntos cuánticos basados en semiconductores, en la destrucción selectiva de células cancerosas mediante las propiedades plasmónicas de nanopartículas metálicas, por mencionar algunas. La capacidad de diseño de los materiales explota en este caso el hecho de que para la luz visible, con longitudes de onda de cientos de nanómetros, al propagarse en materiales heterogéneos con variaciones en composición en distancias de unos pocos nanómetros, estos se comportarán como un medio promedio, con propiedades ópticas muy distintas a las de los elementos individuales que los constituyen. Lo anterior resulta en verdaderos metamateriales con propiedades completamente nuevas y con una latitud de diseño muy importante. Otro aspecto muy interesante, aunque tal vez un poco contraintuitivo, es la posibilidad de producir “circuitos ópticos” con dimensiones laterales nanométricas. Normalmente la longitud de onda de la luz limita el tamaño lateral de tales dispositivos, las guías de ondas, a valores relativamente grandes, del orden de unos cientos de nanómetros. No obstante, el gran confinamiento de los campos electromagnéticos en distancias muy inferiores a la longitud de onda de la luz, que se ob-



tiene mediante la excitación de plasmones de superficie en interfaces metal-dieléctrico, permite reducir las dimensiones laterales de tales guías plasmónicas a unos pocos nanómetros. Muchas aplicaciones fotónicas implican el uso de guías de onda que posibilitan cierto grado de integración en estos dispositivos, de manera análoga los circuitos electrónicos, por lo cual la plasmónica presenta la posibilidad de lograr un alto grado de integración.

Es así que la nanofotónica, es decir, la exploración de funcionalidades fotónicas: emisión, transmisión y modulación de luz en sistemas a escala nanométrica, se ha desarrollado fuertemente en los últimos años, visualizándose aplicaciones de dispositivos fotónicos en telecomunicaciones, sensado químico, biomedicina, entre otras. En este número de *Mundo Nano* sobre nanofotónica presentamos un conjunto de artículos que muestran diferentes aspectos de este desarrollo, tanto en instituciones nacionales como del extranjero, incluidos varios artículos de revisión en los subcampos de la plasmónica, la formación de imágenes con THz, la aplicación de la nanofotónica en la biomedicina y en el control de luz con luz en nanocompuestos, ofreciéndonos un panorama del progreso en estos campos.

Se incluye también, en este número, un artículo que revisa algunos de los textos más relevantes que argumentan y opinan sobre las distintas formas voluntarias para vigilar la nanotecnología, así como la discusión en torno a que tipo de regulación es deseable cuando se busca la gobernanza de una tecnología de relativa novedad y con diversidad de aplicaciones y productos.

Raúl Rangel
Editor invitado

Algunas aplicaciones de la nanofotónica en la biomedicina[◇]

Some applications of nanophotonics in biomedicine

Elder De la Rosa,^{*•} Gonzalo Ramírez,^{**} Sandeep Panikar,^{***}
Tanya Camacho,[†] Pedro Salas,[‡] Tzarara López-Luke[§]

ABSTRACT: In this work, the optical and electronic properties of nanomaterials are discussed, its fundamental characteristics and its application in the design of devices and techniques for detection, imaging and therapy, especially in cancer problems, are analyzed. Some recent results obtained in our laboratory where we have been able to measure concentrations of the order of 10^{-22} moles of complexes of interest are discussed. We report the detection of residues in blood of medications of the order of 10^{-8} and 10^{-9} molar (M), which opens the way for drug monitoring with a focus on the implementation of a personalized medicine. We discuss results of therapy techniques with the use of nanomaterials that have allowed us to reduce cell viability below 10%. These results show that nanotechnology is changing the health paradigm to preventive medicine, personalized and available to everyone.

KEYWORDS: nanotechnology, nanoparticles, SERS, nanophotonics, bionanophotonics, nanomedicine, teranotic medicine.

RESUMEN: En este trabajo se discuten las propiedades ópticas y electrónicas de nanomateriales, se analizan sus características fundamentales y su aplicación en el diseño de dispositivos y técnicas para la detección, imagen y terapia, especialmente en problemas de cáncer. Se discuten algunos resultados recientes obtenidos en nuestro laboratorio donde hemos podido medir concentraciones del orden de 10^{-22} moles de complejos de interés. Reportamos la detección de residuos en sangre de medicamentos del orden de 10^{-8} y 10^{-9} molar (M), lo que abre el camino para el monitoreo de fármacos con un enfoque a la implementación de una medicina persona-

Recibido: 2 de septiembre de 2019.

Aceptado: 18 de octubre de 2019.

[◇] Agradecemos al Conacyt por el apoyo financiero para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto con referencia 259192, y a la Universidad De La Salle Bajío por el apoyo a través del proyecto 19-021. Sandeep Panikar agradece, a Conacyt por su beca doctoral.

^{*} Facultad de Ingenierías, Universidad De La Salle Bajío, Campus Campestre, León, Guanajuato, 37150, México.

^{**} Centro de Investigación en Química Aplicada, COITTEC. 140, Blvd. Enrique Reyna, Saltillo, 25294, México.

^{***} Facultad de Ingenierías, Universidad De La Salle Bajío, Campus Campestre. Unidad de Biotecnología Médica y Farmacéutica, Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, México.

[†] Unidad de Biotecnología Médica y Farmacéutica, Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco.

[‡] Centro de Física Aplicada y Tecnología Avanzada, Universidad Nacional Autónoma de México, AP 1-1010 Querétaro, Qro. 76000 México.

[§] Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Ciudad Universitaria, Morelia, 58030, México.

• Autor de correspondencia: edelarosa@delasalle.edu.mx



lizada. Discutimos resultados de técnicas de terapia con el uso de nanomateriales que han permitido reducir la viabilidad celular por debajo del 10%. Estos resultados muestran que la nanotecnología está cambiando el paradigma en salud a una medicina preventiva, personalizada y al alcance de todos.

PALABRAS CLAVE: nanotecnología, nanopartículas, SERS, nanofotónica, bionanofotónica, nanomedicina, medicina teranóstica.

Introducción

EN ESCALA nanométrica, las propiedades de los materiales, o más precisamente nanomateriales, están determinadas por el tamaño y forma de la partícula donde el comportamiento de los electrones está definido por efectos cuánticos <<https://www.nano.gov/timeline>>. Para tener una idea del tamaño, considere que un nanómetro (nm) es una mil millonésima parte de un metro, o bien que en un milímetro caben un millón de nanómetros, o bien considere que el ancho de una doble cadena de ADN mide entre 2.2 y 2.6 nanómetros. Es decir, la nanoescala es donde ocurren muchos de los fenómenos biológicos y en este sentido los nanomateriales tienen una gran oportunidad de aplicación en el área biomédica.

Por sus propiedades, estos nanomateriales encuentran aplicaciones diversas prácticamente en todas las áreas y aportan soluciones a problemas fundamentales que aquejan a la humanidad (Lauterwasser, 2005; US National Science and Technology Council, 1999; Burda *et al.*, 2005; Roew *et al.*, 1999; Pitkethly, 2004). Con los nanomateriales se diseñan textiles inteligentes, materiales más resistentes y más ligeros para la construcción y transporte (Cherenack y Van Pieterse, 2012; Das y Mitra, 2014). Se impacta en la industria electrónica y de comunicaciones en el diseño de nuevos dispositivos que están definiendo las nuevas tecnologías de comunicación (Yin y Tapolin, 2013; Choi *et al.*, 2016; Senellart *et al.*, 2017).

Se diseñan nanomateriales para proteger el medio ambiente, pues con este tipo de materiales se planean celdas solares de última generación, se implementan procesos para la limpieza de agua y se proyectan sensores para la detección de contaminantes (Kumar *et al.*, 2017; Savage y Diallo, 2005; Khin, 2012). En medicina y salud se diseñan biosensores para detección temprana de compuestos asociados con problemas de salud, se usan nanomateriales para obtener imágenes de áreas dañadas que permiten una identificación rápida y precisa, y se implementan diferentes tipos de terapia, entre ellas terapia fototérmica, terapia fotodinámica y la entrega dirigida de medicamentos (Riehemann *et al.*, 2009; Shi *et al.*, 2017; Lammers *et al.*, 2011; Bai *et al.*, 2015). Desde su nacimiento, la nanotecnología se ha considerado como la tecnología del futuro, siendo esta cada vez más presente.

Las propiedades ópticas y electrónicas de los nanomateriales dan origen a la *nanofotónica*: ciencia y tecnología para la generación, absorción, manipulación, reflexión, esparcimiento y detección de fotones. La interacción de estos nanomateriales o sistemas nanoestructurados con la materia biológica

da lugar a la *bionanofotónica* y, más en particular, a la *nanomedicina* (Riehemann *et al.*, 2009; Shi *et al.*, 2017). En esta última, y gracias a la nanotecnología, se ha desarrollado la medicina teranóstica, aproximación que contempla el uso de nanocomplejos capaces de funcionar para la detección, imagen, terapia y recabar información sobre el efecto de la terapia de manera simultánea. Es un coctel que identifica el problema de salud, introduce la terapia y coadyuva a determinar el efecto de la misma (Lammers *et al.*, 2011; Bai *et al.*, 2015).

En este trabajo, presentamos una descripción de las propiedades de diferentes tipos de nanomateriales que tienen potencial para ser utilizados en aplicaciones bionanofotónicas y biomédicas. Posteriormente, presentamos resultados recientes obtenidos en nuestro grupo, sobre el uso de dichos nanomateriales relevantes en el diseño de biosensores, detección, imagen y diferentes tipos de terapia contra cáncer, incluyendo el uso de complejos teranósticos que combinan los diferentes tipos de terapia.

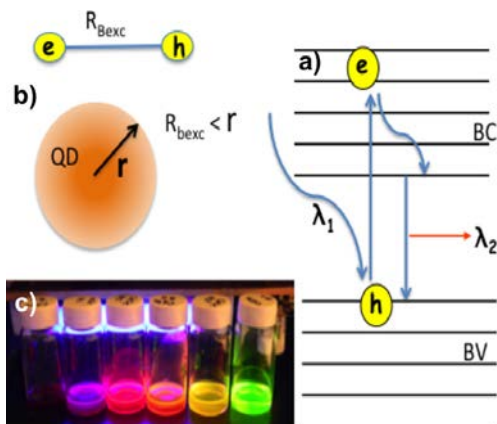
Fundamentos

Puntos cuánticos y el efecto de confinamiento

Las nanopartículas (NPs) más utilizadas en bionanofotónica para aplicaciones biomédicas o nanomedicina son los puntos cuánticos, las nanopartículas cerámicas y fluoradas, y las nanopartículas metálicas. Los puntos cuánticos (QDs, por sus siglas en inglés) son NPs semiconductoras que presentan el llamado efecto de confinamiento cuántico. Este fenómeno ocurre cuando el movimiento de los electrones queda confinado en al menos una dirección menor a 100 nm. El confinamiento puede ser débil, mediano y fuerte para una, dos y tres dimensiones, respectivamente. El resultado del confinamiento es una descomposición de las bandas de energía a niveles discretos de energía y un ensanchamiento de la banda prohibida. La máxima intensidad de confinamiento y, con ello, el máximo ensanchamiento de la banda prohibida, ocurre cuando el radio de Bohr del excitón R_{Bexc} (separación del par electrón-hueco (e-h)), que se forma cuando se excita un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción del semiconductor, tiene un tamaño comparable al diámetro de la NP. Como es de esperarse, depende de la composición del material, obteniéndose un valor típico entre 3 y 5 nm para el caso de CdSe. Cuanto más comparable sea el radio de Bohr y el diámetro de la nanopartícula, mayor será el ensanchamiento. El resultado neto de este fenómeno es la capacidad de sintonizar la emisión de un QD controlando su tamaño (figura 1), (Bera *et al.*, 2010; Pu *et al.*, 2018). Los QDs son altamente brillantes, sin embargo presentan defectos de superficie que promueven relajaciones no radiativas reduciendo su eficiencia de emisión; esto se resuelve agregando una capa sobre la superficie de un material con una banda prohibida mayor formando una nanopartícula tipo núcleo/coraza con la que se han reportado eficiencias cuánticas del 90% (Pu *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2015).



FIGURA 1. a) Diagrama esquemático que muestra la discretización de las bandas de energía y el ensanchamiento de la banda prohibida para un punto cuántico, λ_1 se refiere al fotón que excita el electrón de la banda de valencia a la banda de conducción y λ_2 se refiere al fotón (fluorescencia) que resulta de la recombinación del par electrón-hueco; b) diagrama esquemático que muestra el radio de Bohr del excitón (R_{Bexc}) y un punto cuántico de radio r ; c) fotografía de puntos cuánticos de CdSe con diámetros entre 3 y 6 nm, obtenidos en nuestro laboratorio por el método de inyección caliente ampliamente reportado en la literatura, ver, por ejemplo (Bera *et al.*, 2010; Pu *et al.*, 2018; Yang *et al.*, 2015).



Fuente: Elaboración de los autores.

Nanopartículas dopadas con lantánidos (Ln^{3+})

Otra forma de obtener una señal luminosa altamente sintonizable es dopando con lantánidos (Ln^{3+}) a las NPs de óxidos, oxisulfuros, oxifloruros o fluoruros. En este caso, el color o longitud de onda de la señal emitida se obtiene del lantánido que se elija. No hay confinamiento cuántico pues los lantánidos ya tienen niveles discretos de energía y el compuesto que lo soporta requiere tamaños menores a 1 nm para presentarlo. Sin embargo, el tamaño de la NP y su alta área superficial pueden modificar la interacción entre los lantánidos y la energía fonónica o vibración de la red cristalina del soporte. Esto da como resultado relajaciones del ion dopante que en otras condiciones no ocurren, dando lugar a emisiones que típicamente no suceden o lo hacen en forma más eficiente. Hay dos maneras de producir luz con los lantánidos. Una es cuando se excita con una longitud de onda λ_1 y se obtiene una señal de menor energía con longitud de onda λ_2 . En este caso se habla de conversión descendente o simplemente fotoluminiscencia. Los iones más utilizados son Eu^{3+} (rojo), Tb^{3+} (verde), Sm^{3+} (naranja), Ce^{3+} (amarillo) (Yuan, Wang, 2006; De la Rosa-Cruz *et al.*, 2003). Todos son utilizados para producir luz de diferentes colores, pero el último es el que hace posible la obtención de LEDs de luz blanca (figura 2).

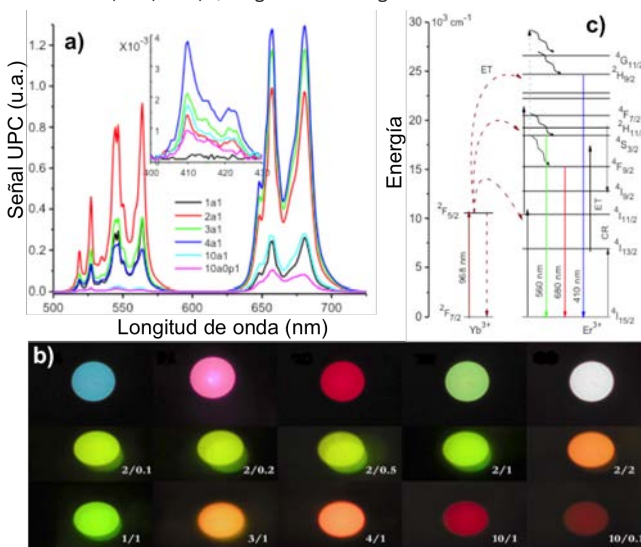
El otro caso es cuando se excita con una longitud de onda λ_1 de menor energía que la señal obtenida λ_2 . En este caso, se excita con luz en el cercano infrarrojo (NIR) y se obtiene luz visible. A este fenómeno se le conoce como conversión ascendente (UC, por sus siglas en inglés); es un fenómeno cooperativo pues requiere la absorción de al menos dos fotones de baja energía

para producir un fotón de mayor energía. En la mayoría de los casos se utiliza Yb^{3+} como absorbedor de la luz de excitación por su alta sección transversal de absorción y transfiere su energía a otros iones que tienen niveles de energía resonantes con el único nivel que presenta el Yb^{3+} . Con la combinación adecuada de diferentes iones es posible obtener emisión en todo el rango visible del espectro incluyendo luz blanca. Los iones más estudiados son el Er^{3+} que produce bandas de emisión dominantes en el verde y el rojo; el Tm^{3+} con bandas de emisión en el azul y rojo; el Ho^{3+} con bandas en el verde y rojo; el Pr^{3+} con emisión roja (figura 2), (Gnach, Bednarkiewicz, 2012; Wang, Liu, 2014; Solis *et al.*, 2010).

Nanopartículas metálicas

Las nanopartículas metálicas son, sin duda, las más atractivas para aplicaciones en bionanofotónica, especialmente las NPs de oro. En este caso, los electrones de superficie de la NP forman un plasma que oscila con la frecuencia del campo eléctrico incidente. Esta oscilación coherente de los electrones en la banda de conducción a una frecuencia de resonancia es a lo que se le llama plasmón de superficie localizada resonante (LSPR, por sus siglas en inglés) y depende de la densidad de electrones f , del medio efectivo, del índice de re-

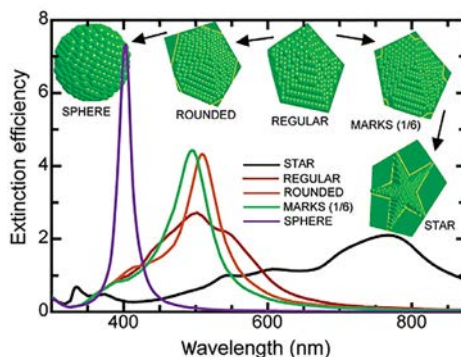
FIGURA 2. a) Se muestran las bandas de emisión verde y roja del Er^{3+} después de ser excitado a 980 nm, a diferentes concentraciones de Yb^{3+} ; b) fotografía de los diferentes colores que es posible obtener mediante la combinación adecuada de Ln^{3+} ; la última línea de colores es el resultado de variar la concentración de Yb^{3+} a una concentración fija de Er^{3+} , la penúltima corresponde a una variación de la concentración de Er^{3+} a una concentración fija de 2 mol% de Yb^{3+} , mientras que la antepenúltima línea, de izquierda a derecha, se obtiene utilizando Tm^{3+} (azul y rosa), Er^{3+} (verde y rojo) y la luz blanca se obtiene combinando Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} ; c) diagrama de energía característico del Yb-Er .



Fuente: Tomado de: Solis *et al.* (2010).

fracción n , del tamaño r , de la forma de la NP y de la separación entre ellas. Es decir, la posición espectral del LSPR se sintoniza cambiando el tamaño, la forma de la nanopartícula metálica y las propiedades del medio donde se encuentra (figura 3). El coeficiente de extinción del plasmón de resonancia está compuesto por el coeficiente de absorción y el de esparcimiento, $C_{ext} = C_{abs} + C_{esp}$, es decir, parte de los fotones incidentes son absorbidos y parte son esparcidos mayoritariamente en forma elástica (C. Noguez, 2007). Cuando la NP es pequeña, C_{ext} está dominado por el coeficiente de absorción C_{abs} . En este caso, la luz absorbida induce un incremento de temperatura entre 5 y 10 °C suficiente para inducir la muerte celular, por lo cual es un excelente candidato para usarse en terapia fototérmica. Sin embargo, para nanopartículas esféricas pequeñas (< 70 nm) la posición del plasmón de resonancia está localizada en la parte visible del espectro que tiene muy baja penetración en el tejido. Cuando se incrementa el tamaño de la NP o cambia su forma, el coeficiente de extinción está dominado por el esparcimiento de la luz y el plasmón de resonancia se corre al cercano infrarrojo. La luz en el cercano infrarrojo tiene mejor penetración en el tejido, pero al presentar baja absorción la terapia fototérmica no es viable. Para superar este problema, se han desarrollado otras aproximaciones para obtener altos niveles de absorción en la parte del cercano infrarrojo del espectro (Pissuwan *et al.*, 2006; Huang *et al.*, 2006; Gobin *et al.*, 2007). Además, cuando se tienen NP en forma de estrellas, estas pueden depolarizar la luz incidente mientras que las esferas la mantienen. Este fenómeno, además del esparcimiento, es ampliamente utilizado para el diseño de biosensores. La sección transversal de absorción es $\sigma_{abs} \propto f$ y la sección transversal del esparcimiento es $\sigma_{esp} \propto f^2$ para una partícula en general. Para una NP metálica $f \approx 10^{-5}$ mientras que para una molécula $f \approx 1$. Es decir, σ_{abs} and σ_{esp} es cinco y diez órdenes de magnitud mayor que una molécula, respectivamente. Esto se explica porque las NPs metálicas son

FIGURA 3. Gráfico que muestra la sintonización de la posición del plasmón de resonancia localizado de una NP metálica como resultado del cambio de forma de la NP, en este caso corresponde a una nanopartícula de plata.



Fuente: Tomado de Noguez (2007).

mejores absorbedores y mucho mejores produciendo esparcimiento, lo cual las hace ideales para el diseño de biosensores (Bauch *et al.*, 2014; Ament *et al.*, 2012; Oliverio *et al.*, 2017).

Cuando la luz incide sobre una molécula, la mayoría de los fotones se esparcen elásticamente, esto se conoce como esparcimiento Rayleigh. Pero hay una pequeña fracción de fotones, aproximadamente 1 de cada 10^6 fotones, que se esparcen en forma inelástica, esto es, sufren dispersión óptica a diferentes frecuencias de los fotones incidentes. A esta señal se le conoce como dispersión Raman y da lugar a la espectroscopía Raman. La señal, aunque muy pequeña, es una firma de la molécula que la produce y está definida por los enlaces que la forman, su estructura, esfuerzos sobre la muestra y el medio donde se encuentra. Estas características hacen de la espectroscopía Raman una técnica muy poderosa para la identificación de compuestos y el diseño de biosensores, siempre y cuando se pueda amplificar la señal.

La señal Raman se amplifica cuando la molécula de interés se coloca lo suficientemente cerca de una NP metálica, para que experimente la amplificación del campo eléctrico producida por la oscilación del plasma de electrones. El factor de calidad Q es una medida del número de oscilaciones y del incremento de la amplitud del campo local y se calcula como la razón entre la parte real e imaginaria del campo eléctrico: $Q \propto -\text{Re } E_m / \text{Im } E_m$ $10 < Q < 100$. El factor de realce del campo local $EF \propto Q^2 \rightarrow 10^2 - 10^4$ que corresponde al factor de realce de la absorción y emisión de una molécula adsorbida sobre la superficie de una NP metálica. La señal Raman amplificada por superficie (SERS, por sus siglas en inglés) es un proceso de dos fotones por lo que el factor de realce experimentado es $EF \propto Q^4 \rightarrow 10^4 - 10^8$; no obstante, cuando se considera un sistema en resonancia y la forma de la NP como estructuras que amplifican mayormente el campo eléctrico como el efecto nanoantena, es posible alcanzar factores de realce de 10^{14} (Chorsi *et al.*, 2017; Sharma *et al.*, 2012; Kneipp *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2015).

Bionanosensores

Los bionanosensores pueden ser clasificados de acuerdo con el tipo de mecanismo de transducción usado para la generación de señales como, electroquímicos, piezoeléctricos y ópticos. Estos últimos poseen la capacidad de detectar variaciones en las propiedades relacionadas con la radiación electromagnética como la longitud de onda, el tiempo de decaimiento, la intensidad de emisión o luz esparcida tanto elástica como inelástica (Raman) y la polarización de la luz (Kneipp *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2015; Shao *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2019; Srivastava *et al.*, 2017). Son de bajo costo de fabricación, de alta portabilidad, gran sensibilidad y selectividad, tiempo de respuesta rápida y gran resolución espacial. En los últimos años, se han desarrollado diversos nanosensores basados en luminiscencia utilizando materiales fluorescentes como colorantes orgánicos, QDs y nanopartículas metálicas (Oliverio *et al.*, 2017; Chorsi *et al.*,

2017; Sharma *et al.*, 2012; Kneipp *et al.*, 2008; Li *et al.*, 2015; Shao *et al.*, 2010; Sun *et al.*, 2019; Srivastava *et al.*, 2017; Hildebrand, 2011).

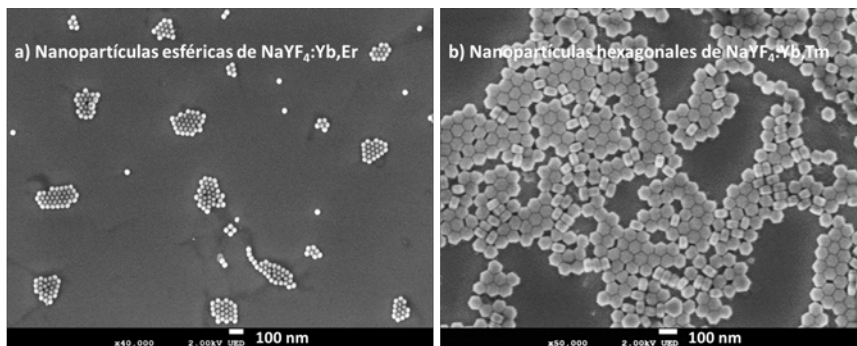
Sin embargo, estos materiales requieren ser excitados con luz ultravioleta-visible, lo cual introduce ruido de fondo derivado de los procesos de autofluorescencia. Fenómeno que podría llegar a limitar su adecuado funcionamiento, así, actualmente se buscan nuevos materiales luminiscentes capaces de evitar esas limitaciones.

Fluorescencia

Las nanopartículas con conversión ascendente (UCNPs), como discutimos antes, convierten la luz de excitación en el cercano infrarrojo (NIR) en emisiones en las regiones ultravioleta, visible, o cercano infrarrojo de menores longitudes de onda mediante un proceso de absorción de múltiples fotones. Dichos materiales presentan varias ventajas para el desarrollo de nanosensores, la detección de biomarcadores, el escaneo óptico y algunas otras aplicaciones respecto a los fluoróforos mencionados anteriormente. Con el uso de UCNPs se elimina la autofluorescencia (con ello se mejora la relación señal/ruido) y se mejora la resistencia a la fotodegradación. Presentan, asimismo, emisiones intensas, sintonizables y modulables, baja toxicidad, prolongados tiempos de vida media de emisión, así como eliminación de los efectos causados por la luz de alta energía necesaria para la excitación (De la Rosa-Cruz *et al.*, 2003; Gnach y Bednarkiewicz 2012; Wang y Liu, 2014; Solis *et al.*, 2010; Dong *et al.*, 2015).

Existen diferentes métodos para la síntesis de NPs, entre ellas, sol-gel, precipitación, combustión, hidrotérmica, entre otras. Cualquiera que sea el método utilizado, es necesario optimizarlo para obtener NPs con tamaño controlado, estructura cristalina y morfologías específicas (figura 4). Gracias a ello, las UCNPs pueden ser usadas como donadoras en sistemas de detección basados en transferencia de energía por resonancia de fluorescencia (FRET). Este fenómeno es un proceso no radiativo que ocurre entre un donador y un aceptor de energía, y para que ocurra existen dos condiciones primordiales: i) las moléculas del donador y aceptor deben estar muy próximas entre sí (10-100 Å), y, ii) el espectro de absorción del aceptor se debe traslapar con el espectro de emisión de fluorescencia del donador. De manera general, los mecanismos de detección en los nanosensores basados en transferencia de energía por resonancia pueden ser activados modulando la superposición de los espectros de emisión/excitación, o variando la distancia entre el emisor y el receptor. Para manipular la eficiencia del proceso FRET, la absorción de los aceptores debe mostrar cambios significativos (en intensidad o longitud de onda) después de reaccionar con el analito, ya sea para acoplarse con la emisión del donador o para desacoplarse. De ese modo, la emisión será, respectivamente, apagada o recuperada de manera gradual en función de la concentración del analito, con lo que se puede llevar a cabo su cuantificación (Hildebrand, 2011; Dong *et al.*, 2015; Dvide Giust *et al.*, 2018; Gu, Zhang 2018).

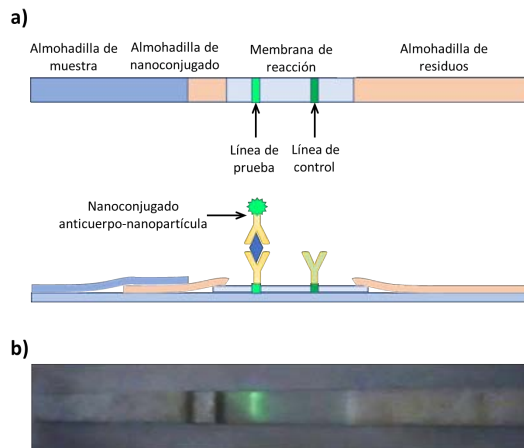
FIGURA 4. Micrografías obtenidas mediante STEM de nanopartículas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ y $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Tm}$ preparadas por el método hidrotermal.



Fuente: Información detallada para la síntesis de este tipo de NPs puede encontrarse en: G. Ramírez-García *et al.* (2018 y 2019).

Como plataforma de análisis de biomarcadores de enfermedades, los nanomateriales también han sido utilizados principalmente para aumentar la sensibilidad y especificidad analítica al ser acoplados a moléculas de interés biológico o farmacéutico. Un ejemplo de estas aplicaciones es el desarrollo de tiras de flujo laminar para la detección cualitativa y cuantitativa de microorganismos patógenos (figura 5). En este esquema, la solución que contiene el complejo de interés se deposita en la almohadilla de muestra y fluye por difusión hacia la almohadilla donde se deposita el nanoconjugado. El nanoconjugado, que consiste de NPs unidas a anticuerpos específicos que se adhieren o atrapan al complejo de interés, fluye hacia la línea de prueba. La línea de prueba contiene anclados los mismos anticuerpos que contienen los nanoconjugados de manera que atrapa el complejo de interés que está atrapado a la NP formando una estructura tipo sandwich. Si el complejo de interés no está presente, el nanoconjugado no es atrapado y sigue su camino hacia la línea de control. La línea de control contiene complejos que atrapan al anticuerpo del nanoconjugado fijándolo en ese espacio. Los nanoconjugados atrapados, ya sea en la línea de prueba o de control, producen una señal luminosa observable a simple vista cuando se excita con la longitud de onda apropiada, indicando la presencia o no del complejo de interés. A través de la medición de la intensidad de la señal luminosa es posible cuantificar la concentración del complejo de interés en la muestra bajo análisis. Mediante esta metodología se pueden detectar en forma específica diferentes complejos en tan solo unos minutos, así como también usar diferentes tipos de NPs entre ellas NPs de oro. Más aún, es posible utilizar nanocomplejos de diferentes colores permitiendo desarrollar sistemas multiplexados capaces de detectar más de un complejo de interés. Con esta técnica, recientemente se ha reportado la detección de Vaspín, una proteína presente en la sangre que puede causar diabetes tipo 2, en concentraciones tan bajas como 35 pg/ml (Ali *et al.*, 2017)

FIGURA 5. Diagrama esquemático de una tira de flujo laminar (a), así como la fotografía de una tira con una línea de control positiva usando nanopartículas con conversión ascendente (b).



Fuente: Información detallada para el diseño de este tipo de tiras activas se puede encontrar en: Ali *et al.* (2017); Lian *et al.* (2017); He *et al.* (2016).

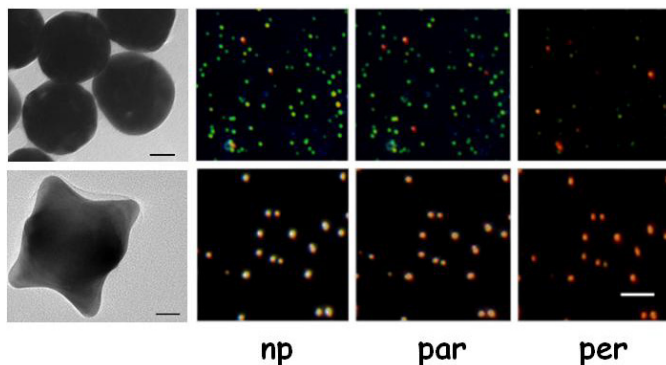
Esparcimiento elástico de luz

Como discutimos antes, el realce del esparramiento de luz incidente sobre una NP de oro ha motivado el estudio de diferentes aproximaciones para el desarrollo de biosensores. En particular la síntesis de NPs terminadas en punta tipo estrella, incrementa el esparramiento y recorre el plasmón de resonancia hacia el cercano infrarrojo (NIR) favoreciendo las aplicaciones biomédicas al alcanzar la primera ventana biológica (Colleen *et al.*, 2006; Kumar *et al.*, 2007; Xie *et al.*, 2017). Además, presentan una depolarización de la luz 15 veces mayor con respecto a la obtenida por las NPs esféricas, lo que ha permitido implementar la técnica de microscopia de campo oscuro sensible a la polarización, como hemos reportado recientemente (figura 6), (Aaron, *et al.*, 2008). La conjugación de NPs contra algún complejo de interés permite el desarrollo de biosensores de mayor sensibilidad y altamente selectivos, haciendo posible su uso en el monitoreo *in-situ* de biomoléculas como se discutirá más adelante.

Dispersión Raman mejorada por efecto de superficie (SERS)

Recientemente, las NPs tipo estrella han recobrado un mayor impulso para ser utilizadas en el diseño de sustratos SERS particularmente útil para la detección de analitos a concentraciones muy bajas (Kumar *et al.*, 2007; Pérez-Mayen *et al.*, 2015; Hiang Kwee Lee *et al.*, 2019). En general, cuando se colocan NPs metálicas lo suficientemente cerca se traslapan los campos maximizándose en un punto que se conoce como punto caliente o *hot spot* que, de acuerdo con cálculos reportados, se localiza en el punto medio entre nanopartículas separadas alrededor de 2 nm (figura 7a), (Kumar *et al.*, 2007). Este efecto es mayor para las

FIGURA 6. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de NPs de oro esféricas y tipo estrella.



Nota: A la izquierda del panel superior e inferior, la barra de escala es de 20 nm. Esparcimiento de luz de NPs de oro esféricas (panel superior) y tipo estrella (panel inferior) obtenido por microscopía de campo oscuro sensible a la polarización. El color rojo de la luz esparcida por NPs tipo estrella sugiere el corrimiento del plasmón de resonancia hacia el rojo. Observe que cuando el polarizador de entrada y salida están perpendiculares (per) el esparcimiento de las esferas se reduce drásticamente mientras que el correspondiente a las estrellas permanece bastante brillante. Cuando los polarizadores están paralelos (par) solo se observa una pequeña disminución de la luz esparcida en ambos casos. La barra de escala es 5 μm .

Fuente: Elaboración de los autores.

NPs que terminan en punta aprovechando el efecto nanoantena demostrado ampliamente teórica y experimentalmente (Kumar *et al.*, 2007; Pérez-Mayen *et al.*, 2015; Hiang Kwee Lee *et al.* 2019). Mejor aún, las NPs plasmónicas empleadas para el diseño de sustratos SERS tienen la capacidad de sintonización para estar en resonancia con el láser de excitación incrementando la dispersión de la señal. Estas características hacen del SERS una técnica inmejorable para la detección molecular a nivel de zeptomoles (10^{-21} moles) de concentración (Kumar *et al.*, 2007). Con tal sensibilidad, se ha reportado la aplicación de la técnica SERS en el área biomédica, desde la detección de biomarcadores de cáncer, infecciones fúngicas, infecciones bacterianas, entre otras; también se ha empleado en muestras de fluidos corporales como saliva, plasma sanguíneo, suero y esputo, así como en la detección de fármacos libres, sin la necesidad de etiquetas o de moléculas reporteras (Panikar *et al.*, 2019; Zukovskaja *et al.*, 2019; Pérez-Mayen *et al.*, 2016; Ceja-Fdez. *et al.*, 2014).

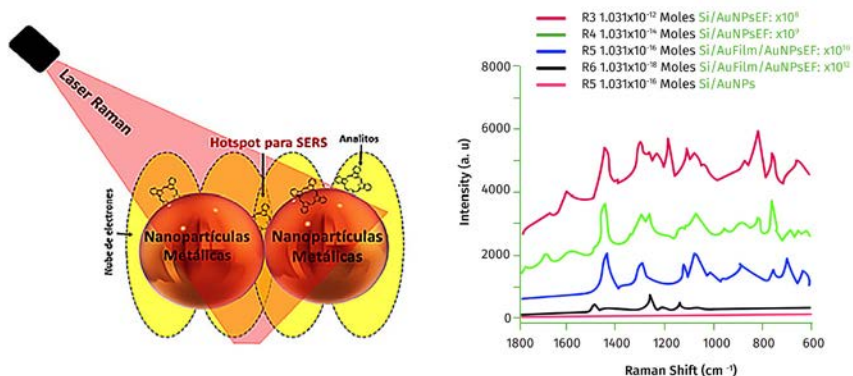
Sin embargo, el mayor problema es el diseño de sustratos con una distribución homogénea de los puntos calientes. La manera de mantener los puntos calientes es funcionalizando en forma apropiada las NPs para que mantengan la separación entre partículas alrededor de 2 nm y sin que interfieran en la aproximación del complejo que se desea medir. Gracias a esta aproximación hemos reportado factores de realce del orden de 10^9 con nanoestrellas de oro, y 10^{12} cuando estas se depositan sobre una película de oro formando puntos calientes entre partícula-partícula y entre partícula-película. Con estas sensibilidades hemos medido concentraciones tan bajas como 10^{-22} moles en un

área de $189 \mu\text{m}^2$ lo cual equivale a 1 molécula cada $3 \mu\text{m}^2$ (figura 7b), (Pérez-Mayen, 2016). Más recientemente, hemos desarrollado sensores SERS basados en óxido de grafeno (GO) donde se anclan nanopartículas de oro tipo estrella funcionalizadas con L-cisteína para evitar el efecto de bloqueo de los puntos calientes por las proteínas de la sangre. El anclaje de las NPs de oro se logra mediante la activación de grupos carboxilos en la superficie del grafeno, usando el método de Hummers. Con esta técnica hemos logrado la detección en sangre de hasta 10^{-8} M de paclitaxel y 10^{-9} M de ciclofosfamida, medicamentos ampliamente utilizados en tratamientos contra cáncer abriendo una avenida para el desarrollo de una medicina personalizada (MP). La MP toma en cuenta que cada organismo reacciona y/o asimila un medicamento en forma diferente, por lo cual, conocer con mayor precisión la cantidad exacta de medicamento que asimila cada cuerpo ayuda a mejora la terapia y reducir los problemas toxicológicos. Un análisis detallado de la preparación de NPs de oro tipo estrella, su funcionalización, activación del grafeno, así como resultados en la detección de medicamentos se reporta en Panikar *et al.* (2019).

Nanomedicina

El uso de la nanotecnología en la medicina ha cobrado gran relevancia para la implementación de nuevas estrategias para la atención de diferentes problemas de salud que aquejan a la población. Sin duda alguna, el cáncer es uno de esos grandes problemas que están siendo estudiados (Riehemann *et al.*, 2009; Shi *et al.*, 2017; Lammers *et al.*, 2011; Bai *et al.*, 2015; Björnmalm *et al.*, 2017). El cáncer, por su agresividad, incidencia, complejidad e incremen-

FIGURA 7. a) Representación esquemática de la generación de *hot spot* debido a la superposición de campo electromagnético entre dos nanopartículas que dan como resultado el realce de la señal Raman en la espectroscopía Raman mejorada en superficie. b) Señal Raman de la Rodamina B a diferentes concentraciones utilizando solamente NPs de oro tipo estrellas y combinada con una película de oro, se observa el efecto de la película de oro en el factor de realce y con ello una mayor sensibilidad.



Fuente: La figura 7b fue tomada de Pérez-Mayen (2016).

to en la fármaco-resistencia, requiere avances en la nanomedicina que permitan detectar y tratar de forma eficiente los mecanismos de desarrollo y metástasis del tumor. Gracias a la alta sensibilidad de las técnicas de detección desarrolladas y discutidas anteriormente, es posible detectar concentraciones muy bajas de proteínas sobre expresadas por algún tipo de cáncer permitiendo un diagnóstico temprano y mejorando las expectativas de éxito de la terapia aplicada. De la misma manera, se han venido desarrollando estrategias desde la nanotecnología para la terapia contra el cáncer que garanticen efectividad y reduzcan los efectos secundarios.

DetECCIÓN e imagen

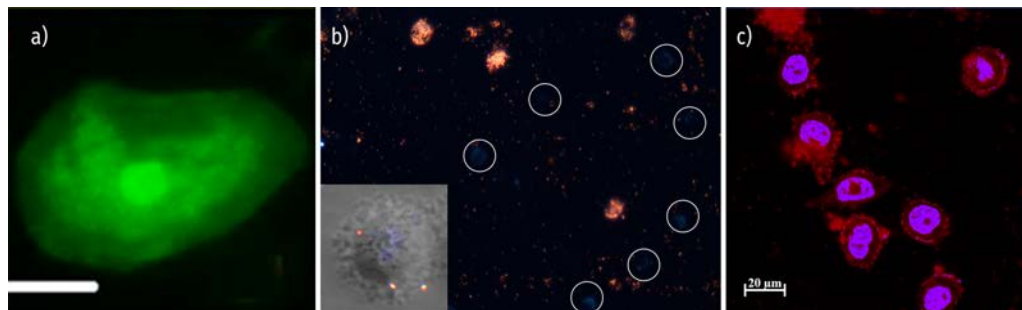
El aprovechamiento de las propiedades ópticas de los nanomateriales y su uso como agentes de contraste ha permitido desarrollar estrategias para la detección por imagenología o escaneo biológico de la presencia de tumores o células cancerígenas en etapas muy tempranas. Es una herramienta en desarrollo útil para evaluar de manera no invasiva la localización y progresión de enfermedades, los efectos de un medicamento o su comportamiento farmacocinético, así como la identificación de biomarcadores de enfermedades. Además de sus propiedades funcionales, para que los nanomateriales puedan ser utilizados como agentes de contraste y, en general, para aplicaciones biomédicas, existen al menos tres requerimientos principales: i) excelente biocompatibilidad; ii) buena dispersión en soluciones acuosas, y, iii) la presencia de grupos funcionales en la superficie que permitan la conjugación con moléculas biológicas activas o moléculas de interés, o la repulsión con las mismas, por ejemplo, para evitar su detección por el sistema inmunológico. El requisito fundamental para el escaneo biológico y la detección temprana es garantizar la selectividad de los agentes de contraste. Esto se logra conjugándolos con anticuerpos, péptidos u oligonucleótidos específicos, de manera que se adhieran solamente a los biomarcadores definidos (Lécuyer *et al.*, 2016; Ramírez-García *et al.*, 2015).

En nuestro grupo hemos utilizado puntos cuánticos (QDs), nanopartículas fluorescentes por conversión ascendente (UCNPs) y nanopartículas de oro (NPAu) para marcar células cancerígenas (figura 8). Además de detectar la presencia de células cancerígenas y/o presencia de proteínas sobre expresadas por ese tipo de cáncer particular, los agentes de contraste nos permiten evaluar los mecanismos de internalización celular y delimitar el área dañada sin afectar las células sanas. La figura 8a muestra células sanas obtenidas directamente de la mucosa oral marcadas con QDs de CdTe sin conjugar, de 4 nm de diámetro, dispersas en agua, que se internalizan y marcan el núcleo y el citoplasma de la célula. El proceso de internalización con NPs no conjugadas se logra controlando el tiempo de incubación; sin embargo, cuando las NPs son muy pequeñas como los QDs la internalización se facilita como puede observarse en la figura 8a. Para un análisis detallado de la síntesis de puntos cuánticos y su uso en el marcado de células se recomienda ver la referencia (Cepeda-Pérez *et al.*, 2016).

La figura 8c muestra células SKBR-3 que sobre expresan la proteína HER2 (Human epidermal grow factor receptor 2 o receptor 2 para el factor de crecimiento epidérmico humano), marcadas con nanopartículas de $\text{NaYF}_4:\text{Yb}$, Er conjugadas de manera covalente con el anticuerpo monoclonal Herceptin, específico para el receptor HER2-positivo presente en la superficie de dichas células de cáncer de mama. Es posible observar la presencia de los nanoconjugados en el citoplasma, mientras que el núcleo ha sido marcado de manera simultánea con el colorante Hoetchst para facilitar el contraste. La fluorescencia observada al ser excitadas a 980 nm indica la presencia del nanocomplejo conjugado y con ello la presencia de la proteína HER2, señalando que la célula está dañada. Esta técnica, además de detectar la presencia de la proteína sobre expresada, indica también el área dañada lo cual permite una acción localizada y de mayor precisión de un proceso de terapia reduciendo los efectos no deseados al afectar células sanas. La conjugación de las NPs con anticuerpos garantiza, además de la selectividad, la detección de bajas concentraciones (en el rango de nano a pico gramos) de la proteína receptora sobre expresada por el cáncer. El proceso de síntesis y conjugación de las NPs se muestra en forma detallada en la referencia (Ramírez-García *et al.*, 2018). La figura 8b muestra células de cáncer de piel A-431 que sobre expresan la proteína EGFR del orden de 10^6 moléculas por célula, marcadas con NPs de oro tipo estrella conjugadas con anti-EGFR mezcladas con células sin marcar en una razón 1:1. Las NPs de oro tipo estrella fueron sintetizadas mediante la reducción de ácido cloroáurico con ácido ascórbico en agua a 0 °C. Posteriormente, se conjugan con anticuerpos monoclonales y se dispersan en agua para incubarse con las células. Una descripción detallada de la síntesis y conjugación de las NPs se puede encontrar en la referencia (Aaron *et al.*, 2008). La imagen en la figura 8b fue obtenida con la técnica de microscopía de campo oscuro con el polarizador y analizador a 90 grados. Se observan claramente las células marcadas y en forma muy débil las células no marcadas, lo que muestra el efecto de la depolarización de la luz por parte de las NPs tipo estrella. La alta sensibilidad de esta técnica sugiere su uso en la detección de eventos de una sola molécula en células, que sería equivalente a la detección de una sola NP adherida a una sola molécula. El recuadro interior en la figura 8b muestra la internalización de tres NPs de oro tipo estrella indicando el potencial de la técnica para la identificación de una sola molécula (Aaron *et al.*, 2008). Estos resultados sugieren un gran potencial para la detección de bajas concentraciones de proteína sobre expresada lo que puede coadyuvar a la detección temprana de cáncer.

En el ámbito terapéutico, los nanomateriales han sido ampliamente utilizados en terapia fotodinámica, terapia fototérmica y como acarreadores de fármacos o nanovectores (Huang *et al.*, 2006; Gobin *et al.*, 2007; Ramírez-García *et al.*, 2018; Zhou *et al.*, 2017). Más recientemente se han venido desarrollando complejos teranósticos que combinan detección, imagen y terapia permitiendo también monitorear el efecto de la misma Lammers *et al.*, 2011; Bai *et al.*, 2015; Gobin *et al.*, 2007; Ramírez-García *et al.*, 2018; Zhou

FIGURA 8. a) Células sanas obtenidas de la mucosa oral marcadas con puntos cuánticos de CdTe sin conjuguar, imagen tomada con microscopio de epifluorescencia, la barra de escala es 5 μm ; b) NPs de oro tipo estrellas conjugadas para marcar células cancerígenas A-431 obtenida por microscopía óptica sensible a la polarización (el polarizador de entrada y el de salida están perpendiculares; los círculos blancos indican células sanas que no fueron marcadas. El recuadro muestra la internalización celular de NPs de oro reportado anteriormente (Aaron *et al.*, 2008); c) microscopía confocal de células SKBR3 (cáncer de mama HER2 positiva) con su núcleo marcado con el colorante Hoechst (azul), y nanoconjugados $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ -Herceptin (rojo).



Fuente: Elaboración de los autores.

et al., 2017). Estos complejos prometen la implementación de una medicina personalizada y preventiva aprovechando la alta sensibilidad de las técnicas de detección ya discutidas.

Terapia fotodinámica

La terapia fotodinámica (TFD) es una estrategia médica para el tratamiento del cáncer, considerada mínimamente tóxica e invasiva, capaz de reducir los efectos secundarios causados, por ejemplo, por tratamientos quirúrgicos, radioterapia o quimioterapia. Involucra al menos tres elementos: i) luz de longitud de onda adecuada; ii) oxígeno, y, iii) un fotosensibilizador. Una vez que se excita al fotosensibilizador este transfiere energía al oxígeno triplete que lo convierte en oxígeno singulete (${}^3\text{O}_2 + hv_{\text{TR}} \rightarrow {}^1\text{O}_2$) y se generan, además, pares electrón-hueco que reaccionan ya sea reduciendo el oxígeno circundante ($e^- + \text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{O}_2^-$ y $\cdot\text{O}_2^- + 2\text{OH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$) u oxidando el agua periférica ($h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$ y $2h^+ + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+$). El resultado total es la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), oxígeno singulete, super óxido, hidroxilo, peróxido de hidrógeno, siendo estos los responsables del estrés oxidativo y capaces de inducir la muerte celular de las células malignas de manera sitio-dirigida. Sin embargo, la aplicación de la TFD no ha podido realizarse de manera efectiva debido a la frecuente hidrofobicidad de los fotosensibilizadores, su degradabilidad química y óptica, y la limitada capacidad de la luz para penetrar a través de los tejidos o la piel hasta llegar al fotosensibilizador y desencadenar su acción terapéutica (Lan *et al.*, 2019).

Recientemente, la TFD ha emergido como una opción muy atractiva al conjugar fotosensibilizadores con diversos nanomateriales a fin de sobreponerse a las limitaciones descritas anteriormente. Estas NPs actúan simple-

mente como vehículos para la entrega de la carga terapéutica en el sitio de acción, o como transductores de energía capaces de modular la intensidad y longitud de onda de la luz usada para la excitación de los fotosensibilizadores (Lécuyer *et al.*, 2016; Ramírez-García *et al.*, 2015 y 2018; Lan *et al.*, 2019).

En nuestro grupo, hemos utilizado NPs con emisión por conversión ascendente (UCNPs) como transductores de energía, gracias a su capacidad de convertir la luz infrarroja en emisiones en las regiones ultravioleta o visible vía la absorción de múltiples fotones. La energía de estas emisiones es capaz de activar los fotosensibilizadores y con ello la acción terapéutica de la terapia fotodinámica. En una primera aproximación, usamos NPs de NaYF₄:Yb,Er con emisión por conversión ascendente en las regiones roja y verde del espectro electromagnético, conjugadas mediante enlaces covalentes con una ftalocianina de zinc que actúa como fotosensibilizador. Después de excitar a 975 nm, las UCNPs son capaces de transferir la banda de emisión roja a las ftalocianinas por medio de FRET, desencadenando la producción de especies reactivas de oxígeno (ROS). Para garantizar la selectividad, se conjuga el complejo UCNPs-ftalocianinas con el anticuerpo monoclonal Trastuzumab permitiendo al nanocompuesto interactuar de manera específica con células de cáncer de mama HER2-positivo, una clase de cáncer particularmente agresiva. Con ello se logró disminuir la viabilidad celular hasta 21% después de administrar 200 µg/mL de inmunocombinados a las células y exponerlas durante 5 minutos a la luz infrarroja a una densidad de potencia de 0.71 W/cm². Además, la banda de emisión roja se encuentra en la región de la ventana de transparencia de tejidos, permitiendo el escaneo biológico o la posible obtención de imágenes a través de la piel (Ramírez-García *et al.*, 2018).

En una segunda aproximación utilizamos nanocomplejos con estructura núcleo@coraza para producir la terapia fotodinámica. En este caso, utilizamos como núcleo NPs de NaYF₄:Yb,Tm cubierta por una capa de unos cuantos nanómetros de una mezcla de TiO₂-ZrO₂ que funciona como fotosensibilizador. Este complejo fue conjugado con el mismo anticuerpo monoclonal Trastuzumab para darles selectividad ante células HER2-positivas de cáncer de mama. En este nanocomplejo se optimizó la concentración de titanio y zirconia para aumentar de manera simultánea la intensidad de emisión del Tm³⁺ en el cercano infrarrojo (801 nm) que se utiliza para detección e imagen de las células y la producción de ROS de diferente naturaleza después de la transferencia de energía proveniente de la banda de emisión ultravioleta de las UCNPs. En condiciones similares al experimento con las ftalocianinas, se logró la reducción de la viabilidad celular de las células de cáncer de mama hasta el 12% con una carga de 400µg/mL de inmunocombinados. La presencia de un fotosensibilizador inorgánico en forma de coraza brinda, además, excelente estabilidad óptica y química (Ramírez-García *et al.*, 2019). En todos los casos la viabilidad celular se midió utilizando el kit azul-alar (alar blue) que es un ensayo bien establecido que funciona mediante el monitoreo y cuantificación de los niveles de fluorescencia como respuesta a

procesos de oxidación-reducción (REDOX) como resultado de una reducción del metabolismo celular. La fluorescencia se midió utilizando el equipo Cytation 5 de Biotek.

Terapia fototérmica

El aumento inducido de la temperatura mediante la incidencia de luz, y su uso como método de terapia para inducir la muerte celular es conocido como hipertermia o terapia fototérmica. De manera similar a los nanocomplejos para TFD, las UCNPs también pueden ser conjugadas con agentes fototérmicos para provocar el aumento local de temperatura, desencadenando la inducción de la apoptosis de las células malignas en el sitio de la incidencia de luz (Ruihan Lv *et al.*, 2017; Li *et al.*, 2018). En nuestro laboratorio hemos creado un nanocomplejo de NaYF₄:Yb,Er con emisiones en las regiones verde y roja, conjugadas con nanopartículas de oro de tamaño inferior a los 10 nm. La luz emitida por las UCNPs en los nanocomplejos es usada de manera simultánea para la excitación del plasmón de resonancia de las nanopartículas de oro (banda verde), el sensado *in situ* de la temperatura (nanotermómetro), y como agente de contraste para el escaneo y detección de células cancerosas mediante luminiscencia (banda roja). Se logró un aumento paulatino de la temperatura (hasta 42.2 °C en 5 minutos), logrando la reducción de la viabilidad celular por debajo del 40% con condiciones similares a las usadas en TFD. Se estima que dicho valor puede disminuir aún más al incidir la luz infrarroja para la excitación de las UCNPs durante periodos más largos. Un resultado importante de este experimento es el uso simultáneo del nanotermómetro para monitorear y mantener la temperatura dentro del rango clínico de aplicación (40-45 °C) con una precisión de ± 0.5 °C, induciendo la muerte celular de las células cancerosas, sin afectar las células sanas (Ramírez-García *et al.*, 2019b).

Otro tipo de nanocompuestos para terapia fototérmica fue desarrollado en nuestro grupo mediante el dopaje de nanopartículas de Fe₃O₄ con lantánidos, logrando la integración simultánea de las propiedades magnéticas y de emisión por conversión ascendente en compuestos de tipo Fe₃O₄:Yb,Er. De manera inesperada, se observó un aumento espontáneo de la temperatura de las nanopartículas al irradiar con luz infrarroja. Se estima que estas nanopartículas podrán ser utilizadas también para el escaneo biológico y terapia fotodinámica de manera simultánea (Ibarra-Sánchez *et al.*, 2018).

Teranóstica

La teranóstica es un campo de reciente creación en la medicina que combina capacidades de diagnóstico y de terapia en una sola herramienta terapéutica. Adicionalmente, implica el monitoreo de la respuesta del paciente a la terapia aplicada logrando mejorar la calidad del tratamiento. El acoplamiento de materiales con diversas propiedades fisicoquímicas como la luminiscencia, magnetismo, termo-responsividad, capacidad de acarreamiento de fármacos y resistencia mecánica e inocuidad pueden brindar nuevas herramientas te-

ranósticas, permitiendo monitorear el progreso de la enfermedad mientras se induce un efecto terapéutico. En nuestro grupo trabajamos en el diseño de estos complejos teranósticos combinando NPs altamente sensibles a la detección e imagen de complejos de interés, capaces de inducir muerte celular por efecto fototérmico, terapia fotodinámica o por la entrega dirigida de medicamentos. Aunque hay varios esquemas para formar estos nanocomplejos, nosotros diseñamos nanocomplejos a base de sílica mesoporosa, polímeros y a base de lípidos. Nuestra investigación continúa arrojando resultados muy interesantes. Recientemente hemos logrado avances muy prometedores combinando terapia fotodinámica y entrega dirigida de fármacos reduciendo la viabilidad celular por debajo del 10% como resultado del efecto sinérgico entre las dos técnicas terapéuticas en células cancerígenas HER2-positivas, resultados que han sido enviados para su publicación.

Conclusión

La nanotecnología está impactando todas las áreas de la actividad humana. Se están diseñando nuevos dispositivos que definirán nuestro estilo de vida futura, especialmente en las áreas de la comunicación y de la salud. Gracias a los nanomateriales, se están diseñando dispositivos para la detección y diagnóstico de enfermedades que no requerirán la ayuda médica y que no requieran grandes equipos. Este proceso se ha venido acelerando al agregar a estos nuevos dispositivos inteligencia artificial que, combinados, seguramente lograrán muy pronto que la detección y el diagnóstico de enfermedades se haga desde un teléfono inteligente. La inclusión de complejos teranósticos promete una gran herramienta para el combate a enfermedades de gran importancia para la humanidad. Esta relativa facilidad de detección, diagnóstico y terapia está delineando el camino para diseñar una medicina que no solo sea preventiva sino personalizada y de bajo costo, verdaderamente al alcance de todos. Sin embargo, es importante realizar estudios profundos sobre el impacto toxicológico en organismos vivos tanto por el uso de nanocomplejos en procesos terapéuticos como la exposición involuntaria de NP.

Referencias

- Aaron, Jesse; Elder De La Rosa, Kort Travis, Nathan Harrison, Justin Burt, Miguel José-Yacamán, Konstantin Sokolov. (2008). Polarization microscopy with stellated gold nanoparticles for robust, *in-situ* monitoring of biomolecules. *Optic express*, 16: 2153-2167. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.16.002153>
- Ali, Muhsin; Memoon Sajid, Muhammad Asad Ullah Khalid, Soo Wan Kim, Jong Hwan Lim, Dongeun Huh, Kyung Hyun Choi. (2020). A fluorescent lateral flow biosensor for the quantitative detection of Vaspin using upconverting nanoparticles. *Spectrochimica Acta Part A*, 226: 117610. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2019.117610>

- Ament, Irene; Janak Prasad, Andreas Henkel, Sebastian Schmachtel, Carsten Sönnichsen. (2012). Single unlabeled protein detection on individual plasmonic nanoparticles. *Nano Lett.*, 12: 1092-1095. <http://dx.doi.org/10.1021/nl204496g>
- Bai, R. G.; K. Muthoosamy, S. Manickam. (2015). *Nanomedicine in theranostics, nanotechnology applications for tissue engineering*, cap. 12, 195-213. <http://dx.doi.org/10.2147/IJN.S153758>
- Bauch, Martin; Koji Toma, Mana Toma, Qingwen Zhang, Jakub Dostalek. (2014). Plasmon-enhanced fluorescence biosensors: a review. *Plasmonic*, 9: 781-799. <http://dx.doi.org/10.1007/s11468-013-9660-5>
- Bera, Debasis; Lei Qian, Teng-Kuan Tseng y Paul H. Holloway. (2010). Quantum dots and their multimodal applications: a review. *Materials*, 3: 2260-2345; <http://dx.doi.org/10.3390/ma3042260>
- Björnmalm, Mattias; Kristofer J. Thurecht, Michael Michael, Andrew M. Scott y Frank Caruso. (2017). Bridging bio-nano science and cancer nanomedicine. *ACS Nano*, 11: 9594-9613. <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.7b04855>
- Burda, Clemens; Xiaobo Chen, Radha Narayanan y Mostafa A. El-Sayed. (2005). Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem. Rev.*, 105: 1025-1102. <http://dx.doi.org/10.1021/cr030063a>
- Ceja-Fdez, A.; T. López-Luke, A. Torres-Castro, D. A. Wheeler, J. Z. Zhang y E. De la Rosa. (2014). Glucose detection using SERS with multi-branched gold nanostructures in aqueous médium. *RSC Advances*, 4: 59233-59241. <http://dx.doi.org/10.1039/C4RA11055B>
- Cepeda-Pérez, Elisa; Iris Aguilar-Hernández, Tzarara López-Luke, Valeria Piazza, Ramón Carriles, Nancy Ornelas-Soto, Elder De la Rosa. (2016). Interaction of TGA@CdTe quantum dots with an extracellular matrix of *Haematococcus pluvialis* microalgae detected using surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS). *Appl. Spectroscopy*, 70: 1561-1572. <http://dx.doi.org/10.1177/0003702816654076>
- Cherenack, Kunigunde y Liesbeth van Pieterse. (2012). Smart textiles: Challenges and opportunities. *J. Appl. Phys.*, 112: 091301. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4742728>
- Choi, Suji; Hyunjae Lee, Roozbeh Ghaffari, Taeghwan Hyeon, Dae-Hyeong Kim. (2016). Recent advances in flexible and stretchable bio-electronic devices integrated with nanomaterials. *Adv. Funct. Mat.*, 28: 4203-4218; <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201504150>
- Chorsi, Hamid T.; Youngkyu Lee, Andrea Alu y John X. J. Zhang. (2017). Tunable plasmonic substrate with ultrahigh Q-factor resonance. *Sci. Reports*, 7: 15985; <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-16288-3>
- Colleen, L.; Nehl Hongwei, Liao Jason, H. Hafner. (2006). Optical properties of star-shaped gold nanoparticles. *Nano Lett.*, 6: 683-688. <http://dx.doi.org/10.1021/nl052409y>
- Das, B. B. y Arkadeep Mitra. (2014). Nanomaterials for construction engineering-A review. *Int. Journal of Materials and Manufacturing*, 2: 41-46. <http://dx.doi.org/10.7763/IJMMM.2014.V2.96>
- De la Rosa-Cruz, Elder; L. A. Díaz-Torres, P. Salas, R. A. Rodríguez, G. A. Kumar, M.

- A. Meneses, J. F. Mosino, J. M. Hernández, O. Barbosa-García. (2003). Luminescent properties and energy transfer in $\text{ZrO}_2\text{:Sm}^{3+}$ nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, 94: 3509-3515. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1599960>
- Dong, Hao; Ling-Dong Sun y Chun-Hua Yan. (2015). Energy transfer in lanthanide upconverting studies for extended optical applications. *Chem. Soc. Rev.*, 44: 1608-1634. <http://dx.doi.org/10.1039/C4CS00188E>
- Giust, Davide; María Isabel Lucío, Afaf H. El-Sagheer, Tom Brown, Lorraine E. Williams, Otto L. Muskens, Antonios G. Kanaras. (2018). Graphene oxide-up-conversion nanoparticle based portable sensors for assessing nutritional deficiencies in crops. *ACS Nano*, 12: 6273-6279. <http://dx.doi.org/10.1021/acsnano.8b03261>
- Gnach, Anna y Artur Bednarkiewicz. (2012). Lanthanide-doped up-converting nanoparticles: Merits and challenges. *Nanotoday*, 7: 532-563. <http://dx.doi.org/10.1016/j.nantod.2012.10.006>
- GobinMin, André M.; Ho Lee Naomi, J. Halas William, D. James Rebekah, A. Drezek Jennifer, L. West. (2007). Near-infrared resonant nanoshells for combined optical imaging and photothermal cancer therapy. *Nano Lett.* 7: 1929-1934. <http://dx.doi.org/10.1021/nl070610y>
- Gu, B. y Zhang, Q. (2018) Recent advances on functionalized upconversion nanoparticles for detection of small molecules and ions in biosystems. *Adv. Sci.*, 9: 1700690. <http://dx.doi.org/10.1002/advs.201700609>
- He, Zheng-Xin; Lan-Chun Shi, Xiang-Yang Ran, Wei Li, Xian-Ling Wang y Fu-Kun Wang. (2016). Development of a lateral flow immunoassay for the rapid diagnosis of invasive candidiasis. *Front. in Microbiol.*, 7: 1451. <http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2016.01451>
- Hildebrand, Niko. (2011). Biofunctional quantum dots: controlled conjugation for multiplexed biosensors. *ACS Nano*, 5: 5286-5290. <http://dx.doi.org/10.1021/nn2023123>
- Huang, Xiaohua; Ivan H. El-Sayed, Wei Qian, Mostafa A. El-Sayed. (2006). Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods. *J. Am. Chem. Soc.*, 128: 2115-2120; <http://dx.doi.org/10.1021/ja057254a>
- Ibarra-Sánchez, José de Jesús; Tzarara López-Luke, Gonzalo Ramírez-García, Siraj Sidhik, Teodoro Córdova-Fraga, José de Jesús Bernal-Alvarado, M. Eduardo Cano, Alejandro Torres-Castro, Elder De la Rosa. (2018). Synthesis and characterization of $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{:Yb}^{3+}\text{:Er}^{3+}$ nanoparticles with magnetic and optical properties for hyperthermia applications. *J. of Magnetism and Magnetic Materials*, 465: 406-411. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2018.05.091>
- Kneipp, Janina; Harald Kneipp y Katrin Kneipp. (2008). SERS — a single-molecule and nanoscale tool for bioanalytics. *Chem. Soc. Rev.*, 37: 1052-1060. <http://dx.doi.org/10.1039/B708459P>
- Kumar, Pandian Senthil; Isabel Pastoriza-Santos, Benito Rodríguez-González, F. Javier García de Abajo y Luis M. Liz-Marzán. (2007). High-yield synthesis and optical response of gold nanostars. *Nanotechnology*, 19: 015606.

- <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/19/01/015606>
Kumar, Sandeep; Monika Nehra, Akash Deep, Deepak Kedia, Neeraj Dilbaghi, Ki-Hyun Kim. (2017). Quantum sized nanomaterials for solar cell applications. *Renew. and Sust. Energy*, 37: 821-839;
<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.172>
- Lammers, Twan; Silvio Aime, Wim E. Hennink, Gert Storm, Fabian Kiessling. (2011). Theranostic nanomedicine. *Acc. Chem. Res.*, 44: 1029-1038.
<http://dx.doi.org/10.1021/ar200019c>
- Lan, Minhuan; Shaojing Zhao, Weimin Liu, Chun-Sing Lee, Wenjun Zhang, Pengfei Wang. (2019). Photosensitizers for photodynamic therapy. *Advanced Healthcare Materials*, 8: 1900132. <http://dx.doi.org/10.1002/adhm.201900132>
- Lauterwasser, Christoph (ed.) (2005). *Small sizes that matter: Opportunities and risk of nanotechnologies, report in cooperation with OECD International Futures Program*. OECD, Allianz AG. <http://www.oecd.org/science/nanosafety/37770473.pdf>
- Lécuyer, Thomas; Elliott Teston, Gonzalo Ramírez-García, Thomas Maldiney, Bruno Viana, Johanne Seguin, Nathalie Mignet, Daniel Scherman, Cyrille Richard. (2016). Chemically engineered persistent luminescence nanoprobe for bioimaging. *Theranostic*, 6: 2488-2524. <http://dx.doi.org/10.7150/thno.16589>
- Lee, Hiang Kwee; Yih Hong Lee, Charlynn Sher Lin Koh, Gia Chuong Phan-Quang, Xuemei Han, Chee Leng Lay, Howard Yi Fan Sim, Ya-Chuan Kao, Qi An y Xing Yi Ling. (2019). Designing surface-enhanced Raman scattering (SERS) platforms beyond hotspot engineering: emerging opportunities in analyte manipulations and hybrid materials. *Chem. Soc. Rev.*, 48: 731-756.
<http://dx.doi.org/10.1039/C7CS00786H>
- Li, Ming; Scott K. Cushing y Niangiang Wu. (2015). Plasmon-enhanced optical sensors: a review. *Analyst*, 140: 386-406. <http://dx.doi.org/10.1039/C4AN01079E>
- Li, Po; Yue Yan, Binlong Chen, Pan Zhang, Siling Wang, Jing Zhou, Haiming Fan, Yiguang Wang y Xiaonan Huang. (2018). Lanthanide-doped upconversion nanoparticles complexed with nano-oxide graphene used for upconversion fluorescence imaging and photothermal therapy. *Biomater. Sci.*, 6: 877-884.
<http://dx.doi.org/10.1039/c7bm01113j>
- Lian, Zhiqin; Xiaochen Wang, Wei Zhu, Pingping Zhang, Yongxin Yang, Chongyun Sun, Junjie Zhang, Xinrui Wang, Zheng Xu, Yong Zhao, Ruifu Yang, Suling Zhao, Lei Zhou. (2017). Upconversion nanocrystals mediated lateral-flow nanoplatforM for *in vitro* detection. *Appl. Mater. Interfaces*, 9: 3497-3504.
<http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b14906>
- Lv, Ruichan; Depeng Wang, Liyang Xiao, Guanying Chen, Jun Xia y Paras N. Prasad. (2017). Stable ICG-loaded upconversion nanoparticles: silica core/shell theranostic nanoplatforM for dual-modal upconversion and photoacoustic imaging together with photothermal therapy. *Scientific Reports*, 7: 15753.
<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-16016-x>
- Mya Khin, Mya; A. Sreekumaran Nair, V. Jagadeesh Babu, Rajendiran Murugan y Seeram Ramakrishna. (2012). A review on nanomaterials for environmental remediation. *Energy Environ. Sci.*, 5: 8075-8109;

- <http://dx.doi.org/10.1039/C2EE21818F>
- Noguez, Cecilia. (2007). Surface plasmons on metal nanoparticles: The influence of shape and physical environment. *J. Phys. Chem. C.*, 111: 3806-3819.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp066539m>
- Oliverio, Manuela; Sara Perotto, Gabriele C. Messina, Laura Lovato, Francesco De Angelis. (2017). Chemical functionalization of plasmonic surface biosensors: a tutorial review on issues, strategies, and costs. *Appl. Mater. Interfaces*, 9: 29394-29411; <http://dx.doi.org/10.1021/acsami.7b01583>
- Panikar, S. S.; G. Ramírez-García, S. Sidhik, T. López-Luke, C. Rodríguez-González, I. H. Ciapara, P. S. Castillo, T. Camacho-Villegas y E. De la Rosa. (2019). Ultrasensitive SERS substrate for label-free therapeutic-drug monitoring of paclitaxel and cyclophosphamide in blood serum. *Analytical Chemistry*, 91: 2100-2111.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.analchem.8b04523>
- Pérez-Mayen, L. (2016). *SERS substrate with gold nanoparticles functionalized to detect specific analytes*. Tesis de doctorado. CIO. <http://cio.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1002/415/1/16803.pdf>
- Pérez-Mayen, L.; J. Oliva, P. Salas y E. De la Rosa. (2016). Nanomolar detection of glucose using SERS substrates fabricated with albumin coated gold nanoparticles. *Nanoscale*, 8: 11862-11869. <http://dx.doi.org/10.1039/c6nr00163g>
- Pérez-Mayen, Leonardo; Jorge Oliva, Alejandro Torres-Castro y Elder De la Rosa. (2015). SERS substrates fabricated with star-like gold nanoparticles for zeptomole detection of analytes. *Nanoscale*, 7: 10249-10258.
<http://dx.doi.org/10.1039/c5nr02004b>
- Pissuwan, Dakrong; Stella M. Valenzuela, Michael B. Cortie. (2006). Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles. *Trends in biotechnology*, 24: 62-67. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tibtech.2005.12.004>
- Pitkethly, Michael J. (2004). Nanomaterials – the driving force. *Materials Today*, 7: 20-29. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00627-3](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00627-3)
- Pu, Yuan; Fuhong Cai, Dan Wang, OrcidJie-Xin Wang, OrcidJian-Feng Chen. (2018). Colloidal synthesis of semiconductor quantum dots toward large-scale production: a review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 57: 1790-1802.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.iecr.7b04836>
- Ramírez-García, G.; Miguel Ángel Honorato-Colin, Elder De la Rosa, Tzarara López-Luke, Sandeep S. Panikar, José de Jesús Ibarra-Sánchez, Valeria Piazza. (2019). Theranostic nanocomplex of gold-decorated upconversion nanoparticles for optical imaging and temperature-controlled photothermal therapy. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 384: 112053.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2019.112053>
- Ramírez-García, G.; d'Orlyé F, Gutiérrez-Granados, Martínez-Alfaro, Mignet N., Richard C., Varenne A. (2015). Functionalization and characterization of persistent luminescence nanoparticles by dynamic light scattering, laser Doppler and capillary electrophoresis. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, 1: 272-281.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2015.09.02>
- Ramírez-García, G.; Elder De la Rosa, Tzarara López-Luke, Sandeep S. Panikar, Pedro

- Salas. (2019). Controlling trapping states on selective theranostic core@shell (NaYF₄:Yb,Tm@TiO₂-ZrO₂) nanocomplexes for enhanced NIR-activated photodynamic therapy against breast cancer cells. *Dalton Trans.*, 48: 9962-9973. <http://dx.doi.org/10.1039/C9DT00482C>
- Ramírez-García, G.; Sandeep S. Panikar, Tzarara López-Luke, Valeria Piazza, Miguel Angel Honorato-Colin, Tanya Camacho-Villegas, Rodolfo Hernández-Gutiérrez y Elder De la Rosa. (2018). An immunoconjugated up-conversion nanocomplex for selective imaging and photodynamic therapy against HER2-positive breast cancer. *Nanoscale*, 10: 10154-10165; <http://dx.doi.org/10.1039/c8nr01512k>
- Riehemann, Kristina; Stefan W. Schneider, Thomas A. Luger, Biana Godin, Mauro Ferrari, Harald Fuchs. (2009). Nanomedicine—Challenge and perspectives. *Angewandte Chemie*, 48: 872-897; <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200802585>
- Rowe, Chris A.; Leonard M. Tender, Mark J. Feldstein, Joel P. Golden, Stephanie B. Scroggs, Brian D. MacCraith, John J. Cras y Frances S. Ligler. (1999). Array biosensor for simultaneous identification of bacterial, viral, and protein analytes. *Anal. Chem.*, 71: 3846-3852; <http://dx.doi.org/10.1021/ac981425v>
- Savage, Nora y Mamadou S. Diallo. (2005). Nanomaterials and water purification: opportunities and challenges. *J. Nanoparticle Research*, 7: 331-342. <http://dx.doi.org/10.1007/s11051-005-7523-5>
- Senellart, Pascale; Glenn Solomon y Andrew White. (2017). High performance semiconductor quantum dots single photon source. *Nature nanotechnology*, 12: 1026-1039; <http://dx.doi.org/10.1038/nnano.2017.218>
- Shao, Yuyan; Jun Wang, Hong Wu, Jun Liu, Ilhan A. Aksay, Yuehe Lin. (2010). Graphene based electrochemical sensors and biosensors: a review. *Electroanalysis*, 22: 1027-1036; <http://dx.doi.org/10.1002/elan.200900571>
- Sharma, Bhavya; Renee R. Frontiera, Anne-Isabelle Henry, Emilie Ringe, Richard P. Van Duyne. (2012). SERS: Materials, applications, and the future. *Materials Today*, 15: 16-25. [http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021\(12\)70017-2](http://dx.doi.org/10.1016/S1369-7021(12)70017-2)
- Shi, Jinjun; Philip W. Kantoff, Richard Wooster y Omid C. Farokhzad. (2017). Cancer nanomedicine: progress, challenges and opportunities. *Nature Reviews Cancer*, 17: 20-37. <http://dx.doi.org/10.1038/nrc.2016.108>
- Solis, D.; E. De la Rosa, O. Meza, L. A. Díaz-Torres, P. Salas, C. Angeles-Chávez. (2010). Role of Yb³⁺ and Er³⁺ concentration on the tunability of green-yellow-red upconversion emission of codoped ZrO₂:Yb³⁺-Er³⁺ nanocrystals. *J. Appl. Phys.*, 108: 023103. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3465325>
- Srivastava, Anup K.; Atul Dev, Surajit Karmakar. (2017). Nanosensors and nanobiosensors in food and agricultura. *Environmental Chem. Lett.*, 16: 161-182. <http://dx.doi.org/10.1007/s10311-017-0674-7>
- Sun, Chunli; Xiaowen Ou, Yong Cheng, Tianyou Zhai, Bifeng Liu, Xiaoding Lou y Fan Xia. (2019). Coordination-induced structural changes of DNA-based optical and electrochemical sensors for metal ions detection. *Dalton Trans.*, 48: 5879-5891. <http://dx.doi.org/10.1039/C8DT04733B>
- US National Science and Technology Council, Committee on Technology, Interagen-

- cy Working Group on NanoScience, Engineering and Technology. (1999). Nanostructure science and technology, a worldwide study. Septiembre. <http://www.wtec.org/loyola/nano/>
- Wang, Feng y Xiaogang Liu. (2014). Multicolor tuning of lanthanide-doped nanoparticles by single wavelength excitation. *Acc. Chem. Res.*, 47: 1378-1385. <http://dx.doi.org/10.1021/ar5000067>
- Xie, Xueping; Jinfeng Liao, Xiaoru Shao, Qianshun Li y Yunfeng Lin. (2017). The effect of shape on cellular uptake of gold nanoparticles in the forms of stars, rods, and triangles. *Scientific reports*, 7: 3827. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-04229-z>
- Yang, Yixing; Ying Zheng, Weiran Cao, Alexandre Titov, Jake Hyvonen, Jesse R. Manders, Jiangeng Xue, Paul H. Holloway y Lei Qian. (2015). High efficiency light emitting devices based on quantum dots with tailored nanostructures. *Nature Photonics*, 9: 259-266. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2015.36>
- Yin, Yadong y Dmitri Talapin. (2013). The chemistry of functional nanomaterials. *Chem. Soc. rev.*, 42: 2484-2487; <http://dx.doi.org/10.1039/C3CS90011H>
- Yuan, Jingli y Guilan Wang. (2006). Lanthanide-based luminescence probes and time-resolved luminescence bioassays. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25: 490-500. <http://dx.doi.org/10.1016/j.trac.2005.11.013>
- Zhou, Qing; Yilin Hou, Li Zhang, Jianlin Wang, Youbei Qiao, Songyan Guo, Li Fan, Tiehong Yang, Lin Zhu y Hong Wu. (2017). Dual-pH sensitive charge-reversal nanocomplex for tumor-targeted drug delivery with enhanced anticancer activity. *Theranostic*, 7: 1806-1819. <http://dx.doi.org/10.7150/thno.18607>
- Zukovskaja, O.; S. Agaflushkina, V. Sivakov, K. Weber, D. Cialla-May, L. Osminkina y J. Popp. (2019). Rapid detection of the bacterial biomarker pyocyanin in artificial sputum using a SERS-active silicon nanowire matrix covered by bimetallic noble metal nanoparticles. *Talanta*, 202: 171-177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2019.04.047>

Páginas Web

<http://www.nano.gov/timeline>

Fabricación de nanoestructuras por ablación láser y su uso en SERS con bajo umbral de detección: el caso de Ag-Nps[◇]

Manufacturing of nanostructures by laser ablation and its use in SERS with low detection threshold: the case of Ag-NPs

V. Alonso Camarena-Chávez,* H. Mauricio Reynoso De La Cruz,*
J. Ulises Álvarez-Martínez,* Alejandro Martínez-Bórquez,*
G. Gutiérrez-Juárez, G. Ramos-Ortiz,** R. Castro-Beltrán*•

ABSTRACT: In this work we present the manufacture of silver nanoparticles (Ag-NPs) by means of laser ablation (AL) in aqueous medium, and its application as elements of Raman signal enhancement through SERS type processes. This methodology allows to obtain stable suspensions of NPs free of the use of chemical processes, with dispersions of relatively small sizes and of easy processing for the implementation of SERS substrates of silica. Through the use of aliquots at different concentrations of Rhodamine 6G (R6G), it is demonstrated that with these Ag-NPs, Raman signal detection thresholds are reached in concentrations of the order of nM. The study of the distribution of Ag-NPs on a silica substrate was carried out by atomic force microscopy (AFM). In turn, some simulation results of the magnitude of the fields are generating hot spot in specific regions of the Ag-NPs taking into account the morphology of some of the agglomerates identified in the electron scanning microscopy (SEM) in the SERS substrates. In comparison to some previous reports, the present work demonstrates low detection thresholds and simple implementation in SERS substrates.

KEYWORDS: laser ablation, silver nanoparticles, SERS.

RESUMEN: En este trabajo presentamos la fabricación de nanopartículas de plata (Ag-NPs) por medio de ablación láser (AL) en medio acuoso, y su aplicación como elementos de realce de señales Raman a través de procesos tipo SERS. Esta metodología permite obtener suspensiones estables de NPs libres del uso de procesos químicos, con dispersiones de tamaños relativamente pequeñas y de fácil procesamiento para la implementación de sustratos SERS de sílice. A través del uso de alícuotas a diferentes concentraciones de Rodamina 6G (R6G), se demuestra

Recibido: 2 de septiembre de 2019.

Aceptado: 22 de octubre de 2019.

[◇] Esta investigación fue parcialmente apoyada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología-México (Fronteras de la Ciencia-2016, Proyecto No.2029 y proyecto 291434) y por la Dirección de Apoyo a la Investigación y el Posgrado (DALP) de la Universidad de Guanajuato (Proyectos CIIC: 341/2019, CIIC: 36/2019).

* Universidad de Guanajuato, División de Ciencias e Ingenierías, Departamento de Ingeniería Física, Cuerpo Académico de Mecánica Estadística. Loma del Bosque #103, Lomas del Campestre, 37150 León, Gto.

** Centro de Investigaciones en Óptica A. C., A. P. 1-948, 37000 León, Gto., México.

• Autor de correspondencia: cbrigoberto@fisica.ugto.mx



que con estas Ag-NPs se alcanzan umbrales de detección de señal Raman en concentraciones del orden de nM. El estudio de la distribución de las Ag-NPs sobre un sustrato de sílice se llevó a cabo por microscopía de fuerza atómica (AFM). A su vez, se presentan algunos resultados de simulación de la magnitud de los campos generando *hot spot* en regiones específicas de las Ag-NPs tomando en cuenta la morfología de algunos de los aglomerados identificados por microscopía de barrido electrónico (SEM) en los sustratos SERS. En comparación con algunos reportes previos, el presente trabajo demuestra bajo umbral de detección e implementación sencilla en sustratos SERS.

PALABRAS CLAVE: ablación láser, nanopartículas de plata, SERS.

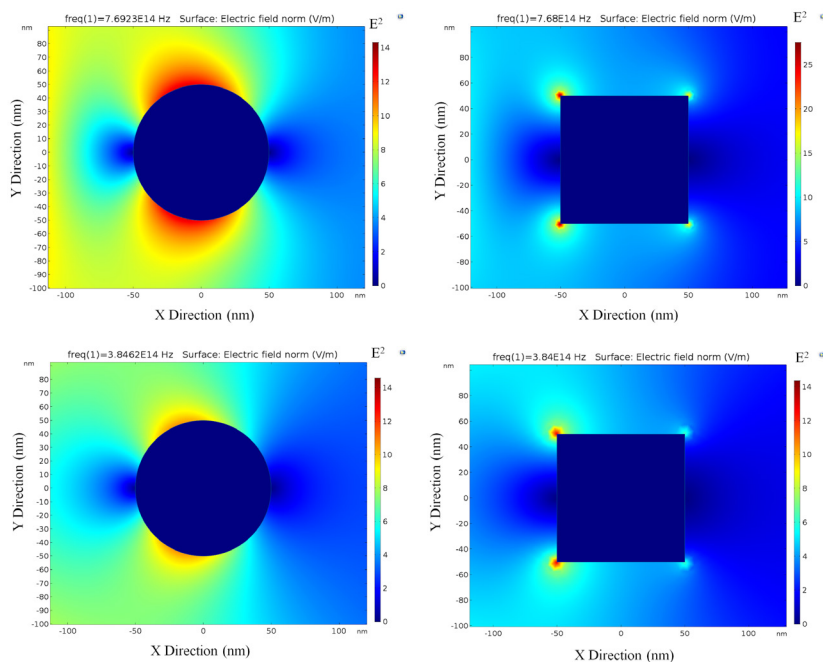
Introducción

El efecto de esparcimiento Raman aumentado por superficie (SERS) fue reportado por primera vez a mediados de la década de los años 70 del siglo XX (Fleischmann *et al.*, 1974). Los estudios de SERS de diferentes compuestos orgánicos arrojan principalmente la información de la huella digital molecular del compuesto, a través de un espectro característico con múltiples picos soportados en el mismo. La importancia de estos picos es que dan información de la estructura molecular del compuesto, por ejemplo, de sus estados vibracionales y rotacionales (Fleischmann *et al.*, 1974; Dedic *et al.*, 2017). Los inconvenientes principales de esta técnica espectroscópica provienen directamente de una condición inherente en la amplitud de la señal Raman, la cual es proporcional a 10^{-10} veces más baja que la intensidad de la luz láser de excitación (Kumar Sur, 2017). Como ya mencionamos, en la década de los años 70 del siglo XX, Fleischmann y colaboradores de la Universidad de Southampton, Reino Unido, reportaron señales Raman amplificadas por un factor de 1 millón, al llevar a cabo estudios sobre compuestos orgánicos depositados directamente en electrodos de plata rugosos (Fleischmann *et al.*, 1974; Kumar Sur, 2017). Este descubrimiento marcó la era de esta técnica espectroscópica originando el desarrollo de nuevas teorías, nuevos protocolos de caracterización espectroscópica de materiales y la oportunidad de potencializar las aplicaciones de sistemas metálicos nanoestructurados. En este sentido y considerando que el factor de realce está fuertemente ligado con las características de la superficie metálica, por caso, el tipo de metal, su forma e interacción híbrida con el compuesto orgánico adsorbido en su superficie, es que la ingeniería de materiales metálicos nanoestructurados, nanotecnología, ofrece ventajas extraordinarias para la innovación en técnicas espectroscópicas. Algunos de los aspectos más importantes en nanotecnología son las oportunidades diversas en los protocolos de fabricación de dichos materiales nanoestructurados. Gran parte del auge en esta rama científica se debe a que a través de diversos métodos (físicoquímicos, fotoquímicos, por evaporación/condensación, libres de químicos “verdes”, etc.) es posible sintetizar nanoestructuras tan simples como esferas, o, complejas, como nanotubos, nanopirámides, entre otras más. La importancia en el control de la forma y el tamaño radica en las nuevas oportunidades tecnológicas que re-

presentan, por ejemplo, en el desarrollo de nanoantenas, aplicaciones en microláseres, aplicaciones en celdas solares y nuevas oportunidades espectroscópicas como SERS (Castro-Beltrán *et al.*, 2017; Shi *et al.*, 2013). Para el caso particular de estudios basados en SERS, la forma de las NPs, su tamaño y su capacidad bioquímica superficial para contener (adsorber) compuestos orgánicos en su superficie es fundamental, así como el realce del campo eléctrico en su superficie (Yingcheng *et al.*, 2015; Yang *et al.*, 2014). Por ejemplo, la interacción del campo eléctrico con una nanopartícula (en su representación 2D) de forma esférica puede resultar en diferentes condiciones de soporte del campo en la superficie. La figura 1 presenta una simulación de la distribución del campo eléctrico para NPs esféricas de radio de 50 nm en donde la radiación óptica corresponde a una onda plana incidiendo en la dirección X. Esta geometría y dimensiones de NPs son las que típicamente se obtienen con la técnica de ablación láser de metales nobles presentada en este trabajo. Las simulaciones fueron llevadas a cabo considerando la longitud de onda de resonancia para NPs de estas dimensiones y la longitud de trabajo del equipo Raman con que se cuenta.

De la figura 1 notamos regiones con máxima distribución del campo en la superficie de la esfera. Se observa también, que a la longitud de onda cer-

FIGURA 1. Distribución del campo eléctrico en NPs de geometría esférica a dos longitudes de incidencia, 390 y 780 nm, mostrados en panel superior e inferior, respectivamente.



Fuente: Elaboración de los autores.

cana a la de resonancia (390 nm) el campo alcanza mayor intensidad en la superficie que para una longitud de onda (780 nm) más lejana a la de resonancia. Aunque para efectos de este trabajo el interés se centra en geometrías esféricas, debe mencionarse que, aunque en menor proporción, la técnica de ablación láser también produce NPs de formas irregulares, con superficies incluso puntiagudas que soportan efectos de campo locales conocidos como *hot spot* (Kumar Sur, 2017) El efecto de distribución local del campo en la superficie de las NPs da lugar al efecto de realce (EF) de señal Raman. El EF está definido por $EF = (ISERS \times NNORMAL)/(IRAMAN \times NSERS)$ donde ISERS y IRAMAN son, respectivamente, las intensidades de la señal Raman en su configuración aumentado por superficie y normal mientras que, NNORMAL y NSERS son el número de moléculas probadas en su configuración normal y aumentado, respectivamente. Finalmente, se menciona que en un tratamiento más formal sobre el efecto SERS, se debe considerar que las NPs metálicas soportan plasmopolaritones localizados en su superficie, existiendo un acoplamiento eficiente electromagnético con materiales circundantes. En este enfoque teórico, el realce de señal Raman está determinado por el factor de Purcell que relaciona el factor de calidad Q y el volumen específico V_{eff} de los plasmopolaritones localizados.

Los protocolos de síntesis de NPs metálicas también han sido de interés para la comunidad científica, sobre todo cuando se busca que sean simples, de bajo costo, que produzcan en masa y que estos den como resultados partículas estables por tiempos muy largos (meses), biocompatibles (para el caso de aplicaciones biomédicas) y con una distribución homogénea en cierto volumen. Debido al enfoque del presente trabajo, la síntesis de las Ag-NPs se llevó a cabo a partir de protocolos, los cuales pueden catalogarse dentro de la categoría de procesos verdes, esto es, libres de contaminantes químicos (Rosales *et al.*, 2018). Previo a este trabajo, se ha reportado la fabricación de Ag-NPs por métodos de ablación láser con el propósito de ser usadas en aplicaciones SERS. Así, por ejemplo, se ha reportado el depósito de Ag-NPs en sustratos inmersos en ambiente de Ar durante el proceso de ablación; si bien con dicha técnica se pueden controlar hasta cierta medida las dimensiones de las NPs obtenidas, tiene como desventaja requerir de un ambiente atmosférico controlado (D'Andrea *et al.*, 2009) La producción de Ag-NPs por ablación láser en líquido y su deposición en sustratos SERS por medio de la técnica electrohidrodinámicas ha sido reportada (Nebogatikov *et al.*, 2015). Se señala que en estos dos casos citados se usó como analito de prueba SERS el colorante rodamina 6G. En el presente trabajo presentamos la generación de suspensiones acuosas de NPs estables por el método de ablación láser. A diferencia de los métodos reportados en las referencias (D'Andrea *et al.*, 2006; Nebogatikov *et al.*, 2015) que implican procesos complejos de deposición de las NP's en sustratos SERS, en nuestro caso demostramos que de manera sencilla y directa se pueden obtener sustratos SERS sin sacrificar los umbrales de detección de analitos.

Protocolo de fabricación por procesos de ablación láser

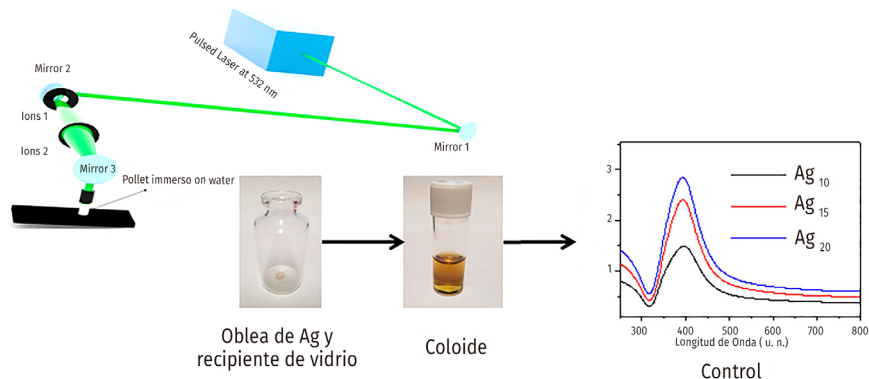
La figura 2 muestra el arreglo experimental utilizado para la síntesis de Ag-NPs a partir de procesos de ablación láser. El sistema utiliza un láser pulsado de alta potencia Nd:YAG con un ancho temporal del pulso de 8 ns, con una frecuencia de repetición de 10Hz y una longitud de onda de trabajo centrada en 532 nm.

El láser es dirigido y enfocado en la oblea de plata a partir de un sistema óptico que asegura alineación y una energía de trabajo de 680 mJ cm^{-2} . La oblea de plata con un espesor aproximado de 400 μm y 0.6 cm de diámetro es adherida a un portaobjetos y, por último, sumergida en un frasco de vidrio con 4 mL de agua destilada. El sistema óptico utilizado en conjunto con el volumen de agua del vaso de vidrio, la posición de la oblea en el fondo del mismo y el espesor de la misma son las adecuadas para que los pulsos de luz láser impacten directamente en la superficie de la oblea, ablacionando su superficie.

Previo al proceso de ablación, la oblea adherida a un portaobjetos se lija y limpia meticulosamente con la finalidad de eliminar cualquier exceso de pegamento que pueda quedar sobre su superficie. La limpieza de este se lleva a cabo con agua destilada con aproximadamente 3 o 4 ciclos de repetición, el uso de solventes en este punto puede dañar la adherencia de la oblea a la superficie de vidrio y propiciar el desprendimiento de la oblea durante la ablación.

En el transcurso del proceso de ablación, se toman diferentes espectros de absorción UV-vis como un sistema de control en el proceso de síntesis (figura 2). La evolución del espectro de absorción nos muestra que la síntesis de Ag-NPs se presenta desde los primeros 10 minutos (Ag₁₀) del proceso de fabricación. Conforme la muestra continúa expuesta a excitación láser (Ag₁₀-Ag₂₀), el ancho en el espectro se va haciendo más angosto y la intensidad del mismo

FIGURA 2. Representación artística del arreglo experimental utilizado para la síntesis de Ag-NPs por procesos de ablación láser directa. El sistema utiliza un láser pulsado Nd:YAG centrado con un longitud de onda de trabajo a 532 nm. Se muestran fotografías de la oblea sumergida en el recipiente de vidrio y la solución coloidal final, así como la evolución en el espectro de absorción durante todo el proceso de síntesis. Los subíndices en Ag₁₀, Ag₁₅ y Ag₁₅ denotan el tiempo de ablación en minutos.



Fuente: Elaboración de los autores.

crece. Esto atiende a que la síntesis de las nanopartículas es más homogénea en tamaño y la concentración de las mismas también crece. Para estimar la concentración final en Mol L^{-1} de la solución coloidal es necesario saber los pesos y volúmenes de todos los componentes utilizados en los procesos de fabricación. La tabla 1 muestra un ejemplo de estimación de la concentración a (Ag15).

Preparación del sustrato para SERS, AFM, SEM y COMSOL

Para la preparación del sustrato para la caracterización SERS se llevó a cabo el siguiente procedimiento: las Ag-NPs fueron depositadas sobre portaobjetos comunes. Previo a esto, los portaobjetos se someten a un procedimiento de limpieza donde se limpian con alcohol isopropílico y secados con aire comprimido para eliminar cualquier residuo de polvo. Finalmente, se sometieron a una temperatura de $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para deshidratarlos y eliminar cualquier residuo del solvente. Una vez limpios, se depositó sobre ellos un volumen de $70\ \mu\text{l}$ de nanopartículas de plata. Las nanopartículas de plata se depositaron con una micropipeta graduada en $2.5\ \mu\text{l}$ depositando un volumen total de $10\ \mu\text{l}$ de una sola vez y se esperó a que la gota secase. El proceso se repitió de la misma manera hasta llegar al volumen total de $70\ \mu\text{l}$. Se siguió este procedimiento para evitar que la mayoría de las nanopartículas se depositarán en el perímetro de la gota, logrando una distribución más homogénea sobre el sustrato. Una vez depositadas las nanopartículas se depositó un volumen de $10\ \mu\text{l}$ de rodamina en concentraciones que iban de 10^{-3} a 10^{-8} molar.

Con la finalidad de conocer cómo se organizan las Ag-NPs depositadas sobre el sustrato de vidrio tomando en cuenta el procedimiento de depósito descrito arriba, se llevaron a cabo estudios de microscopía de fuerza atómica (figura 3).

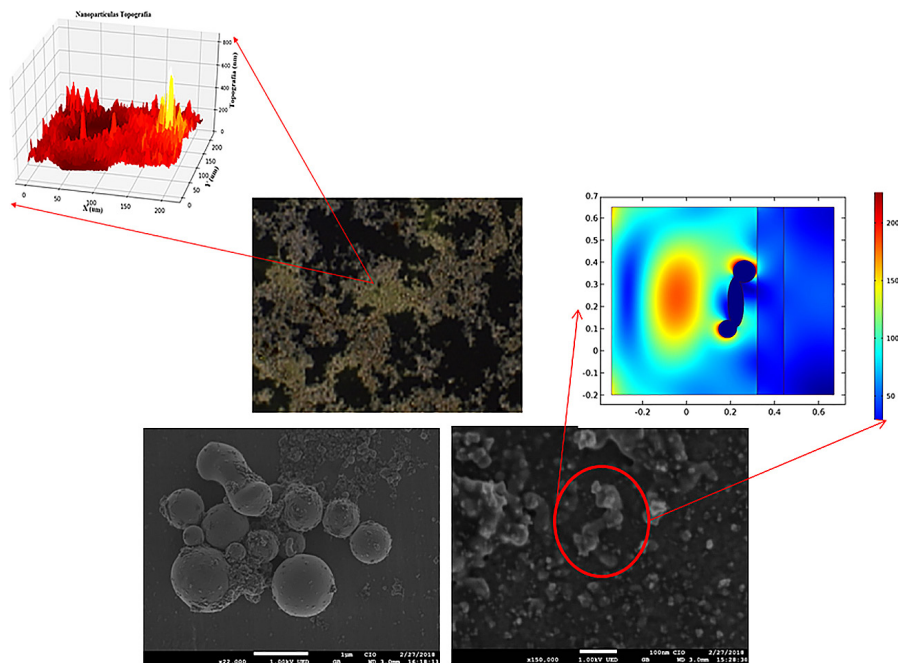
En la figura 3 se presenta una imagen de las nanopartículas tomada por microscopio, depositadas sobre un sustrato de vidrio, y el estudio de AFM para ver con mayor detalle la distribución que tienen estas sobre el sustrato. Se observa que las nanopartículas tienden a aglomerarse y a organizarse por regiones proporcionales a varios micrómetros. El RMS, que calculado para la región resaltada fue $69.67\ \text{nm}$, indica que la capa Ag-NPs es muy uniforme. En la gráfica del AFM se observa la aglomeración de las partículas, lo cual indica que la forma de depósito puede ser adecuada pues hay regiones donde la rodamina

TABLA 1. Detalles de las masas medidas para la oblea de plata antes y después del proceso de ablación láser y que son usadas para calcular la concentración final de las muestras coloidales. Donde: $\text{moles} = \text{masa} / \text{masa atómica}$, $\text{masa} = \text{masa inicial} - \text{masa final}$ y la $\text{molaridad} = \text{moles} / \text{L solución}$.

Muestra	Oblea (g)	Agua (g)	Oblea ablacionada (g)	Coloide (g)	Δ g	Moles (M) E-05	M (mol/L) E-03
Ag15	766.2	4081.6	765.0	3963.3	1.2	1.11	2.8

Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 3. Estudio AFM de la distribución de las nanopartículas sobre el sustrato.



Nota: Imagen tomada con un objetivo de 100X. Imágenes SEM de las Ag-NPs en diferentes regiones del sustrato; en todas se observa la formación de clusters. La forma de las NPs es completamente esférica. Un ejemplo de la simulación de soporte del campo eléctrico correspondiente a una onda de 780 nm se muestra también.

Fuente: Elaboración de los autores.

puede adsorberse a las nanopartículas y con esto asegurar la interacción del campo con las mismas y amplificar la señal Raman correspondiente.

La figura 3 muestra, además, un ejemplo en un zoom de la organización de las Ag-NPs en aglomerados. La distribución del campo eléctrico en este aglomerado de Ag-NPs es simulada mediante elemento. Vemos que a 780 nm, que es una longitud de onda de trabajo común en equipo Raman, y que aun y cuando está relativamente lejana de la región de resonancia de las de Ag-NPs, se crean máximos de amplitud del campo del tipo *hot spot* soportados en el arreglo de Ag-NPs, lo cual asegura el realce de la señal Raman en esas regiones del arreglo cuando dicha longitud de onda es usada. En nuestro proceso, mostramos experimentalmente el caso de otra longitud de onda muy común en equipos Raman, de 633 nm, siendo más cercana a la región de resonancia plasmónica (*ca* 400 nm) de nuestras Ag-NPs denotadas en la figura 2. La excitación del máximo de la banda plasmónica generaría un señal Raman fuertemente realzada, no obstante, se descarta usar un láser con emisión cercana a dicha resonancia por los fuertes efectos de fluorescencia que puede generar en el análisis de analitos.

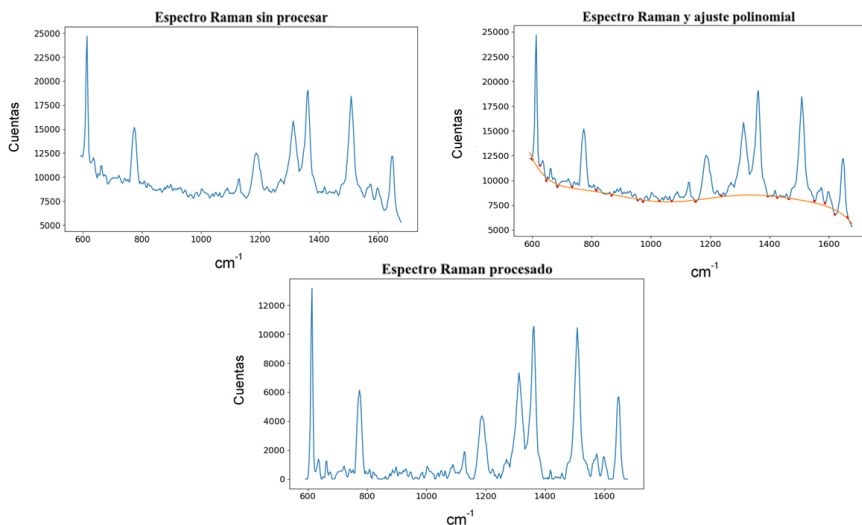
Obtención de la señal Raman, procesamiento y resultados

Para obtener la señal Raman se utilizó un microscopio confocal Raman Witec Alpha 300, con un CCD de 1024 patrones separados a 2.7553 cm^{-1} aproximadamente; el láser usado como fuente de excitación del proceso fue un helio-neón centrado en 633 nm con una potencia máxima de 35 mW; para observar las muestras y enfocar el haz sobre estas se usó un objetivo de microscopio de 100X con apertura numérica de 0.9.

La adquisición de los espectros se llevó a cabo considerando un tiempo de integración de 10 segundos, con una acumulación de 5 espectros.

Para el procesamiento de los espectros, primero se resta el ruido obtenido de analizar el sustrato limpio y sin muestra orgánica. Posteriormente, se toman puntos sobre la base del espectro que no pertenezcan a algún pico del espectro (fluorescencia) y se realiza un ajuste polinomial, encontrándose que un polinomio de grado 7 ajusta bien a los datos del espectro. Más adelante, se resta el ajuste a los datos y se obtiene el espectro final. La figura 4 muestra la compilación de todo el análisis desde (superior izquierda) la obtención del espectro original, (superior derecha) el polinomio con el cual se llevarán a cabo los ajustes y, por último (inferior) el resultado del ajuste. Vemos que este procedimiento asegura tanto un tratamiento a las señales adecuado, como la eliminación de los fenómenos de fluorescencia en los que se soportan las señales Raman y, con ello, la identificación de los picos Raman de forma clara.

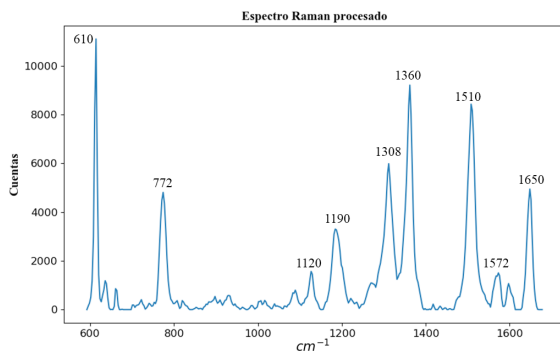
FIGURA 4. Procedimiento para procesar la señal Raman mostrando el espectro sin procesamiento, con el ajuste polinomial y el espectro final totalmente procesado.



Fuente: Elaboración de los autores.

Una vez procesados los espectros para eliminar fluorescencia, lo siguiente es identificar las posiciones espectrales de los picos característicos de cada señal. En la figura 5 se observan los picos espectrales característicos de la R6G con este tipo de estudios utilizando Ag-NPs fabricadas por procesos de ablación láser. Al realizar una comparación con los resultados reportados, se encontró que los picos obtenidos (1360, 1510, 1572 y 1650 cm^{-1}) corresponden adecuadamente con los reportados en otros trabajos para la rodamina 6G (He *et al.*, 2012; Škantárová *et al.*, 2013).

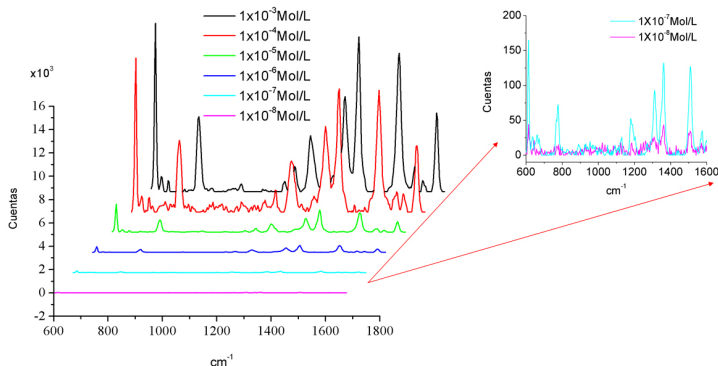
FIGURA 5. Espectro Raman con los picos más característicos de la R6G.



Fuente: Elaboración de los autores.

Con la finalidad de mostrar el umbral de detección en mol/L y la capacidad de la técnica a través de el uso de este tipo de Ag-NPs fabricadas por procesos de ablación láser, la figura 6 muestra la evolución de los espectros SERS a diferentes concentraciones de R6G.

FIGURA 6. Espectros Raman a las distintas concentraciones estudiadas de rodamina 6G de 10^{-3} a 10^{-8} Mol/L.



Fuente: Elaboración de los autores.

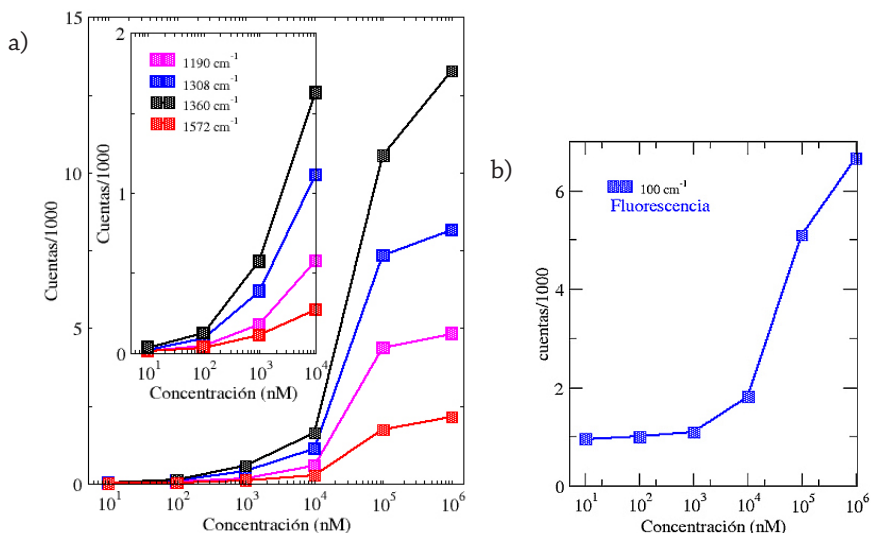
Se observa que conforme disminuye la concentración la intensidad del espectro decrece y, además, ciertos picos característicos ya no se encuentran. Son los picos remanentes los que nos permiten determinar que la señal Raman de la R6G está presente a concentraciones muy bajas, sobre todo los picos 1360 y 1510 cm^{-1} son los que siguen detectando a bajas concentraciones como 10^{-8} mol/L .

De la figura 6 es posible seguir la evolución en la amplitud de la señal Raman de varios de los picos más característicos de los espectros obtenidos (figura 7). De la figura 7a, se puede concluir que el comportamiento de la intensidad con respecto de la concentración no tiene un comportamiento lineal, que al incrementar la concentración tenemos un realce del espectro, y para los picos en 1190 , 1308 y 1572 cm^{-1} está próxima la saturación. En la figura 7b, se reporta la fluorescencia a 1000 cm^{-1} en donde se puede ver un crecimiento monótono, como es de esperarse por el incremento en la concentración.

Conclusiones

Para terminar, los resultados más sobresalientes respecto al uso de Ag-NPs fabricadas por procesos de ablación láser como elementos de realce de señales Raman han sido presentados en este trabajo. Las Ag-NPs fueron fabricadas siguiendo los protocolos de ablación láser con energías promedio proporcional-

FIGURA 7. a) Intensidad de los espectros Raman para 1190 , 1308 , 1360 y 1572 cm^{-1} como función de la concentración de 10^{-3} a 10^{-8} mol/L . b) Intensidad de fluorescencia Raman para 1000 cm^{-1} como función de la concentración de 10^{-3} a 10^{-8} mol/L .



Fuente: Elaboración de los autores.

les a 650 mJ/cm^2 utilizando un sistema láser Nd:YAG. El seguimiento en el espectro de absorción como medida de control nos permitió observar que a 10 minutos del proceso de fabricación, la presencia de partículas ya era notoria. A 20 minutos de excitación láser contábamos con una solución coloidal con un espectro de absorción característico para Ag-NPs de forma esférica. El umbral característico de detección de señal Raman con estas resultó ser 0.1 nM . A partir de este set de resultados, vemos que la fabricación de Ag-NPs por procesos de ablación láser directa representa oportunidades únicas en términos de métodos alternos de fabricación comparados con los métodos químicos. A su vez, dado que en este proceso de fabricación no es necesario el uso de compuestos químicos, el protocolo y la técnica se catalogan como un proceso libre de sustancias tóxicas “verde” ya que, además, las Ag-NPs fueron sintetizadas directamente en agua destilada, haciéndolas biocompatibles.

Referencias

- Castro-Beltrán, Rigoberto; Vinh M. Diep, Soheil Soltani, Eda Gungor, Andrea M. Armani. (2017). Plasmonically enhanced kerr frequency combs. *ACS Photonics*, 4: 2828. <http://dx.doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b00808>
- D’Andrea, C.; F. Neri, P. M. Ossi, N. Santo, S. Trusso. (2009). The controlled pulsed laser deposition of Ag nanoparticle arrays for surface enhanced Raman scattering. *Nanotechnology*, 20: 245606. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/20/24/245606>
- Dedic, Chloe E.; Terrence R. Mayer y James B. Michael (2017). Single-shot ultrafast coherent anti-stokes Raman scattering of vibrational/rotational nonequilibrium. *Optica*, 4: 563-570. <http://dx.doi.org/10.1364/OPTICA.4.000563>
- Fleischmann, M.; P. J. Hendra y A. J. McQuillan. (1974). Raman spectra of pyridine adsorbed at a silver electrode. *Chemical Physics Letters*, 26 (2) 163-166. [http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614\(74\)85388-1](http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(74)85388-1)
- He, X. N.; Y. Gao, M. Mahjouri-Samani, P. N. Black, J. Allen, M. Mitchell, W. Xiong, Y. S. Zhou, L. Jiang y Y. F. Lu. (2012). Surface-enhanced Raman spectroscopy using gold-coated horizontally aligned carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 23: 205702. <http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/23/20/205702>
- Kumar Sur, Ujjal. (2017). Surface-enhanced Raman scattering, En Khan Maaz (ed.), *Raman spectroscopy and applications*, cap. 14. <https://www.intechopen.com/books/raman-spectroscopy-and-applications/surface-enhanced-raman-scattering>. <http://dx.doi.org/10.5772/66084>
- Nebogatikov, M. S.; V. Ya. Shur, A. E. Tyurnina, R. V. Kozinr, V. Yu. Sukhanova, E. A. Mingaliev, D. V. Zorikhin. (2015). Surface-enhanced raman scattering using silver nanoparticles produced by laser ablation in liquid. *Ferroelectrics*, 477: 54-62. <https://doi.org/10.1080/00150193.2015.999629>
- Rosales, J. E. Alba; G. Ramos-Ortiz, G. Martínez-Ponce, R. Castro-Beltrán, L. Polo-Parada y G. Gutiérrez-Juárez, (2018). Dual photoacoustic monitoring in laser ablation synthesis of silver nanoparticles to find *in situ* their fluence threshold

formation. *Results in Physics*, 11: 350-357.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.rinp.2018.08.039>

Shi Ce, Soheil Soltani, Andrea M. Armani. (2013). Gold nanorod plasmonic upconversion microlaser. *Nano Lett.*, 13: 5827.

<http://dx.doi.org/10.1021/nl4024885>

Škantárová, Lenka; Andrej Orinák, Renáta Orináková, Monika Jerigová, Monika Stupavská y Dusan Velicd. (2013). Functional silver nanostructured surfaces applied in SERS and SIMS. *Surf. Interface Anal.*, 45: 1266.

<http://dx.doi.org/10.1002/sia.5267>

Yang, Jing; Fanghui Ren, Xinyuan Chong, Donglei Fan, Swapnajit Chakravarty, Zheng Wang, Ray T. Chen y Alan X. Wang. (2014). Guided-mode resonance grating with self-assembled silver nanoparticles for surface-enhanced raman scattering spectroscopy. *Photonics*, 14: 380-389.

<http://dx.doi.org/10.3390/photonics1040380>

Yingcheng, Pan; Xiaoyu Guo, Jinglu Zhu, Xuan Wang, Han Zhang, Yan Kang, Ting Wu, Yiping Du. (2015). A new SERS substrate based on silver nanoparticle functionalized polymethacrylate monoliths in a capillary, and its application to the trace determination of pesticides. *Microchimica Acta*, 182, 1775.

<http://dx.doi.org/10.1007/s00604-015-1514-8>

Formation of hexamethylbenzene: chloranil charge transfer nanocrystals[◇]

Formación de nanocristales de transferencia de carga de hexametilbencen: cloranil

Caswell R. Bennett,* Aisha Khatib,* Justin M. Sierchio,* and Edward Van Keuren*[†]

ABSTRACT: The nucleation and growth of nanoparticles can be induced using the reprecipitation method, in which a solution is rapidly mixed with a miscible non-solvent. This method has been used to create a wide variety of organic nanoparticles, including those comprised of polymers or of small molecules. Here we demonstrate the formation of charge transfer nanocrystals of the electron donor hexamethylbenzene and electron acceptor chloranil using the reprecipitation method. We achieve the rapid mixing needed for nanoparticle formation in a number of ways: using a 3D printed vortex micromixer, a double impinging jet mixer or direct jet injection of the solution into the non-solvent. The crystal formation kinetics are characterized over times scales from 10 ms to tens of minutes using UV-Vis absorption spectroscopy and dynamic light scattering.

KEYWORDS: reprecipitation method, vortex mixing, charge transfer crystals.

RESUMEN: La nucleación y el crecimiento de nanopartículas pueden inducirse utilizando el método de reprecipitación, en el que una solución se mezcla rápidamente con un disolvente no miscible. Este método se ha utilizado para crear una amplia variedad de nanopartículas orgánicas, incluidas aquellas compuestas de polímeros o de moléculas pequeñas. Aquí demostramos la formación de nanocristales de transferencia de carga del donador de electrones hexametilbenceno al aceptor de electrones, el cloranil, utilizando el método de reprecipitación. Logramos la mezcla rápida necesaria para la formación de nanopartículas de varias maneras: usando un micro mezclador de vórtice impreso en 3D, un mezclador de chorro de doble impacto o inyección de chorro directo de la solución en el no solvente. La cinética de formación de cristales se caracteriza por escalas de tiempo de 10 ms a decenas de minutos, utilizando espectroscopía de absorción UV-Vis y dispersión dinámica de luz.

PALABRAS CLAVE: método de reprecipitación, mezcla de vórtice, cristales de transferencia de carga.

Introduction

Molecules with electron donating properties can associate with those acting as electron acceptors to form charge transfer (CT) complexes, in which partial

Recibido: 2 de agosto de 2019.

Aceptado: 19 de septiembre de 2019.

[◇]Acknowledgement: This research did not receive any specific grant from funding agencies in the public, commercial, or not-for-profit sectors. Special thanks to L. Der for construction of the impinging jet mixer/continuous flow apparatus.

*Department of Physics, Georgetown University, Washington, DC, USA.

[†]Corresponding author: erv@georgetown.edu

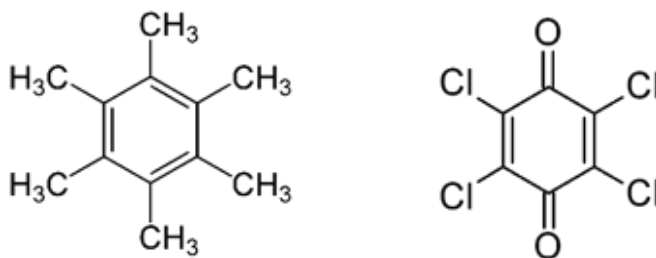


electron transfer gives rise to interesting and useful electronic and optical properties (Goetz *et al.*, 2014). These complexes can also often form cocrystals, with either stacks of alternating donor and acceptor molecules, or adjacent stacks of each molecule. One characteristic of CT complexes is the appearance of a new absorption peak (or peaks) at a lower energy than the lowest energy peak in either of the constituents (Mulliken, 1939). This peak is due to a new excited state arising from the charge transfer.

A simple example of a CT complex is that of hexamethylbenzene (HMB) as the donor and chloranil (CA) as the acceptor, the structures of which are shown in figure 1 (Harding and Wallwork, 1955). The two form a complex with parallel molecular planes. The complexes can then form crystals with alternating donor and acceptors stacked along the axis perpendicular to their molecular plane (Harding and Wallwork, 1955; Hunter and Norfolk, 1969; Jones and Marsh, 1962; Le Magueres *et al.*, 2001). The formation is accompanied by the appearance of a charge transfer peak at a wavelength of 520 nm (Foster *et al.*, 1956; Le Magueres *et al.*, 2001).

One method for forming crystals from solution is through anti-solvent addition, in which a miscible poor solvent is added to a solution (Horn and Rieger, 2001). This method has been developed for the synthesis of nanoparticles, and is known by several names, including micronization (Horn, 1989) and the reprecipitation method (Kasai *et al.*, 1992). The addition of the poor solvent causes the solute to become supersaturated, which eventually gives rise to crystal nucleation and growth. While the method has been extensively studied, the details of the crystal formation and growth are not completely understood. Crystallization of CT complexes using this method is particularly interesting since the association (complexation) of the molecules prior to the formation of large scale crystals can be monitored through the CT absorption peaks, and in some cases, long range order in these crystals can give rise to further changes in the optical properties. This enables real time characterization of the solution crystallization process (Li *et al.*, 2019; Van Keuren and Nishida, 2010).

FIGURE 1. Molecular structure of hexamethylbenzene (left) and chloranil (right).



Source: Creation of the authors.

The rapid mixing required to achieve particles with sizes on the order of 10~100 nm and narrow distributions can be achieved in a number of ways. Prud'homme's group pioneered the use of a confined impinging jet mixer (Johnson and Prud'homme, 2003) or a vortex mixers (Liu *et al.*, 2008) to achieve this rapid mixing in a controlled manner in a method they called flash nanoprecipitation. This method has been used to synthesize nanoparticles of small molecules as well as polymers (Van Keuren, 2004).

Here we use several types of mixers, including a 3D printed vortex mixer, a double impinging jet mixer, and a single jet mixer to synthesize nanocrystals of the charge transfer compound HMB:CA. For all three processes, the UV-Vis absorption spectra were used to determine the time scale for the formation of the crystals. This data, along with similar measurements of the particle size after mixing using dynamic light scattering, sheds light on the crystallization of the nanoparticles.

Materials and methods

Sample preparation

Chloranil (TCI) and hexamethylbenzene (Acros), both with purity >98%, were dissolved in ethanol at concentrations of 4.0 mM, then mixed together just before reprecipitation. For all three mixers, this solution was mixed with DI water at a 1:10 (solution:water) volume ratio. As both compounds have poor solubility in water, they became highly supersaturated in the mixture, inducing aggregation/crystallization.

For manual reprecipitation, 0.3 ml of the solution was injected through an 18 gauge needle (0.838 mm ID) into 3.0 ml of DI water at a rate of 1.0 ml/sec, followed by agitation of the mixture for several seconds. The sample was contained in a cuvette and immediately placed into the spectrometer for measurement of the spectra as a function of time after mixing. A minimum time after mixing of 1 minute could be achieved in this process.

For samples prepared in the vortex mixer, the ethanol solution was loaded into a 1.0 ml syringe and a 10 ml syringe was filled with DI water. Both syringes were attached to a dual syringe pump (Hamilton). The solution and water were injected into the vortex mixer with a flow rate of 0.04 ml/s for the solution and 0.4 ml/s for the water. The outlet of the mixer was fed directly into a cuvette, where the absorption spectra were monitored. A minimum time after mixing of approximately 0.5 seconds could be achieved from the vortex mixer.

In order to achieve even shorter times between mixing and measurement of spectra, we used the double jet mixer/continuous flow chamber. A 20 ml syringe was filled with DI water and a 2 ml syringe filled with the ethanol solution. Both syringes were operated simultaneously using a dual syringe pump (KD Scientific). The water was injected at a rate of 1.1 ml/s and the so-

lution at 0.11 ml/s. A minimum time of approximately 90 ms after mixing could be characterized with this apparatus.

Vortex and impinging jet mixers

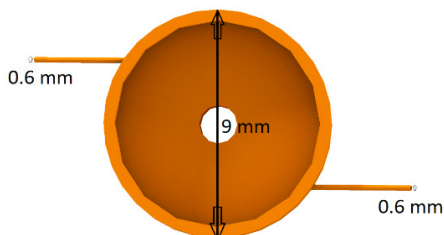
The vortex mixer was produced using a 3D printer (Leapfrog), with polylactic acid (PLA) as the printing material. The design was created using Tinkercad software. Unlike the four inlet vortex mixer described by Liu (Liu *et al.*, 2008), the mixer had two inlets. The vortex mixer chamber had a radius of 9 mm and a depth of 4 mm. Two inlet holes were made in the side of the chamber and metal nozzles with 0.6 mm inner diameter were inserted and sealed into the mixing chamber (see figure 2). The metal nozzles were connected by tubing to syringes controlled by a syringe pump (KD Scientific). A glass plate was sealed to the top of the mixer, which allowed for the solution inside to be imaged to insure that complete mixing of the two streams occurred inside the chamber.

The double impinging jet mixer was constructed of two rectangular plates of glass, sandwiching a 2 millimeter Teflon[®] sheet into which the inlet nozzles, mixing chamber and continuous flow chamber had been machined. The mixing chamber was a cylindrical region 4 mm in diameter and 2 mm thick, with two diametrically opposed input nozzles (ID 0.5 mm). A 2 mm long output channel with a $1 \times 2 \text{ mm}^2$ cross section at the bottom of the mixing chamber emptied into a 100 mm long channel with a $5 \times 2 \text{ mm}^2$ cross section. During continuous flow, the optical transmission through this channel could be monitored as a function of distance from the outlet of the mixing chamber, enabling the spectrum to be measured as a function of time after mixing. At the maximum injection rates through the input nozzles, the sample could be probed at times ranging from ~100 ms to 1 second after mixing.

UV-Vis absorption spectra

Spectra of the samples prepared by manual injection were measured using a Cary 5000 UV-Vis-NIR spectrometer (Agilent). The duration of each scan was approximately 30 seconds. For the samples prepared in the vortex or

FIGURE 2. Diagram of the two inlet vortex mixing cell.



Source: Creation of the authors.

double jet mixers, the absorption was measured using an Ocean Optics spectrometer (Chem, 2000) with wavelength range 190 to 890 nm.

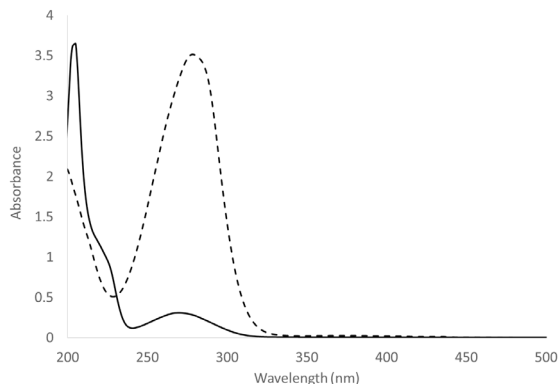
Dynamic light scattering

Particle sizes were measured using dynamic light scattering (DLS). The apparatus was assembled from discrete optical components. The incident light was from a 4 mW HeNe laser with wavelength 632.8 nm. The beam was incident on the sample in a 1 cm² cross section sample cuvette. As in the measurements of the spectra, the output of the vortex mixer flowed directly into the cuvette. Light scattered at 90° to the incident beam was collected by a single mode optical fiber. The fiber was connected to a photon counting avalanche photodiode (EG&G), whose signal was processed by an ALV5000 (ALV GmbH) hardware autocorrelator. The data was analyzed using the method described by Frisken, which directly uses the autocorrelation function (not its square) and takes into account an arbitrary background signal (Frisken, 2001). Nonlinear fits to the autocorrelation function data gave values for the first moment of the distribution of decay times, which were used to calculate the size of the particles. More details on the analysis can be found in Van Keuren *et al.* (2008). Errors bars on the data were determined by repeated time dependent measurements of samples prepared under the same conditions.

Results and discussion

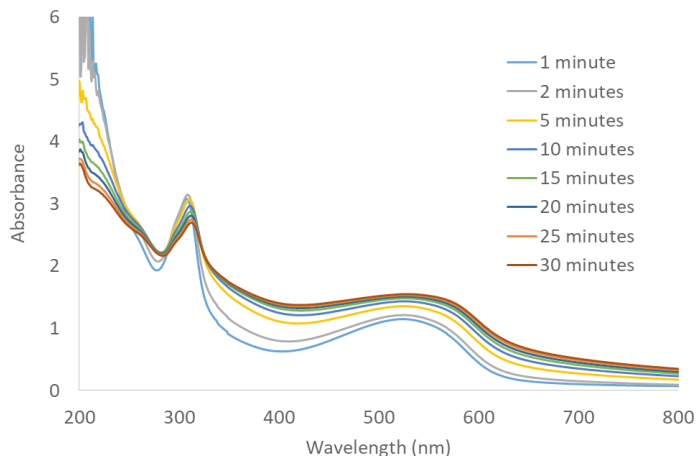
Figure 3 shows the absorption spectra of the pure components HMB and CA. Measurement of the spectrum of the two components mixed together in ethanol did not show any evidence of complex formation in at the concentrations used in ethanol. Figure 4 shows the spectra of the HMB:CA ethanol/water mixture from the manually mixed samples at times ranging 1 to

FIGURE 3. Absorption spectra of 0.1 mM ethanol solution of HMB (solid line) and CA (dotted line).



Source: Creation of the authors.

FIGURE 4. Spectra of the HMB-CA crystals vs. time after mixing prepared using manual injection.



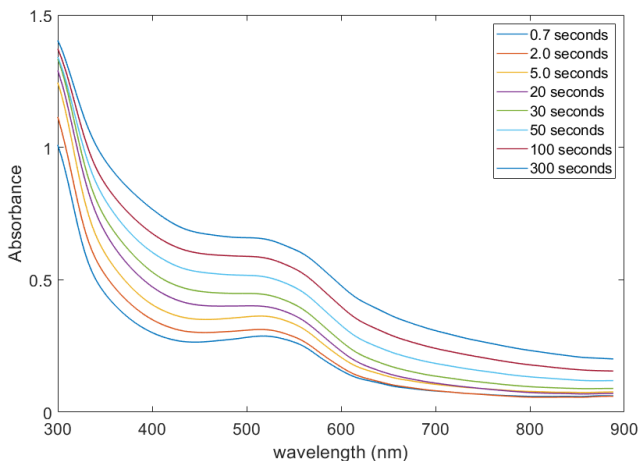
Source: Creation of the authors.

30 minutes. The overlapping peaks from HMB and CA are apparent near 300 nm, and shift slightly to longer wavelengths over this time period. The CT peak at 525 nm is immediately visible in the spectrum, indicating that complexation occurs over times less than 1 second. There is a slight increase over time in overall absorbance that is likely due to scattering by the particles, and the red-shift and broadening of the peak at 525 nm. We have observed similar effects in other CT nanocrystals (Li *et al.*, 2019) and attributed it to the formation of longer range order in the crystals.

Figure 5 shows similar spectra *vs.* time for the sample prepared in the vortex mixer. The absorption peaks of the individual components at 273 nm (CA) and 285 (HMB) were too strong at these concentrations and could not be resolved, but the CT peak at 525 nm is immediately visible in the spectrum, even at the shortest times after mixing. This sets the time scale for the formation of the complex at less than the sum of the residence time in the mixer and the measurement duration, or about 500 ms total. Gaussian fits to the spectra after removing the background show a slight shift in the CT peak from 527 nm to 539 nm. In addition, the peaks increase slightly in intensity (0.13 to 0.18) and broaden (FWHM changes from 118 nm to 139 nm). It is also somewhat less pronounced than in the spectra in figure 4, and there is a larger increase in the background scattering. Both effects may be due to differences in the details of the mixing for the two samples.

Particle sizes from this sample were measured by DLS and are shown in figure 6. Since the measurements require sampling times of 15 seconds, we are unable to determine the sizes at very short times. The data do show that particle formation is rapid, with an initial radius around 50 nm that increases to 100 nm within 30 seconds and then increases more slowly over about 15

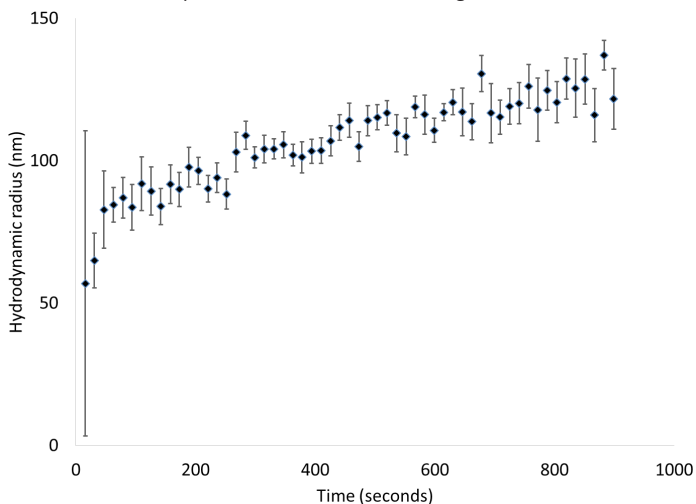
FIGURE 5. Spectra of the HMB-CA nanocrystals vs. time after mixing for samples prepared in the vortex mixer.



Note: The spectra were smoothed with a Gaussian filter.
Source: Creation of the authors.

minutes. This correlates with the fact that the CT peaks in the spectra appear almost immediately after mixing. Similar behavior in the size vs. time was observed in the formation of anthracene nanoparticles using reprecipitation, and was attributed to diffusion of single molecules to the particle surfaces (Van Keuren *et al.*, 2003).

FIGURE 6. DLS measurements of particles size vs. time after mixing.



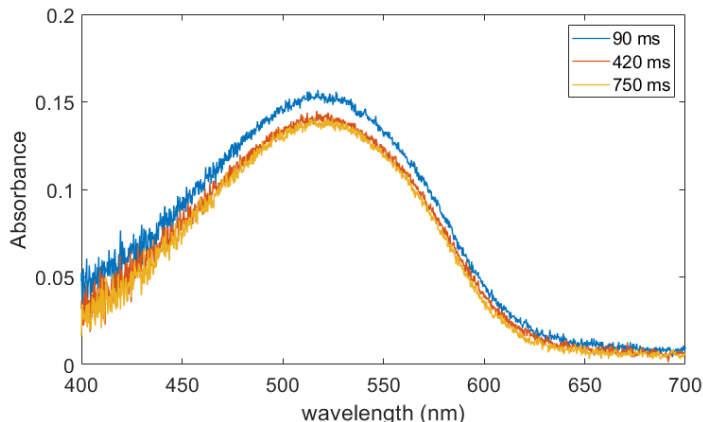
Note: Error bars were determined from repeated measurement of the particle size vs. time.
Source: Creation of the authors.

The more gradual change in the CT peak at 525 nm seen in figures 4 and 5 occurring in the first ten minutes after mixing is likely due to either the slower growth of the particles as more molecules diffuse to the surface, or internal molecular rearrangement in the particles creating larger crystal grains. The similar time scales for the changes in spectra and particle sizes from DLS suggest that the former is at least partly responsible for both effects. The absorption energies of the electrons along the crystal axis may be affected by the delocalization length, which could depend on either particle size or crystalline order. If the change is due to the latter effect, it would suggest that two-step nucleation, in which a solid phase forms initially, followed by molecular rearrangement into crystals, may play a role in the cocrystal formation. (Erdemir *et al.*, 2009; Nishida and Van Keuren, 2011).

Finally, figure 7 shows spectra obtained at several positions along the continuous flow chamber after mixing in the double impinging jet mixer. Even at the shortest times that could be probed (90 ms), the CT peak is already prominent, and does not change significantly over the time frame that could be accessed with this apparatus. This indicates that the time scale for complexation is within the residence time in the mixing chamber. Similar rapid formation times in reprecipitation have been measured in other single component systems (Mori *et al.*, 2009).

These results all paint a similar picture for particle formation during reprecipitation. Complexation (dimerization) occurs on time scales less than 100 ms. The fluid mixing that is at the heart of reprecipitation occurs at various length scales, often referred to as macromixing, mesomixing and micromixing (Baldyga and Pohorecki, 1995). The latter will occur via molecular diffusion over length scales on the order of the average intermolecular spacing

FIGURE 7. Short-time absorption spectra at several times after exiting the mixing chamber in the continuous flow apparatus.



Source: Creation of the authors.

in the solution. Even at the concentrations in the diluted (post-precipitation) solutions, the average distance between donor and acceptor molecules in our samples is on the order of 10's of nm. For a typical molecular diffusion coefficient of $2 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$, the corresponding diffusion times would be on the order of 10's of microseconds. This matches well the fact that the peaks do not change significantly on times scales of 100's of ms, and suggests a nearly complete complexation of donors and acceptors has occurred.

This complexation is followed rapidly by the growth of particles to sizes on the order of 10's of nm within the first minute, followed by a slower growth, likely due to Ostwald ripening. (Kabalnov, 2001) This slower growth is also accompanied by red shifts in the absorption maximum. Since the CT band is associated with localized charge transfer from donor to acceptor, the red shift may be due to molecular reorganization leading to slight decreases in the donor-acceptor spacing in the cocrystals, thereby increasing the Madelung energy and decreasing the CT energy, as observed in pressure dependent spectra of numerous CT compounds (Torrance *et al.*, 1981).

Conclusion

We demonstrated the formation of nano cocrystals of the charge transfer complex hexamethylbenzene:chloranil using the reprecipitation method. The rapid mixing required to form submicron sized particles was achieved using single jet injection, a 3D printed multi-inlet vortex mixer and a double impinging jet mixer. The time scales of the particle formation determined from DLS and the changes in the absorption spectra indicate that nonclassical nucleation is occurring: complexes formed on time scales shorter than 100 ms, while particles with sizes on the order of 100 nm radius formed within 30 seconds, and a slower rearrangement of the crystal leading to a red shift of the absorption maximum occurred over times on the order of 5 to 10 minutes.

References

- Baldyga and Pohorecki. (1995). Turbulent micromixing in chemical reactors – a review. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 58(2): 183-195. [http://dx.doi.org/10.1016/0923-0467\(95\)02982-6](http://dx.doi.org/10.1016/0923-0467(95)02982-6)
- Erdemir, D., Lee, A.Y. and Myerson, A. S. (2009). Nucleation of crystals from solution: classical and two-step models. *Acc. Chem. Res.* 42: 621-9. <http://dx.doi.org/10.1021/ar800217x>
- Foster, R., Hammick, D. L. and Parsons, B. N. (1956). Interaction of Lewis acids with aromatic hydrocarbons and bases. Part X VI.* The association of chloranil with methylbenzenes in cyclohexane. *J. Chem. Soc.*, 555-558.
- Friskien, B. J. (2001). Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data. *Appl. Opt.*, 40: 4087-4091. <http://dx.doi.org/10.1364/AO.40.004087>

- Goetz, K. P., Vermeulen, D., Payne, M. E., Kloc, C., McNeil, L. E. and Jurchescu, O. D. (2014). Charge-transfer complexes: new perspectives on an old class of compounds. *J. Mater. Chem. C*, 2: 3065-3076.
<http://dx.doi.org/10.1039/C3TC32062F>
- Harding, T. T. and Wallwork, S. C. (1955). The structures of molecular compounds exhibiting polarization bonding. II. The crystal structure of the chloranil-hexamethylbenzene Complex. *Acta Cryst.*, 8: 787-794.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X55002417>
- Horn, D. (1989). Preparation and characterization of microdisperse bioavailable carotenoid hydrosols. *Angew. Makromol. Chem.*, 166: 139-153.
<http://dx.doi.org/10.1002/apmc.1989.051660110>
- Horn, D., and Rieger, J. (2001). Organic nanoparticles in the aqueous phase-theory, experiment, and use. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40: 4330-4361. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773\(20011203\)40:23<4330::aid-anie4330>3.0.co;2-w](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3773(20011203)40:23<4330::aid-anie4330>3.0.co;2-w)
- Hunter, T. F. and Norfolk, T. F. (1969). Hexamethylbenzene-, durene- and mesitylene-chloranil charge transfer complexes in carbon tetrachloride. *Spectrochimica Acta Part A*, 25: 193-197.
[http://dx.doi.org/10.1016/0584-8539\(69\)80185-6](http://dx.doi.org/10.1016/0584-8539(69)80185-6)
- Johnson, B. K. and Prud'homme, R. K. (2003). Chemical processing and micromixing in confined impinging jets. *AIChE J.*, 49: 2264-2282.
<http://dx.doi.org/10.1002/aic.690490905>
- Jones, N. D. and Marsh, R. E. (1962). On the crystal structure of the chloranil-hexamethylbenzene complex. *Acta Cryst.*, 15: 809-810.
<http://dx.doi.org/10.1107/S0365110X62002121>
- Kasai, H., Nalwa, H. S., Oikawa, H., Okada, S., Matsuda, H., Minami, N., Kakuta, A., Ono, K., Mukoh, A. and Nakanishi, H. (1992). Novel preparation method of organic microcrystals. *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 2: 31, L1132-L1134.
<http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.31.L1132>
- Le Magueres, P., Lindeman, S. V. and Kochi, J. K. (2001). Direct relationship between intermolecular charge-transfer and charge-resonance complexes via structural changes in the arene donor with various pi-acceptors. *J. Chem. Soc., Perkin Trans.*, 2: 1180-1185. <http://dx.doi.org/10.1039/B009543P>
- Li, T., Melis, S., Bagade, C., Khatib, A., Hosarzycki, R., Maglieri, G., Zhang, X. and Van Keuren, E. (2019). Mechanisms of nucleation and growth in the formation of charge transfer nanocrystals. *J. Nanopart. Res.* 21: 147.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11051-019-4593-3>
- Liu, Y., Cheng, C., Liu, Y., Prud'homme, R. K. and Fox, R. O. (2008). Mixing in a multi-inlet vortex mixer (MIVM) for flash nano-precipitation. *Chem. Eng. Sci.*, 63: 2829-2842. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ces.2007.10.020>
- Mori, J., Miyashita, Y., Oliveira, D., Kasai, H., Oikawa, H. and Nakanishi, H. (2009). Stopped-flow analysis on the mechanism of perylene nanoparticle formation by the reprecipitation method. *J. Cryst. Growth*, 311: 553-555.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2008.09.038>
- Mulliken, R. S. (1939). Intensities of electronic transitions in molecular spectra II.

- Charge-transfer spectra. *J. Chem. Phys.*, 7: 20-34.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1750319>
- Nishida, M. and Van Keuren, E. R. (2011). Crystal formation in tetracyanoquinodimethane on the nanoscale: polymorphism and progression of self-assembly. *MRS Commun.*, 1: 7-11.
- Torrance, J. B., A. Girlando, J. J. Mayerle, J. I. Crowley, V. Y. Lee, P. Batail and S. J. LaPlaca, (1981). Anomalous nature of neutral-to-ionic phase transition in tetrathiafulvalene-chloranil. *Phys. Rev. Lett.* 47, 1747.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.47.1747>
- Van Keuren, E. (2005). Polymer nanoparticles synthesized with solvent shifting. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 25: 547-553.
<http://dx.doi.org/10.1081/DIS-200025730>
- Van Keuren, E., Georgieva, E. and Durst, M. (2003). Kinetics of the growth of anthracene nanoparticles. *J. Dispersion Sci. Technol.*, 24: 721-729.
<http://dx.doi.org/10.1081/DIS-120023819>
- Van Keuren, E., Bone, A. and Ma, C. (2008). Phthalocyanine nanoparticle formation in supersaturated solutions. *Langmuir*, 24: 6079-6084.
<http://dx.doi.org/10.1021/la800290s>
- Van Keuren, E. and Nishida, M. (2010). Synthesis of nanocomposite materials using the reprecipitation method. *CMC-Comput. Mater. Con.*, 409: 61-77.

Controlling light with light in silver-nanospheres and gold-nanorods colloids[◇]

Controlando luz con luz en coloides de nanoesferas de plata y nanobastones de oro

Cid B. de Araújo,^{*†} Albert S. Reyna^{**} and Nathália Talita C. Oliveira^{***}

ABSTRACT: A review is presented on recent research that demonstrate the control of light-by-light in colloids containing silver-nanospheres (Ag-NS) and gold-nanorods (Au-NR). The presentation is based on experiments performed with pulsed lasers by exploiting the ultrafast electronic nonlinearity of samples exhibiting cubic-quintic nonlinearities. Guiding and confinement of light induced by optical vortex solitons in colloidal suspensions of Ag-NS, and nonlinear processes of light scattering, absorption and refraction in colloids with Au-NR were investigated in the experiments. The results are analyzed by numerical simulations based on modified nonlinear Schrödinger equations. The developments herein discussed are in the forefront of interest for plasmonic applications with metal nanoparticles.

KEYWORDS: metal nanoparticles, plasmonics, nanospheres, nanorods, vortex solitons, nonlinear absorption, nonlinear scattering, nonlinear refraction.

RESUMEN: Este artículo presenta una revisión sobre investigaciones recientes que demuestran el control de la luz por luz en coloides que contienen nanoesferas de plata (Ag-NS) y nanobastones de oro (Au-NR). La presentación se basa en experimentos realizados con láseres pulsados mediante la explotación de la no linealidad electrónica ultrarrápida de las muestras que exhiben no linealidades cúbico-quínticas. Efectos tales como el guiamiento y confinamiento de la luz inducida por solitones ópticos, con estructura vortical, en suspensiones coloidales de Ag-NS, además de procesos no lineales de dispersión, absorción y refracción de la luz en coloides con Au-NR fueron investigados en los experimentos. Los resultados fueron analizados mediante simulaciones numéricas basadas en adaptaciones de la ecuación de Schrödinger no lineal. Los avances discutidos en el presente artículo están a la vanguardia del interés en aplicaciones plasmónicas con nanopartículas metálicas.

Recibido: 15 de agosto de 2019.

Aceptado: 28 de septiembre de 2019.

[◇]Acknowledgements: We acknowledge financial support by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), and Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco (FACEPE). The work was performed in the framework of the National Institute of Photonics (INCT de Fotônica).

^{*}Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil. Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil.

^{**}Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, Universidade Federal Rural de Pernambuco, 54518-430 Cabo de Santo Agostinho, PE, Brazil.

^{***}Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil.

[†]Corresponding author: cid@df.ufpe.br



PALABRAS CLAVE: nanopartículas metálicas, plasmónica, nanoesferas, nanobastones, solitones vorticales, absorción no lineal, dispersión no lineal, refracción no lineal.

Introduction

The interest in metal-dielectric composites (MDC), containing gold (Au), silver (Ag) and copper (Cu) nanoparticles (NPs) dates back to ancient times (see, for example, Savage, 1975). One famous example of utensils made of MDC is the Lycurgus cup, manufactured in the 4th century AD, which looks green in the reflected light but appears red in the transmitted light. The colors are due to Au-Ag NPs embedded in the glass. Other well-known example illustrates the interest of artists in decoration of glass objects since long time. Many Middle Age cathedrals exhibit colored stained glass due to Au, Ag and Cu NPs in the glass composition.

The first scientific paper on metal NPs properties was written by Michael Faraday who dedicated part of his life to investigate the optical properties of metal colloids (Faraday, 1857). He was able, for example, to recognize the colors exhibited by the colloids — according to his own words — as due to “very small” (metal particles)... “as compared to the (light) wave-lengths”.

In the contemporary times, metal NPs are still attracting very large interest owing to their unique physical and chemical properties. It is well known that, due to the light-metal interaction, collective oscillation of the conduction electrons, known as localized surface-plasmon (LSP), dominate the NPs optical response giving origin to the NPs colors. The LSP resonance frequency depends on the NPs compositions, as well as their shape and environment. Exploitation of LSP allows one to amplify, concentrate and manipulate light at the nanoscale, overcoming the optical diffraction limit and improving spatial resolution and sensitivity of optical probes (Novotny and Hecht, 2006). Besides the fundamental interest on the individual NPs properties, research has been dedicated also to the synthesis of new supramolecules containing metal NPs that act as optical antennas (Bharadwaj *et al.*, 2009; Novotny and Hecht, 2006), synthesis and characterization of metal-dielectric photonic nanocomposites (de Araújo and Kassab, 2016; Kassab and de Araújo, 2019), as well as fabrication of metamaterials based on metal nanostructures (Lee *et al.*, 2014; Chen *et al.*, 2016; Menezes *et al.*, 2019; Yeshchenko *et al.*, 2019). Surface-enhanced Raman spectroscopy, enhanced photoluminescence, biosensing, photovoltaic cells and thermotherapy are examples of very active areas in many laboratories (see for example: Qin and Bischof, 2012; Saha *et al.*, 2012; Pareek *et al.*, 2017).

In the present paper, we review some of our recent nonlinear optical experiments with colloids containing Ag nanospheres (Ag-NS) and Au nanorods (Au-NR). In one example, we demonstrated guiding and confinement of light in the core of a vortex soliton propagating in a diluted colloid containing Ag-NS. The other example is a detailed study of the optical nonlinearity of col-

loids containing Au-NR. Both sets of experiments were performed using a picosecond laser operating in a single pulse regime (with low repetition rate) in order to detect only the electronic contribution to the optical response. Description of the samples preparation is given and models describing the non-linear behavior of the samples were developed to understand the results.

Materials and methods

Materials

Chloroauric acid (HAuCl_4 , 99.99 %), silver nitrate (AgNO_3 , 99.8 %), sodium borohydride (NaBH_4 , 99.99 %), tetraoctylammonium bromide ($\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$, 98%) and dodecanethiol ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{SH} \geq 98\%$) were purchased from Sigma-Aldrich. Hexadecyltrimethylammonium bromide (C_{16}TAB), L-ascorbic acid ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) were purchased from Dinâmica. Deionized water (resistivity: 18 M Ω cm) was used in all syntheses. The magnetic stirrer and all glassware were washed with aqua-regia.

Synthesis of spherical Ag nanoparticles for suspension in carbon disulfide

Colloidal suspensions containing Ag-NS in carbon disulfide (CS_2) were prepared by a chemical synthesis method following a procedure previously reported (Reyna and de Araújo, 2014). Initially, 3.75 mL of a 0.03 mol/L AgNO_3 aqueous solution were added to a 0.05 mol/L $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{Br}$ solution in toluene, at a speed of 100 drops/min. After 10 min, 50 mL of dodecanethiol (dodecanethiol-to-silver molar ratio of 2:1) was introduced in the mixture, followed by rapid addition of 3.1 mL of a freshly prepared NaBH_4 aqueous solution (0.4 mol/L). The reacting medium was stirred for 3 h, and the organic layer was extracted. The resulting dodecanethiol-stabilized Ag NPs were precipitated by adding ethanol and cooling to -18°C for 4 h. Finally, the NPs were centrifuged, washed several times with ethanol, and redispersed in CS_2 . In order to obtain a colloidal suspension containing homogeneous distribution of Ag-NS, the product of the chemical synthesis was subjected to laser photofragmentation, under slow stirring, using the second harmonic beam at 532 nm from a Nd: YAG laser (8 ns, 85 mJ/pulse, 10 Hz) for 1 h. The photofragmentation of the NPs occurs due to melting and vaporization because of the large absorption of the laser energy by the NPs and low heat-transfer to the hosting medium (Takami *et al.*, 1999; Brito-Silva *et al.*, 2010).

Synthesis of gold nanorods in aqueous solutions

Three colloidal suspensions containing Au-NR, with different aspect ratios, were prepared by a two-step chemical synthesis: (i) the seed preparation and (ii) the nanorods growth. This seed-mediated growth method provides high-yielding Au-NR with good control of size and morphology by addition of silver ions (Nikoobakht and El-Sayed, 2003).

The first step of the synthesis consists in the preparation of gold seeds (with diameters between 2 nm and 4 nm) from the mixture of 5 mL of C₁₆TAB (200 mM) with 5 mL of HAuCl₄ solution (0.5 mM), under moderate agitation. Then, 0.600 mL of ice-cold NaBH₄ (10 mM) solution was added under vigorous stirring for 2 minutes. During this time, the solution changed from colorless to brownish-yellow.

The growth solution was obtained by mixing 50, 100 and 150 µL of AgNO₃ solution (4 mM) in 5 mL of C₁₆TAB (200 mM), to obtain Au-NR with aspect ratios of 1.8, 2.8 and 3.4, respectively. Immediately 5 mL of HAuCl₄ solution (1 mM) followed by 70 µL of L-ascorbic acid (78.8 mM) were added to the mixture and gently stirred after each addition. With addition of HAuCl₄ the solution displays an intense yellow color which changes rapidly to colorless when the L-ascorbic acid is added and after moderate shaking. Finally, 12 µL of the seed solution prepared in the first step were added to the growth solution of the Au-NR, maintaining the temperature between 27 °C and 30 °C overnight.

All colloids were subjected to centrifugation to remove by-products and to separate the Au-NR from spheres, cubes, prisms, and other undesirable morphologies. Three centrifugations were performed at 10,000 rpm during 30 min, also contributing to remove the excess of C₁₆TAB. Afterwards, the supernatant was discarded and the precipitate, containing the Au-NR, was redispersed in deionized water.

Morphological, quantitative and UV-VIS characterization

The morphology and average size of the Ag-NS and Au-NR were determined by using a 120 kV transmission electron microscope (TEM) — model: Tecnai Spirit Biotwin G2. Quantitative characterization of gold atoms contained in the Au-NR colloids was performed by using a Spectro Arcos inductively coupled plasma optical emission spectrometer (ICP-OES), with radial vision (SOP), from nanorod samples digested in aqua-regia.

The optical extinction spectra of Ag-NS and Au-NR were acquired using a ultraviolet-visible spectrophotometer (model: Varian Cary 5E) from 200 to 1500 nm.

Nonlinear optical experiments

The experiments were performed by using the second harmonic of a Q-switched and mode-locked Nd: YAG laser (80 ps, 532 nm, maximum pulse energy of 10 mJ, repetition rate: 4 Hz). The *closed*- and *open-aperture* schemes of the Z-scan technique were used to determine the nonlinear refractive indices and the nonlinear absorption coefficients, respectively (Sheik-Bahae *et al.*, 1990; de Araújo *et al.*, 2016). To perform these measurements, the laser beam was focused inside a 1 mm thick quartz cell containing the colloidal samples, by using a 5 cm focal length lens. Slow photodetectors placed in the far-field region with adjustable apertures in front of them were used to mea-

sure the beam intensity transmitted by the samples. A reference channel was used to improve the signal-to-noise ratio of the measurements (Ma *et al.*, 1991; de Araújo *et al.*, 2016).

Results and discussions

Guiding and confinement of light-by-light (Reyna and de Araújo, 2016)

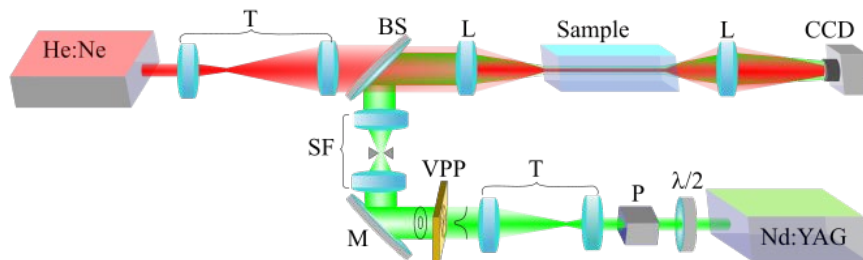
Colloids containing Ag-NS suspended in acetone behave as self-defocusing media for light at 532 nm (Reyna and de Araújo, 2017). When the Ag-NS filling fraction is 3×10^{-5} the colloid presents effective third-order susceptibility, $\chi_{eff}^{(3)} = -(8.3 + i2.7) \times 10^{-23} m^2V^{-2}$, and fifth-order effective susceptibility, $\chi_{eff}^{(5)} = +(2.8 + i0.2) \times 10^{-35} m^4V^{-4}$. The origin of the nonlinearity, measured using single picosecond pulses at low repetition rate, is electronic without contamination by thermal effects.

The stable propagation of vortex solitons (with unitary topological charge and 532 nm wavelength) was observed for 3 GW/cm^2 . The shape and radius of the vortex beam were constant for propagation over 10 mm, which corresponds to ~ 6 Rayleigh lengths. The formation and propagation of the vortex soliton was corroborate by numerical simulations based on the modified nonlinear Schrödinger equation with the form $2ik ((dE_v)/(dz)) + \Delta E_v = -((\omega^2)/(c^2)) [3\chi_{eff}^{(3)}E_v |E_v|^2 + 10\chi_{eff}^{(5)}E_v |E_v|^4]$, where E_v is the field amplitude of the vortex beam, Δ is the Laplacian operator, z is the beam propagation direction, $k = 2\pi n_0/\lambda$, n_0 is the linear refractive index, c is the speed of light, λ and ω are the laser wavelength and angular frequency, respectively. The initial condition for the vortex field was $E_v(r, \theta, z = 0) \propto \exp(-(r^2/w_0^2) + i\theta)\tanh[r/(2w_v)]$, where r and θ are the polar coordinates, and w_0 (w_v) is the waist of the Gaussian background (vortex core).

Although the defocusing third-order contribution is dominant, the positive $\text{Re}\{\chi_{eff}^{(5)}\}$ is crucial to have stable soliton propagation for long distance.

Figure 1 shows a simplified scheme of the experimental setup.

Figure 1. Simplified experimental scheme.



Note: P, polarizer; T, telescope; VPP, vortex phase plate; M, mirror; SF, spatial filter; BS, beam splitter and CCD (charge-coupled device) is a camera to record the transverse beam profile. The cell's length is 10 mm. The HeNe laser has very small intensity and does not induce nonlinear effects.

Source: Creation of the authors.

Due to the negative real part of the effective nonlinear optical susceptibility, the region illuminated by the vortex soliton has refractive index smaller than the dark core. Consequently, a weak probe beam from a HeNe laser was guided by the soliton as illustrated by figure 2 (a-d), which shows the probe beam profile for propagation along the colloid cell containing Ag-NS suspended in acetone. The radial intensity distribution of the weak probe beam, shown in figure 2 (e-h), illustrates the guiding and confinement of light induced by the optical vortex soliton.

The solid lines in figure 2 (e-h) show the intensity profiles obtained by solving two coupled nonlinear Schrödinger equations given by

$$2ik_j \frac{\partial E_j}{\partial z} + \Delta E_j = -\frac{\omega_j^2}{c^2} \left\{ 3\chi_{eff}^{(3)} \left[|E_j|^2 + 2(|E_G|^2 \delta_{j,v} + |E_v|^2 \delta_{j,G}) \right] + 10\chi_{eff}^{(5)} \left[|E_j|^4 + 6|E_v|^2 |E_G|^2 + 3(|E_G|^4 \delta_{j,v} + |E_v|^4 \delta_{j,G}) \right] \right\} E_j \quad (1)$$

where $j = v, G$ correspond to the vortex soliton and the Gaussian HeNe beam, respectively. The nonlinear contribution of the Gaussian beam is negligible because $|E_G|^2 \ll |E_v|^2$. The parameters used in the theoretical fit were obtained from the Z-scan experiments for $I_v = 3 \text{ GW/cm}^2$ and $I_G = 10 \text{ kW/cm}^2$.

In summary, the propagation of the vortex soliton through the Ag-NS colloid produced a nonlinear change in the refractive index according to the vortex beam shape and an effective waveguide was formed. The imperfect coupling of the HeNe probe beam into the vortex core and the escape of light from the waveguide, due to the small refractive index difference induced be-

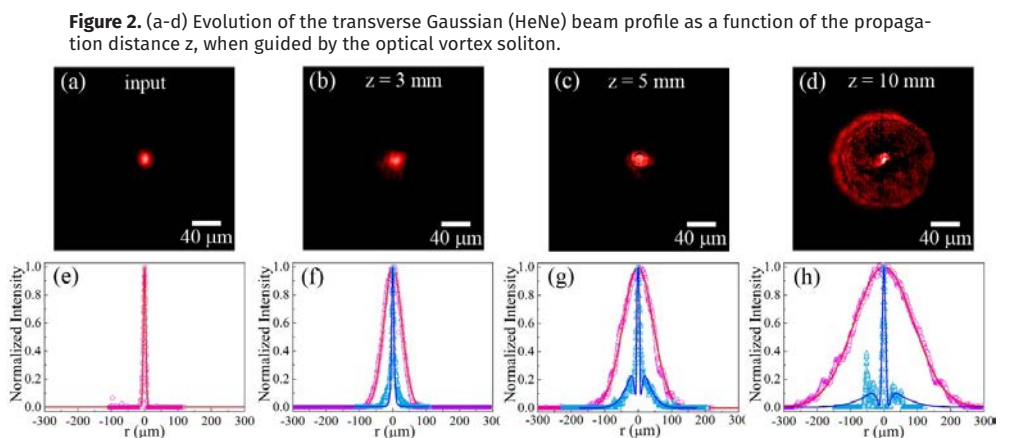


Figure 2. (a-d) Evolution of the transverse Gaussian (HeNe) beam profile as a function of the propagation distance z , when guided by the optical vortex soliton.
 Note: (e-h) Normalized intensity profile of the Gaussian beam in absence of the vortex beam (red circles) and obtained from (a-d) (blue circles). The solid lines were obtained by numerical solutions of Eq. (1).
 Source: Creation of the authors.

tween the vortex core and the illuminated area, provided a light intensity output of $\approx 22\%$ of the initial probe beam after 10 mm length propagation. By theoretical analysis of the experiments we concluded that the fifth-order refractive nonlinearity contribution is very important to obtain stable guiding and confinement of light-by-light for long distances.

The results herein reported are highly encouraging to try additional experiments in order to investigate further the light-by-light control for ultrafast signal processing using short pulse lasers propagating inside MDC.

Nonlinearity management of colloidal gold nanorods (Oliveira et al., 2019)

Several works highlight the importance of nonlinear materials based on plasmonic NPs for the development of new light-by-light control procedures due to their high optical susceptibility and ultrafast nonlinear response (Schuller et al., 2010; Lu et al., 2011; Reyna and de Araújo, 2015 and 2016). However, plasmonic NPs suffer limitation in applications that require high efficiency due to intensity losses induced by linear and nonlinear optical absorption in the NPs. In this sense, anisotropic plasmonic NPs offer significant advantages, compared with the spherical NPs, due to the ability to tune their multiple LSP resonances, enabling the study of on- and off-resonance optical phenomena. For instance, Au-NR display two tunable resonance bands associated with the electron oscillations along the transverse and longitudinal directions of the nanorods. Theoretically, by using an extension of the linear Maxwell-Garnett model, adapted for elongated metal NPs suspended in a dielectric medium, it is possible to analyze the longitudinal LSP (L -LSP) that redshift with the increase of the aspect ratio (AR) of the nanorods, as shown in figure 3 (a). The intense peak in the extinction spectrum clearly reveals that the linear optical behavior of Au-NR colloids, around the L -LSP, is dominated by absorption and/or scattering phenomena. Therefore, the AR of gold nanorods is a parameter that can be adjusted to tune the L -LSP and consequently it becomes possible to manage the intensity losses in plasmonic nanocomposites.

The LSP is also responsible for the local field enhancement, which has profound implications on the nonlinear properties of the composite medium, as can be analyzed by using the generalized Maxwell-Garnett model (Reyna and de Araújo, 2017). For example, the effective third-order susceptibility of a plasmonic colloid is given by $\chi_{eff}^{(3)}(\omega) = \chi_h^{(3)}(\omega) + f\xi(\omega)\chi_{NP}^{(3)}(\omega)$, where $\chi_h^{(3)}(\omega)$ and $\chi_{NP}^{(3)}(\omega)$ represent the frequency dependent third-order susceptibility of the host and the nanoparticles, respectively, and f is the volume fraction occupied by metal NPs. The enhancement factor, $\xi(\omega) = \sum_{j,k=1}^3 [(\beta_j^2/3)(|\beta_k|^2/3)]$, depends on the local field factor, $\beta_j(\omega) = (\epsilon_h)/(\epsilon_h + (\epsilon_{NP} - \epsilon_h)P_j)$, which is significantly increased in the spectral region near to the LSP resonances. For metal nanorods the depolarization factors are $P_1 = ((1 - e^2)/e^2) [(1/2e) \ln((1+e)/(1-e)) - 1]$ and $P_2 = P_3 = ((1 - P_1)/2)$ with $e = \sqrt{1 - (AR)^{-2}}$, and the nonlinear behavior is enhanced in two spectral re-



gions: near to the transverse LSP (*T*-LSP) and the *L*-LSP, while spherical NPs, with $P_1 = P_2 = P_3 = 1/3$, exhibit only one LSP resonance. Further, by writing the enhancement factor as $\xi = \sum_{j=1}^3 [(\beta_j^2/3) (|\beta_j|^2/3)] + \sum_{j \neq k} [(\beta_j^2/3) (|\beta_k|^2/3)]$, we notice that the second term with the products $\beta_j |\beta_k|$ reveals that by varying the AR one can control the nonlinear response around both resonance regions, due to the cooperative influence of the *L*-LSP and *T*-LSP bands. Based on this fact, figure 3 (b) shows the enhancement factor dependence with the aspect ratio of Au-NR, near to the *T*-LSP resonance that was kept constant. Although larger values of ξ are obtained when the NPs shape approaches that of a sphere (AR = 1), it is possible to conclude that the AR of Au-NR is a parameter that allows control of the nonlinearity strength, by excitation of the MDC using a laser frequency close to the *T*-LSP resonance.

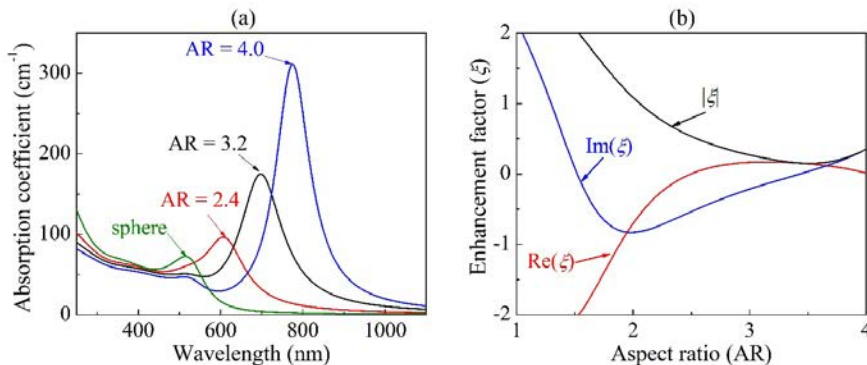
Therefore, by exploring the region near the *T*-LSP band would allow to dribble the large intensity losses, due to the *L*-LSP band, but enjoying the effects of the nonlinearity enhancement due to the contribution of both LSP bands (Oliveira *et al.*, 2019).

We measured the nonlinear susceptibility of aqueous colloids containing Au-NR, with three different aspect ratios, by applying the Z-scan technique, using a picosecond laser with frequency near the *T*-LSP resonance frequency.

Figure 4 shows the extinction spectra and TEM images of Au-NR colloids with average cross-sectional diameter of 15 ± 0.6 nm, corresponding to a fixed *T*-LSP resonance wavelength of ≈ 512 nm, and the *L*-LSP resonance tuned to 610 nm, 698 nm and 774 nm, by varying the aspect ratio to 1.8, 2.8 and 3.4, respectively.

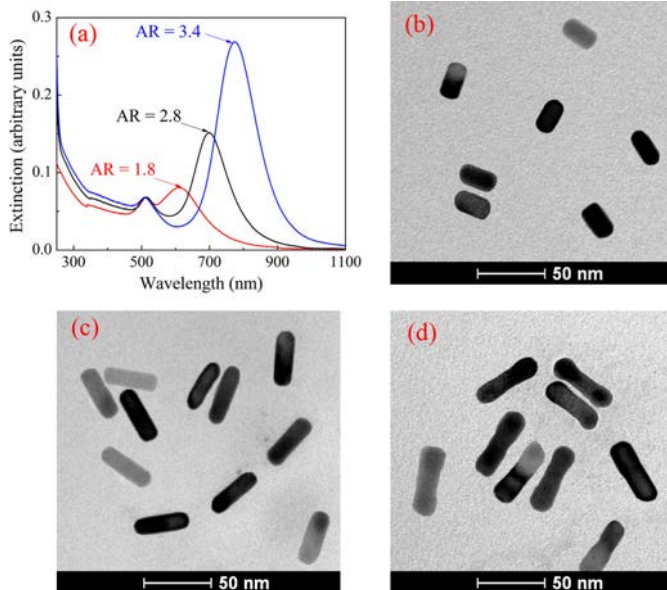
In order to compare the nonlinear response as a function of the Au-NR aspect ratio, the three colloids were diluted to exhibit the same volume fraction ($f = 10^{-4}$). Such procedure was achieved by measuring the concentration

Figure 3. Theoretical (a) linear absorption coefficient versus the wavelength and (b) enhancement factor for colloids containing gold nanorods as a function of its aspect ratio, for excitation at 532 nm, near to the *T*-LSP resonance.



Source: Creation of the authors.

Figure 4. (a) Linear extinction spectra measured in quartz cells with thickness of 1 mm; (b)-(d) TEM images of colloidal dispersions of gold nanorods with aspect ratios of (b) 1.8, (c) 2.8 and (d) 3.4.



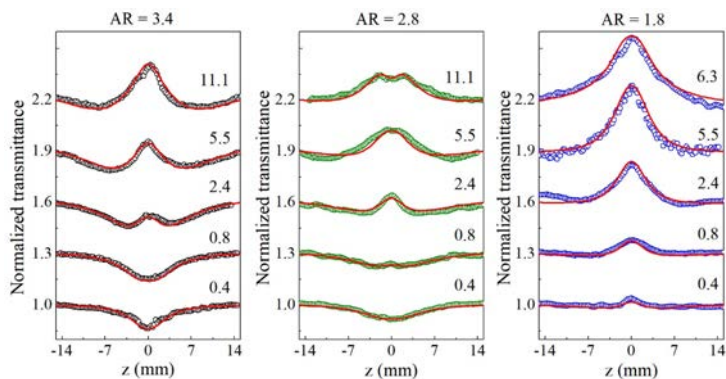
Source: Creation of the authors.

of gold atoms (12 mM), using the ICP-OES technique, and subsequently calculating the average concentration of nanorods per mL (1.2×10^{13} for the AR of 3.4), using the Au-NR dimensions determined from the TEM images.

Figure 5 illustrates the evolution of the transmittance profiles obtained using the *open-aperture* (OA) Z-scan scheme as a function of input intensity, for Au-NR colloids. Notice that the curves show clear differences in the nonlinear behavior for different aspect ratios. For AR = 3.4 the colloid exhibits, at low intensities, a valley in the transmittance profile, related to a two-photon absorption (2PA) process. With the increase of intensity, the curves show a flat bottom valley followed by a peak formed at the bottom of the valley that indicates saturation of the 2PA process. For higher intensities, the increase in the transmittance peak indicates a saturable absorption (SA)-like process related to absorption by excited-states. Colloids with Au-NR having AR equal to 2.8 and 1.8 show similar evolution up to intensities of 5.5 GW/cm^2 , but with different nonlinear coefficients (see table 1). The results corroborate the theoretical prediction that the nonlinear absorption, for excitation near the T-LSP band, can be controlled by changing the longitudinal dimension of the Au-NR but keeping the rod diameter fixed.

For Au-NR with AR = 2.8, the Z-scan curve in figure 5 shows a dip on the transmittance curve, at $z=0$, for intensities larger than 5.5 GW/cm^2 , indicating the contribution of a new nonlinear process with origin associated to

Figure 5. OA Z-scan profiles as a function of the input intensity, for colloids with Au-NR of different aspect ratios. The numbers above each curve represent the peak intensity in GW/cm². The curves were shifted vertically to prevent overlap between them.



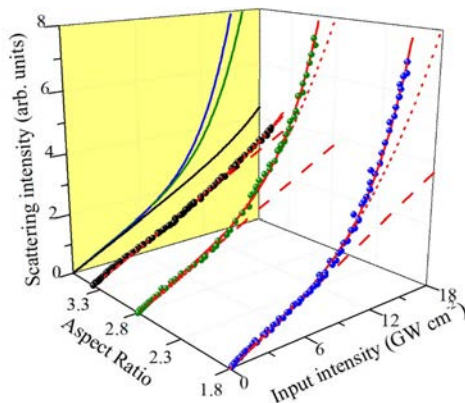
Source: Creation of the authors.

the nonlinear elastic light scattering as illustrated in figure 6. Measurements of the scattered light as a function of the input intensity were performed by placing a microscope objective and a photodetector in a direction perpendicular to the propagation of the laser beam and fixing the sample at the focus of the 5 cm lens, which was used for the Z-scan experiments.

Figure 6 shows that the variation in the AR also influences the behavior of nonlinear scattering, in the spectral region near the T-LSP resonance although the diameter of the Au-NR is not changed. The experimental results (circles), for each colloid, were fitted by linear (dashed lines), cubic (dotted lines) and quintic (solid lines) nonlinear scattering models and the best agreement was obtaining for the fifth-order process as the best fit.

From figures 5 and 6, it was possible to adjust a mathematical expression that encompasses the nonlinear extinction exhibited by the Au-NR colloids, given by $\alpha(I) = \alpha_0 + \alpha^{NL}(I) + \gamma_s I^2$, with γ_s being the fifth-order scattering coefficient. The linear and nonlinear absorption processes are described by α_0 and $\alpha^{NL}(I) = ((\alpha_2 / (1 + I/I_\alpha)) + (\eta / (1 + I/I_\eta)))$, where the first and second terms in the right hand side describe the 2PA saturation and SA-like process associated to excited-states (Cesca *et al.*, 2012). This model was used to fit the experimental data of figure 5 using the parameters given in table 1. The nonlinear parameters experimentally determined are very close to the theoretically estimated values for contributions of electronic transitions between the 5d and 6sp bands (Hache *et al.*, 1988) and hot-electron contributions, which describes the dynamics of the electronic thermalization process from the two-temperature model (Marine *et al.*, 2013), as discussed in (Oliveira *et al.*, 2019). Note that by controlling the AR and laser intensity (see figure 3) it is possible to manage the nonlinear response of the Au-NR colloids by prevailing the SA effects (nanorods with AR = 3.4), the nonlinear scattering effect (nanorods with AR = 2.8, at

Figure 6. Nonlinear scattered light intensity for the gold nanorods colloids, with different aspect ratios, versus the input intensity.



Note: The dashed, dotted and solid lines correspond to numerical fits using linear, cubic and quintic nonlinear scattering models. The lines in the yellow plane are the projections of the scattered intensities for each sample.

Source: Creation of the authors.

high intensities), or to mask the nonlinear scattering effects by the strong SA process (nanorods with AR = 1.8). Based on these results, we foresee that the SA process in Au-NR opens new routes to manage intensity losses effects commonly reported as one of the main limitations of metal nanoparticles in applications of light-by-light control that require high efficiency.

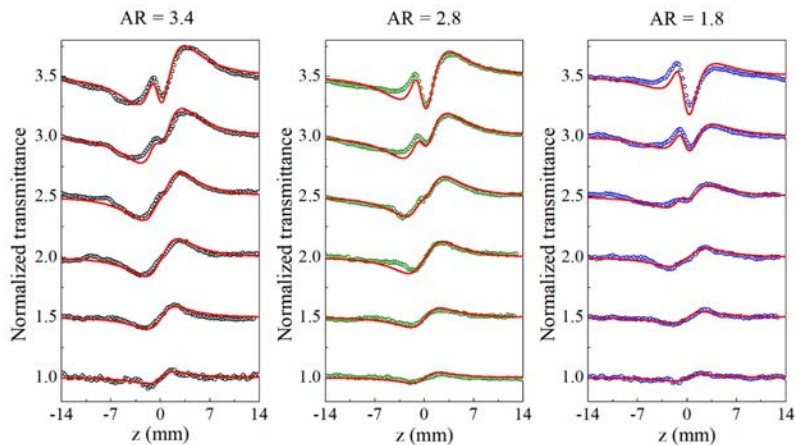
Figure 7 shows that colloids with Au-NR exhibit significant refractive cubic-quintic nonlinear behavior, which is revealed by the double peak-valley profile of the CA Z-scan curves as recognized also in Ag-NS experiments (Reyna and de Araújo, 2017). Hence, following the method of Gaussian decomposition and considering the simultaneous contribution of third- and fifth-order refraction, as described in Oliveira *et al.* (2019), it is possible to obtain the best fits for the experimental data, represented by the solid lines in figure 7. For instance, the third-order refractive indices $(5.0 \pm 0.3) \times 10^{-14}$, $(7.0 \pm 0.2) \times 10^{-14}$ and $(8.0 \pm 0.2) \times 10^{-14} \text{ cm}^2/\text{W}$ were obtained for the Au-NR with aspect ratio of 1.8, 2.8 and 3.4, respectively, while the fifth-order re-

Table 1. Linear and nonlinear extinction coefficients for gold nanorods colloids.

AR	α_0 (cm^{-1})	α_2 (cm GW^{-1})	η	I_α (GW cm^{-2})	I_η	γ_s ($\text{cm}^3 \text{GW}^{-2}$)
3.4	7.4 ± 0.1	40.0 ± 1.3	-3.0 ± 0.1	0.10 ± 0.01	3.0 ± 0.1	–
2.8	8.1 ± 0.1	55.0 ± 2.0	-4.7 ± 0.2	0.04 ± 0.01	1.3 ± 0.1	0.09 ± 0.01
1.8	9.2 ± 0.1	70.0 ± 2.5	-7.0 ± 0.2	0.01 ± 0.01	1.0 ± 0.1	0.12 ± 0.02

Source: Creation of the authors.

Figure 7. CA Z-scan curves as a function of incident laser intensities for colloids with Au-NR having different aspect ratios.



Note: From bottom to top the intensities are 0.4, 0.8, 1.6, 2.4, 3.2 and 4 GW/cm². The curves were shifted vertically for clarity.
Source: Creation of the authors.

fractive index, $(-4.6 \pm 0.4) \times 10^{-23} \text{ cm}^4/\text{W}^2$, remained nearly constant for all samples. The behavior of the CA Z-scan profiles reveals the strength by which high-order processes can modify the nonlinear optical behavior of Au-NR colloids.

Conclusions and perspectives

The experiments described in this short review paper illustrate how colloids with metal nanoparticles may be exploited as platforms for test of ideas related to the control of light-by-light. Besides these examples, previous publications already pointed out novel nonlinear applications and the possibility of fundamental photonic studies that can be extended to a large variety of materials containing metal nanoparticles (Garcia, 2011; Gonçalves, 2014; Reyna and de Araújo, 2017; Kassab and de Araújo, 2019). Indeed, there are many possible applications in various areas. For example, the possibility of *nonlinearity management* of plasmonic systems by selecting the appropriate nanoparticles concentration opens new routes for studies of high-order nonlinear optical phenomena and new spectroscopic investigations (Reyna and de Araújo, 2014; Reyna *et al.*, 2014; Reyna and de Araújo, 2015). The combination between nonlinear optics and electronics offers the possibility for dynamical control of metal nanorods for nonlinear sensing and signaling nanotechnologies as demonstrated in (Maldonado *et al.*, 2018 and references therein). Random lasers have been optimized by inserting metal nanoparticles in the gain media and new advances in this area are possible by

combining metal nanorods and new optical excitation schemes (see for example: Wang *et al.*, 2016 and 2017; Yadav *et al.*, 2017; da Silva-Neto *et al.*, 2019). By focusing on more fundamental aspects, we recall the large literature on multidimensional solitons and their formal analogies with ultracold bosonic gases, liquid crystals and magnetic media (Kartashov *et al.*, 2019). Indeed, metal colloids are excellent systems for exploitation of concepts directly related to multidimensionality. Of course there are plenty of possible developments in this area as already pointed out by many authors (see for example: Walasik *et al.*, 2017; Reyna and de Araújo, 2017; Kumar *et al.*, 2018; Trofimov and Lysak, 2018; Kassab and de Araújo, 2019; Ortega *et al.*, 2019, Kartashov *et al.*, 2019, Malomed, 2019). Moreover, with new theoretical advances and the development of nanofabrication techniques exciting challenges and applications are expected for the near future.

References

- Bharadwaj, P., Deutsch, B. and Novotny, L. (2009). Optical antennas. *Adv. Opt. Photon.*, 1: 438-483. <http://dx.doi.org/10.1364/AOP.1.000438>
- Brito-Silva, A. M., Gómez, L. A., de Araújo, C. B. and Galembeck, A. (2010). Laser ablated silver nanoparticles with nearly the same size in different carrier media. *J. Nanomater.* 2010: 142897. <http://dx.doi.org/10.1155/2010/142897>
- Cesca, T., Calvelli, P., Battaglin, G., Mazzoldi, P., Mattei, G. (2012). Local-field enhancement effect on the nonlinear optical response of gold-silver nanoplates. *Opt. Express*, 20: 4537-4547. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.20.004537>
- Chen, H.-T., Taylor, A. J. and Yu, N. (2016). A review of metasurfaces: physics and applications. *Rep. Prog. Phys.*, 79: 076401. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/79/7/076401>
- Da Silva-Neto, M. L., de Oliveira, M. C. A., Dominguez, C. T., Lins, R. E. M., Rakov, N., de Araújo, C. B., Menezes, L. de S., de Oliveira, H. P. and Gomes, A. S. L. (2019). UV random laser emission from flexible ZnO-Ag-enriched electrospun cellulose acetate fiber matrix, *Sci. Reports*, 9: 11765. <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-019-48056-w>
- De Araújo, C. B. and Kassab, L. R. P. (2016). Enhanced photoluminescence and planar waveguide of rare earth doped germanium oxide glasses with metallic nanoparticles. In Karmakar, B., Rademann, K. and Stepanov, A. L. (eds.), *Glass nanocomposites-synthesis, properties and applications*. ELSEVIER.
- De Araújo, C. B., Gomes, A. S. L. and Boudebs, G. (2016). Techniques for nonlinear optical characterization of materials: a review. *Rep. Prog. Phys.*, 79: 036401. <http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/79/3/036401>
- Faraday, M. (1857). Experimental relations of gold (and other metals) to light. *Philos. Trans. R. Soc.* 147: 145-181, London.
- Garcia, M. A. (2011). Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications. *J. Phys. D*, 44: 283001. <http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/44/28/283001>

- Gonçalves, M. R. (2014). Plasmonic nanoparticles: fabrication, simulation and experiments, *J. Phys. D*, 47: 213001.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/47/21/213001>
- Hache, F., Ricard, D., Flytzanis, C., Kreibig, U. (1988). The optical Kerr effect in small metal particles and metal colloids: the case of gold. *Appl. Phys. A*, 47: 347-357.
<http://dx.doi.org/10.1007/BF00615498>
- Kartashov, Y. V., Astrakharchik, G. E., Malomed, B. A. and Torner, L. (2019). Frontiers in multidimensional self-trapping of nonlinear fields and matter. *Nature Rev. Phys.*, 1: 185-197. <http://dx.doi.org/10.1038/s42254-019-0025-7>
- Kassab, L. R. P. and de Araújo, C. B. (2019). *Metal nanostructures for photonics*. ELSEVIER.
- Kumar, M., Nithyanandan, K. and Porsezian, K. (2018). Influence of spatial delay on the modulation instability in a composite system with a controllable nonlinearity. *Phys. Rev. E*, 97: 062208.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevE.97.062208>
- Lee, J., Tymchenko, M., Argyropoulos, C., Chen, P.-Y., Lu, F., Demmerle, F., Boehm, G., Amann, M.-C., Alù, A. and Belkin, M. A. (2014). Giant nonlinear response from plasmonic metasurfaces coupled to intersubband transitions. *Nature*, 511: 65-69. <http://dx.doi.org/10.1038/nature13455>
- Lu, H., Liu, X., Wang, L., Gong, Y. and Mao, Dong. (2011). Ultrafast all-optical switching in nanoplasmonic waveguide with Kerr nonlinear resonator. *Opt. Express*, 19: 2910-2915. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.19.002910>
- Ma, H., Gomes, A. S. L. and de Araújo, C. B. (1991). Measurements of nondegenerate optical nonlinearity using a two-color single beam method. *Appl. Phys. Lett.*, 59: 2666-2668. <http://dx.doi.org/10.1063/1.105933>
- Malomed, B. A. (2019). Vortex solitons: old results and new perspectives. *Physica D* 399: 108-137. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physd.2019.04.009>
- Maldonado, M., Menezes, L. de S., Araujo, L. F., da Costa, G. K. B., Carvalho, I. C. S., Fontana, J., de Araújo, C. B. and Gomes, A. S. L. (2018). Nonlinear refractive index of electric field aligned gold nanorods suspended in index matching oil measured with Hartmann-Shack wavefront aberrometer, *Opt. Express*, 26: 20298-20305. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.26.020298>
- Marini, A., Conforti, M., Valle, G. D., Lee, H. W., Tran, T. X., Chang, W., Schmidt, M. A., Longhi, S., Russell, P. S. J., Biancalana, F. (2013). Ultrafast nonlinear dynamics of surface plasmon polaritons in gold nanowires due to the intrinsic nonlinearity of metals. *New J. Phys.*, 15: No. 013033.
<http://dx.doi.org/10.1088/1367-2630/15/1/013033>
- Menezes, L. de S., Acioli, L. H., Maldonado, M., Naciri, J., Charipar, N., Rativa, D., de Araújo, C. B. and Gomes, A. S. L. (2019). Large third-order nonlinear susceptibility from a gold metasurface far off the plasmonic resonance. *J. Opt. Soc. Am. B*, 36: 1485-1491. <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.36.001485>
- Nikoobakht, B. and El-Sayed, M. A. (2003). Preparation and growth mechanism of gold nanorods (NRs) using seed-mediated growth method. *Chem. Mater.*, 15: 1957-1962. <http://dx.doi.org/10.1021/cm020732l>

- Novotny, L. and Hecht, B. (2006). *Principles of nano-optics*, Cambridge Press.
- Oliveira, N. T. C., Reyna, A. S., Falcão, E. H. L. and de Araújo, C. B. (2019). Light scattering, absorption, and refraction due to high-order optical nonlinearities in colloidal gold nanorods. *J. Phys. Chem. C*, 123: 12997-13008.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01369>
- Ortega, A. B., Brambilia, E. C., Gayou, V. L., Macuil, R. D., Diaz, A. O., Alvarez, A. Z., Arzola, A. V. and Volke-Sepúlveda, K. (2019). Light control through nonlinear lensing effect in a colloid of biosynthesized gold nanoparticles, *J. Modern Opt.*, 66: 502-511. <http://dx.doi.org/10.1080/09500340.2018.1549287>
- Pareek, V., Bhargava, A., Gupta, R., Jain, N. and Panwar, J. (2017). Synthesis and applications of noble metal nanoparticles: a review. *Adv. Sci. Eng. Med.*, 9: 527-544. <http://dx.doi.org/10.1166/asem.2017.2027>
- Qin, Z. and Bischof, J. C. (2012). Thermophysical and biological responses of gold nanoparticle laser heating. *Chem. Soc. Rev.*, 41: 1191-1217.
<http://dx.doi.org/10.1039/c1cs15184c>
- Reyna, A. S. and de Araújo, C. B. (2014). Nonlinearity management of photonic composites and observation of spatial-modulation instability due to quintic nonlinearity, *Phys. Rev. A*, 89: 063803.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.89.063803>
- Reyna, A. S., Jorge, K. C. and de Araújo, C. B. (2014). Two-dimensional solitons in a quintic-septimal medium, *Phys. Rev. A*, 90: 063835.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevA.90.063835>
- Reyna, A. S. and de Araújo, C. B. (2014). Spatial phase modulation due to quintic and septic nonlinearities in metal colloids. *Opt. Express*, 22: 22456-22469.
<http://dx.doi.org/10.1364/OE.22.022456>
- Reyna, A. S. (2015). An optimization procedure for the design of all optical switches based on metal-dielectric nanocomposites, *Opt. Express*, 23: 7659-7666.
<http://dx.doi.org/10.1364/OE.23.007659>
- Reyna, A. S. (2016). Guiding and confinement of light induced by optical vortex solitons in a cubic-quintic medium. *Opt. Lett.*, 41: 191-194.
<http://dx.doi.org/10.1364/OL.41.000191>
- Reyna, A. S. (2017). High-order optical nonlinearities in plasmonic nanocomposites—a review. *Adv. Opt. Photon.*, 9: 720-774.
<http://dx.doi.org/10.1364/AOP.9.000720>
- Saha, K., Agasti, S. S., Kim, C., Li, X. and Rotello, V. M. (2012). Gold nanoparticles in chemical and biological sensing. *Chem. Rev.*, 112: 2739-2779.
<http://dx.doi.org/10.1021/cr2001178>
- Savage, G. (1975). *Glass and glassware*. London: Octopus Books.
- Schuller, J. A., Barnard, E. S., Cai, W., Jun, Y. C., White, J. S. and Brongersma, M. L. (2010). Plasmonics for extreme light concentration and manipulation. *Nature Mat.*, 9: 193-204. <http://dx.doi.org/10.1038/nmat2630>
- Sheik-Bahae, M., Said, A. A., Wei, T.-H., Hagan, D. J. and Van Stryland, E. W. (1990). Sensitive measurement of optical nonlinearities using a single beam. *IEEE J. Quantum Electron.*, 26: 760-769. <http://dx.doi.org/10.1109/3.533394>

- Takami, A., Kurita, H. and Koda, S. (1999). Laser-induced size reduction of noble metal particles. *J. Phys. Chem. B*, 103: 1226-1232.
<http://dx.doi.org/10.1021/jp983503o>
- Trofimov, V. A. and Lysak, T. M. (2018). Inelastic collision of self-formed chirped solitons at a laser pulse propagation in a medium with nonlinear absorption and gold nanorods, *J. Opt. Soc. Am. B*, 35: 764-782.
<http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.35.000764>
- Walasik, W., Silahli, S. Z. and Litchinitser, N. M. (2017). Dynamics of necklace beams in nonlinear colloidal suspensions, *Sci. Reports*, 7: 11709.
<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-12169-x>
- Wang, Z., Meng, X., Choi, S. H., Knitter, S., Kim, Y. L., Cao, H., Shalaev, V. M. and Boltasseva, A. (2016). Controlling random lasing with three-dimensional plasmonic nanorod metamaterials, *Nano Lett.*, 16: 2471-2477.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b00034>
- Wang, Z., Meng, X., Kildishev, A. V., Boltasseva, A. and Shalaev, V. M. (2017). Nanolasers enabled by metallic nanoparticles: from spasers to random lasers, *Laser Photonics Rev.*, 11: 1700212. <http://dx.doi.org/10.1002/lpor.201700212>
- Yadav, A., Zhong, L., Sun, J., Jiang, L., Cheng, G. J. and Chi, L. (2017). Tunable random lasing behavior in plasmonic nanostructures, *Nano Convergence*, 4: 1-8.
<http://dx.doi.org/10.1186/s40580-016-0095-5>
- Yeshchenko, O. A., Kozachenko, V. V., Tomchuk, A. V., Haftel, M., Knize, R. J. and Pinchuk, A. O. (2019). Plasmonic metasurface with tunable gap and collective surface plasmon resonance modes, *J. Phys. Chem. C*, 123: 13057-13062.
<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b02515>

Metamateriales nanoestructurados: avances en el cálculo de sus propiedades ópticas

Nanostructured metamaterials: advances in the calculation of their optical properties

Ulises R. Meza,^{*,†} Bernardo S. Mendoza,^{*} W. L. Mochán^{**}

ABSTRACT: This article aims to present the work that has been done in recent years in the field of nanostructured metamaterials. Mainly, the work done in the Center for Optical Research A. C. in conjunction with the Institute of Physics of the UNAM. These works have focused on the development of new theoretical models that explain the optical properties of nanostructured systems. In addition, these models have been implemented within high-performance computational packages, which has allowed the realization of precise numerical calculations, which allow to know the physical quantities with which a material can be characterized; in this case, nanostructured metamaterials. Mostly, these numerical calculations have been focused on the computation of the dielectric function and non-linear susceptibility, being of great importance to be able to predict its value precisely because they are two fundamental quantities in the understanding of the interaction of light with matter. In addition to this theoretical-numerical development, some results obtained throughout this time are shown, where you can observe the versatility and flexibility of calculations as well as the importance of having such methodologies in material prediction, description and design “measure” of the needs. Finally, the future perspectives of this research are presented, as well as some of the most important challenges in this regard.

KEYWORDS: metamaterials, nanostructures, periodic systems, homogenization, effective medium, optical properties, nonlinear optics, permittivity, susceptibility, optical polarization, dichroism, second harmonic generation, nonlinear materials.

RESUMEN: Este artículo tiene como objetivo presentar el trabajo realizado en los últimos años en el campo de metamateriales nanoestructurados. Se muestran principalmente los trabajos realizados en el Centro de Investigaciones en Óptica A. C. en conjunto con el Instituto de Física de la UNAM. Estos trabajos se han centrado en el desarrollo de nuevos modelos teóricos que permitan explicar las propiedades ópticas de sistemas nanoestructurados. Además, dichos modelos se han implementado dentro de paquetes computacionales de alto rendimiento, lo cual ha posibilitado la realización de cálculos numéricos precisos, mismos que permiten conocer las cantidades físicas con las que se puede caracterizar un material; en este caso, metamateriales nanoestructurados. Mayoritariamente, dichos cálculos numéricos se han centrado en el cómputo de la función dieléctrica y la susceptibilidad no lineal, siendo de suma importancia poder predecir su valor de forma precisa por ser dos cantidades fundamentales en el entendimiento de la interacción de la luz con la materia. Además de este desarrollo teórico-numérico, se muestran algunos resultados importantes obtenidos a lo largo de este tiempo, donde se puede

Recibido: 2 de septiembre de 2019.

Aceptado: 16 de octubre de 2019.

^{*}Centro de Investigaciones en Óptica A. C., León, Guanajuato, México.

^{**}Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, 62251, Cuernavaca, Morelos, México.

[†]Autor de correspondencia: ulisesrojo@cio.mx



observar la versatilidad y flexibilidad de los cálculos así como la importancia de contar con dichas metodologías en la predicción, descripción y diseño de materiales “a la medida” de las necesidades. Por último, se presentan las perspectivas a futuro de esta investigación, así como algunos de los retos más importantes al respecto.

PALABRAS CLAVE: metamateriales, nanoestructuras, sistemas periódicos, homogeneización, medio efectivo, propiedades ópticas, óptica no lineal, permitividad, susceptibilidad, polarización óptica, dicroísmo, generación de segundo armónico, materiales no lineales.

Introducción

La definición más usual que se da para un metamaterial es la siguiente: “Un metamaterial es aquel que no existe por sí mismo en la naturaleza y que posee propiedades más allá de las atribuidas a los elementos de los cuales está compuesto. El prefijo “meta” viene del griego que significa “más allá”; la palabra compuesta metamaterial, significa más allá de un material”. Esta es una descripción muy general y suele dar una noción de lo que se está buscando con el desarrollo científico y tecnológico realizado en este campo; nuevos y mejores materiales. En particular, un metamaterial es un material estructurado artificialmente que obtiene sus propiedades de su estructura en lugar de obtenerlas de los materiales constituyentes. Un metamaterial tiene una escala de inhomogeneidad que es mucho más pequeña que la longitud de onda de la luz con la que este material interactúa, y su respuesta electromagnética se expresa en términos de parámetros de material homogeneizado.

A pesar de que desde hace varios siglos ya se realizaban estudios sobre materiales inhomogéneos, no fue sino hasta hace casi 20 años que el término tomó gran relevancia debido a la elaboración de materiales con propiedades ópticas no encontradas en la naturaleza, tales como materiales con índice de refracción negativo y su uso para la fabricación de lentes perfectas (Pendry, 2000), mismás que tienen como antecedentes otros trabajos (Veselago, 1968) y (Smith *et al.* 2000), donde se predecían los llamados materiales de mano izquierda. Así, en solo unos pocos años, el campo de los metamateriales ha crecido rápidamente, involucrando a investigadores en diversas disciplinas que incluyen física básica, óptica, ciencia de materiales, mecánica e ingeniería. Hoy en día, muchos de estos metamateriales diseñados artificialmente han demostrado tener propiedades electromagnéticas sin precedentes, que no pueden ser obtenidas de forma natural ni mediante técnicas de síntesis de materiales. Las unidades fundamentales que componen la estructura de un metamaterial pueden ser modificadas en tamaño, forma, composición y morfología, lo cual permite que las inclusiones puedan ser diseñadas y colocadas de manera predeterminada para poder lograr el comportamiento deseado. La idea de este tipo de materiales dentro de la comunidad óptica se ha ido adoptando de forma tal que hoy en día es posible encontrar investigadores que se encuentran trabajando en el diseño y fabricación de metamateriales dentro del rango óptico, siendo este el resultado de una combinación de diversas e innovadoras técnicas de nanofabricación, avances en la obtención de imágenes

a nanoescala, así como el diseño y simulaciones computacionales acerca del comportamiento electromagnético de los mismos. Gracias a estos grandes y rápidos avances, han surgido nuevos campos de investigación, dentro de los que se incluyen metamateriales con gran quiralidad artificial (Plum *et al.*, 2007; Decker *et al.*, 2007), magnetismo óptico (Linden *et al.*, 2004), metamateriales con alta resolución (Liu *et al.*, 2007) e inclusive trabajos de óptica no lineal en metamateriales (Popov *et al.*, 2006; Klein *et al.*, 2007).

Hoy en día, a pesar de que los metamateriales aún no son perfectos, pues usualmente son dispersivos, disipativos y anisotrópicos, son una alternativa en el diseño y fabricación de nuevos materiales. La confirmación de que este tipo de materiales presenta respuestas sin precedentes ha permitido que los científicos se enfoquen en optimizar su diseño, explorar la nueva física que hay detrás de ellos y postular novedosos dispositivos basados en los mismos, trayendo beneficios en distintas áreas como el censado óptico, fabricación de nanoantenas, guías de onda, nanolitografía en nanoescala y circuitos fotónicos, por mencionar algunos.

En las secciones siguientes, se explicará brevemente cómo es que se pueden obtener las propiedades ópticas de un metamaterial y algunas de las teorías más comunes para explicarlos. Además, se realizará una breve exploración dentro de los trabajos teóricos basados en una teoría de homogeneización en específico (Mochán y Barrera, 1985), así como su posterior implementación dentro de un módulo computacional para un uso más eficiente y, por lo tanto, permitir la exploración de un gran número de propiedades ópticas, mismas que en algunos casos son comparadas con las obtenidas por otros métodos, pero que en otros más son de carácter predictivo, debido a lo sólidas que dichas teorías pueden llegar a ser.

Propiedades ópticas en metamateriales

Los fenómenos electromagnéticos son gobernados en su mayoría por las ecuaciones de Maxwell, las mismas son un conjunto de ecuaciones que relacionan los campos electromagnéticos, sus fuentes y las propiedades de los materiales. La interacción de los campos con la materia modificará el comportamiento de la misma, al poder influir en el acomodo de las cargas eléctricas o inducir polarización en ellas. La manera en que la materia reaccionará ante la presencia de luz, está determinada mediante dos parámetros: la permitividad eléctrica ϵ y su correspondiente susceptibilidad magnética μ , mismas que están relacionadas con una cantidad de suma importancia dentro de la óptica: el índice de refracción $n = \sqrt{\epsilon\mu}$.

Un cristal, desde un punto de vista microscópico, está compuesto de un arreglo periódico de átomos ordenados en una manera específica. En cada molécula atómica, pequeños dipolos eléctricos pueden ser excitados por el campo eléctrico correspondiente a una onda de luz incidente y, subsecuentemente, estos dipolos comenzarán a radiar la energía después de un cierto tiempo. A



pesar de que la distribución del campo eléctrico dentro del cristal es no uniforme, la luz no alcanza a percibir estas in-homogeneidades. Desde la escala macroscópica, las respuestas características de la estructura in-homogénea son promediadas y debido a ello se pueden establecer relaciones entre los campos macroscópicos de las ecuaciones de Maxwell; el campo eléctrico E , el campo magnético H , el desplazamiento eléctrico D y la densidad de flujo magnético B . De estas relaciones se pueden extraer la permitividad y permeabilidad de cada material.

De la misma manera, en un metamaterial se presentan in-homogeneidades debido a la composición del mismo, además de que el tamaño de las mismas es muy pequeño comparado con la longitud de onda λ de la luz a la que se desea que funcione el metamaterial que se ha diseñado. El tamaño de estas inclusiones está relacionado con el tamaño de la red artificial que fue construida a partir de la estructuración del material, es decir, el acomodo de estas in-homogeneidades. En este caso pasa lo mismo que en un cristal, es complicado analizar a la luz y sus interacciones entre estos “meta-átomos”, pero desde un nivel macroscópico, el material parecerá ser un medio homogéneo para la luz. De esta manera, la respuesta electromagnética en un metamaterial puede ser descrita de manera similar que en los materiales convencionales, mediante la homogeneización de sus propiedades microscópicas que resultarán en parámetros efectivos (ϵ_{eff} , μ_{eff}). Por lo tanto, un sistema nanoestructurado puede presentar propiedades ópticas distintas a las de un material convencional, es por ello que la predicción de sus propiedades se ha vuelto de gran importancia y cada vez se requieren métodos más eficientes para realizar los cálculos de dichas propiedades.

En este sentido, existen varios enfoques sobre cómo calcular las propiedades de metamateriales, específicamente de sistemas nanoestructurados. Lo que se hace típicamente es un proceso de homogeneización entre las propiedades de sus componentes, dando como resultado una propiedad efectiva que es la que describe el comportamiento de la luz ante estas estructuras (McPhedran y Milton, 1981; Mochán y Barrera, 1985). Los tamaños de estas estructuras pueden variar dependiendo de la aplicación que se les quiera dar. Dentro de las propiedades ópticas, un parámetro de referencia para el diseño de estos materiales es la longitud de onda de la luz con las que deseamos que el metamaterial funcione. El tamaño de las estructuras que se pueden fabricar, en comparación con la longitud de onda de la luz, suele ser alrededor de 5 veces menos, lo cual permite que la luz al interactuar vea un material promedio y se obtengan propiedades diferentes a las de sus componentes, en algunos casos propiedades que no son encontradas en la naturaleza.

Con los avances de las técnicas de fabricación, así como del poder de cómputo que se han tenido en los últimos años, se espera poder realizar una exploración amplia de los parámetros que caracterizan un metamaterial y que hace posible que presenten propiedades electromagnéticas interesantes, por esto se piensa que dentro de poco las limitantes para tener estos materiales serán muy reducidas, tanto desde el punto de vista teórico como desde

el experimental, teniendo así en nuestras manos un sin fin de posibilidades para poder manipular la luz a nuestra conveniencia.

Respuesta óptica efectiva de metamateriales nanoestructurados

Como ya se mencionó en la sección anterior, la respuesta macroscópica efectiva de un metamaterial nanoestructurado puede ser obtenida mediante la homogeneización de las propiedades microscópicas de sus componentes. Existen varios modelos teóricos empleados para describir cómo es el comportamiento de la luz ante sistemas no homogéneos, algunos de los más utilizados son los modelos de *Maxwell Garnet* (MG), mismo que supone un material que funciona como matriz con inclusiones esféricas dentro de él. En este modelo, es importante tomar en cuenta qué función tiene cada uno de los materiales, pues a medida que la fracción de llenado aumenta, ya no es tan fácil distinguir entre el material matriz y la inclusión. Existe otro modelo basado en la fórmula de *Brugeman* (FB), muy similar a MG, con la característica de que en esta aproximación, la forma de las inclusiones no debe ser forzosamente esférica, estas pueden tomar diferentes formas, incluso pueden ser de dos o más materiales, caracterizados por sus correspondientes funciones dieléctricas.¹ Aunque estos son dos de los modelos más utilizados para poder describir el comportamiento de materiales de este tipo, muchos autores han contribuido en el desarrollo de nuevos modelos teóricos que permitan predecir dichas propiedades, de suerte tal que se puedan mejorar algunas de las limitantes que se tienen en cada método. Además de estos, se ha desarrollado una teoría para describir la respuesta en una representación específica que resulta en una poderosa herramienta para calcular la respuesta dieléctrica macroscópica (Mochán y Barrera, 1985). En esta teoría, la respuesta del sistema es obtenida a partir de las ecuaciones constitutivas microscópicas debido a la eliminación de las fluctuaciones de los campos, usando las ecuaciones de Maxwell y resolviéndolas para el desplazamiento eléctrico macroscópico en términos del correspondiente campo eléctrico. Además del promedio de la función dieléctrica, este formalismo incorpora los efectos de la rápida variación de las componentes de Fourier de la respuesta microscópica y la influencia que estas tienen sobre la respuesta macroscópica. Algunos procedimientos de homogeneización, similares al anteriormente descrito, han sido propuestos por algunos otros autores (Krokhin *et al.*, 2002; Datta *et al.*, 1993). Adicional a esto, pueden realizarse algunas consideraciones en este método o restringirse a ciertas condiciones con el fin de poder obtener estas respuestas en términos solamente de la forma geométrica de las inclusiones, de su arreglo periódico y de las funciones dieléctricas de sus componentes para periodos más pequeños que la longitud de onda de la luz in-

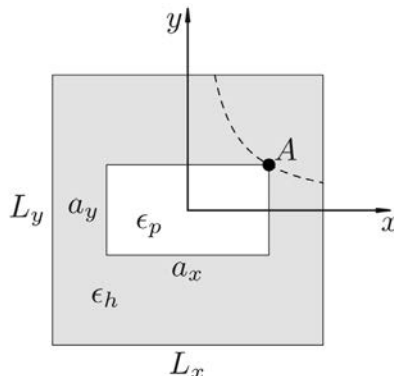
¹ Para una breve introducción a estas aproximaciones, véase Markel (2016).

cidente. Con el fin de tener un modelo que pueda ser utilizado para hacer cálculos numéricos de estas cantidades de una manera sencilla, se propone una nueva forma de conocer estas propiedades (Ortiz *et al.*, 2009), donde se reproducen resultados previamente reportados para sistemas bien conocidos (Tao *et al.*, 1990; Bergman y Dunn, 1992; Milton, 1981). También se realizan las correspondientes pruebas de convergencia mediante la revisión del teorema de Keller y el cálculo de los respectivos coeficientes de Keller (Keller, 1963 y 1964; Nevard y Keller, 1985). Una vez que se dio validez a este nuevo modelo para calcular las propiedades macroscópicas de un metamaterial, se aplicó a sistemas reportados anteriormente, es el caso de un sistema 2D cuadrado de prismas rectangulares infinitos con sus diagonales alineadas con los lados de la celda unitaria cuadrada que se muestra en la figura 1.

El sistema había sido propuesto anteriormente por (Milton *et al.*, 1981). Los parámetros escogidos para estos cálculos, fue una función dieléctrica de $\epsilon_p = 5.0$, correspondiente a una inclusión de un dieléctrico en el vacío, y una fracción de llenado $f = 0.3$. Se muestran en la figura 2a, las comparaciones con la formulación de MG y con los cálculos hechos anteriormente, mostrando la discrepancia que existe entre ellos. Las pruebas de convergencia se muestran en la figura 2b y se observa que el método converge de mejor manera para tamaños de celda considerablemente más pequeños que la longitud de onda de la luz incidente. El promedio de la convergencia de este método es comparable con la presentada anteriormente (Sözüer *et al.*, 1992).

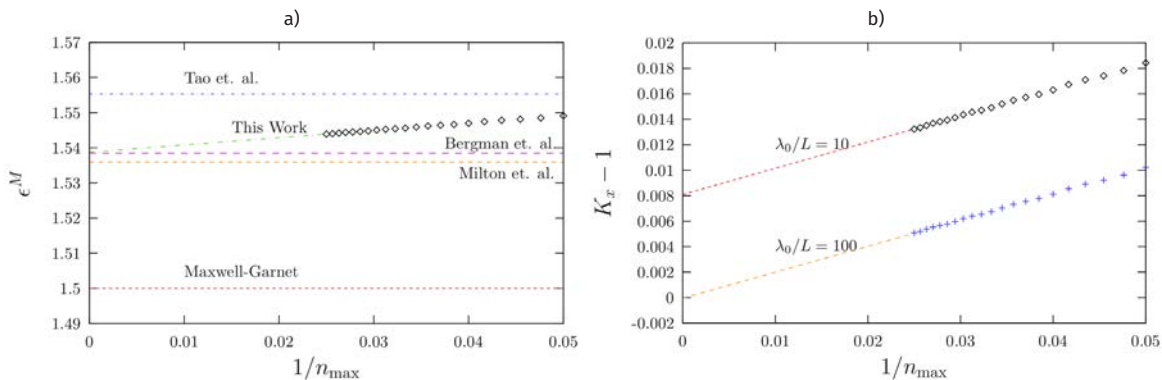
La validación de estos resultados en comparación con los presentados anteriormente con otros métodos, permite la exploración de más sistemas, es decir, modificando parámetros como lo son las dimensiones de la celda unitaria, el tamaño de los prismas rectangulares, cambiar el dieléctrico del que están hechas estas inclusiones e incluso variar su fracción de llenado, tal

FIGURA 1. Representación esquemática de un metamaterial compuesto por dos materiales caracterizados por ϵ_h correspondiente al host y ϵ_p a la inclusión. Además L_x y L_y corresponden al tamaño de la celda unitaria en las direcciones x y y , respectivamente.



Fuente: Tomada de Ortiz *et al.* (2009).

FIGURA 2. En a) se muestran los cálculos realizados de la función dieléctrica macroscópica para el sistema presentado en la figura 1. Estos resultados se comparan entre los presentados en trabajos anteriores Tao *et al.*(1990); Bergman y Dunn (1992); Milton (1981) y el presentado en Ortiz *et al.* (2009). En b), se muestran los coeficientes de Keller calculados para el mismo sistema, como prueba de convergencia del cálculo, para distintos tamaños de la celda en comparación con la longitud de onda.

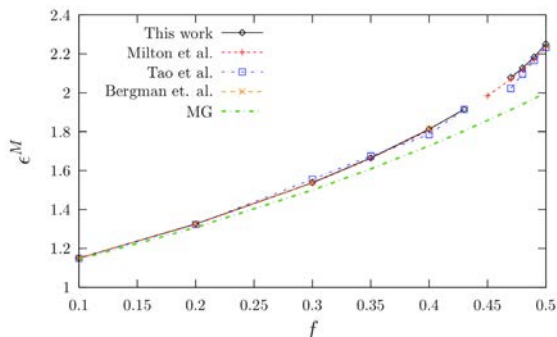


Fuente: Tomada y adaptada de Ortiz *et al.* (2009).

como se muestra en la figura 3, donde se muestra la variación de la función dieléctrica macroscópica en función de la fracción de llenado de las inclusiones. Este sistema corresponde al mismo utilizado para los resultados de la figura 2a, simplemente variando las dimensiones de la inclusión y por otra parte, comparando contra los métodos ya citados.

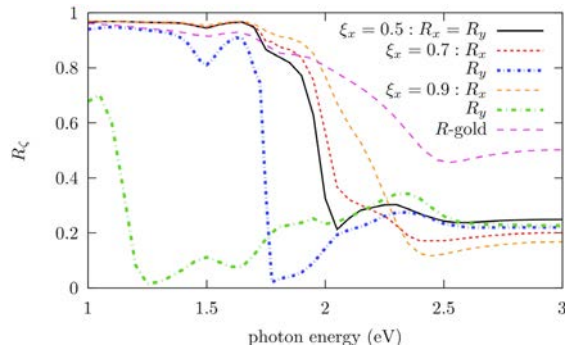
Por otra parte, es posible explicar el comportamiento de estos sistemas nanoestructurados en términos de propiedades ópticas como lo son la transmisión y la reflexión. Es posible por la flexibilidad de estos cálculos, hacer un estudio sobre un rango amplio de frecuencias, analizando así su comportamiento en distintas zonas del espectro electromagnético. Aquí se presenta un hecho importante, pues dependiendo de la polarización de la luz con la

FIGURA 3. Se muestra el cálculo de la función dieléctrica macroscópica como función de su fracción de llenado.



Fuente: Tomada de Ortiz *et al.* 2009.

FIGURA 4. Cambios en la reflectancia del oro al modificarlo con inclusiones como se muestra en el esquema de la figura 1, con $\epsilon_p = 4$ y variando las dimensiones de las mismas a lo largo de la dirección x .



Fuente: Tomada de Ortiz *et al.* (2009).

que se esté incidiendo en el metamaterial, este podrá mostrar anisotropía en ciertas direcciones. Este hecho se muestra en la figura 4, donde el sistema utilizado fue una película de oro que funciona como el anfitrión e inclusiones de un dieléctrico con $\epsilon_p = 4$, fijando las dimensiones del lado correspondiente al eje “y”, haciendo variaciones en el lado correspondiente al eje “x”, se puede observar un comportamiento inusual en el oro. El oro presenta una gran reflectancia en el rango entre 1eV y 2eV, pero al hacer este tipo de modificaciones con ayuda de estas nanoestructuras, podemos observar un decrecimiento en la reflectancia. De la misma manera, se pueden realizar nanoestructuras con distintas geometrías, tal es el caso de una matriz de plata a la cual se le hacen inclusiones en forma de cilindros con una función dieléctrica de $\epsilon_p = 4$, estos pueden ir modificando su radio y con ello la fracción de llenado, presentando nuevamente anisotropía y una modificación en su reflectancia como función de la fracción de llenado del mismo.

Como se puede observar, el desarrollo de este método, ha permitido realizar cálculos de la respuesta macroscópica en un metamaterial de una manera alternativa a las ya conocidas, con una gran coincidencia con otros métodos bajo ciertas consideraciones. El uso de un gran número de ondas planas es requerido para tener convergencia en los cálculos.

Proceso de homogeneización eficiente para el cálculo de propiedades ópticas en metamateriales.

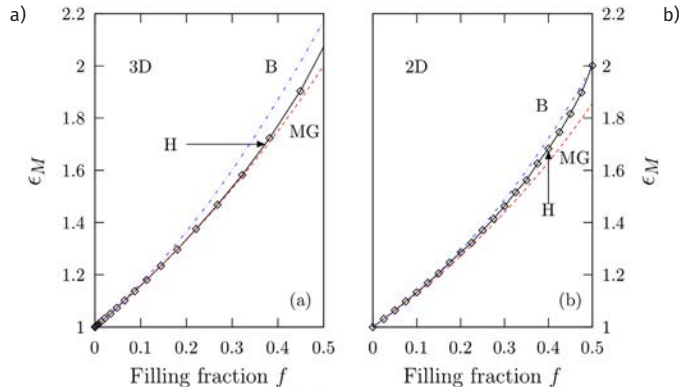
De la misma manera en que existen distintas formás de realizar el proceso de homogeneización de las propiedades en un sistema nanoestructurado, existen diversas formás en que estas sean implementadas computacionalmente. El hecho de contar con métodos cada vez más eficientes para el cómputo de estas propiedades, permite una basta exploración de diversas configuraciones en sistemás nanoestructurados. Dichas configuraciones pueden ser pensadas

como modificaciones en la geometría de la celda, la periodicidad, la forma de las inclusiones o el cambio de las propiedades de los materiales de los que se compondrá la estructura. En este sentido, cabe mencionar que a pesar de que los metamateriales más comunes se basan en una combinación “metal-dieléctrico”, no existe ninguna restricción al respecto sobre qué materiales pueden ser utilizados para la elaboración de los mismos, esto dependerá de las características que se deseen tener en el nuevo material. De esta forma, la exploración de distintos sistemás es deseada para poder tener una explicación completa de lo que pasa al modificar un parámetro entre los disponibles. Así pues, el análisis hecho a partir de predicciones teóricas es de gran ayuda en las etapas de diseño de metamateriales. Para hacer este proceso aún más eficiente, es deseable que los algoritmos o métodos que son utilizados computacionalmente para implementar los modelos teóricos que se han mencionado, sean lo más rápidos y precisos posibles. Tal es el caso del método de recursión de Haydock. Si bien este método fue desarrollado con la intención de resolver la ecuación de Schrödinger en el área de la mecánica cuántica (Haydock,1980), el identificar una analogía entre las ecuaciones ahí descritas y la forma en que se solucionan respecto al método para homogeneizar las propiedades en un metamaterial presentadas en Ortiz *et al.* (2009), ha permitido una implementación de este método numérico eficiente, el cual reduce en varios órdenes de magnitud los tiempos de cálculo de las propiedades, permitiendo con ello una exploración más extensa que al utilizar los métodos tradicionales para la solución de las ecuaciones que gobiernan estos fenómenos.

La teoría utilizada aquí, proviene del mismo modelo de homogeneización propuesto por Mochán y Barrera (1985), pero cambiando significativamente la forma en que este se implementara computacionalmente. A grandes rasgos, podemos hablar de una manera más eficiente de invertir una matriz, paso necesario para el cálculo de la función dieléctrica macroscópica. Este proceso eficiente es posible mediante el cambio de base de la función característica que describe la geometría y las funciones dieléctricas de los componentes del metamaterial. Al representar estos elementos de matriz en dicha base, es posible representarlos dentro de una matriz tridiagonal, lo cual tiene como consecuencia que su inversión sea trivial mediante una fracción continuada. Para hacer este proceso, basta simplemente con calcular los coeficientes de Haydock para tener la representación correcta de la función característica de nuestro metamaterial bajo estudio (Mochán *et al.*, 2010; Cortes *et al.*, 2010).

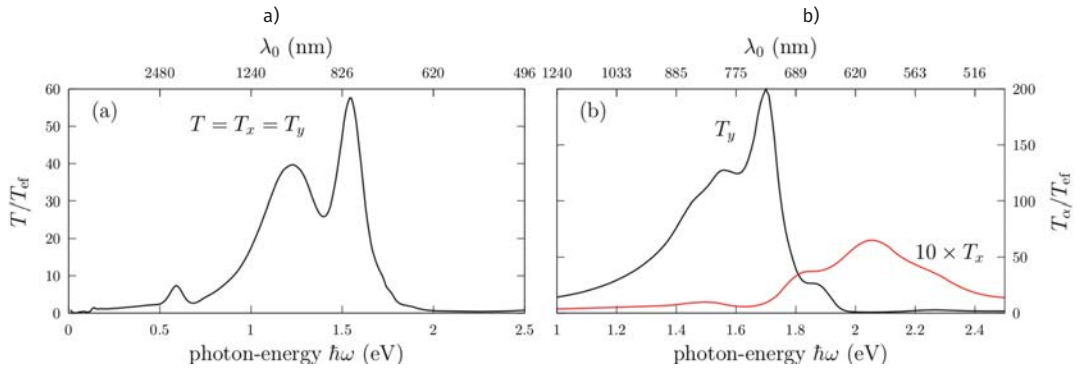
Para esta nueva implementación computacional, se han realizado las mismás pruebas contra los métodos conocidos, así como contra los resultados reportados anteriormente. Como se puede observar en la figura 5, los resultados obtenidos para la respuesta macroscópica, como función de su fracción de llenado, están en gran concordancia con los predichos por MG y FB, para arreglos simples cúbicos con inclusiones esféricas con $\epsilon_b = 4$ incrustadas en un medio con $\epsilon_a = 1$. Estos cálculos fueron realizados tanto para un sistema 3D, descrito anteriormente (figura 6a), como para un sistema 2D (fi-

FIGURA 5. Comparación de los cálculos realizados para la función dieléctrica macroscópica: a) para un sistema 3D con inclusiones esféricas y, b) un sistema 2D con inclusiones cuadradas.



Nota: Las letras en las gráficas corresponden a los métodos utilizados para los cálculos, donde (MG) corresponde a Maxwell-Garnet, (H) al método de Haydock y, (B) a la fórmula de Brugeman.
 Fuente: Tomada de Mochán *et al.* (2010).

FIGURA 6. Película de Au de 200 nm, con inclusiones dieléctricas: a) en forma de esferas y, b) cilindros. En ambas figuras se muestra la transmitancia en función de la energía de la luz incidente.



Fuente: Tomada de Mochán *et al.* (2010).

gura 6b) basado en inclusiones de forma cuadrada, con los mismos valores de su función dieléctrica.

La implementación de esta nueva forma de hacer los cálculos, basados en el método de recursión de Haydock, reduce considerablemente el tiempo de cálculo. Cabe mencionar que para los cálculos realizados con este método, se utilizó la aproximación de longitud de onda larga lo cual impone una restricción en el tamaño de la celda unitaria a . Esta restricción implica que el tamaño de la celda unitaria de nuestro sistema sea del orden de $a \leq \lambda_0/5$. Si ponemos atención en los resultados mostrados en la figura 6, donde se muestra la transmitancia para una película de oro de 200 nm con inclusiones de un

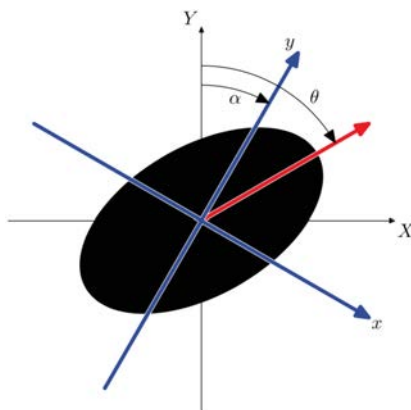
dieléctrico con $\epsilon_b = 4$ y geometrías esféricas y cilíndricas, respectivamente, podemos observar que las regiones de interés están entre 1eV y 2eV, por lo que el tamaño de a será aproximadamente de 100 nm, dimensiones para las cuales la fabricación de dichos materiales no supone un gran reto.

Metamateriales nanoestructurados birrefringentes y polarización óptica a la medida

Contando con un método eficiente para conocer las respuestas macroscópicas en un metamaterial como lo es la función dieléctrica, es posible calcular algunas otras propiedades y analizar otro tipo de fenómenos en estos materiales, tal es el caso de la birrefringencia, y, por otra parte, la posibilidad de polarizar la luz al interactuar esta con determinadas estructuras. En este punto, es importante resaltar que no necesariamente se tienen que encontrar propiedades exóticas en metamateriales, algunas veces basta con una mejora sustancial en la respuesta que estos presentan en comparación con los materiales encontrados de forma natural. Esto puede ser muy claro si observamos el comportamiento óptico anisotrópico que se puede inducir al nanoestructurar un material. Esta condición puede generar distintos comportamientos dependiendo de la orientación de las inclusiones. Tal como se muestra en la figura 7, con una estructura de este estilo podemos variar los ejes cristalinos en nuestro material cambiando de esta manera la forma en que la luz incidente va a interactuar con él.

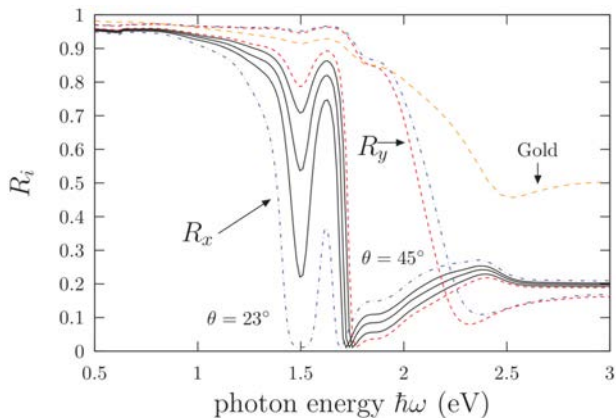
Este sistema periódico es creado a partir de un dieléctrico con $\epsilon_a = 4$ e inclusiones de oro con $\epsilon_b = \epsilon_{Au}$ misma que es compleja. Al hacer variaciones en la fracción de llenado de las inclusiones y, por otra parte, cambiar su orientación, podemos encontrar que las fases conductoras en el metamaterial tendrán distintas

FIGURA 7. Inclusiones en forma de elipse donde se muestra la rotación de sus semiejes, en este caso el semieje mayor es rotado un ángulo θ , respecto al plano xy del metamaterial. Nótese que el semieje mayor no necesariamente coincide con el eje y del material, debido a las interacciones con las inclusiones vecinas.



Fuente: Tomada de Mendoza y Mochán (2012).

FIGURA 8. Reflectividad del oro en comparación con un sistema nanoestructurado con inclusiones elípticas con $\epsilon_s = 4$. A diferentes ángulos de rotación θ del eje mayor de las elipses, la reflectividad muestra distintos comportamientos.



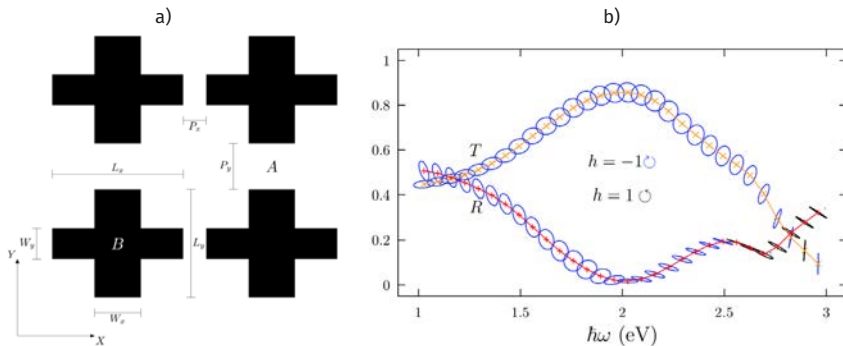
Fuente: Tomada de Mendoza y Mochán (2012).

configuraciones. Así pues, para una fase conductora continua, el comportamiento del metamaterial a bajas frecuencias será cuasimetálico, mientras que para una fase conductora que presenta cuellos de botella, el comportamiento a altas frecuencias será más bien parecido a un comportamiento dieléctrico. El cambio en las fases conductoras, se puede dar por el simple hecho de cambiar la polarización de la luz que esta incidiendo sobre el metamaterial, teniendo así la posibilidad de hacer un barrido en un amplio rango del espectro para una misma estructura y analizar los comportamientos anómalos que estos puedan presentar.

Por otra parte, es conocido que algunos materiales tienen la capacidad de modificar el estado de polarización de una onda de luz que se está propagando, esto es debido a la actividad óptica que se puede presentar en ellos. Es posible utilizar los mismos conceptos para analizar cómo es que un metamaterial puede modificar los estados de polarización de la luz, pero esta vez a una escala nanométrica. Es posible diseñar cierto tipo de polarizadores a partir de nanoestructuras muy específicas de oro y plata las cuales modificarán no solo la cantidad de luz que es reflejada y transmitida (si se considera una película delgada), sino que a su vez se puede generar luz elípticamente polarizada a partir de luz linealmente polarizada o no polarizada (figura 9).

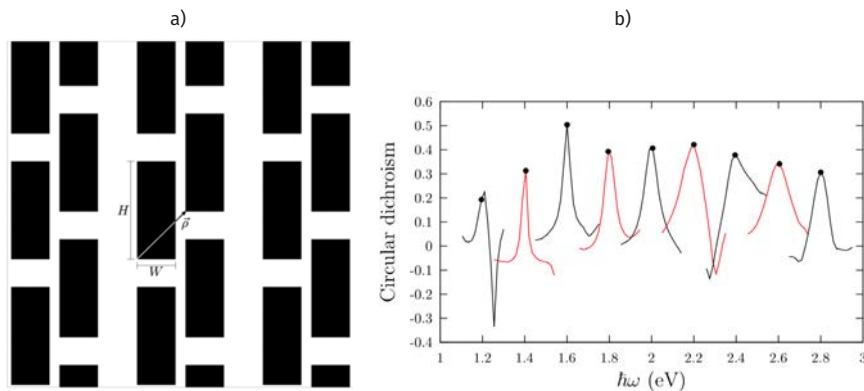
Como ya se mencionó anteriormente, de la misma manera que es posible generar luz polarizada, también existe la posibilidad de generar dicroísmo circular a través de ciertos arreglos periódicos. Tal como se muestra en la figura 10, el dicroísmo circular generado por un metamaterial hecho con una película de plata depositada en un sustrato de vidrio con inclusiones rectangulares de aire. El desplazamiento entre cada uno de los agujeros rectangulares se ha optimizado mediante rutinas de optimización basadas en MINUIT, con lo cual se pudo obtener dicha respuesta.

FIGURA 9. En a) se muestra la geometría de un metamaterial hecho a base de agujeros en forma de cruz en una película de un conductor. En b), se muestra la reflectancia y la transmitancia para un sistema con la geometría mostrada en a), hecho con una película de plata sobre un sustrato de vidrio con arreglos periódicos de agujeros en forma de cruz. $L_x = 0.963a$, $L_y = a$, $W_x = 0.249a$ y $W_y = 0.324a$, aquí las elipses muestran cómo va cambiando el estado de polarización de la luz cuando esta incide con un ángulo de $\theta = 45^\circ$.



Fuente: Tomada y adaptada de Mendoza y Mochán (2016).

FIGURA 10. Estructura basada en agujeros rectangulares en una película de plata a), la optimización de sus parámetros geométricos permite observar un alto dichroísmo circular b).



Fuente: Tomada y adaptada de Mendoza y Mochán (2016).

Óptica no lineal en metamateriales nanoestructurados

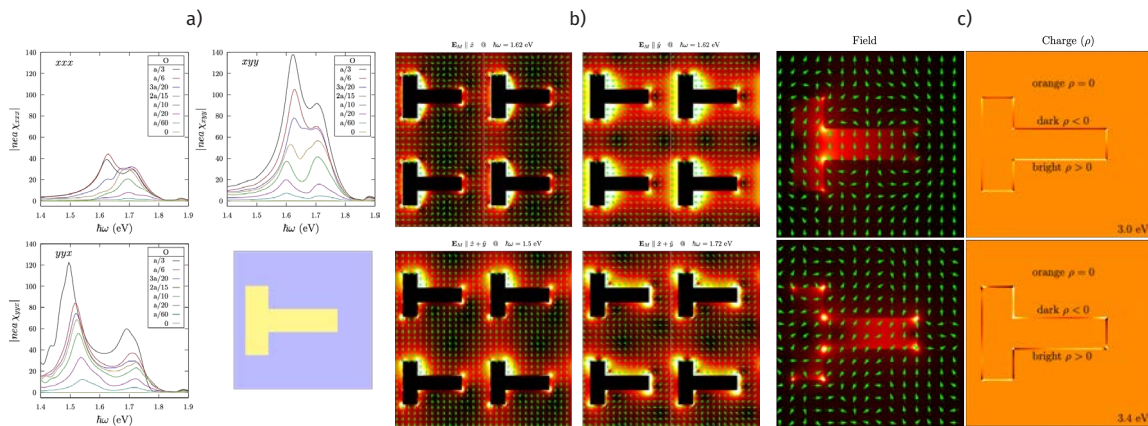
La óptica no lineal es una rama con numerosas aplicaciones científicas y tecnológicas de gran importancia desde sus inicios y su desarrollo ha sido posible, en gran medida, gracias a la invención del láser. Dentro de la amplia gamma de fenómenos ópticos no lineales que existen, tales como generación de suma de frecuencias (GSF), generación de diferencia de frecuencias (GDF), mezclado de cuatro ondas (MCO), amplificación óptica paramétrica (AOP) y quizá el más conocido y con un gran número de aplicaciones sea la generación de segundo armónico (GSA). Todos estos fenómenos pueden ser descri-

tos mediante una cantidad física denominada susceptibilidad no lineal, la cual nos dice qué tan “susceptible” es el material para generar fenómenos no lineales. Dicha propiedad puede ser de distintos órdenes, siendo la susceptibilidad de segundo orden la responsable del fenómeno de GSA. Desde un punto de vista microscópico, los sistemas que permiten generar este fenómeno deben cumplir ciertas condiciones, siendo fundamental la no centrosimetría; los procesos no lineales de segundo orden están prohibidos en materiales que presentan centro-simetría (Schaich y Liebsch, 1988).

Contando con los métodos adecuados para calcular las propiedades microscópicas en metamateriales, es posible también analizar la parte no lineal de los mismos. Típicamente, se ha buscado generar fenómenos no lineales en materiales que por sí mismos no son capaces de hacerlo, basándose simplemente en la modificación de su estructura a un nivel macroscópico (Brudny *et al.*, 2003; Rodrigo *et al.*, 2015; Krasnok *et al.*, 2018). En este sentido, podemos mencionar nanoestructuración de películas de plata. La plata cuenta con una estructura interna que es centro-simétrica y la GSA no está permitida. Con una idea muy sencilla, la cual consiste en perforar dichas películas, es posible cambiar la estructura, pero solo hasta un nivel nanométrico. En este caso, la plata funcionará como el material anfitrión y las perforaciones con una determinada geometría serán las inclusiones del metamaterial. No obstante, estructurar aleatoriamente el material no es suficiente para generar procesos no lineales, se necesita escoger con precisión la manera de hacerlo para que pueda ser posible inducir un cambio en su geometría y así generar no centro-simetría en el material, de esta manera, la luz podrá percibir una estructura no centro-simétrica y así ser capaz de generar segundo armónico (Mochán *et al.*, 2014). Tal como se muestra en la figura 11a, las propiedades no lineales de un metamaterial son descritas mediante su tensor de susceptibilidad no lineal $\chi^{(2)}$, el cual presentará cambios significativos conforme la estructura en el metamaterial esta cambiando. La inducción de no centro-simetría en el metamaterial generará que las resonancias en $\chi^{(2)}$ vayan en aumento, e, incluso, con el cambio en los parámetros geométricos de las inclusiones, permiten una sintonización de las mismas a diferentes frecuencias. Dado que esta propiedad está relacionada con la polarización de segundo orden $P^{(2)}$, se puede observar cómo es que la alineación de los dipolos en el metamaterial coincide para las polarizaciones (de la luz incidente) necesarias para generar las componentes de la susceptibilidad mostradas anteriormente. Es debido a esto que aparecen tales máximos, es decir, el metamaterial es altamente polarizable a esa frecuencia y es por ello que existe una respuesta no lineal, en este caso de GSA. Como se muestra en la figura 11b, la intensidad de los mapas de polarización coincide con las componentes más intensas la susceptibilidad no lineal, estos mapas fueron calculados precisamente en la energía donde se presentan los máximos en $\chi^{(2)}$.

Por último, es posible hacer un análisis a partir de la distribución del campo eléctrico longitudinal y la densidad de carga superficial para ciertas configuraciones de la estructura y a determinadas energías. Como se puede

FIGURA 11. En a) se muestra la susceptibilidad no lineal de segundo orden $\chi^{(2)}$ para un metamaterial nanoestructurado hecho con una placa de plata e inclusiones de vacío en forma de cruz, para la misma estructura se presenta la polarización no lineal correspondiente b) y, por último, sus correspondientes campos eléctricos y la densidad de carga en c), en las frecuencias de interés.



Fuente: Tomada y adaptada de Meza *et al.* (2019).

apreciar, la carga se distribuye en la interface entre las inclusiones y el material anfitrión, y el campo eléctrico parece que induce ciertos modos dipolares y cuadrupolares, responsables de GSA.

Conclusiones

El desarrollo de metamateriales nanoestructurados depende en gran medida de las capacidades tecnológicas que se tengan para poder fabricarlos, pero también de las teorías y métodos computacionales disponibles que permitan hacer una predicción precisa y óptima para así ayudar a un diseño eficiente de los mismos. Esto abre la posibilidad de poder experimentar de una manera rápida con estos sistemas sin la necesidad de tener que fabricarlos y analizarlos con la incertidumbre que esto conlleva. Como se ha mencionado, el desarrollo de estos materiales es importante pues tienen usos diversos: pueden ser aplicados en áreas muy distintas; ya sea en telecomunicaciones, como en biosensores o incluso en el desarrollo de nuevas fuentes de luz, entre muchos otros.

Los nuevos fenómenos, que pueden ser predichos por algunos modelos teóricos, así como la mejora en las respuesta ópticas de ciertos materiales, tienen una gran relevancia hoy en día, ya que al poder ser capaces de llevar estos nuevos materiales a una escala nanométrica, estamos siendo capaces de manipular la luz a niveles nunca antes imaginados, y como consecuencia de esto permite un desarrollo científico y tecnológico cada vez más importante.

Así como es fundamental el desarrollo tecnológico para su fabricación, el desarrollo de nuevos métodos computacionales, basados en teorías só-

lidas que describen el comportamiento de metamateriales, también lo es, pues estos se vuelven herramientas indispensables para la investigación en este campo. En primer lugar permite dar una descripción adecuada de los fenómenos que se están observando pero, por otro lado, contribuye a la optimización de recursos de distintos tipos. Si bien aún se tienen algunas restricciones y complicaciones para la fabricación de estos materiales, la mejora continua en ciencia y tecnología está permitiendo que actualmente se estén creando en cierta medida, los materiales del futuro.

Referencias

- Bergman y Dunn. (1992). Bulk effective dielectric constant of a composite with a periodic microgeometry. *Physical Review. B, Condensed Matter*, 45(23): 13262-71, junio 15. <http://dx.doi.org/10.1103/physrevb.45.13262>
- Brudny, V. L., Mochán, W. L., Maytorena, J. A. Mendoza, B. S. (2003). Second harmonic generation from a collection of nanoparticles. *Physica Status Solidi (b)*, 240(3): 518-26, diciembre 1. <http://dx.doi.org/10.1002/pssb.200303855>
- Cortes, E. et al. (2010). Optical properties of nanostructured metamaterials. *Physica Status Solidi (b)*, 247(8): 2102-7. <https://doi.org/10.1002/pssb.200983941>
- Datta, S., C. T. Chan, K. M. Ho y C. M. Soukoulis. (1993). effective dielectric constant of periodic composite structures. *Physical Review B*, 48(20): 14936-43, noviembre 15. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.48.14936>
- Decker, M., M. W. Klein, M. Wegener y S. Linden. (2007). Circular dichroism of planar chiral magnetic metamaterials. *Optics Letters*, 32(7): 856-58, abril 1. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.32.000856>
- Haydock, R. (1980). The recursive solution of the Schrödinger equation. *Computer Physics Communications*, 20(1): 11-16, septiembre 1. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-4655\(80\)90101-0](http://dx.doi.org/10.1016/0010-4655(80)90101-0)
- Keller, J. B. (1963). Conductivity of a medium containing a dense array of perfectly conducting spheres or cylinders or nonconducting cylinders. *Journal of Applied Physics*, 34(4): 991-93, abril 1. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1729580>
- Keller, J. B. (1964). A theorem on the conductivity of a composite medium. *Journal of Mathematical Physics*, 5(4): 548-549.
- Klein, Matthias W., Martin Wegener, Nils Feth and Stefan Linden. (2007). OSA Experiments on second- and third-harmonic generation from magnetic metamaterials. *Optics Express*, 15(8): 5238-5247. OSA | The Optical Society. (Consultado septiembre 2, 2019). <https://www.osapublishing.org/oe/fulltext.cfm?uri=oe-15-8-5238&id=132271>
- Krasnok, A., Mykhailo Tymchenko y Andrea Alù. (2018). Nonlinear metasurfaces: a paradigm shift in nonlinear optics. *Materials Today*, 21(1): 8-21, enero 1. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2017.06.007>
- Krokhin, A., P. Halevi y J. Arriaga. (2002). Long-wavelength limit (homogenization) for two-dimensional photonic crystals. *Physical Review B*, 65(11): 115208, marzo 7. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.65.115208>

- Linden S., Enkrich C., Wegener M., Zhou J., Koschny T., Soukoulis C. M. (2004). Magnetic response of metamaterials at 100 terahertz. *Science*, 306(5700): 1351-53, noviembre 19, Nueva York, N.Y.
<http://dx.doi.org/10.1126/science.1105371>
- Liu, Zhaowei, Lee H., Xiong Y., Sun C., Zhang X. (2007). Farfield optical hyperlens magnifying sub-diffraction-limited objects. *Science*, 315(5819): 1686, marzo 23, Nueva York, N. Y. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1137368>
- Markel, Vadim A. (2016). Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial. *Journal of the Optical Society of America A*, 33(7): 1244, julio 1.
<http://dx.doi.org/10.1364/JOSAA.33.001244>
- McPhedran, R. C. y G. W. Milton. (1981). Bounds and exact theories for the transport properties of inhomogeneous media. *Applied Physics A*, 26(4): 207-20, diciembre 1. <http://dx.doi.org/10.1007/BF00617840>
- Mendoza, Bernardo S. y W. Luis Mochán. (2016). Tailored optical polarization in nano structured metamaterials, *Physical Review B*, 94(19), noviembre 21.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.94.195137>
- Mendoza, Bernardo S. y W. Luis Mochán. (2012). Birefringent nanostructured composite materials. *Physical Review B*, 85(12): 125418, marzo 14.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.85.125418>
- Meza, Ulises R. Bernardo S. Mendoza y W. Luis Mochán. (2019). Second-harmonic generation in nanostructured metamaterials. *Physical Review B*, 99(12): 125408, marzo 6. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.99.125408>
- Milton, G. W. (1981). Bounds on the complex permittivity of a two-component composite material. *Journal of Applied Physics*, 52(8): 5286-93, agosto 1.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.329385>
- Mochán, W. Luis y Rubén G. Barrera. (1985). Electromagnetic response of systems with spatial fluctuations. I. General formalism. *Physical Review B*, 32(8): 4984-4988, octubre 15. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.32.4984>
- Mochán, W. Luis y Rubén G. Barrera. (1985). Electromagnetic response of systems with spatial fluctuations. II. Applications. *Physical Review B*, 32(8): 4989-5001, octubre 15. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.32.4989>
- Mochán, W. Luis, Bernardo S. Mendoza y Irina Solís. (2014). Second harmonic generation in nanostructured metamaterials. En Latin America Optics and Photonics Conference. Cancún: OSA. LM2C.2.
<http://dx.doi.org/10.1364/LAOP.2014.LM2C.2>
- Mochán, W. Luis, Guillermo P. Ortiz y Bernardo S. Mendoza. (2010). Efficient homogenization procedure for the calculation of optical properties of 3D nanostructured composites. *Optics Express*, 18(21): 22119, octubre 11.
<http://dx.doi.org/10.1364/OE.18.022119>
- Nevard, J. y Joseph B. Keller. (1985). Reciprocal relations for effective conductivities of anisotropic media. *Journal of Mathematical Physics*, 26(11): 2761-65, noviembre 1. <http://dx.doi.org/10.1063/1.526697>
- Ortiz, Guillermo P. et al. (2009). Effective optical response of metamaterials. *Physical Review B*, 79(24): 245132, junio 26.

- <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.79.245132>
PDL: Minit -a PDL Interface to the Minit librarymetacpan.org. (Consultado septiembre 2, 2019). <https://metacpan.org/pod/PDL::Minit>
- Pendry, J. B. (2000). Negative refraction makes a perfect lens. *Physical Review Letters*, 85(18): 3966-69, octubre 30.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.85.3966>
- Plum, E. et al. (2007). Giant optical gyrotropy due to electromagnetic coupling. *Applied Physics Letters*, 90(22): 223113, mayo 28.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2745203>
- Popov, A. K. y V. M. Shalaev. (2006). Negative-index metamaterials: second-harmonic generation, manley-rowe relations and parametric amplification. *Applied Physics B*, 84(1): 131-37, julio 1. <http://dx.doi.org/10.1007/s00340-006-2167-4>
- Schaich, W. L. y A. Liebsch. (1988). Nonretarded hydrodynamic-model calculation of second-harmonic generation at a metal surface. *Physical Review B*, 37(11): 6187-92, abril 15. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.37.6187>
- Sergio G. Rodrigo, V. Laliena y L. Martín-Moreno. (2015). Second-harmonic generation from metallic arrays of rectangular holes. *Journal of the Optical Society of America B*, 32(1): 15, enero 1.
- Smith, David R. et al. (2000). Composite medium with simultaneously negative permeability and permittivity. *Physical Review Letters*, 84(18): 4184-87, mayo 1.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.4184>
- Smith, David R. y John B. Pendry. (2006). Homogenization of metamaterials by field averaging (invited paper). *Journal of the Optical Society of America B*, 23(3): 391, marzo 1. <http://dx.doi.org/10.1364/JOSAB.23.000391>
- Sözüer, H. S., J. W. Haus y R. Inguva. (1992). Photonic bands: Convergence problems with the plane-wave method. *Physical Review B*, 45(24): 13962-72, junio 15.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.45.13962>
- Tao, Ruibao, Zhe Chen y Ping Sheng. (1990). First-principles Fourier approach for the calculation of the effective dielectric constant of periodic composites. *Phys. Rev. B*, 41(4): 2417-20, febrero 1.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.41.2417>
- Veselago, Viktor G. (1968). The electrodynamics of substances with simultaneously negative values of ϵ and μ . *Soviet Physics Uspekhi*, 10(4): 509.
<http://dx.doi.org/10.1070/PU1968v010n04ABEH003699>

Nanofotónica. Los grandes avances y retos de un mundo pequeño

Nanophotonics. The great advances and challenges of a small world

Víctor Coello*

ABSTRACT: A general overview of the development of nanophotonics at a global level is presented. The pioneering developments and the problems they faced are exposed. The current trends are also mentioned in a general way. I also describe what are the main reasons that prevent a completed development and what are the strategies to overcome them. Finally, the current situation of this area in Mexico is shown in a descriptive way.

KEYWORDS: nanophotonics, nanotechnology, photonics, plasmonics.

RESUMEN: Se presenta una panorámica general del desarrollo de la nanofotónica a nivel global. Se exponen los desarrollos pioneros y los problemas que los mismos enfrentaron. También se comentan de manera general las tendencias actuales y se describe cuáles son los principales motivos que impiden un desarrollo terminado y cuáles son las estrategias para superarlos. Finalmente, se muestra de manera descriptiva la situación actual de esta área en México.

PALABRAS CLAVE: nanofotónica, nanotecnología, fotónica, plasmónica.

Introducción

Hoy en día, existe el consenso generalizado de definir la nanofotónica como el estudio de la interacción de la luz con la materia en la escala nanométrica. La importancia de la nanofotónica puede ser medida en términos de una creciente actividad científica en las últimas décadas tanto en la dirección tecnológica como en la de fundamento (Ohtsu *et al.*, 2017). En general, la interacción de la luz con la materia provoca tres bien conocidos fenómenos: reflexión, transmisión y absorción. Mientras que los dos primeros pueden ser modelados mediante la óptica geométrica y/o la teoría clásica ondulatoria, el fenómeno de absorción de la luz requiere, generalmente, de una aproximación más compleja. En una escala macroscópica, la absorción de la luz es responsable, entre otras cosas, del origen del color que percibimos en la naturaleza. En una escala microscópica, es decir, en la escala de los fotones, dicha absorción significa que la energía de un fotón es tomada por otras partículas (núcleos, átomos o

Recibido: 6 de febrero de 2019.

Aceptado: 25 de abril de 2019.

* Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Unidad Monterrey, México.

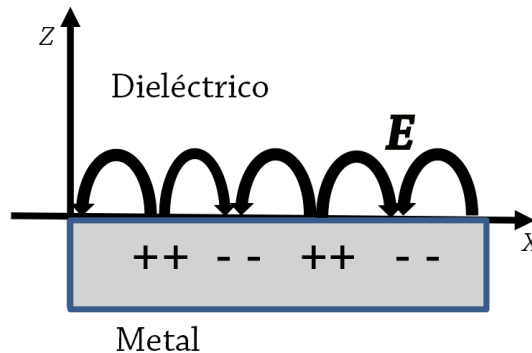
Correo electrónico: vcoello@cicese.mx



moléculas) lo que provocará transiciones entre sus niveles de energía. Esta energía electrónica absorbida se puede transformar, a través de distintos procesos, en re-emisión de otros fotones, calor, fonón y plasmón. El plasmón es la cuantización de las oscilaciones del plasma, es parte medular de los avances en la comprensión de los fundamentos de la interacción luz-materia en escalas nanométricas. Un caso particular de este fenómeno es el que ocurre en una interfaz formada por un metal y un dieléctrico y es conocido como plasmón polaritón de superficie (PPS), el cual es a menudo llamado simplemente plasmón superficial (PS) (Raether, 1988). Tomando en cuenta que un polaritón es el resultado de acoplar un fotón con una onda de polarización eléctrica o magnética, los PSs son oscilaciones de la densidad de carga de electrones superficiales que pueden existir en una interfaz metal/dieléctrico y son provocadas por acoplamiento de luz, a una cierta frecuencia, en esa geometría. Asociado a ellos, hay un campo electromagnético que se propaga a lo largo de dicha interfaz y que observa decaimientos exponenciales perpendiculares a la misma (ver figura 1). Por esta razón, los PSs exhiben una sensibilidad alta a las propiedades de la superficie incluida su rugosidad.

Para que exista físicamente un PS, el número de onda asociado a este debe ser mayor (en valor absoluto) al número de onda de la luz en la vecindad del medio, lo cual es una característica inherente de los campos evanescentes (Fornel, 2001). Los PSs obedecen a las ecuaciones de Maxwell y representan ondas (cuasi) bidimensionales. La derivación electromagnética de estos modos resulta en el hecho de que son posibles solo para la polarización p de la luz (ondas TM) ya que las ondas con polarización s (TE) no satisfacen las condiciones de frontera para la geometría descrita con anterioridad. Debido a esta naturaleza electromagnética, no es difícil inferir que los PSs pueden difractarse, reflejarse e interferir. Estas propiedades se muestran claramente en el curso de la propagación de ellos. En este mismo fenómeno

FIGURA 1. Representación pictórica de un plasmón polaritón de superficie.

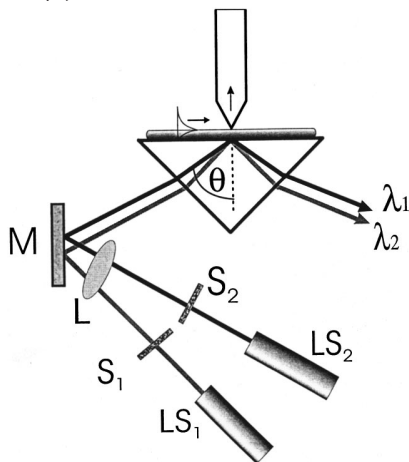


Fuente: Elaboración del autor.

de propagación superficial, el PS experimenta el llamado fenómeno de esparcimiento (Bozhevolnyi y Coello, 1998). El esparcimiento del PS es causado casi siempre por imperfecciones superficiales dado que incluso las superficies más cuidadosamente preparadas presentan algún tipo de rugosidad relativa. En lo sucesivo, debemos distinguir entre dos tipos de esparcimiento de PSs: el inelástico y el elástico. El esparcimiento elástico se produce cuando el PS es reflejado por imperfecciones de la superficie a lo largo de la misma, es decir, se refleja en otros PSs que conservan la energía total del modo incidente. Esto, por supuesto, es una situación ideal. El esparcimiento inelástico, por su parte, es considerado como aquellas componentes del campo que, habiendo interactuado con imperfecciones superficiales, son esparcidas fuera de la superficie, esto es, son convertidas a ondas viajeras disminuyendo la energía total almacenada en los PSs. En otras palabras, son consideradas pérdidas y, por lo tanto, un efecto no deseado que en muchos casos es considerable.

Acerca de los mecanismos para la excitación de los PSs se han desarrollado ampliamente dos técnicas: la excitación por medio de la luz y la excitación por medio de electrones. La excitación de PSs por electrones está fuera del alcance de este trabajo (se puede encontrar una descripción general en Raether, 1988). En lo que respecta a la excitación de PSs usando luz, esta se puede lograr en una interfaz plana ideal, ya sea utilizando un acoplador de rejilla, rendijas, agujeros, surcos o mediante dispositivos de reflexión interna total atenuada (ATR, por sus siglas en inglés) como las configuraciones de Otto y Kretschmann (Raether, 1988). En este aspecto, las técnicas ATR fueron tradicionalmente las más utilizadas en los estudios de un gran número de fenómenos de PSs (Raether, 1988); incluyen un sistema dieléctrico de metal y aire, en el que un haz de luz incide sobre la superficie metálica bajo un ángulo mayor que el ángulo crítico de la luz. La excitación se produce en la interfaz entre el aire y el metal, y se reconoce como un mínimo en la dependencia angular de la potencia del haz reflejado. Un análisis de espectros angulares de la excitación del PS permite deducir las características de este, cuyo conocimiento es indispensable para cualquier tipo de estudio sobre estos modos. A pesar del éxito en la comprensión de los fenómenos de PSs usando esta técnica, las mediciones del campo electromagnético de los PSs se deducen de una forma indirecta con la limitante que esto implica. Una medición directa de estos modos no es una tarea sencilla, pues los campos evanescentes no almacenan (en promedio) ninguna energía. Este impedimento experimental sufrió un cambio drástico cuando a principios de los años 70, del siglo pasado, una idea propuesta por Synge (1928), se realizó en un experimento (Ash y Nicholls, 1972). El nacimiento de la técnica, llamada en forma general microscopía óptica de campo cercano (SNOM, por sus siglas en inglés), que tiene su base en la detección de campos evanescentes (ver figura 2), tuvo un gran impacto en la actividad de investigación relacionada con PSs (Kawata, 2001).

FIGURA 2. Esquema de un SNOM para imágenes de campo cercano de intensidad de polaritones de plasmón de superficie. LS_1 y LS_2 son fuentes de láser a λ_1 y λ_2 , respectivamente; S_1 y S_2 son filtros ópticos. L es una lente; M un espejo.



Fuente: Tomado de Bozhevolnyi y Coello (1998).

La posibilidad de una detección directa del PS abrió nuevas direcciones de investigación sobre los fenómenos relacionados con este. La propagación de PSs a lo largo de la superficie que los soporta es uno de los fenómenos más interesantes en este contexto. Como ya se mencionó, el comportamiento de estos modos, incluida su propagación, se ha reconstruido tradicionalmente a partir de medidas angulares de la luz dispersada hacia el espacio libre debido a la interacción de los plasmones con la superficie. Con el nacimiento de las técnicas SNOM, se abrió la posibilidad de estudios locales de la propagación y dispersión de los PSs. En general, uno de los problemas más serios que enfrenta esta forma de detección está relacionado con el hecho de que las distribuciones de intensidad de campo de los PSs son, a menudo, difíciles de interpretar. La relación entre una imagen obtenida mediante SNOM y la distribución de intensidad del modo PS que existe en la ausencia de la sonda de un SNOM (típicamente una punta afilada de fibra óptica) está lejos de ser trivial. El problema se vuelve crítico cuando la punta de la fibra no actúa como un elemento pasivo en la detección de los campos ópticos. Lo anterior puede ser debido a efectos simples como la desalineación del sistema (Merlo *et al.*, 2014) o aún más drásticos como los son el desgaste o daño de la sonda. Mas aún, una punta de fibra homogénea no se puede considerar como un detector pasivo del módulo cuadrado del campo cercano eléctrico (Carminati y Greffet, 1995). En otras palabras, las propiedades de detección de la sonda siempre influyen en el contraste de la imagen obtenida. Dadas estas condiciones, es claro que se debe desarrollar un procedimiento experimental cuidadoso y sistemático para verificar la influencia de la sonda. Como paso siguiente, la modificación del contraste de campo cercano, inducida por la

sonda, debe ser un factor bien conocido para afirmar que se puede obtener la información sobre las distribuciones de intensidad de un PS que existirían en la ausencia del SNOM. Con el fin de elucidar este problema, se han llevado a cabo gran cantidad de estudios que cubren tanto aspectos experimentales como teóricos durante las últimas dos décadas. Un caso particular fue la introducción de un factor de corrección de contraste (CCF, por sus siglas en inglés). Dicho CCF toma en cuenta el filtraje espacial de frecuencias que se efectúa debido a la sonda de un SNOM al detectar la señal óptica (Coello *et al.*, 1997). El valor del CCF se obtuvo a partir de mediciones de un patrón de interferencia de una onda evanescente estacionaria, generado por dos ondas evanescentes contra-propagantes producidas por la reflexión interna total de la luz dentro de un prisma de vidrio. La influencia del espaciamiento inelástico de los PSs en las distribuciones de intensidad resultantes se exploró en detalle al tomar imágenes ópticas a diferentes distancias de la superficie de la punta para películas lisas y ásperas (oro y plata). Los experimentos confirmaron que las imágenes tomadas cerca de la superficie representan las distribuciones del campo electromagnético, a lo largo de la muestra, siempre y cuando se tome en cuenta el CCF. Tal progreso en la comprensión de las medidas locales de las propiedades del plasmón superficial, estimuló la investigación en muchas direcciones, siendo una de ellas las investigaciones sobre el control local de la propagación de los PSs (Zayats *et al.*, 2005). La similitud de estos modos superficiales y las ondas que se propagan en guías de onda planas evocó la idea fascinante de una óptica integrada de plasmones superficiales, conocida hoy en día como *plasmónica* (Stockman *et al.*, 2018).

En este artículo se presenta una panorámica general del desarrollo de la nanofotónica en el mundo, con particularidad en el caso de la plasmónica. Se exponen los desarrollos pioneros y los problemas que los mismos enfrentaron. Se introducen las técnicas más emblemáticas para su detección, las cuales están basadas en microscopías alternativas para acceder a escalas nanométricas en los campos ópticos. También se presentan de manera general las tendencias actuales y se describe cuáles son los principales motivos, al momento, que impiden ciertos desarrollos y cuáles son las estrategias para superarlos. Finalmente, se muestra de manera descriptiva la situación actual de esta área en México.

Trabajos pioneros

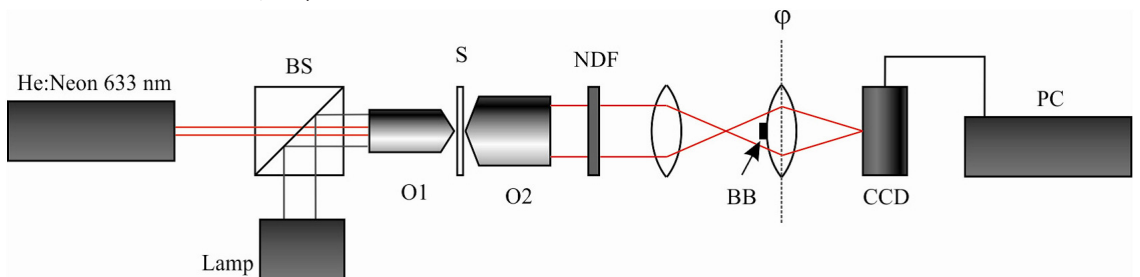
Las investigaciones iniciales sobre el control local de modos plasmónicos confirmaron la posibilidad de crear nanocomponentes bidimensionales tales como espejos, divisores de haz, interferómetros, por mencionar algunos (*Focus Issue, Nature Photonics*, 2012). Sin embargo, un notable progreso en esta dirección se logró con la extensión del concepto de banda fotónica (PBG, por sus siglas en inglés) hacia el área de la plasmónica (Yoon *et al.*, 2003). El con-

cepto de PBG está ligado de manera profunda con el de la difracción de Bragg y predice un gran control de la propagación bidimensional de modos plasmónicos. No obstante, a pesar de resultados iniciales alentadores sobre la preservación elástica de energía en nanoestructuras, las pérdidas asociadas a esta en elementos más complicados como las guías de onda bidimensionales, impidieron más progresos en esa dirección. Varias razones estuvieron involucradas en ellos, entre estas el incipiente desarrollo de las técnicas de nanofabricación y el escaso desarrollo de modelos numéricos completos que permitieran el mejor diseño de las estructuras en términos de la optimización de sus funcionalidades. Con la mejora en las técnicas de fabricación y el surgimiento de modelos robustos para el diseño de nanoestructuras, la caracterización de las mismas (a través de técnicas de SNOM) ahora sufría de los largos tiempos de barrido de la técnica para obtener una sola imagen. Un renovado impulso al aspecto fundamental y al de investigación tecnológica del área de la plasmónica vino con el desarrollo de la microscopía de radiación de fuga (LRM, por sus siglas en inglés) (Drezet *et al.*, 2008) (ver figura 3).

La técnica es simple en su concepción y proporciona un rápido mapeo 2D de modos plasmónicos. Lo anterior es una diferencia importante en funcionalidad comparada con las técnicas SNOM. Además, la técnica LRM presenta la posibilidad de acceso simultáneo al espacio directo y al recíproco. Así, la LRM ha estimulado la investigación de nanofotónica en varias direcciones siendo una de estas la interacción y manipulación con nanoestructuras de los modos plasmónicos. En este contexto, se propusieron, con éxito, nanoestructuras plasmónicas más complejas y funcionales (ver figura 4) tales como interferómetros (Ditlbacher *et al.*, 2002; Coello *et al.*, 2004; Cortes y Coello, 2009), prismas (Radko *et al.*, 2008a), lentes (Radko *et al.*, 2008b), espejos parabólicos (Smolyanivov *et al.*, 2005) y (sobre todo) guías de onda (Fang *et al.*, 2015).

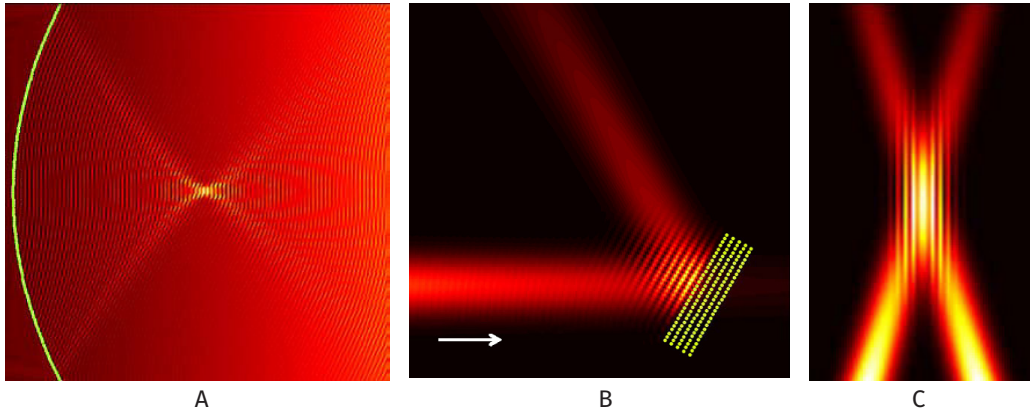
En general, la mayoría de estos trabajos están relacionados con la propagación de PSs a través de elementos periódicos o nanoestructurados; sin embargo, parte del esfuerzo se ha focalizado también en la interacción de PSs con arreglos

FIGURA 3. Esquemático de un LRM. BS, divisor de haz. Lámpara. O1 y O2, objetivos. NDF, filtro de densidad neutral. BB, filtraje espacial en espacio de Fourier, Φ , ángulo azimutal de referencia. CCD, cámara. PC, computadora.



Fuente: Tomado de Coello *et al.* (2013).

FIGURA 4. Distintos elementos plasmónicos. A. Espejo parabólico. B. Espejo de Bragg. C. Interferómetro.



Fuente: Tomado de Cortes, y Coello (2009).

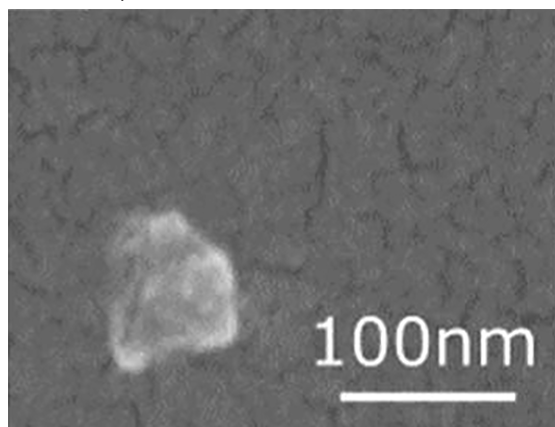
de nanopartículas distribuidas al azar (Coello *et al.*, 2013). Los efectos de múltiple esparcimiento, que resultan de dicha interacción, son responsables de la formación de los complicados patrones de interferencia típicos del campo cercano. Este tipo de nociones de fundamento necesariamente necesitan ser entendidas en vías de una optimización de los campos ópticos que son generados, en general, en cualquier nanoestructura plasmónica. De particular interés, es el estudio de los mecanismos físicos que producen el efecto de localización fuerte (tipo Anderson) de los plasmones polaritones de superficie (Maradudin *et al.*, 2001) y hoy en día se mantiene como uno de los estudios más apasionantes relacionados con el área de la plasmónica. Algunos ejemplos de sus aplicaciones prácticas son la posibilidad de una alta densidad de almacenamiento óptico de datos, la mejora del contraste en la espectroscopía local y la generación del segundo armónico (SH) (Coello, 2008). En términos generales, la localización de la luz es un fenómeno enteramente originado debido al esparcimiento múltiple y coherente y su consecuente interferencia en un medio aleatorio. El fenómeno de localización se producirá si la ruta libre media (del PS) es más pequeña o en el orden de $\lambda / 2\pi$, donde λ representa la longitud de onda de la luz. Así, el hecho de que los PSs representen ondas en dos dimensiones permite que puedan ser usados para observar los fenómenos de localización (paralelos a la superficie de metal) como consecuencia del fuerte esparcimiento elástico que sufren en una superficie con una rugosidad relativamente grande. Un caso particular de estudio es la inhibición de la propagación del PS en regiones de superficie con nanopartículas distribuidas espacialmente al azar y el guiado de estos modos en regiones libres de estas partículas (Pisano *et al.*, 2018). El efecto es similar al de PBG y se ha caracterizado usando LRM logrando estructuras clásicas como guías de onda, divisores de haz y mucho más complejas como un espectropolarímetro bidimensional (Chen *et al.*, 2018).

Tendencias actuales

A pesar de este desarrollo sin precedentes en nanoestructuras ópticas, siguen existiendo problemas mayores de ciencia básica que si no son resueltos impedirán cualquier oportunidad de explotar las ventajas que las nanoestructuras plasmónicas tienen por ofrecer. Por ejemplo, la interacción de la luz-materia que genera el confinamiento del campo plasmónico en la superficie del metal también induce la concentración del mismo campo dentro del metal. Este mecanismo de absorción significa que los plasmón polaritón de superficie (PPS) tienen una pérdida asociada, la cual en muchos casos es muy considerable. En este sentido, en una interfaz metal-dieléctrico, una disminución de la potencia que es absorbida por el metal se logra aumentando la porción espacial del PPS que se extiende hacia el dieléctrico. No obstante, esto debilita el confinamiento superficial del PPS, lo cual es un efecto no deseado. Una situación inversa existe al usarse mecanismos para aumentar el mencionado confinamiento. Es decir, existe un (inevitable) sacrificio de una cualidad por la otra (conocido en inglés como *tradeoff*). Sumado a esto, los metales nobles no son compatibles con plataformas basadas en semiconductores complementarios de óxido metálico (CMOS, por sus siglas en inglés) y sus propiedades no se pueden sintonizar o ser ajustadas. Encaminado hacia ello, la comunidad de la nano-óptica junto con la de química sintética y la ingeniería de nanofabricación (entre otras) han hecho esfuerzos para abordar el reto de desarrollar materiales plasmónicos alternativos con propiedades ópticas mejoradas, una fabricación más sencilla y mejores capacidades de integración respecto a los materiales tradicionales (Boltasseva *et al.*, 2011). Los cerámicos, tales como el nitruro de titanio (TiN) y el nitruro de zirconio (ZrN), se encuentran entre los mejores candidatos para sustituir los metales plasmónicos tradicionales. El TiN es compatible con CMOS y proporciona un mayor confinamiento modal en comparación con el oro. Dicho nitruro es muy estable química y térmicamente, biocompatible y extremadamente duro (uno de los cerámicos más duros). El TiN se puede crecer epitaxialmente en muchos sustratos incluyendo zafiro de plano *c* (*c*-Al₂O₃) y silicio [100] formando capas ultra-lisas y ultra-delgadas. Otras de las direcciones en las que se trabaja intensamente es en usar medios activos para compensar la pérdida óhmica a través de la amplificación óptica. Tradicionalmente, la amplificación óptica se ha conseguido con el uso de moléculas de colorante (Seidel *et al.*, 2005), iones de erbio (Ambati *et al.*, 2008) y los puntos cuánticos (QDs) (Bolger *et al.*, 2010). Así, se han reportado compensaciones de pérdida de ~ 30% para longitudes de onda en el visible, el cercano-infrarrojo y telecomunicaciones. Asimismo, es muy difícil obtener compensación de pérdidas por encima del 30 %, debido al daño térmico de las estructuras y al foto-blanqueo del medio activo. Por lo tanto, una búsqueda de nuevos y más prometedores medios activos para amplificación de los modos plasmónicos sigue siendo un problema abierto. En este contexto, los nanodiamantes (NDs)

con centros de vacante de nitrógeno (NV) han demostrado ser buenos candidatos para ser usados como fuentes locales (altamente confinadas) de PS (Kumar *et al.*, 2013) (ver figura 5). La alta intensidad de su fluorescencia y fotoestabilidad permite un uso sistemático en, por ejemplo, guías de ondas plasmónicas donde se necesitan fuentes de PS, reproducibles y estables. Por otra parte, los NDs son excelentes candidatos para ser usados como arreglos desordenados de nanopartículas y de esa forma extender significativamente el entendimiento en los fenómenos inherentes. Por otro lado, un factor clave en la búsqueda de un mejor funcionamiento de las nanoestructuras plasmónicas es el elemento que pueda convertir, eficientemente, la luz hacia PPS. Los elementos tradicionales como antenas, prismas o rejillas resultan ser muy voluminosos para ser integrados en la nanoescala. Con el desarrollo de la nanotecnología, las estructuras de sublongitud de onda en las superficies metálicas, tales como ranuras o crestas, son actualmente investigadas en lo relativo a su eficiencia de acoplamiento luz-PPS. Aquí, uno debe tener en cuenta que, para fines de alta integración, el objetivo es desarrollar un elemento acoplador y un sistema de iluminación que, en conjunto, sean relativamente simples. De acuerdo con lo que ha sido reportado (Radko *et al.*, 2008) y aunque es difícil extender las conclusiones a cualquier sistema sin una investigación previa y exhaustiva, se deduce que una excitación eficiente se puede lograr con un haz de luz enfocado moderadamente y con solo unas pocas crestas o inclusive con una sola. Sin embargo, básicamente solo la incidencia normal de la luz de excitación ha sido considerada en la investigación experimental y muy poca atención se ha puesto a la incidencia oblicua. Se ha predicho en estudios teóricos y comprobado experimentalmente que la incidencia altamente oblicua puede permitir una mayor eficiencia en la generación de PS (Liu *et al.*, 2019).

FIGURA 5. Nanodiamante como posible fuente de fotones individuales.



Fuente: Tomado de García, C. *et al.* (2013).

Regresando al tema de guiado de PSs, uno de los mayores problemas de las guías de onda plasmónicas está asociado con el débil confinamiento del campo electromagnético en la sección transversal de dichas guías. Y, todavía, hay muchas áreas de oportunidades para la investigación en esos desarrollos. Lo anterior motivado, principalmente, por el gran avance en el desarrollo tecnológico de las técnicas de litografía. Una de estas técnicas, y quizás la más emblemática, es la litografía por haz de electrones (EBL, por sus siglas en inglés). El proceso de EBL (Groves, 2014) es el siguiente: primero, una película metálica de espesor óptico delgado (típicamente de oro) es depositada sobre un sustrato de sílice. En segundo lugar, la muestra es recubierta por medio de centrifugación con polimetilmetacrilato (PMMA), que actúa como una resistencia positiva. Luego, la muestra se graba o estampa utilizando el módulo EBL para su posterior revelado. En este punto, una segunda evaporación se realiza para generar las nanoestructuras metálicas. Finalmente, un solvente (generalmente acetona) se utiliza para disolver la resistencia restante y completar su despegue. Un desarrollo alternativo para las guías de ondas plasmónicas basadas en técnicas de EBL son las llamadas guías de onda cargadas con dieléctrico (DLSPWs, por sus siglas en inglés). Las DLSPWs (Holmgaard *et al.*, 2009) han demostrado ser una alternativa atractiva para guiado pues aseguran una buena compensación entre el confinamiento espacial del modo y su distancia de propagación. Varias configuraciones de DLSPWs han sido demostradas hasta el momento. Entre ellas, uno puede encontrar interferómetros, divisores, y resonadores de anillo de guía de onda (WRRs, por sus siglas en inglés). Un WRR es un bloque de construcción que es factor clave en el desarrollo de circuitos electrónicos-fotónicos integrados. Mediante el uso de EBL se han fabricado WRRs que operan en el infrarrojo cercano. Hay que notar que en el infrarrojo cercano las propiedades plasmónicas tales como longitud de propagación, confinamiento modal y la dispersión del índice efectivo, se espera sean significativamente diferentes en comparación con las de la región visible. Los espectros de transmisión de dichos WRRs fueron experimentalmente medidos y se compararon con expresiones analíticas calculadas. Las estructuras fabricadas mostraron un alto índice de extinción (~ 20dB) y un buen acuerdo entre valores de transmisión calculados y medidos.

Como hemos visto, una de las propiedades más atractivas de los PSs es que se pueden confinar y guiar en nanoestructuras. En general, el funcionamiento y la eficiencia de una guía de onda plasmónica sigue siendo, hoy en día, un desafío. Una buena alternativa a tal problema, es la generación de haces plasmónicos adifraccionales (García *et al.*, 2013). Los haces adifraccionales se caracterizan por tener un perfil de intensidad transversal invariable a lo largo de la dirección de propagación y, además, tienen la capacidad de autorreconstruirse si se coloca un obstáculo a lo largo del eje de propagación. Adicionalmente, la cintura del haz puede ser bastante pequeña, es decir, del orden de una longitud de onda. Tal haz ideal no se puede realizar experimentalmente, al requerir energía y extensión espacial infinita. Sin embargo,

pueden generarse haces libres de difracción en una región limitada espacialmente. Así, se han propuesto y demostrado de forma experimental la generación de haces plasmónicos adifraccionales usando nanoestructuras fabricadas por medio de EBL, que imitan la funcionalidad de un axicón óptico. En analogía con estos, fue posible generar haces plasmónicos con perfiles de función Bessel de orden cero dentro de una región espacial limitada. Además, una variación de estas nanoestructuras permitió la generación de haces adifraccionales con una gran similitud con funciones Bessel de orden superior. Adicionalmente, los haces plasmónicos adifraccionales generados mostraron la capacidad de autorreconstrucción, siendo esta una de las principales características para haces adifraccionales de tipo Bessel.

Sin lugar a duda, existen muchas variedades de estudios sobre plasmónica adicionales a los presentados en este artículo y que por cuestiones lógicas de espacio no es posible enumerarlos o describirlos en detalle.

El avance en cuestiones de fundamento y de aplicaciones en nanopartículas es un ejemplo de ello. Una extensa revisión y una visión general de las técnicas utilizadas para modelar, fabricar y medir nanopartículas metálicas plasmónicas se puede encontrar en Pelton y Bryant (2013). Las propiedades de las nanopartículas metálicas plasmónicas pueden abarcar aspectos tan interesantes como diversos en relación con su respuesta óptica no lineal de las nanopartículas metálicas y los fenómenos que surgen cuando los materiales emisores de luz se acoplan a las nanopartículas metálicas.

Actualidad en México y conclusiones

Hoy en día más de 5 mil artículos sobre el área de plasmónica son publicados anualmente. Lo anterior da una idea de la cantidad de preguntas fundamentales que siguen abiertas y que nuevos conceptos científicos y tecnológicos siguen apareciendo. No es posible enumerar la gran lista de desarrollos en un solo artículo, pero, ciertamente, alguna de las tendencias actuales como la supertransmisión, celdas solares, el coloreado plasmónico (sin usar pigmentos) así como la plasmónica cuántica ocupan grandes espacios de desarrollo en este campo (Stockman *et al.*, 2018).

En México se cuenta hoy en día con un desarrollo sólido en este tema. La aparición de grupos de investigación que combinan experiencia y nuevas ideas está creciendo. Se tiene presencia en los cuatro puntos cardinales del país, y en todos y cada uno de los desarrollos descritos en este manuscrito han figurado en mayor o menor alcance. El año internacional de la luz en México (2015) abrió espacios para este tema y reforzó su presencia en el país. La tendencia global de realizar investigaciones multidisciplinarias y de largo aliento también ha fomentado los desarrollos en conjunto de la nanofotónica con la biomedicina. Se enfrenta, sin embargo, un gran reto en materia de desarrollo tecnológico en esta área. El contar, *in situ*, con un solo espacio que pueda conjuntar los tres aspectos tecnológicos y fundamentales de la nanofotónica: diseño, fabrica-

ción y caracterización, aún se encuentra en una etapa muy temprana de crecimiento. Lo anterior, por otro lado, abre grandes oportunidades para el desarrollo de proyectos en conjunto. Los avances en estas áreas en las regiones centro, noreste, bajío y norte del país han propiciado ya reuniones interdisciplinarias con miras a buscar objetivos comunes incluido el desarrollo de posgrados en esta rama en específico. En el país, los experimentos y desarrollos numéricos realizados para la comprensión de la nanofotónica se llevan a cabo diariamente. Las investigaciones experimentales y teóricas actuales se consideran como la base para la miniaturización de circuitos fotónicos con escalas de longitud mucho más pequeñas que las que se pueden lograr actualmente. Las aplicaciones se encuentran en sistemas informáticos y sistemas biosensores. El país no debe desaprovechar esta tendencia científico y tecnológica que se da a escala mundial. Las tendencias en nanociencias y en específico en nanofotónica deben ser tomadas como una gran oportunidad para el futuro desarrollo nacional.

Referencias

- Ambati., M., Nam, S., Ulin, E., Genov, D., Bartal, G., Zhang, X. (2008). Observation of stimulated emission of surface plasmon polaritons. *Nano Lett.*, 8: 3998-4001. <http://dx.doi.org/10.1021/nl802603r>
- Ash, E. y Nicholls, G. (1972). Super-resolution aperture scanning microscope. *Nature*, 237(5357): 510-512. <http://dx.doi.org/10.1038/237510a0>
- Bolger, P., Dickson, W., Krasavin, A., Liebscher, L., Hickey, S., Skryabin, D., y Zayats, A. (2010). Amplified spontaneous emission of surface plasmon polaritons and limitations on the increase of their propagation length. *Opt. Lett.*, 35: 1197-1199. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.35.001197>
- Boltasseva, A., Atwater, H. (2011). Low-loss plasmonic metamaterials. *Science*, 331(6015): 290-291. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1198258>
- Bozhevolnyi S. I. y Coello V. (1998). Elastic scattering of surface plasmon polaritons: Modeling and experiment. *Phys. Rev. B*, 58(16): 10899-10910. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.58.10899>
- Carminati, R. y Greffet. (1995). Two-dimensional numerical simulation of the photon scanning tunneling microscope. Concept of transfer function. *J. Opt. Commun.*, 116(4): 316-321. [http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018\(95\)91252-W](http://dx.doi.org/10.1016/0030-4018(95)91252-W)
- Coello, V., Bozhevolnyi, S. y Pudonin, F. (1997). Imaging of surface plasmon polaritons with a near-field microscope. *Proc. SPIE*, 3098: 536-543.
- Coello, V., Cortes, R., Garcia, C. y Elizondo, N. (2013). Surface plasmon excitation and manipulation in disordered two-dimensional nanoparticle arrays. *NANO: Brief reports and reviews*, 8(4): 1350044-1350055.
- Coello, V. (2008). Surface plasmon polariton localization. *Surface Review Letters*, 15(6), 867-879. <http://dx.doi.org/10.1142/S0218625X08011974>
- Coello, V. T. Søndergaard, S. I. Bozhevolnyi. (2004). Modeling of a surface plasmon polariton interferometer. *Opt. Comm.*, 240: 345-350. <http://dx.doi.org/10.1016/j.optcom.2004.06.042>

- Cortes, R., y Coello, V. (2009). Modeling of plasmonic phenomena in nanostructured surfaces. *NANO: Brief Reports and Reviews*, 4(4): 201-216.
- Chen, Y., Ding, F., Coello, V. y Bozhevolnyi, S. (2018). On-chip spectropolarimetry by fingerprinting with random surface arrays of nanoparticles. *ACS Photonics*, 5 (5): 1703-1710. <http://dx.doi.org/10.1021/acsp Photonics.7b01059>
- Ditlbacher, H., Krenn, J., Leitner, A., Aussenegg, F. (2002). Two-dimensional optics with surface plasmon polaritons. *Applied Physics Letters*, 81(10): 1762-1764. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1506018>
- Drezet, A., Hohenau, A., Koller, D., Stepanov, A., Ditlbacher, H., Steinberger, B., Aussenegg, F., Leitner, A., Krenn, J. (2008). Leakage radiation microscopy of surface plasmon polaritons. *Materials Science and Engineering B*, 149(1): 220-229. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2007.10.010>
- Fang, Y. y Sun, M. (2015). Nanoplasmonic waveguides: towards applications in integrated nanophotonic circuits. *Light: Science & Applications*, 4: e294. <http://dx.doi.org/10.1038/lssa.2015.67>
- Focus issue, *Nature Photonics*. (2012). 6(11): 707-794.
- Fornel, F. (2001). *Evanescent waves from newtonian optics to atomic optics*. Alemania: Springer International Publishing.
- Holmgaard, T., Z. Chen, S. I. Bozhevolnyi, L. Markey, A. Dereux. (2009). Dielectric-loaded plasmonic waveguide-ring resonators. *Optics Express*, 17(4): 2969-2975. <http://dx.doi.org/10.1364/OE.17.002968>
- Garcia, C., Coello, V., Han, Z. y Bozhevolnyi, S. (2013). Generation of diffraction-free plasmonic beams with one-dimensional Bessel profiles. *Optics Letters*, 38(6): 905-907. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.38.000905>
- Groves, T. (2014). Electron beam lithography. *Nanolithography, Science Direct*. <http://dx.doi.org/10.1533/9780857098757.80>
- Kawata, S. (ed.) (2001). *Near field optics and surface plasmon polaritons*. Alemania: Springer-Verlag, Topics in Applied Physics.
- Kumar, S., Huck, A. y Andersen, U. (2013). Coupling of single quantum emitters to plasmons propagating on mechanically etched wires. *Opt. Lett.*, 38: (19) 3838-3841. <http://dx.doi.org/10.1364/OL.38.003838>
- Liu, H., Lalanne, P., Yang, X. y Hugonin, J. (2008). Surface plasmon generation by subwavelength isolated objects. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 14: 1522-1529. <http://dx.doi.org/10.1109/JSTQE.2008.923291>
- Maradudin, A., Simosen, I., Leskova, T., Mendez, E. (2001). Localization of surface plasmon polaritons on a random surface. *Physica B: Condensed Matter.*, 296(1): 85-97. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526\(00\)00784-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-4526(00)00784-5)
- Merlo, J., Coello, V., Cortes, R., Aguilar, F., Flores, A. (2014). Influence of the probe-sample interaction angle on image formation in apertureless scanning near field optical microscope. *Modern Physics Letters B.*, 28(26): 1450205-1450214. <http://dx.doi.org/10.1142/S0217984914502054>
- Ohtsu, Motoichi, Yatsui, Takashi (eds.) (2017). *Progress in nanophotonics 4*. Suiza: Springer International Publishing.

- Pelton, M. y Bryant, G. (2013). *Introduction to metal-nanoparticle plasmonics*. Wiley-Science Wise Co-Publication.
- Pisano, E., Garcia, C., Armenta, F., Garcia, M., Coello, V. (2018). Efficient and directional excitation of surface plasmon polaritons by oblique incidence on metallic ridges. *Plasmonics*, 13(6): 1935-1940.
<http://dx.doi.org/10.1007/s11468-018-0708-4>
- Radko, I., Evlyukhin, A. Boltasseva, A. y Bozhevolnyi, S. (2008a). Refracting surface plasmon polaritons with nanoparticle arrays. *Opt. Express*, 16(6): 3924-3930.
<http://dx.doi.org/10.1364/OE.16.003924>
- Radko, I., Bozhevolnyi, S., Brucoli, G., Martín-Moreno, L., García-Vidal, J., Boltasseva, A. (2008b). Efficiency of local surface plasmon polariton excitation on ridges. *Physical Review B*, 78:115115-115122.
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.78.115115>
- Raether, H. (1988). Surface plasmons. On smooth and rough surfaces and on gratings. *Springer Tracts in Modern Physics*, 111. Alemania: Springer-Verlag.
- Seidel, J., Grafström, S., Eng, L. (2005). Stimulated emission of surface plasmons at the interface between a silver film and an optically pumped dye solution. *Phys. Rev. Lett.*, 94: 177401-177405. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.94.177401>
- Smolyaninov, I., Davis, C. y Zayats, A. (2005). Image formation in surface plasmon polariton mirrors: applications in high-resolution optical microscopy. *New J. Phys.*, 7: 175-182.
- Stockman, M. *et al.* (2018). Roadmap on plasmonics. *J. Opt.*, 20: 1-39.
<http://dx.doi.org/10.1088/2040-8986/aaa114>
- Syngé, E. H. (1928). A suggested method for extending the microscopic resolution into the ultramicroscopic region. *Phil. Mag.*, 6(35): 356-362.
<http://dx.doi.org/10.1080/14786440808564615>
- Yoon, J., Lee, G., Ho Song, S., Oh, Ch-H. Kim, P. (2003). Surface-plasmon photonic band gaps in dielectric gratings on a flat metal surface. *Journal of Applied Physics*, 94(1): 123-127. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1577396>
- Zayats, A., Smolyaninov, I. y Maradudin, A. (2005). Nano-optics of surface plasmon polaritons. *Physics Reports*, 408: 131-314.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.physrep.2004.11.001>

Introducción a la microscopía y nanoscopía a frecuencias GHz y THz[◇]

Introduction to microscopy and nanoscopy at GHz and THz frequencies

Naser Qureshi,^{*,*} César Leonardo Ordóñez Romero,^{**}
Amado Velázquez Benítez,^{*} Oleg Kolokoltsev^{*}

ABSTRACT: The current state of microwave microscopy and millimeter waves, its advantages and challenges are summarized. Although traditional optical microscopy and its recent variants, which include super-resolution methods, is by far the most versatile and used microscopy in science, there are specific applications in which microscopy in ranges of the electromagnetic spectrum with greater wavelength can provide physical information not accessible with optics. This article summarizes some recent examples, particularly those developed in Mexico.

KEYWORDS: microwave microscopy, milimeter waves, electromagnetic spectrum, gigahertz, terahertz.

RESUMEN: Se da cuenta del estado actual de la microscopía con microondas y ondas milimétricas, sus ventajas y sus retos. Aunque la microscopía óptica tradicional y sus variantes recientes, que incluyen métodos de super-resolución, es por mucho la microscopía más versátil y usada en las ciencias, existen aplicaciones puntuales en las que la microscopía en rangos del espectro electromagnético con mayor longitud de onda puede proporcionar información física no accesible con la óptica. En este artículo damos a conocer algunos ejemplos recientes, en particular aquellos desarrollados en México.

PALABRAS CLAVE: microscopía con microondas, ondas milimétricas, espectro electromagnético, gigahertz, terahertz.

Introducción

El instrumento óptico comúnmente conocido como microscopio óptico compuesto (Hecht, Optics, 2017) fue durante cuatro siglos la única manera práctica de observar el mundo microscópico. Tuvo un papel básico en la microbiología, en nuestro entendimiento de los procesos de la vida, y es esencial prácticamente en todas las ciencias modernas. No es coincidencia que este instrumento científico tan común se base en la captación de un pequeño frag-

Recibido: 17 de septiembre, de 2019.

Aceptado: 11 de octubre de 2019.

[◇] Se agradece el apoyo del proyecto Conacyt 253754 y PAPIIT IG100519.

^{*} Instituto de Ciencias Aplicada y Tecnología, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM).

^{**} Instituto de Física, UNAM.

• Autor de correspondencia: naser.qureshi@icat.unam.mx



mento del espectro electromagnético: la luz visible. No solo es la región del espectro en que los seres vivos ven, sino también la cantidad de información que nos puede dar la luz visible sobre la materia común: es inmensa; y no hay otra onda que pueda compararse a la luz. Aun hoy, los microscopios más avanzados se basan en luz visible (Hell *et al.*, 2007), y son herramientas fundamentales en las ciencias de la vida. La limitante principal de la microscopía con luz ha sido su resolución: los microscopios tradicionales no pueden distinguir objetos más pequeños que la longitud de onda, aproximadamente medio micrómetro. Esto es un límite físico, conocido como el *límite de difracción*. Los microscopios ópticos más recientes, con todo y “super-resolución”, están limitados a una resolución de aproximadamente una décima parte de la longitud de onda.

Fue hasta la segunda mitad del siglo XX cuando empezó a crecer de manera sustancial el uso de microscopios en otras regiones del espectro electromagnético, y con sondas diferentes a las de la luz. Los microscopios electrónicos (SEM, TEM) y los microscopios de fuerza atómica (AFM) se consolidaron rápidamente como herramientas básicas en las ciencias de materiales, metalurgia, etc., por su capacidad de amplificar hasta el nivel atómico, superando en su resolución hasta el régimen nanométrico.

En los últimos veinte años, diversos grupos de investigación alrededor del mundo han explorado un camino nuevo en la microscopía: las microondas (Bjorn *et al.*, 2002) y las ondas milimétricas (Dhillon *et al.*, 2017). A primera vista, esto podría parecer un camino poco sabio, considerando que la longitud de onda es muy grande comparada con la de la luz, desde milímetros a centímetros, y esto puede limitar la resolución a dichas escalas si tratáramos de enfocar esta radiación para formar imágenes. Sería de poca utilidad un “microscopio” que no puede ver algo más pequeño que un centímetro. Sin embargo, hay más física interesante en este orden de magnitud. Con radiación de microondas, milimétricas y terahertz, tenemos acceso a formas diversas y efectivas de enfocar la radiación que permiten llegar a resoluciones nanométricas. Adicionalmente, la interacción de esta radiación con materia puede ser muy diferente a la interacción luz-materia, lo cual hace a la radiación GHz y THz sensible a efectos físicos que no se ven con luz.

Este artículo resume algunos ejemplos exitosos en la microscopía gigahertz (GHz) y terahertz (THz), y la diversidad de efectos físicos a los que se puede acceder, caracterizar y controlar a partir de estas técnicas.

Microscopía de microondas

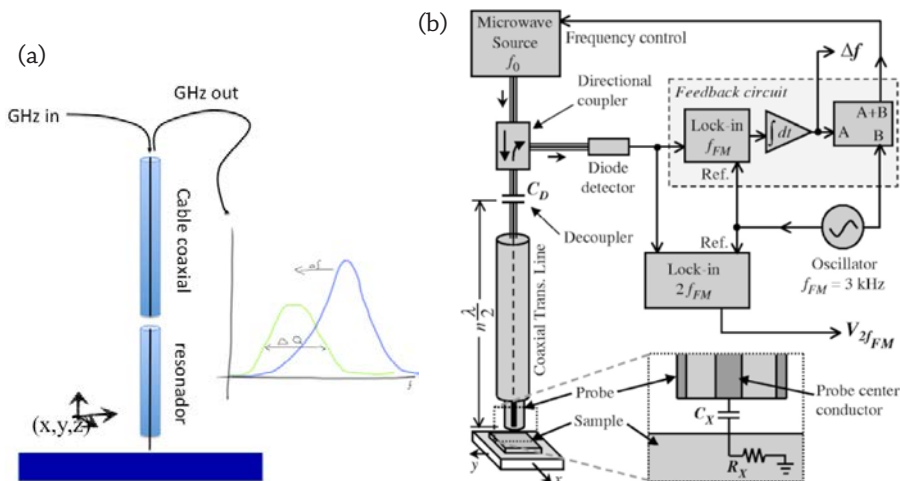
A una frecuencia de 1 GHz, la radiación electromagnética tiene una longitud de onda de aproximadamente 30 cm en el espacio libre. Sin embargo, dentro de dispositivos de telecomunicación o dentro de microchips, existen tecnologías muy desarrolladas para confinar y transmitir esta radiación en espacios mucho más reducidos que la longitud de onda. En telecomunicaciones, un simple *cable coaxial* puede transmitir una onda en este rango de frecuencias en un diámetro

de pocos milímetros. En los microchips, alambres conocidos como *líneas de transmisión* de micrómetros o hasta decenas de nanómetros transmiten señales codificadas en radiación de 1-3GHz. En efecto, esta radiación está confinada en el *campo cercano*, mucho más pequeño que la longitud de onda.

La idea de explotar este confinamiento en el campo cercano para realizar un microscopio de microondas tiene al menos 80 años (Synge, 1928). No obstante, en las últimas tres décadas, hubo un desarrollo sostenido en esta dirección.

La implementación más sencilla se puede realizar con un arreglo de cables coaxiales (figura 1). Una fuente de microondas con frecuencia y fase controlada lanza una onda electromagnética a través de un cable coaxial hacia un resonador. El resonador consiste en un cable coaxial cortado a una longitud calculada para que las ondas se reflejen en cada extremo de la estructura y cada reflexión interfiere constructivamente con la onda incidente. De esta manera, se acumula una energía apreciable de microondas dentro del resonador a una frecuencia bien definida. En un extremo del resonador, una punta metálica muy afilada —en una escala micro o nanométrica— concentra parte de esta radiación de microondas en un volumen muy reducido, en el campo cercano. Cuando esta punta se acerca a una muestra, o a algún material, que interactúa con la radiación, las propiedades electromagnéticas del resonador se modifican. Midiendo muy pequeños cambios en la frecuencia resonante del resonador, se puede medir la impedancia en la superficie de la muestra. Con un escaneo controlado de la punta, un microscopio de microondas forma imágenes de la impedancia eléctrica de una superficie.

FIGURA 1. a) Esquema simplificado de microscopía de microondas, y, b) esquema detallado de un microscopio de microondas.

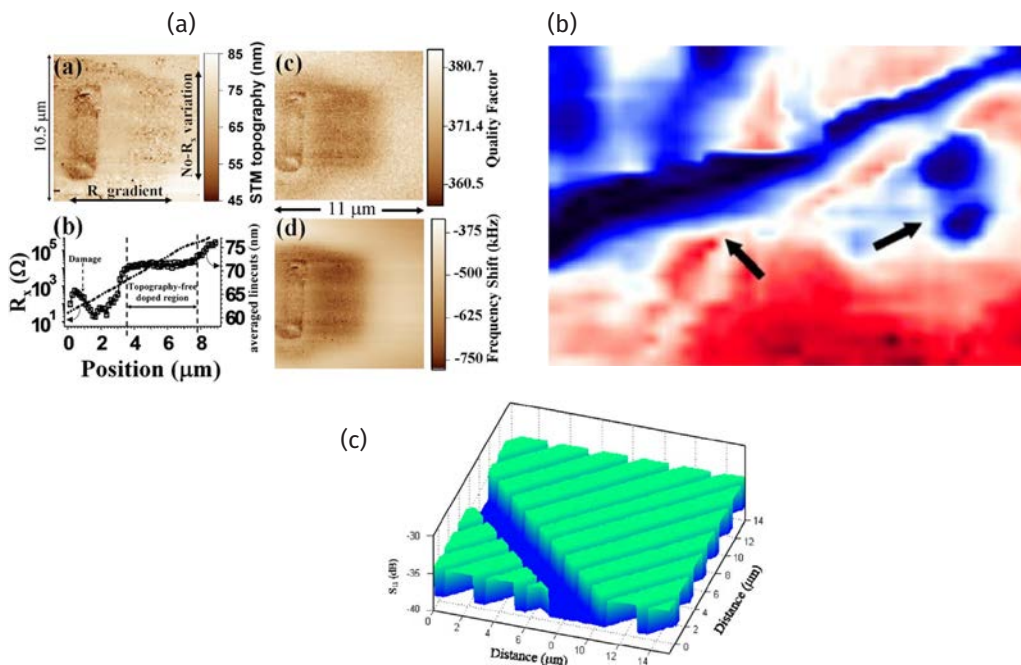


Fuente: Tomada Bjorn et al. (2002).

En la práctica, instrumentos de microondas pueden medir cambios en frecuencia resonante con sensibilidad de una parte en un 10^6 o mejor, razón por la cual la microscopía de microondas ha demostrado ser una técnica de alta sensibilidad en la medición de propiedades electrónicas de materiales. Asimismo, con técnicas de microfabricación, se pueden realizar resonadores y sondas (o puntas de resonador) en escala nanométrica, por lo que varios grupos de investigación han logrado obtener imágenes con microscopía de microondas con una resolución nanométrica. La figura 2 muestra algunos de los casos más exitosos.

Comparado con la microscopía óptica, la microscopía de microondas tiene ciertas ventajas: las microondas penetran tejidos biológicos, penetran semiconductores, y son sensibles a la conductividad local. Las aplicaciones de esta técnica han sido, hasta la fecha, limitadas comparado a la microscopía óptica, a pesar de su resolución superior. La razón principal es la necesidad de usar muestras planas, recortadas de manera óptima. En la figura 2 podemos observar ejemplos de prueba de concepto que serían menos alcanzables con óptica: la imagenología dentro de huesos de mamífero, resaltando la estructura interna, y la imagenología de dominios magnéticos en un disco duro.

FIGURA 2. a) Resolución nanométrica obtenida con un microscopio de microondas; b) imagen de tejido óseo de una costilla en un rango de $150\mu\text{m}$; c) imagen de dominios magnéticos en un disco duro.

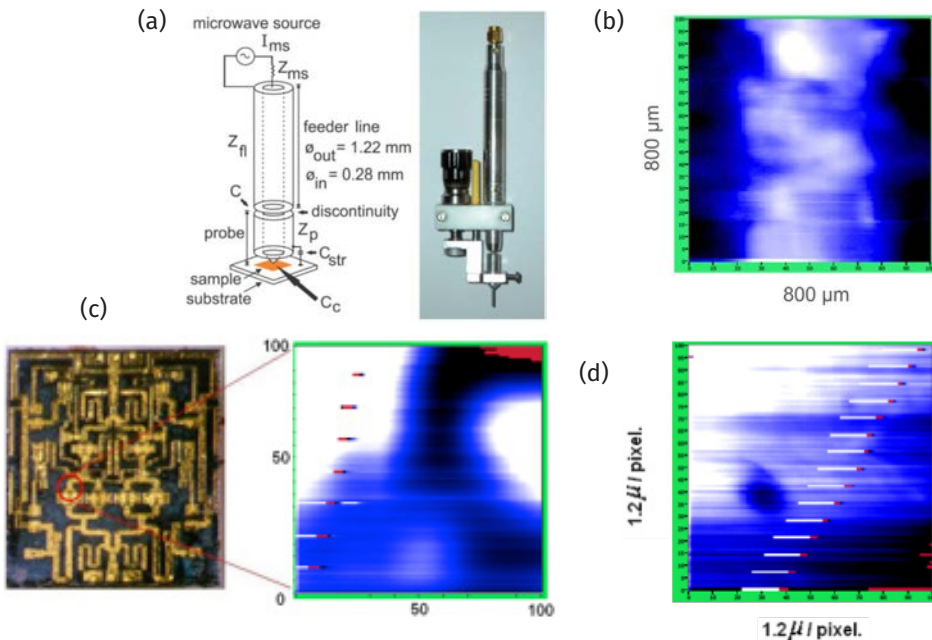


Fuente: a) Imtiaz *et al.* (2007); b) Park *et al.* (2005), y, c) Lee *et al.* (2009).

Con el objetivo de llegar a un instrumento más práctico a partir de las pruebas de concepto en la literatura, se han desarrollado dos instrumentos de microscopía de microondas en la UNAM. Ambos ilustran el esquema de una sonda de campo cercano escaneada para formar imágenes en escala micrométrica.

El primer ejemplo (figura 3) se basa en el diseño más común (López-Maldonado *et al.*, 2014), alimentado y medido por un analizador vectorial de redes (VNA) para medir de forma dinámica el espectro de absorción de un resonador de microondas mientras este resonador, con una punta micrométrica, se escanea sobre una superficie de interés. La contribución en este instrumento fue el desarrollo de un resonador coaxial fácil de fabricar y replicar para su uso en el campo. Hecho a partir de un proceso de pura fabricación mecánica, en este sistema se reportó una resolución de micrómetros y se demostró su uso en la caracterización de tres tipos de material. Se realizó una imagen calibrada de constante dieléctrica compleja de una muestra de grafito con topografía compleja, una imagen de vesículas dentro de una muestra de tejido de árbol, y una imagen de un microcircuito de silicio en el que se resaltan cambios en la concentración de electrones cerca de la superficie.

FIGURA 3. a) El resonador coaxial de un microscopio de microondas desarrollado en la UNAM; b) ejemplo de un mapa de impedancia en un material en polvo, en este caso grafito; c) imágenes en óptica (izquierda) y de microondas (derecha) resaltando un contraste en la concentración de electrones en un semiconductor, y, d) imagen de un ducto de resina en tejido de árbol en una imagen de microondas.

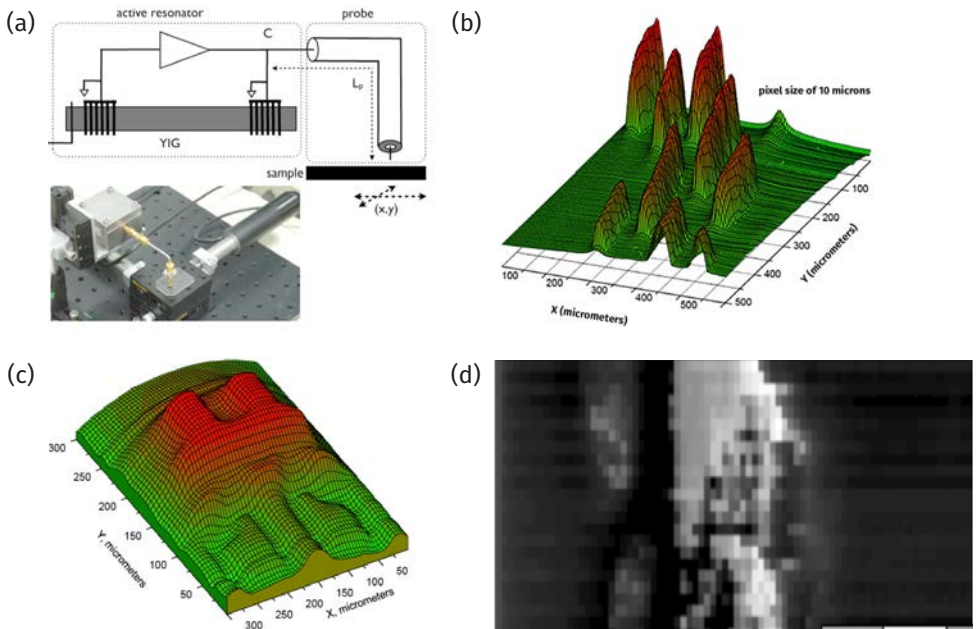


Fuente: Tomado de López-Maldonado *et al.* (2014).

Un segundo ejemplo es un instrumento que prescinde del uso de un VNA para bajar drásticamente el costo del sistema (figura 4). En este caso, se realizó un oscilador de microondas basado una resonancia de ondas de *spin*, conocido como un resonador de anillo (Qureshi *et al.*, 2012). La sonda coaxial se insertó directamente dentro del resonador, de tal forma que una pequeña interacción entre la sonda y una muestra perturba el resonador y cambia su frecuencia de emisión. De esta forma se introdujo el concepto de la sonda activa, ya que la sonda es parte de la fuente de microondas. Siendo de muy alto factor de calidad el resonador, con un ancho espectral de resonancia menos de una parte en 10^6 de la frecuencia resonante, el instrumento resulta ser más sensible a cambios en impedancia superficial que el diseño tradicional. Su uso se demostró con una imagen de células de cebolla en la que se observa un contraste en la concentración de agua y una imagen de un transistor en un microchip de silicio en el cual se aprecian variaciones en la concentración de electrones debajo de la superficie.

El poder de las sondas de campo cercano se destaca cuando se acopla su uso con un control sobre la física del objeto bajo medición, y esto puede resultar en una microscopía sensible a observables físicos inalcanzables con microscopía tradicional.

FIGURA 4. a) Imagen de un microscopio de microondas de sonda activa; b) imagen obtenida de células de cebolla; c) imagen de un transistor HEMT de bajo de la superficie de un semiconductor, y, d) imagen de grafito en polvo.

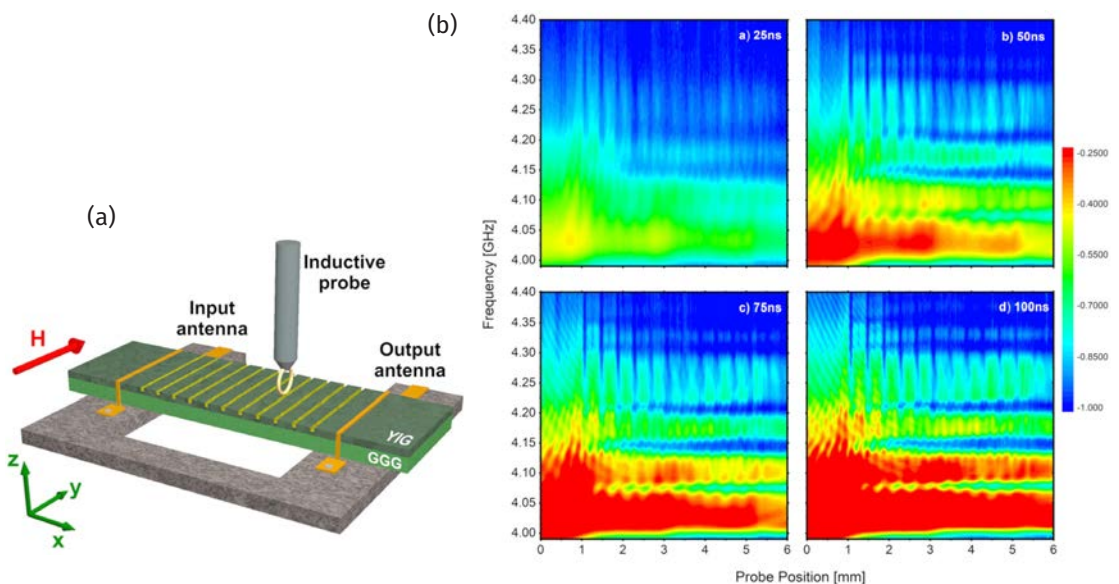


Fuente: Tomado de López-Maldonado *et al.* (2014).

Un ejemplo es la sonda de ondas de spin (figura 5) desarrollado en la UNAM (Ordoñez-Romero *et al.*, 2019). Aquí, un sencillo aro fabricado al final de un cable coaxial funge como un sensor de campo magnético en escala micrométrica. El objeto que se observa es una muestra del material ferrimagnético YIG, donde se excitan ondas de spin de forma controlada a través de una fuente de microondas, una antena acoplada al material, todo dentro de un campo magnético constante. El material YIG está microestructurado con daño periódico de tal forma que las ondas de *spin* pasan por una estructura efectivamente cristalina, conocida como *crystal magnónico*. Cercánamente análogo a un material cristalino en el que electrones pasan por un cristal de átomos, aquí las ondas de *spin*, o magnones en lenguaje cuántico, atraviesan un cristal magnónico con zonas de energía permitida y zonas prohibidas (*bandgaps*). Las ondas de *spin*, con una longitud de ondas en escalas micrométricas y frecuencias de GHz, emanan un leve campo electromagnético en la superficie, conocido como campo electromagnético evanescente. Este campo evanescente es lo que la sonda de aro microscópica capta y transmite a un cable coaxial para su subsecuente detección. Una vez escaneada espacialmente sobre la muestra de YIG, la sonda de microondas forma una imagen de la propagación de magnones, en el campo cercano con resolución micrométrica.

El valor científico de esta imagenología microscópica radica en la formación de una imagen directa de la propagación de magnones dentro de un

FIGURA 5. a) Una sonda magnética desarrollada para captar la onda evanescente de ondas de *spin* en un cristal magnónico, y, b) la observación de la formación de una zona prohibida (*bandgap*) dentro de un cristal magnónico como función de la propagación de los magnones.



Fuente: Tomado de López-Maldonado *et al.* (2014).

crystal, así como en mapear la formación paulatina de un *bandgap*, o zona prohibida. Esto es análogo a mapear la propagación de un paquete de electrones entre un número pequeño de átomos en un cristal y ver la formación de una zona prohibida. De este modo, la microscopía a frecuencias de microondas permite una visualización directa de un proceso cuántico.

Microscopía terahertz

El hecho de aumentar la frecuencia de la radiación usada en la microscopía desde los pocos GHz a frecuencias THz permite una mejora en la resolución en el espacio libre (*campo lejano*), en vista de que la longitud de onda es de 300 μm a 1 THz, y permite tener acceso a diferentes propiedades espectroscópicas de los materiales (Beard *et al.*, 2002). Por otro lado, los cables coaxiales y líneas de transmisión descritos en la sección anterior llegan a ser poco funcionales por un importante aumento en las pérdidas electromagnéticas a frecuencias terahertz, por lo que los esquemas experimentales GHz dejan de ser útiles. La microscopía terahertz representa retos tecnológicos grandes, por la menor accesibilidad de fuentes, detectores y otros componentes funcionales en este rango (Adam, 2011).

Los primeros microscopios terahertz desarrollados en los años noventa del siglo XX eran esencialmente adaptaciones de espectrómetros de dominio de tiempo (Beard *et al.*, 2002). THz-TDS, que incluían un sistema de enfoque en el espacio libre (Hu *et al.*, 1995), limitado por difracción a una resolución de aproximadamente 1 mm, o en el campo cercano (Yuan *et al.*, 2004) con una resolución de 10 a 100 veces mejor.

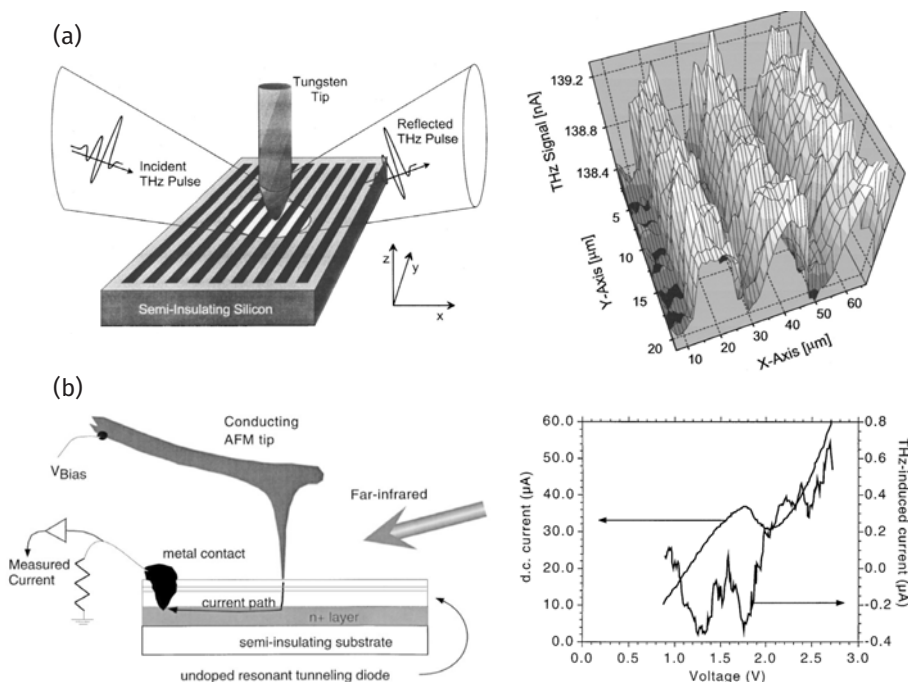
La microscopía basada en enfocar la radiación en el campo lejano, o espacio libre, siguió cercanamente la idea de la microscopía óptica de barrio, en la que un haz enfocado por medio de un espejo curvo o una lente se escanea en una muestra y la radiación transmitida o reflejada se detecta en cada pixel para formar una imagen. Las últimas dos décadas han traído una mejora sustancial en la disponibilidad comercial de componentes en este rango de frecuencia, especialmente en equipos comerciales THz-TDS. Por lo tanto, hoy día existen numerosos instrumentos comerciales para imagenología terahertz, que permiten un escaneo rápido en espacio y en el espectro. Sin embargo, el límite de difracción ha limitado este tipo de imagenología a objetos en una escala mayor a 1 mm. Se han demostrado aplicaciones efectivas en imagenología THz que aprovechan la penetración de la radiación en materiales suaves, la resolución temporal de picosegundos, y la selectividad espectral. Un ejemplo desarrollado en México es la imagenología de pinturas antiguas de valor cultural, en donde la imagenología terahertz revela capas de pintura así como las imágenes correspondientes debajo de la superficie de los cuadros (Koch Dandolo, 2018).

La extensión de la microscopía terahertz al campo cercano, a la escala micrométrica y nanométrica, ha sido mucho más compleja que en el rango

de microondas. La ruta más exitosa ha aprovechado el efecto físico de la concentración del campo eléctrico en una punta de alta curvatura: iluminando desde el campo lejano con radiación terahertz una punta metálica con radio de curvatura en la nanoescala, la radiación se concentra en la punta y, por ende, la interacción entre la muestra y la radiación se da principalmente en cercanía con la punta. La radiación emitida como consecuencia de esta interacción se colecta con un espejo curvo y se detecta en el campo lejano. Este es el principio de la *microscopía sin apertura*. Su aplicación se demostró hace dos décadas no solo en imagenología directa (Yuan *et al.*, 2004; Chen *et al.*, 2003), sino también en la detección bajo condiciones controladas para visualizar un efecto fundamental como el tunelaje cuántico mediado por fotones (Qureshi *et al.*, 1998) (figura 6).

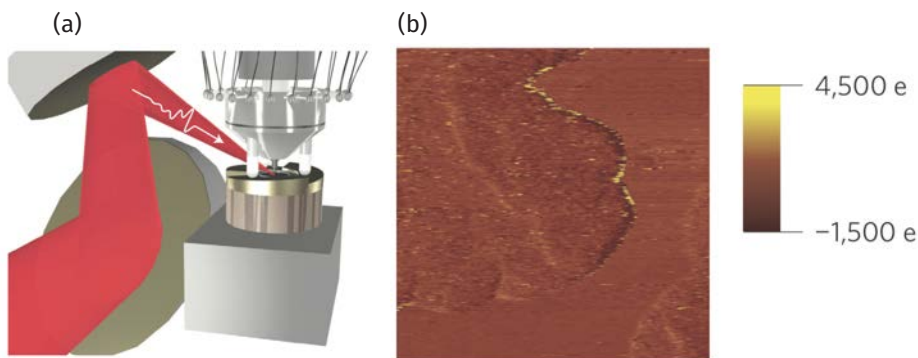
La máxima expresión de esta técnica se ha demostrado recientemente: enfocando la radiación THz-TDS en la punta de un microscopio STM de alto vacío. Para esto, un grupo canadiense logró demostrar tanto resolución atómica como resolución temporal de picosegundos (Cocker *et al.*, 2013), (figura 7). La misma técnica ha sido utilizada recientemente por un grupo alemán para lograr reso-

FIGURA 6. Primeros ejemplos de microscopía terahertz sin apertura: a) imágenes directas de una rejilla de silicio con resolución sub-micrométrica, y, b) el uso de microscopía terahertz para controlar e inyectar corriente en nanoestructuras para revelar procesos cuánticos.



Fuente: a) Chen *et al.* (2003), y, b) Qureshi *et al.* (1998).

FIGURA 7. Microscopía terahertz con resolución sub-nanométrica. a) Esquema de microscopía terahertz combinado son STM, y, b) ejemplo de una imagen con resolución atómica con un mapa de rectificación electrónica en átomos individuales y con un conteo de miles de electrones individuales.



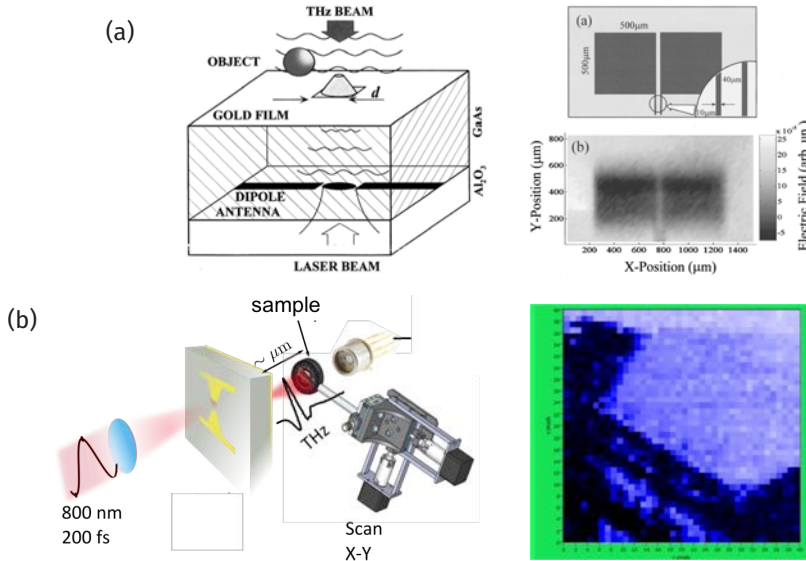
Fuente: Cocker *et al.*, (2013).

lución sub-atómica, resultando en imágenes de moléculas individuales y la dinámica de electrones en escala de tiempo de picosegundos (Cocker *et al.*, 2016). Por la inmensa complejidad de estos experimentos, la técnica queda hoy día limitada en su aplicación a pocos materiales y pocos laboratorios.

A un nivel más práctico, la microscopía de campo cercano terahertz actual se está desarrollando por dos vertientes generales. En una, el uso de antenas u otras estructuras de campo cercano han permitido localizar la radiación en muestras controladas, para después detectar el resultado de la interacción de la radiación con muestras en el campo lejano (Mitrofanov *et al.*, 2000; Qureshi *et al.*, 2018). En combinación con espectroscopía THz-TDS, este tipo de microscopía ha permitido imagenología con resolución de decenas de micrómetros, por debajo del límite de difracción (figura 8) y, al mismo tiempo, la posibilidad de seleccionar la longitud de onda de medición dentro del rango de una fuente TDS, típicamente entre 100 GHz y 1.5 THz. Por lo tanto, este tipo de microscopía es inherentemente hiperespectral. Actualmente, esto es un campo activo de investigación, y la disponibilidad de instrumentos THz-TDS está permitiendo que esta técnica se acerque a un uso práctico.

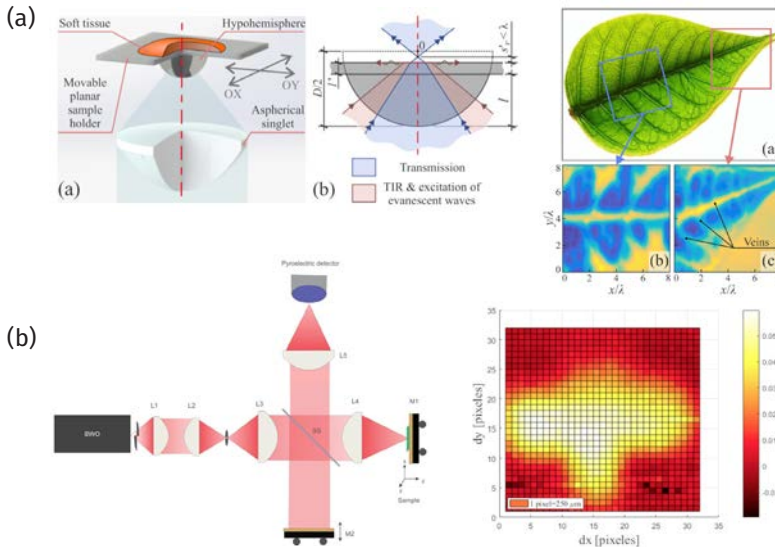
La segunda vertiente consiste en instrumentar una analogía a la microscopía óptica de inmersión: en un microscopio terahertz con un sistema de enfocamiento con lentes de campo lejano, se puede mejorar la resolución con un factor de 2-4 usando una lente de silicio en contacto con la muestra (Chernomyrdin *et al.*, 2018). Este esquema representa retos importantes: la necesidad de una fuente monocromática para el enfoque efectivo y una detección de alta sensibilidad. Un ejemplo desarrollado en la UNAM (figura 9), consiste en un microscopio de inmersión terahertz iluminado por una fuente de radiación terahertz monocromática, un *backward wave oscillator* (BWO).

FIGURA 8. Ejemplos de integración en microscopía terahertz: a) la integración del detector con una antena permite una resolución de decenas de micrómetros, y, b) la integración de la fuente terahertz con una antena concentradora en el mismo microchip permite una resolución de campo cercano de 60 μm .



Fuente: a) Mitrofanov *et al.* (2000), y, b) Qureshi *et al.* (2018).

FIGURA 9. Dos ejemplos de microscopía en onda continua terahertz. a) El uso de lentes de inmersión sólida de silicio permite una resolución por debajo de la longitud de onda en imagenología de plantas, y, b) el uso de un esquema de detección interferométrica permite una sensibilidad adecuada usando detectores piroeléctricos de bajo costo en la imagenología de materia suave como papel.



Fuente: a) Qureshi *et al.* (2018), y, b) García-Jomaso *et al.* (2019).

Considerando las pocas opciones de detección sensible y accesible en onda continua en este rango de frecuencias, se desarrolló un sistema de detección que combina un detector piroeléctrico con un esquema de detección interferométrico. En general, la microscopía de onda continua está limitada por la disponibilidad de fuentes y detectores en este régimen.

Conclusiones

En la actualidad, la microscopía a frecuencias desde GHz hasta THz es una técnica bien desarrollada a nivel de investigación, y en los dos rangos de frecuencias hay ejemplos de resolución nanométrica. A frecuencias de GHz, la implementación de técnicas de campo cercano es mucho más accesible que a frecuencias de THz. Las aplicaciones, hasta la fecha, han sido principalmente a nivel de pruebas de concepto y el reto actual es el desarrollo de instrumentos prácticos.

Referencias

- Adam, A. J. L. (2011). Review of near-field terahertz measurement methods and their applications. *J Infrared Milli Terahz Waves*, 32: 976-1019.
<http://dx.doi.org/10.1007/s10762-011-9809-2>
- Beard, M. C., G. M. Turner, C. A. Schmuttenmaer. (2002). Terahertz Spectroscopy. *J. Phys. Chem. B*, 106, 7146-7159. <http://dx.doi.org/10.1021/jp020579i>
- Cocker, T. L. *et al.* (2013). An ultrafast terahertz scanning tunnelling microscope. *Nature Photonics*, 7: 620. <http://dx.doi.org/10.1038/nphoton.2013.151>
- Cocker, T. L., D. Peller, P. Yu, J. Repp y R. Huber. (2016). Tracking the ultrafast motion of a single molecule by femtosecond orbital imaging. *Nature*, 539: 263-267. <http://dx.doi.org/10.1038/nature19816>
- Chen, H. T., R. Kersting. (2003). Terahertz imaging with nanometer resolution. *Appl. Phys. Lett.*, 83: 3009. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1616668>
- Chernomyrdin, N. V. *et al.*, (2018). Reflection-mode continuous-wave 0.15 λ -resolution terahertz solid immersion microscopy of soft biological tissues. *Appl. Phys. Lett.*, 113(11): 111102. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5045480>
- Dhillon, S. S. *et al.* (2017). The 2017 terahertz science and technology roadmap. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 50(4). <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/50/4/043001>
- García-Jomaso, Angelica Y. *et al.* (2019). Interferometric detection for terahertz microscopy. *Proc. of SPIE*, 10917 1091715-1.
<http://dx.doi.org/10.1117/12.2510560>
- Hecht, E. (2017). *Optics*, 5th ed., chap. 5. Pearson Education Limited.
- Hell, Stefan W. *et al.* (2007). Far field nanoscopy. *Science*, 316: 1153.
<http://dx.doi.org/10.1126/science.1137395>
- Hu, B. B., M. C. Nuss. (1995). Imaging with terahertz waves. *Opt. Lett.*, 20(16): 1716.
<http://dx.doi.org/10.1364/OL.20.001716>
- Intiaz, A. *et al.* (2007). Nanometer-scale material contrast imaging with a near-field

- microwave microscope. *Appl. Phys. Lett.*, 90, 143106.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.2719164>
- Koch Dandolo, C. L. (2018). Terahertz time-domain imaging to guide a conservation intervention on a stratified easel painting. *J Infrared Milli Terahz Waves*, 39: 773-784. <http://dx.doi.org/10.1007/s10762-018-0505-3>
- Lee, K. *et al.* (2009). Visualization of magnetic domains by near-field scanning microwave microscope. *Ultramicroscopy*, 109: 889-893.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2009.03.013>
- López-Maldonado, Guillermo *et al.* (2014). Graphite thin film characterization using a simplified resonant near field scanning microwave microscope. *Revista Mexicana de Física*, 60(88).
- Mitrofanov, O. *et al.*, (2000). Terahertz near-field microscopy based on a collection mode detector. *Appl. Phys. Lett.*, 77(22): 3496-3498.
<http://dx.doi.org/10.1063/1.1328772>
- Ordoñez-Romero, César L. *et al.* (2019). Pulsed spin wave propagation in a magnonic crystal. *J. Appl. Phys.* 126, 083902. <http://dx.doi.org/10.1063/1.5111765>
- Park, J. Hyun S, Kim A, Kim T, Char K. (2005). Observation of biological samples using a scanning microwave microscope. *Ultramicroscopy*, 102 (2005): 101-106. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultramic.2004.09.007>
- Qureshi, Naser *et al.* (1998). Terahertz excitation of AFM-defined room temperature quantum dots. *Physica E*, 2: 701-703
- Qureshi, Naser *et al.* (2012). An active resonator based on magnetic films for near field microwave microscopy. *Journal of Applied, Physics*, 111, 07A504. DOI: 10.1063/1.3672081
- Qureshi, Naser *et al.* (2018). Terahertz and millimeter wave imaging: a portable tool for characterization. *IEEE Photonics Society Newsletter*, 32(6): 4-9.
- Rosner, Bjorn T. y Daniel W. van der Weide. (2002). High-frequency near-field microscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 73: 2505. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1482150>
- Synge, E. H. (1928). XXXVIII. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 6(35): 356-362.
<http://dx.doi.org/10.1080/14786440808564615>
- Yuan, T., J. Z. Xu, X. C. Zhang. (2004). Development of terahertz wave microscopes. *Infrared Physics & Technology* 45: 417-425.
<http://doi.org/10.1016/j.infrared.2004.01.016>

Regulación blanda, normas técnicas y armonización regulatoria internacional, para la nanotecnología

Soft regulation, technical standards and international regulatory harmonization, for nanotechnology

Laura Saldívar Tanaka*

ABSTRACT: This article reviews some of the most relevant texts that argue and analyze the different voluntary ways to oversight nanotechnology, known as soft regulation. Thus, the six most common types (records, labeling, codes of conduct, risk management systems, guides, and technical standards) are briefly explained and exemplified, giving special attention to technical standards. The main standardization bodies in the field of NT are also reviewed, deepening in the work of the Technical Committee on Nanotechnology of the International Organization for Standardization, (ISO / TC-229). Subsequently, the importance of normative harmonization in this matter and in the effort of the Working Program on Manufacture Nanomaterials (WPMN) of the Organization for Economic Cooperation and Development (OECD) is discussed and, finally, the discussion about what type regulation is desirable when looking for the governance of a technology of relative novelty and diversity of applications.

KEYWORDS: soft regulation, voluntary regulation, technical standards, regulatory harmonization, nanotechnology, nanomaterials.

RESUMEN: El presente artículo revisa algunos de los textos más relevantes que argumentan y opinan sobre las distintas formas voluntarias para vigilar la nanotecnología, conocidas en conjunto como *regulación blanda*. Así, se expone brevemente en qué consisten sus seis tipos más comunes (registros, etiquetado, códigos de conducta, sistemas de manejo de riesgo, guías y estándares técnicos) y se ejemplifica, dando especial atención a las normas técnicas. Se revisan, asimismo, los principales órganos de estandarización en materia de NT profundizando en el trabajo del Comité Técnico en Nanotecnología de la Organización Internacional de Estandarización, el ISO/TC-229. Posteriormente, se argumenta sobre la importancia de la armonización normativa en esta materia y en el trabajo del Working Programme on Manufacture Nanomaterials (WPMN) de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) y, finalmente, se revisa la discusión en torno a qué tipo de regulación es la deseable cuando se busca la gobernanza de una tecnología de relativa novedad y con diversidad de aplicaciones y productos.

PALABRAS CLAVE: regulación blanda, regulación voluntaria, normas técnicas, armonización normativa, nanotecnología, nanomateriales.

Introducción

La nanotecnología (NT) consiste básicamente en la manipulación de la materia a escalas nanométricas¹ y es resultado de avances científicos y tecnológicos

Recibido: 2 de octubre de 2019.

Aceptado: 8 de noviembre de 2019.

* El Colegio de México, Centro de Estudios Demográficos Urbanos y Ambientales.
Correo electrónico: lsaldivar@colmex.mx

¹ Es decir, en la mil millonésima parte de un metro (1nm = 10⁻⁹ m) y la diez millonésima parte de un milímetro (10⁻⁷ m).

desarrollados en las últimas décadas. Estos progresos han permitido la creación de nuevos materiales llamados nanomateriales (NMs), cuyas propiedades físicoquímicas suelen variar respecto a sus homólogos macro ya plenamente conocidos (NNI, 2009) lo que les da nuevas perspectivas. En particular, su área superficial es significativamente mayor, y muchas veces reaccionan de manera diferente con el ambiente y con los organismos vivos, debido a su mayor reactividad y su alta movilidad. Podemos decir, sin duda, que junto con la biotecnología (organismos genéticamente modificados, edición genética), la biología sintética; las tecnologías de la información y digitales (*big data*, inteligencia artificial, realidad virtual, drones), la NT es uno de los desarrollos tecnológicos más importantes del siglo 21.

Estas características de la NT presentan nuevos retos para gobiernos, juristas, legisladores y en general para el campo de la regulación, pues su mera existencia, así como sus usos actuales y potenciales atañen a distintos planos del quehacer jurídico (derecho de propiedad, internacional, ambiental, laboral, de salud y seguridad y comercial, civil y privado, por mencionar algunos) (Bowman y Hodge, 2007) y porque el uso de ciertos NMs, nanobjetos, nanocompuestos, nanoprosos y sus aplicaciones son muchas veces controversiales, al existir aún gran incertidumbre respecto a sus efectos en el medio ambiente, la salud de los trabajadores, los consumidores y por las implicaciones éticas que su uso pueda tener.

Desde su origen, los estados modernos han utilizado la regulación como el mecanismo político estratégico necesario para normar las actividades sociales y económicas de personas y organizaciones, y proteger los intereses generales y el bien común. Sin embargo, puede observarse que en las últimas décadas existe una tendencia a “desregular”, es decir, pasar de un estilo de comando y control a uno más flexible, que responda mejor a las necesidades del mercado y reste responsabilidad al Estado, cuya burocracia y toma de decisiones pueden hacer del proceso algo tardado y sinuoso. Por ejemplo, en la Unión Europea se observa una política de *better regulation*, la cual pretende “desregular” o reducir el número de instrumentos vinculantes, buscando dar lugar a la autorregulación.

Hoy en día, en la gobernanza de nuevas tecnologías como la nanotecnología, se generan nuevos arreglos regulatorios, algunos propuestos desde el sector público, otros desde el privado y otros mixtos, elaborados con el común denominador de superar las limitaciones de la regulación tradicional (Abbot, Marchant y Corley, 2012).

Formas de regular lo nano

A fin de analizarla, podemos dividir la regulación de la NT y sus productos en *dura* (obligatoria o vinculante) y *blanda* (voluntaria, flexible, no reglamentaria) o bien de acuerdo con el nivel de implementación, tipo de emisores y tipo de cobertura. Esto es, puede ir desde prohibiciones y moratorias, pasando por in-

centivos o multas, hasta llegar a las guías, estándares, etiquetados o los reportes voluntarios (Ramachandran, Wolf, Paradise, Kuzman, 2011). En una colaboración anterior, en esta misma revista (Saldívar-Tanaka, 2019a) mencioné las distintas formas de regular la NT, o mejor dicho sus NMs, exponiendo dos modelos gubernamentales obligatorios, el de Estados Unidos de América (EUA) y el de la Comunidad Europea (CE), así como en el ámbito privado y en el de la regulación blanda algo del trabajo de la International Standards Organization (ISO) y la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE). Dada la importancia y creciente número de sistemas voluntarios, el presente texto expone y analiza algunas variantes en el ámbito de la NT. En el cuadro 1 se muestran ejemplos de las diferentes formas de regular la NT.

De acuerdo con Kuzma y Kuzhabekova (2011), se ha puesto menos atención en analizar las formas no reglamentarias de vigilar la NT por tres razones:

1. Los enfoques mandatorios son tradicionalmente más familiares y aceptados por los hacedores de política, para quienes se hace la investigación y el análisis.

CUADRO 1. Ejemplos de regulaciones: vinculantes vs voluntarias; nacionales vs internacionales; horizontal vs. vertical; pública, mixta o privada.

	Nacional	Regional	Supra / Internacional
OBLIGATORIAS			
Horizontales	EUA – Leyes: Toxic Substances Control Act (TSCA).	CE - Reglamento de registro, evaluación, autorización y restricción de las sustancias y preparados químicos (REACH).	
Verticales	Francia: Código del Medio Ambiente, Declaración anual de las sustancias a la nanoescala fabricadas.	CE: Reglamentos sobre: información alimentaria facilitada al consumidor; seguridad de productos y cosméticos.	
VOLUNTARIAS			
Públicas	EUA - EPA: Nanoscale Materials Stewardship Program. Mex. - NMx para las NTs.	UE: Código de conducta para una investigación responsable en el campo de las nanociencias y las nanotecnologías.	Guías OCDE.
Mixtas	RU - Responsible Nano Code.	NanoRisk Framework.	Normas ISO/TC-229.
Privadas	EUA - Responsible Care® Product safety Code		BASF Code of Conduct Nanotechnology

Fuente: Simplificado de Saldívar-Tanaka (2019a y 2019b) y Arnaldi (2014).

2. Amplio desacuerdo sobre la efectividad de los enfoques no regulatorios.
3. El público general tiene más confianza y prefiere los enfoques mandatorios. A continuación, exponemos diferentes tipos de mecanismos no vinculantes, sin entrar en detalles sobre cuál consideramos que es la mejor opción para vigilar la NT y sus productos.

Regulación blanda

La regulación blanda consiste en reglas voluntarias explícitas con un carácter no vinculante (Fredriksson *et al.*, 2012 y Skjærseth *et al.*, 2006) y surge como una forma de autorregulación; una alternativa a las leyes y políticas regulatorias de comando y control tradicionales (Arnaldi, 2014). En lo general, suele ser complementaria a la normativa existente y no pocas veces surge ante el vacío presente. En ocasiones se vuelven obligatorias y/o modifican las expectativas de lo que es un comportamiento apropiado.

Algunas medidas de regulación blanda son recomendaciones o guías emitidas por agencias reguladoras, mientras que otras son propuestas por instituciones que carecen de autoridad para crear leyes vinculantes, como agencias de la ONU (protocolos, convenciones) u organismos supranacionales como la OCDE o privados como la Forest Sustainable Council (FSC) y la ISO (Abbott *et al.*, 2012), pero que gozan de reconocimiento técnico y/o político. Es de destacar que, frecuentemente, la regulación blanda llega a tener una relevancia legal reconocida, a pesar de que en muchos casos carecen de precisión y mecanismos que garanticen su cumplimiento (Shaffer y Pollack, 2012).

En el campo de la nanotecnología y para el control de sus NMs, han surgido diversas opciones de regulación blanda, quizás en respuesta a la dificultad para formular una regulación dura adecuada para este campo difuso y emergente (Abbott *et al.* 2012), o como una decisión para “hacer bien las cosas” desde el comienzo. De acuerdo con Meili y Widmer (2010), para la gobernanza de la NT, bajo un clima de incertidumbre, los esquemas voluntarios son atractivos para las industrias al presentar una oportunidad de demostrar al público su compromiso y responsabilidad; para crear confianza, mejorar su reputación, desarrollar nuevas formas de lidiar con nuevos riesgos y anticipar futuras regulaciones. Sin embargo, las medidas voluntarias en la gobernanza del riesgo de los NMs, se enfocan y ayudan en forma destacada a las compañías en el reconocimiento, evaluación y disminución de los riesgos asociados con el uso de los NMs, obteniendo así un *know how* y minimizando posibles riesgos de responsabilidad.

Las iniciativas voluntarias se pueden clasificar en: 1) registros; 2) etiquetados; 3) códigos de conducta; 4) sistemas de manejo de riesgo; 5) guías, y, 6) estándares técnicos (STOA, 2012; Kica y Bowman, 2012; Abbott *et al.*, 2012). En el cuadro 2 mostramos algunos ejemplos. Más adelante expondremos algunas de sus características.

CUADRO 2. Ejemplos de tipos de regulación blanda para la NT.

Tipo	Ejemplos	Autor
Registro	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Voluntary Reporting Scheme for Engineered Nanoscale Materials.</i> • <i>Nanoscale Materials Stewardship Program (NMSP).</i> • <i>Swiss Nano-Inventory.</i> 	DEFRA, 2006- 2008. EPA, 2008. IST, Suecia.
Etiquetado	<ul style="list-style-type: none"> • Norma técnica mexicana sobre nano-etiquetado NMX-R-13830-SCFI-2014.¹ 	SE, 2014.
Códigos de conducta	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Code of conduct for responsible nanosciences and nanotechnologies research de la Comunidad Europea.</i> • <i>Responsible Nano Code.</i> • <i>Responsible Care.</i> • <i>BASF Code of Conduct Nanotechnology.</i> • <i>IG-DHS Code of Conduct Nanotechnology.</i> 	(CCE, 2008). RS, II, NIA y Nano. KTN. ICCA, 2006. BASF, 2004. Syndicate of Swiss retailers.
Sistemas de manejo de riesgo	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Certifiable Nanospecific Risk Management and Monitoring System (CENARIOSs.)</i> • <i>Criteria for a preliminary assessment (NanoKommission)</i> • <i>NanoRisk Framework.</i> • <i>Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterials.</i> 	Innovationsgesellschaft y TÜV-SÜD. FOPH y FOEN, 2008. EDF, Dupont, 2007. FOPH, FOEN, 2008.
Guías	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Foresight Guidelines for Responsible Nanotechnology Development.</i> • <i>Guías OCDE.</i> 	Foresight Institute, 2006. OCDE.
Estándares técnicos	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Estándares ISO / TC 229 en nanotecnología.</i> 	(ISO), 2019.

¹ Con base en la especificación técnica ISO/TS 13830:2013 "Nanotechnologies – Guidance on the labeling of manufactured nano-objects and products containing manufactured nano-objects".

Fuente: Elaboración propia a partir de STOA (2012).

Registros

Estos son sistemas que acopian información útil para las autoridades públicas con el fin de actuar de forma más adecuada en la gestión de riesgos, en especial en la protección de los trabajadores, los consumidores y el ambiente. La información compilada debe proveer indicadores de peligro potencial y posible exposición de humanos y ambiente. Por lo tanto, es indispensable tener información sobre: tipo de material, cantidad, usos, propiedades físico-químicas y biológicas, así como sus posibles efectos negativos en humanos y el ambiente, como reactividad, toxicidad y persistencia (STOA, 2012).

Ejemplos de registros:

- *Voluntary Reporting Scheme for Engineered Nanoscale Materials*, implementado por el Department for Environment, Food y Rural Affairs (DEFRA) del Reino Unido en 2006. Con la intención de aumentar el entendimiento de los NMs utilizados y entender las propiedades y características de los mismos, se solicitaba a los desarrolladores e im-

- portadores datos científicos. En los primeros 3 años, solo se recibieron 13 respuestas. La Royal Commission on Environmental Pollution (RCEP) recomendó que el registro fuera obligatorio.
- *Nanoscale Materials Stewardship Program* (NMSP),² programa implementado en 2008 por la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de los EUA, para que las empresas reportaran de forma voluntaria información sobre el desarrollo, fabricación, transporte y prácticas de gestión de riesgos de los NM. Reportes de la misma EPA sobre el programa NMSP reconocen que hubo un subreporte de sustancias disponibles a la nanoescala y que muy pocas compañías participaron en la versión detallada del programa, que implicaba proporcionar más información (Ramachandran *et al.*, 2011).
 - *Swiss Nano-Inventory*, fue una propuesta para la industria suiza, desarrollada entre 2005 y 2007 por el Institute Universitaire Romand de Santé au Travail (IST) para evaluar el grado de uso y la importancia de las NPs en la industria suiza.

Estos son ejemplos de regulación blanda que en ocasiones deviene en dura. Es importante mencionar que en algunas zonas de la Unión Europea, especialmente de los Países Bajos y los nórdicos, hay un número cada vez mayor de actores que consideran necesaria la existencia de un registro obligatorio para la región con el fin de garantizar que los datos fueran comparables, lo cual sería menos costoso que si cada país lo hace individualmente, como ya está sucediendo y comentamos a continuación.

Algunos registros obligatorios existentes son los de Francia, Bélgica, Noruega, Dinamarca y Suecia (ECHA, 2018), siendo Francia el primer país en hacer obligatoria la declaración anual en 2012,³ otorgando a la Agencia de Alimentos, Seguridad y Trabajo (ANSES) la autoridad de coleccionar información sobre la producción, distribución e importación de sustancias a la nanoescala a partir de 100 grs. Por su parte, Bélgica aprobó en 2014 un decreto real relativo al registro de sustancias y mezclas con NMs para comercialización con volúmenes mayores de 100 g/año. Dinamarca creó la base de datos NanoDatabase,⁴ a cargo del Ministerio del Ambiente (DEPA), para el registro de productos que contengan NMs. También en Dinamarca se diseñó el *Nano-RiskCat* como una herramienta para apoyar la comprensión del nivel de riesgo de cada producto y decidir en la gestión de riesgos. En Suecia, la regulación que requiere el registro de productos con NMs en el registro de la

² US EPA, Nanoscale Materials Stewardship Program <<http://www.epa.gov/oppt/nano/stewardship.htm>>.

³ French Ministry, Décret n° 2012-232 du 17 février 2012 Relatif à la Déclaration Annuelle des Substances à l'état Nanoparticulaire Pris en Application de l'article L. 523-4 du code de l'environnement (febrero 19, 2012).

⁴ Con 3,036 productos registrados. The Nanodatabase, <<http://nanodb.dk/>> (Consultado, mayo14, 2019).

Agencia Sueca de Químicos (KEMI) entró en vigor el 1 de enero del 2018 (KEMI, 2018).

Etiquetado

Otra modalidad de regulación son los etiquetados, por el momento los hay voluntarios y obligatorios, ambos con la intención de proporcionar información sobre los productos cuyos ingredientes incluyen NMs, y así los consumidores puedan hacer elecciones de compra informadas. Existe controversia respecto a su utilidad y hay oposición, principalmente de los industriales de productos que contienen NMs,⁵ sin embargo, muchos actores consideran que debería de haber un intento por introducir un enfoque internacionalmente coordinado para el etiquetado de NMs en productos (CEC, 2005; GRULAC, 2010 en Foladori, Bejarano y Invernizzi, 2013; SRU, 2011; STOA, 2012; CE, 2012). Entre las herramientas voluntarias vigentes están:

- ISO/TS 1383, Guía para el etiquetado voluntario de productos al consumidor que contengan nano objetos. Este estándar ISO en México equivale a nuestra NMX-R-13830-SCFI-2014, la cual es una norma mexicana técnica, no vinculante. Claro que con posibilidades de, en un futuro, convertirse en oficial (NOM).
- *EU Ecolabel para detergentes y agentes limpiadores*, sello que otorga la Unión Europea a aquellas compañías que de forma voluntaria soliciten y cumplan con los requerimientos. En caso de usar sustancias en su forma nano se debe de especificar con el término “nano”. Asimismo, no se permite usar nanoplatina (Boyano *et al.*, 2018).

De acuerdo con el Consejo asesor alemán para el ambiente (SRU, 2011: 32), las iniciativas voluntarias para promover la transparencia, no prometen ser exitosas debido a varias limitantes, como el secreto industrial y el control de información.

No obstante, en Europa existen ya mecanismos obligatorios que demandan un etiquetado que especifique la presencia de NMs en los productos, como los reglamentos No. 1223/2009, sobre los productos cosméticos, y el No. 1169/2011, sobre la información alimentaria facilitada al consumidor, y el de seguridad de productos y cosméticos.

Códigos de conducta

Son instrumentos diseñados para guiar la actuación de investigadores o desarrolladores respecto a cierto tema; en el caso de la NT, generalmente se les

⁵ “Industries said mandatory labeling would make consumers wary of buying their products” (Michail, 2018).

da énfasis a la responsabilidad, seguridad, sustentabilidad y ética. Ejemplos de estos mecanismos son:

- *Código de conducta para una investigación responsable en el campo de las nanociencias y la nanotecnología* de la Comunidad Europea. Diseñado para que “los Estados miembros, los empleadores, las entidades financiadoras de la investigación, los investigadores y, más en general (...) todas las partes interesadas”, [tengan] directrices que promuevan un enfoque responsable y abierto con respecto a la investigación sobre N + N en la Comunidad” (CCE, 2008).
- *Responsible Nano Code*, del 2006, propuesto en el Reino Unido por una alianza gobierno-industria entre la Royal Society, Insight Investment, Nanotechnology Industries Association (NIA) y Nanotechnology Knowledge Transfer Network (Nano KTN) para guiar las buenas prácticas de compañías y organizaciones relacionadas con la NT.⁶
- *Responsible Care® Product Safety Code*, desarrollado por la International Council of Chemical Associations (IACC) y las compañías asociadas. Incluye prácticas de gestión para que los fabricantes de químicos evalúen, demuestren y mejoren el desempeño seguro de sus productos, a la vez que ponen disponible para el público la información.
- *BASF Code of Conduct Nanotechnology*, desarrollada por la compañía BASF en 2004, incluyeron en las hojas de seguridad las propiedades y posibles peligros de los NMs fabricados o usados, de modo que los usuarios y consumidores puedan tener esta información. Asimismo, “BASF está involucrada activamente en el desarrollo continuo de una base de datos científicos, para la evaluación de los riesgos potenciales, así como en mejorar y redefinir los métodos de prueba y evaluación de sus productos [para una] producción responsable y segura de NMs, al igual que una comunicación abierta y transparente” (BASF, 2008 en STOA, 2012: 94).

De acuerdo con el STOA, los códigos de conducta son muy generales y poco claros, y por lo tanto dejan mucho espacio a la interpretación; y si bien muchos fueron diseñados como respuesta a actitudes negativas de las organizaciones no gubernamentales o de los consumidores, el valor de estos códigos dependerá de la transparencia de los procesos, los compromisos y su implementación individual.

⁶ Nanotechnology Industries Association <<http://www.nanotechia.org/activities/responsible-nano-code>>.

Sistemas de gestión de riesgos

Los sistemas de gestión de riesgos son usados por las empresas para fortalecer la responsabilidad corporativa, mejorando y, por lo tanto, salvaguardando la gestión del riesgo corporativo (SRU, 2011). Ejemplos de estos son:

- *NanoRisk Framework*, producto de una alianza entre DuPont y la Environmental Defense Fund de Canadá en 2005, consiste en promover un “desarrollo responsable” de los NMs a través de un proceso sistemático y disciplinado para identificar, manejar y reducir riesgos potenciales a la salud y seguridad humana y ambiental a lo largo de su ciclo de vida, adoptando un enfoque pragmático a los límites de los datos disponibles. (STOA, 2012).
- *Certifiable Nanospecific Risk Management and Monitoring System (CENARIOS)*, funciona como una certificación, y es un sistema de monitoreo que permite a las industrias y comercializadores identificar, analizar, evaluar, documentar y gestionar cualquier riesgo potencial de los productos y procesos de la NT. En este sistema, además de los riesgos al ambiente, salud y seguridad, se incluyen riesgos a la sociedad, regulatorios y de responsabilidad (STOA, 2012).
- “Criterios para una evaluación preliminar del riesgo”, iniciativa del *NanoKommission* del gobierno alemán. Estos criterios fungen como una guía para que las compañías identifiquen, evalúen y gestionen los riesgos relacionados con los NMs. Este recomienda utilizar el principio de precaución en la consideración de los beneficios y la evaluación científica de riesgos (STOA, 2012: 96; Bergeson, 2010b; Cushen *et al.*, 2012; Abbott *et al.*, 2012; STOA, 2012; Bhatt y Nath, 2011; Bowman y Hodge, 2007).
- *Precautionary Matrix for Synthetic Nanomaterials*, iniciativa del Swiss Federal Office of Public Health (FOPH) y la Federal Office of the Environment (FOEN) de 2008. Esta “provee un método estructurado para evaluar las necesidades de precaución nanoespecíficas de los trabajadores, consumidores y el ambiente, que surjan de la producción y uso de los NMs sintéticos... ayudando [a comercio e industria] a identificar las aplicaciones que puedan implicar riesgos y así tomar medidas precautorias para proteger la salud humana y el ambiente”⁷ (STOA, 2012).

Marchant *et al.* (2008) consideran que los tres modelos más comunes usados en el manejo de riesgo de la NT son: a) el riesgo aceptable; b) el análisis costo beneficios (ACB), y, c) la mejor tecnología disponible (*best available tech-*

⁷ <<https://www.bag.admin.ch/bag/en/home/gesund-leben/umwelt-undgesundheit/chemikalien/nanotechnologie/sicherer-umgang-mit-nanomaterialien/vorsorgeraster-nanomaterialien-downloadversion.html>>.

nology BAT); sin embargo, opinan que ninguna de estas es adecuada para enfrentar los retos de la NT. Por su parte, la SRU (2011: 35) considera que las referencias en la legislación a la BAT permite al gobierno, al parlamento y al poder judicial entregar el mando a especialistas técnicos e ingenieros.

Guías

Las guías buscan establecer un curso de acción o procesos particulares de acuerdo con una rutina establecida o una práctica sólida. Algunos ejemplos de guías para la NT son:

- *Foresight Guidelines for Responsible Nanotechnology Development*, desarrolladas por el Foresight Institute, para que los efectos positivos y negativos de la NT sean tomados en cuenta y así sentar las bases para una toma de decisiones informada y guiar el desarrollo responsable de la misma. La primera versión es de 1999 y la sexta del 2006.
- *Guidance on the risk assessment of the application of nanoscience and nanotechnologies in the food and feed chain*, desarrolladas en 2011 y revisadas en 2018 por la European Food Safety Authority (EFSA) a petición de la CE, consiste en una guía metodología práctica para caracterizar y evaluar fisicoquímicamente los riesgos potenciales que pudieran surgir del uso de la nanociencia y nanotecnologías en la cadena de alimentos en aditivos, enzimas, saborizantes, materiales de contacto, nuevos alimentos o conservadores (EFSA, 2011 y 2018).
- Guías del *Testing Programme of Manufactured Nanomaterials* elaboradas por el *Working Programme on Manufacture Nanomaterials* (WPMN)⁸ de la OECD, cuya intención era evaluar la conveniencia de los métodos de prueba de químicos ya existentes en las guías de la OECD. A través del trabajo coordinado de expertos de los Estados miembros, no miembros y otros actores (por ejemplo, industrias) para determinar cuáles deben ser las pruebas de seguridad a aplicar. A la fecha se han evaluado once NMs, los cuales ya están en comercialización o cerca de estarlo. Los parámetros que se evaluaron están dentro de las siguientes categorías: identificación e información de los NMs; propiedades fisicoquímicos y caracterización del material; destino ambiental; efectos toxicológicos y ecotoxicológicos; toxicología ambiental; toxicología en mamíferos; y la seguridad de los materiales.

⁸ WPMN [Grupo de trabajo para los nanomateriales manufacturados] es un cuerpo subsidiario del *Joint Meeting of the Chemicals Committee and Working Party on Chemicals, Pesticides and Biotechnology* y el Directorado Ambiental. Este grupo está conformado por 30 Estados miembros, 5 Estados no miembro, organizaciones internacionales, ONGs ambientales, industria y sindicatos y su objetivo es “*promote international cooperation on the human health and environmental safety of manufactured nanomaterials, and involves the safety testing and risk assessment of manufactured nanomaterials*”. (OECD, 2010: 4).

Como resultado se publicaron *Dossiers* (Rasmussen *et al.*, 2016; Saldívar-Tanaka, 2019b).

Estándares o normas técnicas

Un estándar es un documento establecido por consenso y aprobado por un organismo reconocido para tal efecto, y que ofrece, para su uso común y repetido, reglas, lineamientos y características a cumplir para actividades específicas y sus resultados, todo ello encaminado al logro de un grado óptimo de orden en un contexto dado (ISO, 2000). Existen tanto normas jurídicas como técnicas. Las normas pueden ser prescriptivas, especificando lo que se debe hacer en un método de prueba específico o informativas (AFI-WRI, 2010: 30 y 31). Su existencia apoya la investigación, la comercialización, el desarrollo y establecimiento de mercados, asentando los requisitos técnicos para la gestión de calidad productiva y riesgo ocupacional con fines ambientales y sociales, al tiempo que apoya la regulación vinculante y la armonización a nivel internacional (Ponce del Castillo, 2010: 16). Sin duda la existencia de normas armonizadas es cada vez más necesaria en el contexto de globalización actual, en el caso de la creciente expansión en el uso de NMs y otros derivados de la NT, en que se requiere un alto grado de exactitud y confiabilidad que contribuyan a la competitividad y fiabilidad de los futuros productos y servicios (RS y RAE, 2004; EC, 2004; CEC, 2005)

La elaboración de normas para la NT

Debido a que el trabajo de estandarización en el campo de la NT es de gran relevancia, aquí profundizaremos más al respecto y revisaremos algo de su proceso e historia. La elaboración de una norma es un proceso bastante complejo de medición, donde las medidas uniformes y confiables proveen una plataforma nivelada para que los consumidores y proveedores intercambien productos y servicios, por ello, en la medida en que se desarrollan estas [nano] tecnologías es necesario procesar nuevas herramientas y métodos de medición (Lazos-Martínez y González-Rojano, 2013: 299 y 305). La nanometrología, la ciencia de medir a la nanoescala, tamaño, fuerza, masa, electricidad y otras propiedades, es primordial en el establecimiento de normas y criterios de metrología que favorezcan el rápido desarrollo de la tecnología y den a los usuarios la confianza suficiente en los procesos y prestaciones de los productos. “En la medida en que las técnicas para hacer estas mediciones avanzan, asimismo lo hace el entendimiento del comportamiento a la nanoescala y con ello la posibilidad de mejorar los NMs, los procesos industriales y la fiabilidad de manufactura.” (RS y RAE, 2004, p. 16).

En el área de la NT, la Organización Internacional de Normalización (ISO) lleva más de una década elaborando estándares. Sin embargo, fue en 2002, en la reunión conjunta del *Versailles Project on Advanced Materials and*

Standards (VAMAS)⁹ y el *Advisory Committee of the European Committee for Standardization* (CEN/STAR) que se empezó a abordar el tema (Rides, 2002 en Kica y Bowman, 2012). En diciembre de 2003, China crea el *United Working Group for Nanomaterials Standardization*. Así comenzó el proceso de elaboración de normas voluntarias, tanto a nivel nacional, como regional e internacional.

En Europa, por ejemplo, en 2004, en Bruselas, en el taller *Nanotechnologies: a preliminary risk analysis*, organizado por el Directorado General para la protección de la salud y el consumidor de la Unión Europea se dio la primera propuesta formal de establecer estándares (EC-CHCP, 2004). Entre las 12 recomendaciones generadas en esta reunión se incluían: desarrollar una nomenclatura para nanomateriales diseñados;¹⁰ desarrollo de instrumentos de medición; desarrollar métodos estandarizados de evaluación de riesgos; promover buenas prácticas con respecto a la evaluación de riesgos, salud y seguridad humana y ambiental; y desarrollar pautas y estándares para la evaluación de riesgos, producción y manejo y comercialización de nanomateriales manufacturados. Esto se concretó con el establecimiento del *Technical Management Board Working Group* (BTWG166) por la *European Committee for Standardization* (CEN) en 2004, con la misión de desarrollar una estrategia para la estandarización de la NT en la UE. Posteriormente, en 2005, el *British Standards Institution* (BSI) mandó una propuesta al Secretariado del Consejo de Administración Técnica de la ISO para abrir un nuevo campo de actividad técnica, la NT (Kica y Bowman, 2012).

Actualmente, casi 15 años después, los principales organismos normalizadores son la ISO, la *International Electrotechnical Commission* (IEC);¹¹ la *American National Standards Institute* (ANSI);¹² la *CODEX ALIMENTARIUS international food standards* (CODEX),¹³ la *International Union of Pure and*

⁹ <<http://www.vamas.org/>> (Consultado, abril 19, 2017).

¹⁰ Los expertos fijaron que esta nomenclatura debía ser resultado de un esfuerzo internacional y con apoyo total de la *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) and the *American Chemical Society* (ACS).

¹¹ "Es la organización líder mundial que prepara y publica normas internacionales para todas las tecnologías eléctricas, electrónicas y relacionadas". <<http://www.iec.ch/about/?ref=menu>> (Consultado, abril 19, 2017). La IEC ha creado un comité técnico en NT (IEC TC 113) con trabajos sobre terminología y nomenclatura, metrología e instrumentación, incluidas especificaciones para los materiales de referencia, metodologías de ensayo, modelado y simulación, y prácticas científicas de salud, seguridad y medio ambiente (CEC, 2008).

¹² "El Instituto supervisa la creación, promulgación y uso de miles de normas y directrices que afectan directamente a las empresas en casi todos los sectores. Es una organización sin fines de lucro, compuesta de agencias gubernamentales, organizaciones, empresas, organismos académicos e internacionales y particulares, el Instituto Nacional de Estándares Americanos (ANSI) representa los intereses de más de 125,000 empresas y 3.5 millones de profesionales." <https://www.ansi.org/about_ansi/overview/overview?menuid=1> (Consultado, abril 26, 2017).

¹³ Directrices y códigos de prácticas que contribuyen a la seguridad, calidad y equidad del comercio internacional de alimentos. <<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/about-codex/en/>> (Consultado, abril 19, 2017).

Applied Chemistry (IUPAC),¹⁴ el *Institute of Electrical and Electronics Engineers* (IEEE),¹⁵ la *American Society for Testing and Materials* (ASTM)¹⁶ que desarrolla normas y directrices para la NT y los NMs. En América existe la Comisión Panamericana de Normas Técnicas (COPANT).¹⁷ Cabe destacar que los miembros de la COPANT, muchos de ellos hispanohablantes, tienen el derecho a adoptar las normas mexicanas como suyas, con el consiguiente ahorro de los recursos para su traducción.

En Europa operan la *European Telecommunications Standards Institute* (ETSI),¹⁸ la *European Committee for Electro-technical Standardization* (CENELEC)¹⁹ y la *European Committee for Standardization* (CEN),²⁰ que ha creado un comité técnico en NT (CEN/TC 352). Estas tres ETSI, CENELEC y CEN desarrollaron la Estrategia Europea de Normalización para las NTs, cuya prioridad es lograr la clasificación, la terminología y la nomenclatura de los nanomateriales y la metrología, incluidos los métodos de muestreo y medición de las normas europeas (Ponce del Castillo, 2010).

¹⁴ “La autoridad mundial sobre nomenclatura química y terminología, incluida la designación de nuevos elementos en la tabla periódica; sobre métodos normalizados de medición; pesos atómicos y muchos otros datos, críticamente evaluado. Establece normas de química que son internacionalmente vinculantes con los científicos de la industria y el mundo académico, abogados de patentes, toxicólogos, científicos del medio ambiente, legislación, etc.” <<https://iupac.org/who-we-are/>> (Consultado, abril 19, 2017).

¹⁵ “La organización profesional técnica más grande del mundo dedicada al avance de la tecnología para el beneficio de la humanidad.” cuenta con un *Nanotechnology Standards Working Group* y un consejo en NTs y ha creado estándares de la electrónica basados en la NT. <<http://www.ieee.org/about/index.html>> (Consultado 19 abril, 2017).

¹⁶ “Una de las mayores organizaciones desarrolladoras de estándares voluntarios en el mundo, para materiales, productos, sistemas y servicios. <<https://www.astm.org/ABOUT/overview.html>> (Consultado, abril 19, 2017). El Comité E56 sobre Nanotecnología de la ASTM está desarrollando normas sobre directrices para la nanotecnología, que incluyen terminología y nomenclatura; caracterización, seguridad y salud ambiental y laboral; derecho internacional y propiedad intelectual; enlace y cooperación internacional; y estándares de cuidado y administración de productos” (Bergeson, 2010a: 205)

¹⁷ “Asociación civil sin fines de lucro, que funciona con plena autonomía y sin término de duración, que agrupa a los Organismos Nacionales de Normalización (ONN) de las Américas.” <<http://www.copant.org/index.php/es/acerca-de-copant/historia>> (Consultado, abril 19, 2017).

¹⁸ Es una asociación sin fines de lucro, reconocida oficialmente por la Unión Europea como una organización de estándares europeos, “Produce normas mundialmente aplicables para las tecnologías de la información y las comunicaciones (TIC), incluidas las tecnologías fijas, móviles, de radio, convergentes, de radiodifusión e Internet” <<http://www.etsi.org/about>> (Consultado, abril 22, 2017).

¹⁹ Organización sin fines de lucro, responsable de la normalización en el campo de la ingeniería electrotécnica. Elabora normas voluntarias que faciliten el comercio entre los países, creen nuevos mercados, reduzcan los costes de cumplimiento y apoyen el desarrollo de un mercado único europeo. Cuenta con el grupo técnico (CLC/SR 113) *Nanotechnology standardization for electrical and electronics products and systems*. <<https://www.cenelec.eu/>> (Consultado, abril 22, 2017).

²⁰ “Asociación que reúne a los organismos nacionales de normalización de 34 países europeos, es uno de los tres organismos europeos de normalización (junto con el CENELEC y el ETSI) responsables de desarrollar y definir normas voluntarias a nivel europeo.” <<https://www.cen.eu/about/Pages/default.aspx>> (Consultado, abril 19, 2017).

CUADRO 3. Principales avances en materia de NT de diferentes órganos normalizadores.

Año	País, órgano y avance
2003 diciembre	China crea el <i>United Working Group for Nanomaterials Standardization</i> .
2004 marzo	– Propuesta para CEN/BTWG aprobada – Reino Unido (RU) secretariado.
Mayo	– RU establece NTI/1 comité nacional.
Agosto	– ANSI forma el panel de estándares en nanotecnología en los EUA.
Octubre	– RU comienza trabajo en PAS 71 – vocabulario para NPs.
Noviembre	– Japón establece un grupo de estudio para la estandarización de la NT.
Diciembre	– China publica 7 estándares nacionales en NT.
2005 enero	– RU presenta una propuesta para un comité ISO de NT a ISO.
Abril	– China implementa los estándares de NT publicados. – ASTM International aprueba el establecimiento del comité E56 que desarrolla normas y directrices para la nanotecnología y los nanomateriales.
Junio	– ISO confirma el establecimiento del TC 229. – RU publica PAS 71, vocabulario.
Noviembre	– CEN/BT/WG 166 lanza la estrategia europea al CEN/BT. – Reunión inaugural de ISO/TC 229. – CEN establece el comité técnico CEN/TC 352 – Nanotechnologies.
2006 enero	– RU presenta el primer NWIP al TC 229 – vocabulario para nanopartículas.
Abril	– Primera reunión del CEN/TC 352 (acuerdan colaborar cercanamente con el ISO/TC 229).
Mayo	– IEC acuerda establecer el comité técnico TC 113 en el campo de NT.
2007	2do, 3er, 4ta y 5ta reunión de la ISO/TC 229.
2008 enero	BSI, 6 publicaciones en terminología y otros 3 documentos guía.
2019	ISO ha publicado 69 normas técnicas en materia de NT.

Fuentes: Saldívar-Tanaka, 2019b (anexos). Elaboración propia a partir de Hatto, *An introduction to standards and standardization for nanotechnologies*, en: AFI.WRI, 2010.

Fuentes: CEC, 2008b; AFI-WRI 2010; <<https://www.cenelec.eu/>>; <<https://www.degruyter.com/view/db/iupac?rskey=NRUtkm>>; <<http://www.iec.ch/about/?ref=menu>>; <<https://iupac.org/who-we-are/>>; <<http://www.iecee.org/about/index.html>>; <<https://www.astm.org/ABOUT/overview.html>>; <<http://www.copant.org/index.php/es/acerca-de-copant/historia>>; <<https://www.cen.eu/about/Pages/default.aspx>>; <<http://www.etsi.org/about>>; <<http://www.fao.org/fao-who-codexalimentarius/about-codex/en/>>.

De acuerdo con la Agencia Española de Normalización (AENOR, 2006), existen normas en materia de NT al menos para: terminología, clasificación y nomenclatura de NTs y NMs; métodos de ensayo para dispositivos a nanoescala y materiales nanoestructurados; determinación de sus propiedades físicas, químicas, estructurales y biológicas; técnicas e instrumentos de medición; caracterización; procedimientos de calibración y materiales de referencia certificados; nuevas normas para sistemas y dispositivos nanotecnológicos multifuncionales; códigos de buenas prácticas; protocolos para ensayos de toxicidad de nanopartículas; protocolos normalizados para evaluar el impacto ambiental de las nanopartículas; aspectos de riesgo; normas de productos y aplicaciones.

Importa señalar lo que algunos juristas opinan al respecto: que la normalización técnica ha superado a la norma jurídica en la medida en que contribuye a concretar los conceptos jurídicos indeterminados propios del conocimiento científico; asimismo, ha facilitado el intercambio y la circulación de

productos, de bienes y servicios sin necesariamente proteger aspectos socioambientales ni incluir la participación de consumidores, trabajadores y ambientalistas, a pesar de suponer una producción multilateral consensuada (Moles, 2001). Por su parte Esteve (1999: 10) señala que “el mundo de la técnica, antes objeto del derecho y bajo el dominio del Estado, se está volviendo autónomo conformando potentes organizaciones y estableciendo sus propias normas en un sistema integrado que se presenta como un ordenamiento paralelo supranacional”, ejemplo de esto son las normas y estándares propuestos por la International Organization for Standardization (ISO), la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos (OCDE) y la Organización Mundial de Comercio (OMC).

Los estándares ISO para nanotecnología

La ISO es una organización no gubernamental privada y la mayor desarrolladora y publicadora de estándares internacionales voluntarios.²¹ Para esta, sus normas hacen que el desarrollo, la fabricación y el suministro de productos y servicios sean más eficientes, más seguros y más limpios; facilitan el comercio entre países haciéndolo más justo y proporcionando a los gobiernos una base técnica para la legislación en salud, seguridad y ambiente, y la evaluación de su aceptación.²² Muchas agencias de normalización de los Estados (nación) son órganos miembros y elaboran sus normas técnicas nacionales a partir de los estándares ISO, como es el caso de México. La ISO cuenta con una asamblea general y varios comités técnicos (TCs) en diferentes áreas, los cuales producen los estándares correspondientes. Cada TC está formado por representantes de las diferentes autoridades nacionales, de las compañías privadas y otros delegados de los países miembros (AFI/WRI, 2010: 30).

Respecto a las normas para NT la ISO considera que “la normalización internacional desempeñará un papel fundamental para garantizar que se alcance el potencial de la nanotecnología y que la nanotecnología se integre con seguridad en la sociedad. Los estándares ayudarán a crear una transición fluida del laboratorio al mercado, promoverán el progreso a lo largo de la cadena de valor de la nanotecnología —desde materiales de nanoescala que forman los bloques de construcción de componentes y dispositivos hasta la integración de estos dispositivos en sistemas funcionales— y facilitan el comercio global” (ISO, 2000).

Dentro de la ISO, los trabajos y discusión sobre normalización en materia de NT se realizan por parte de su comité técnico 229 (ISO/TC-229) creado en 2005. México es miembro pleno del TC-229 junto con otros 33

²¹ Aunque en la realidad muchas veces los estándares ISO se toman como regla (AFI-WRI, 2010: 30). Además de estándares, la ISO también elabora especificaciones técnicas, reportes técnicos y guías.

²² <www.iso.org.> (Consultado, junio 1, 2018).

países miembros plenos, y 21 países observadores.²³ El TC-229 tiene enlaces con otros 36 comités técnicos afines, además mantiene enlaces formales con 11 organismos externos a la ISO. La participación de México es mediante el Comité de Normalización Internacional Espejo del ISO/TC 229, siendo la Dirección General de Normas (DGN) de la Secretaría de Economía el representante formal de México ante la ISO. El TC-229 está compuesto por un grupo asesor del presidente, cinco grupos de trabajo (WGs) y tres grupos de tareas (TG)²⁴ (Saldivar-Tanaka, 2019a). En el cuadro 4 se muestra la configuración de estos grupos.

Entre las atribuciones de este comité están: 1) apoyar el desarrollo sostenible y responsable, así como la difusión global de estas tecnologías emer-

CUADRO 4. Organización ISO/TC 229.

Grupos	Área	Funciones
WG1 2006	Terminología y nomenclatura.	Apoyar la investigación, la comercialización y el comercio de materiales y productos a nanoescala, estimulando el crecimiento a través de la uniformidad de las métricas y la terminología.
WG2 2006	Mediciones y caracterización.	
WG3	Ambiente, salud y seguridad.	Mejorar la seguridad en el trabajo y la protección del consumidor y del medio ambiente, promover buenas prácticas en la producción, el uso y la eliminación de nanomateriales, productos de nanotecnología y productos y sistemas habilitados para la nanotecnología.
WG4 2008	Especificaciones de los materiales.	
TG1	Medidas y caracterización para el ambiente, la salud y la seguridad.	
TG2 2009	Consumidores y dimensiones sociales de las NTs.	Asesorar y asegurar que el TC 229 tenga mecanismos para recibir información de los consumidores y otras comunidades de la sociedad.
TG5 2008	Nanotecnología y sustentabilidad.	Asesora sobre cómo incluir la sostenibilidad como una prioridad estratégica y cómo las normas pueden contribuir a la implementación exitosa de soluciones de sostenibilidad.
WG5	Productos y aplicaciones.	

Fuentes: Elaboración propia con base en AFI-WRI (2010); CTNNN (2017); Kika y Bowman (2012).²⁵

²³ De América Latina, solamente México, Colombia y Brasil participan como miembros plenos, mientras que Argentina y Perú lo hacen como observadores.

²⁴ Los grupos de trabajo (TG) no elaboran normas, sino que identifican y discuten aspectos pertinentes y asesoran al TC-229.

²⁵ Para más detalle sobre la composición y desarrollo del ISO TC229 ver Kica y Bowman (2012).

gentes; 2) facilitar el comercio global de NTs, productos de NT y productos y sistemas basados en las nanotecnologías; 3) mejorar la calidad, seguridad, protección del consumidor y ambiental, así como el uso racional de los recursos naturales en el contexto de las NTs; 4) promocionar buenas prácticas sobre producción, utilización y desecho de NMs, productos de nanotecnología y productos y sistemas basados en las nanotecnologías (AENOR, 2006). A la fecha, el ISO/TC-229 ha elaborado 63 normas publicadas y otras 35 en desarrollo en materia de NT.²⁶

El proceso de elaboración de un estándar tiene varias etapas, donde teóricamente hay oportunidad para que las empresas, académicos, gobiernos, reguladores y otros grupos de interés (por ejemplo, organizaciones de la sociedad civil, representantes de consumidores, sindicatos, ambientalistas) influyan en las especificaciones técnicas y el borrador final del mismo. No obstante, como es de suponer, el no tener suficiente conocimiento del tema o del lenguaje técnico puede dificultar la participación real de ciertos actores (Kica y Bowman, 2012). En su profundo análisis sobre el ISO/TC-229 Kica y Bowman observan que entre 2005 y 2011 en las reuniones bianuales de este comité la mayoría de los delegados eran del sector privado (empresas de consultoría y prueba, centros de investigación industrial, laboratorios de medición) seguidos de universidades, institutos de metrología e instituciones de gobierno incluidas las regulatorias, con presencia también de empresas de seguros. Es decir, no parece haber habido ningún delegado por parte de las organizaciones de la sociedad civil.

En el mismo estudio, las autoras evalúan el grado de legitimidad de la ISO respecto a tres criterios: transparencia, responsabilidad y experticia. Respecto a la transparencia, las autoras observan que “el público en general no tiene acceso a ninguna información sobre el desarrollo de los entregables, a menos que se conviertan en miembros del comité” (Kica y Bowman, 2012: 37). En cuanto a responsabilidad y credibilidad, dado la limitada información de los reportes de los comités, es difícil, que partes externas a la ISO o a los comités técnicos, puedan señalar a los responsables de la toma de decisiones e informar sobre su desempeño. Finalmente, en cuanto a la experticia, es importante evaluar el balance entre experticia e inclusión social, varios autores (Carrier y Forsberg en Kica y Bowman, 2012) han señalado que como se trata de una tecnología emergente, es importante considerar una perspectiva más amplia y no solo considerar los aspectos técnicos sino los éticos, sociales, ambientales, así como los valores. Es decir, a pesar de existir en la estructura del TC-229 un grupo técnico para los consumidores y dimensiones sociales de las NTs (TG2) y otro para la sustentabilidad (TG5), sus efectos han sido “decepcionantes” y de “pequeño impacto”. Por otro lado, dentro del grupo de ex-

²⁶ Sobre terminología y nomenclatura; medidas y caracterización; especificación de materiales; y prácticas de salud y seguridad ocupacional. <<https://www.iso.org/committee/381983/x/catalogue/p/1/u/0/w/0/d/0>> (Consultado, enero 16, 2018).

pertos en NT a veces pueden faltar aquellos en áreas como salud, seguridad, toxicología, ecotoxicología y aspectos sociales en general.

No olvidemos que el trabajo de la ISO se basa en los principios del mercado, por lo que únicamente desarrolla estándares que tienen un mercado, aunque a su favor se puede mencionar que en 1978 se estableció el Comité en Políticas de los Consumidores (*Committee on Consumer Policy – Copolco*) cuya función, entre otras cosas, consiste en: “asesorará al Consejo de ISO sobre las necesidades de los consumidores, así como los medios de estudio para ayudar a los consumidores a beneficiarse de la estandarización y los medios para mejorar la participación de los consumidores en la normalización nacional e internacional.” (AFI-WRI, 2010: 30).

Importa recordar que, a pesar de los avances a nivel internacional en crear estándares y armonizarlos, el desarrollo tecnológico de la NT ha sido mucho más rápido que la evaluación de sus efectos, a lo largo de todo su ciclo de vida, en la salud humana y el ambiente (STOA, 2012; PROSAFE, 2017). La falta o escasa información toxicológica y epidemiológica y los limitados medios y metodologías para llevar a cabo labores de nanometrología, no permite una evaluación cuantitativa exhaustiva de los riesgos. Bajo estas circunstancias es todo un reto desarrollar estándares para asegurar beneficios sociales del desarrollo de la NT y sus NMs, a la vez que se garantice la protección del ambiente y la salud de los trabajadores, consumidores y sociedad en general (Lazos y González, 2013: 307-8).

Armonización

Distintos organismos públicos y privados trabajan en conjunto con la finalidad de asegurar la armonización internacional de estándares y métodos de prueba y promover la cooperación, acordar y emitir recomendaciones entre los países acerca de aspectos de seguridad, salud humana y ambiental ante los potenciales efectos de los NMs manufacturados (Ponce del Castillo, 2010). Ejemplo de esto es la cooperación entre el Joint Research Center (JRC), la OCDE, el CEN y la ISO que trabajan en la caracterización y el desarrollo de herramientas de evaluación de la exposición de NMs y en la validación y armonización de métodos de ensayo para evaluar la toxicidad potencial de los mismos (CEC, 2008: 43). Por su parte, la Versailles Project on Advanced Materials and Standards (VAMAS) tiene proyectos de colaboración internacional destinados a proporcionar la base técnica para mediciones, pruebas, especificaciones y normas armonizadas.

Para alentar la cooperación, coordinación e intercambio de información en temas de evaluación y gestión de riesgos y marcos regulatorios en el contexto de la salud humana y la seguridad ambiental, el Working Party on Manufactured Nanomaterials (WPMN) de la OCDE trabaja en tres áreas específicas: 1) identificación, caracterización, definiciones, terminología y estándares; 2) métodos de prueba y evaluación de riesgos a la salud y el medio ambiente para

los MN; 3) intercambio de información, cooperación y difusión (Kica y Bowman, 2012).²⁷ Los proyectos sectoriales del WPMN son:

1. Desarrollo de una base de datos de la OCDE sobre investigación en ambiente, salud y seguridad (ASS) para su aprobación.
2. Estrategias de investigación de ASS en NMs.²⁸
3. Pruebas de seguridad de un conjunto representativo de MN y pautas de prueba.
4. Nanomateriales manufacturados y pautas de prueba.
5. Cooperación en planes voluntarios y programas regulatorios.
6. Cooperación en evaluaciones de riesgos.
7. El papel de los métodos alternativos en la nanotoxicología.
8. Medición de la exposición y mitigación con un enfoque inicial en la configuración ocupacional.²⁹
9. Cooperación para el uso ambientalmente sustentable de los NMs.³⁰

En opinión de Bowman y Hodge (2007), el diálogo intergubernamental sobre los retos y los riesgos que plantean los NMs manufacturados se ha producido principalmente en los confines de la OCDE ya que por su interés en la armonización es probable que sea un actor clave en el desarrollo de cualquier marco regulatorio internacional para la NT. Sin embargo, Kica y Bowman (2012) cuestionan la legitimidad real del WPMN y la ISO/TC-229 y, por tanto, su papel en la gobernanza de las NTs.

Discusión

Hemos argumentado sobre la importancia de contar con mecanismos de vigilancia de tecnologías y productos emergentes, y sobre la necesidad de desarrollar y aplicar medidas voluntarias ante la ausencia de medidas obligatorias o bien en reemplazo o apoyo de ellas. Incluso, en casos en que la puesta en marcha de regulaciones vinculantes no existe o está en proceso, la regulación blanda es el único instrumento disponible para gobernar los riesgos de la NT y sus productos. Esto debido a que el enfoque técnico de reducción de riesgos prevalece y existen, disponibles globalmente, guías y estándares técnicos.

Sin embargo, consideramos que la regulación blanda no es suficiente, desde nuestro punto de vista la debilidad fundamental de la regulación blanda es que no toma en cuenta que tanto el gobierno como el sector pri-

²⁷ Ver también: (CEC, 2008; Ponce/ ETUI, 2010). Sus avances pueden consultarse en <<http://www.oecd.org/science/nanosafety/>>.

²⁸ El Proyecto 1 y 2 se unieron en la 5ta reunión anual del WPMN.

²⁹ Los proyectos 7 y 8 se establecieron en 2007 cuando se decidió incluir temas de pruebas de toxicidad y exposición a los NMs.

³⁰ Este proyecto se agregó en 2009.

vado han sido incapaces de anticipar y evaluar en su totalidad los aspectos y efectos éticos, legales, sociales y ambientales (ELSA) del desarrollo y uso de la NT, y que se falla en reconocer que existe un conflicto de interés, por ser los propios gobiernos o empresas los que promueven el desarrollo de la NT y se benefician de su uso. A decir de varios estudiosos de los procesos de gobernanza alrededor de la NT, estos procesos regulatorios suelen ser más un proceso retórico para ganar la confianza del público y aparentar que existe una preocupación por los intereses sociales o ambientales, enmascarando los objetivos económicos (Miller y Scrinis, 2010). No obstante, la incapacidad de los mecanismos blandos para generar suficiente información para señalar y caracterizar los problema serios de la NT, puede llevar a pérdida de confianza del público y a una percepción de que los “malos actores” se pueden aprovechar de la falta de monitoreo y regulación dura (Ramachandran *et al.*, 2011).

De acuerdo con organizaciones de la sociedad civil, como ETC group, 2004; Greenpeace, 2007, y CIEL *et al.*, 2012 y 2014, el desarrollo y comercialización de la NT y sus productos ha sobrepasado cualquier intento de monitorearla y controlarla, además de que en su gestión no se ha dado el debate público necesario (Miller y Scrinis, 2010). Por ejemplo, la opinión de sectores importantes como trabajadores, consumidores y ambientalistas no se toma en cuenta, lo que a decir de algunos es un error, al suponer los gobiernos “felizmente” que la NT no va a transformar cada aspecto de nuestras vidas y al no estar dispuestos a proveer oportunidades para una participación amplia del público en la construcción de nuestro futuro (DITR, 2006 y NSTC, 2000 en Miller y Scrinis, 2010).

Dados los altos grados de incertidumbre, complejidad e ignorancia que rodean la NT y los NMs, algunas organizaciones de la sociedad civil han solicitado la aplicación del principio de precaución en distintas modalidades, como el cambio en la carga de prueba, es decir, que sean los productores quienes cubran el costo; que los NMs se consideren como nuevas sustancias y se evalúen adecuadamente sus riesgos; que se etiqueten los productos que los contengan; que se lleven debidamente registros; que se asegure que se toman en cuenta los aspectos ELSA; que se garantice una participación informada del público en general; e incluso que se desarrollen regulaciones nano específicas (ICTA, 2007; Client Earth *et al.*, 2012; CIEL *et al.*, 2014). Varias de estas peticiones coinciden con algunas formas de regulación blanda ya existentes; sin embargo, la petición de las organizaciones de la sociedad civil es en el sentido de que estas sean medidas obligatorias, vigiladas por los gobiernos, que mejoren la información y trazabilidad, aseguren la libertad de elección de los consumidores, restrinjan el uso y venta o de plano prohíban ciertos NMs o productos que los contengan (SRU, 2011).

Empero, en lugar de esto, la tendencia ha sido hacer más laxos los mecanismos de control e incluso delegar en los “expertos” técnicos (que no son ni reguladores ni políticos) la toma de decisiones que pueden afectar a todos

(Esteve, 2009). Al realizar este tipo de acciones, fijando la discusión en lo técnico, en la evaluación “objetiva” de los riesgos, se deja fuera la evaluación subjetiva y normativa de la gestión de riesgos, que ciertamente es una función de los gobiernos. Al tratarse de una tecnología y de productos cuyos alcances son y presumen un amplio espectro de aplicaciones que conllevan variadas preocupaciones, deberíamos pensar en formas precautorias de actuar y gobernar más transparentes y democráticas, que tomen en cuenta aspectos económicos, sociales, políticos y ambientales. En pocas palabras, no solo analizar los costos y beneficios sino también las alternativas disponibles y la aceptación pública (SRU, 2011). Esto es, usar enfoques que sean anticipatorios éticos y de gobernanza, AEG (por su siglas en inglés: Anticipatory Ethics and Governance), que contribuyan a la sustentabilidad de las NTs en el largo plazo (Roig, 2018).

Finalmente, hay que reconocer el rol de otros mecanismos indispensables en la co-vigilancia y corregulación de la NT. A decir de Kuzma y Kuzhabekova (2011) la responsabilidad social empresarial (RSC) puede jugar un papel importante, mientras que para Roig (2018) es necesario realizar acciones complementarias para crear una responsabilización completa, y esto puede lograrse con la ayuda de plataformas informales, como las European Technology Platforms (ETPs) que sirvan como herramientas de corregulación que facilitan el acceso a información, coordinación y conocimiento del contexto y situación imperantes, de forma que se fomente la gobernanza cooperativa.

Respecto a la armonización internacional, y tomando en cuenta que los acuerdos y convenios existentes en materia de químicos y sustancias peligrosas como los de Rotterdam, Estocolmo y Basilea, que no son nano específicos, es necesario desarrollar un documento *ad hoc*. Sería deseable, por ejemplo, un “Protocolo de Nanoseguridad” suscrito por los Estados nación. Considerando el trabajo que lleva a cabo la OCDE, sería importante asegurar la participación activa de otros actores relevantes como las organizaciones de la sociedad civil y que para el caso de México que se garantizara la participación de una representación plural e informada en el Working Party on Manufactured Nanomaterials (WPMN).

En México existen ya Normas Técnicas Mexicanas (NMX) para las nanotecnologías, el proceso de revisión de nuevas normas lo realiza el Comité Técnico de Normalización Nacional en Nanotecnologías (CTNNN), en el seno del Centro Nacional de Metrología (CENAM). Del 2014 a octubre del 2019 se ha trabajado en 30 proyectos y se tienen doce NMX. De estos 12 estándares, cinco se refieren a vocabulario y terminología, cuatro a caracterización y descripción, dos a gestión de riesgo ocupacional y uno a etiquetado voluntario. Los seis proyectos de norma que están en consulta actualmente son sobre vocabulario, descripción, caracterización y técnicas, y evaluación de riesgos (Saldívar-Tanaka, 2019b; CTNNN, 2019). El cuadro 5 indica las NMX publicadas y en etapa de consulta pública.

CUADRO 5. Normas mexicanas en materia de nanotecnología elaboradas por el CTNNN.

Publicadas	
NMX-R-10867-SCFI-2014	Nanotecnologías- Caracterización de nanotubos de carbono de una capa (NTCUC) mediante espectroscopia de fotoluminiscencia en el infrarrojo cercano (EFL-IRC).
NMX-R-10929-SCFI-2014	Nanotecnologías- Caracterización de muestras de nanotubos de carbono de múltiples capas (NTCMC).
NMX-R-13830-SCFI-2014	Nanotecnologías- Guía para el etiquetado de nano-objetos manufacturados y de productos que contengan nano-objetos manufacturados.
NMX-R-27687-SCFI-2014	Nanotecnologías- Terminología y definiciones para nano-objetos- nanopartícula, nanofibra y nanoplaca.
NMX-R-62622-SCFI-ANCE-2014	Nanotecnologías- Descripción, medición y descripción de parámetros de calidad dimensional de rejillas artificiales.
NMX-R-80004-1-SCFI-2014	Nanotecnologías- Vocabulario- parte 1: conceptos básicos.
NMX-R-80004-3-SCFI-2014	Nanotecnologías- Vocabulario - parte 3: nano-objetos de carbono.
NMX-R-12901-1-SCFI-2015	Nanotecnologías- Gestión de riesgo ocupacional aplicado a nanomateriales manufacturados. Parte 1: principios y enfoques.
NMX-R-80004-5-SCFI-2015	Nanotecnologías- Vocabulario - parte 5: interfaz NANO/BIO.
NMX-R-80004-6-SCFI-2015	Nanotecnologías - Vocabulario - parte 6: Caracterización de nano-objetos.
NMX-R-10798-SCFI-2016	Nanotecnologías - Caracterización de nanotubos de carbono de una capa mediante microscopía de barrido con electrones y espectroscopia de dispersión de energía de rayos X.
NMX-R-12901-2-SCFI-2016	Guía para la gestión de riesgo ocupacional aplicada a nanomateriales artificiales - Parte 2: Control por bandas.
En consulta pública	
PROY NMX-R-80004-4-SCFI-2016	Nanotecnologías - Vocabulario - parte 4: materiales nanoestructurados.
PROY NMX-R-18196-SCFI-2017	Nanotecnologías - Matriz de métodos de medida para nano-objetos.
PROY NMX-R-10868-SCFI-2017	Nanotecnologías - Caracterización de nanotubos de carbono de una capa mediante espectroscopia de absorción de UV-VIR-IR.
PROY-NMX-R-13121-SCFI	Evaluación de riesgos en nanomateriales.
PROY-NMX-R-16197-SCFI-2018	Nanotecnologías - Compendio y descripción de métodos toxicológicos y ecotoxicológicos de detección para nanomateriales manufacturados.
PROY-NMX-R-20660-SCFI-2018	Nanotecnologías - Especificación de materiales - nanopartículas de plata antibacteriales.

Fuente: CTNNN y Normalización Internacional Espejo del ISO/TC 229 Nanotechnologies, 2019. <<https://www.sinec.gob.mx/SINEC/Vista/Normalizacion/BusquedaNormas.xhtml>> (Consultado, octubre 31, 2019).

Conclusiones

La falta de regulación de las NTs y sus derivados puede ser una barrera para su desarrollo y comercio. Ya vimos que a nivel mundial, en general, solo se cuenta con regulaciones de tipo horizontal (no específicas), y que las verticales no son tampoco lo suficientemente específicas. Por ahora, la mayoría de los instrumentos son de índole voluntario, como normas técnicas, que sin duda son importantes, pero insuficientes. Algunas de las razones por las cuales este proceso ha sido tan lento está relacionado con las dificultades y limitantes que enfrenta la investigación para generar información y datos confiables para poder identificar, determinar, caracterizar a las NPs, NMs, etc., así como para poder medir, evaluar y analizar los riesgos que estas tecnologías y sus derivados pueden tener sobre el ambiente, salud y seguridad. Todo esto está asociado con la limitada cantidad de recursos que se asignan para solventar estas barreras (RS yRAE, 2004; Klaine *et al.*, 2012; Lazos y González, 2013).

Por último, además de discutir sobre la adecuada forma de regular la NT, sea de forma dura o blanda, existen sin duda elementos de tipo subjetivo a tomar en cuenta, y que tienen que ver con las perspectivas sobre qué regular: químicos *vs.* tecnología o bien con un desarrollo responsable y seguro *vs.* innovación y crecimiento económico; así como con los enfoques para regular: precautorio, reactivo o mixto (STOA, 2012). Así, es tarea del gobierno y de los legisladores, decidir y encontrar el equilibrio entre libertad y protección y entre riesgos y oportunidades, en el cumplimiento de su mandato de protección (SRU, 2011: 37). Ante la diversidad de productos y aplicaciones, retos, e intereses que rodean la nanotecnología y sus derivados, es necesario que adoptemos estilos más incluyentes y flexibles y que hablemos de una gobernanza, donde los distintos actores: gobiernos, empresarios, científicos, trabajadores, consumidores, ciudadanos y voceros ambientales deliberen y decidan cómo gestionar y controlarlos en beneficio común.

Referencias

- Abbot, W., Marchant, G., y Corley, E. (2012). Soft law oversight mechanisms for nanotechnology, 52. USA: *Jurimetrics J.*
- AENOR (2006). Normalización sobre nanotecnologías. *3rd NanoSpain Workshop – Working Group Industrial*, 36.
- AFI-WRI. (2010). *The role of ISO in the governance of nanotechnology*. Oslo.
- Arnaldi, S. (2014). ¿Qué tan suave debería ser? Identidades sociales y opciones regulatorias en las opiniones de los *stakeholders* italianos. *Mundo Nano*, 7(13), México: 6-27.
- Bergeson, L. (2010a). *Nanotechnology: environmental law, policy, and business considerations*. Chicago, USA: ABA Pub. American Bar Association.
- Bergeson, L. (2010b). Emerging nanomaterial governance systems: The state of play. *Molecular Imaging*, 0 (0): 1-10. W. The Charlesworth Group, Ed.

- Bhatt, I., y Nath, T. B. (2011). Interaction of engineered nanoparticles with various components of the environment and possible strategies for their risk assessment. *Chemosphere*. *Chemosphere*, 82: 308-317.
- Boyano A., Kaps R., Medyna G., Villalba R. (2018). *User Manual: EU Ecolabel for detergents and cleaning products*, EUR 29468 EN, Publications Office of the European Union, Luxembourg, 2018, ISBN 978-92-79-97569-1, <http://dx.doi.org/10.2760/602686>, JRC114089.
- Bowman, D. y Hodge, G. (2007). A small matter of regulation - An international review of nanotechnology regulation. *The Columbia science and technology law review*, VIII: 1-36.
- Bryndum, N., Lang, A., Mandl, C., Nielsen, M. y Bedsted, B. (2016). The Res-AGorA co-construction method. En: Lindner, R. et al. (eds.) *Navigating towards shared responsibility in research and innovation approach, process and results of the Res-AGorA Project*. Karlsruhe, Germany: Karlsruhe: Fraunhofer Institute for Systems and Innovation Research ISI, 55-61.
- CCE. (2008). *Recomendación de la Comisión de 7 de febrero de 2008 sobre un código de conducta para una investigación responsable en el campo de las nanociencias y las nanotecnologías*. Recomendación, Comisión de las Comunidades Europeas, Bruselas.
- CE. (2012). *Segunda revisión de la normativa sobre los nanomateriales. Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo y al Comité Económico y Social Europeo*. Comunidad Europea, Bruselas.
- CEC. (2005). Commission of the European Communities (CEC, 2005). Nanosciences and nanotechnologies: an action plan for Europe 2005-2009. Communication from the commission to the council, the European parliament and the economic and social committee. Commission of the European Communities, Bruselas.
- CEC. (2008). Summary of legislation in relation to health, safety and environment aspects of nanomaterials, regulatory research needs and related measures. (Accompanying document to the document: "Regulatory aspects of nanomaterials"). 45 pp.
- CIEL et al. (2012). *Stakeholders' Response to the Communication on the Second Regulatory Review on Nanomaterials*. CIEL, EEB, BEUC, ECOS, Client Earth, Friends of the Earth Europe, WECF, ANEC.
- CIEL et al. (2014). *European NGOs position paper on the Regulation of nanomaterials*. CIEL, EEB, BEUC, ECOS, Client Earth, ANEC, Earth care without Harm.
- Client Earth et al. (2012). *High time to act on nanomaterials. A proposal for a "nano patch" for EU regulation*. Client Earth, CIEL, BUND.
- CTNNN. (2017). Documento de trabajo, sesión 7 de abril.
- CTNNN. (2019). *Las normas para las nanotecnologías en México. V. Marzo*. Comité Técnico Nacional de Normalización en Nanotecnologías y Comité de Normalización Internacional Espejo del ISO TC 229 Nanotechnologies.
- Cushen, M., Kerry, M., Morris, M., E., C.-R. y Cummins. (2012). Nanotechnologies in the food industry - Recent developments, risks and regulation. *Trends in*

- Food Science y Technology*, 24: 30-46. (E. publ., Ed.).
- EC-CHCP. (2004). *Nanotechnologies: a preliminary risk analysis on the basis of a workshop organized in Brussels on 1-2 march 2004 by the health and consumer protection directorate general of the european commission*. European Communities - Community Health and Consumer Protection, Brussels.
- EC. (2004). *Towards a European Strategy for Nanotechnology. Communication from the Commission*. Communication, European Community, Brussels.
- ECHA. (2018). *NanoData Nanotechnology Knowledge Base*. (European Chemical Agency) <https://nanodata.echa.europa.eu/index.php?r=sector-contentycaller=regulationysector=EV> (Consultado, noviembre 26, 2018).
- ECHA. (s.f.). (E. C. Agency, Productor) <https://nanodata.echa.europa.eu/index.php?r=sector-contentycaller=regulationysector=EV> (Consultado, noviembre 26, 2018).
- EFSA. (2011). Guidance on the risk assessment of the application of nanoscience and nanotechnologies in the food and feed chain. *EFSA Journal*, 9 (5): 1-36.
- EFSA. (2018). Guidance on risk assessment of the application of nanoscience and nanotechnologies in the food and feed chain: Part 1, human and animal health. *EFSA Journal*, 16 (7): 1-95. (E. s. committee, Ed.)
- Esteve Pardo, José. (1999). *Técnica riesgo y derecho. Tratamiento del riesgo tecnológico en el derecho ambiental*. España: REBIUN.
- Esteve Pardo, José. (2009). *El desconcierto del leviatán. Política y derecho ante las incertidumbres de la ciencia*. Madrid: Marcial Pons.
- ETC group. (2004). *Governments tiptoe toward global nano governance grey-governance? Wednesday*. News Release.
- Foladori, G., Bejarano, F., y Invernizzi, N. (2013). Nanotecnología: gestión y reglamentación de riesgos para la salud y medio ambiente en América Latina y el Caribe. *Trab. Educ. Saúde*, 11 (1): 145-167.
- Fredriksson, M., Blomqvist, P., Winblad, U. (2012). Conflict and compliance in Swedish Health Care Governance: Soft Law in the "Shadow of Hierarchy". *Scandinavian Political Studies*, 35 (1): 48-70.
- Greenpeace. (2007). *Nanotechnology policy y position paper*. Greenpeace.
- ICTA. (2007). *Principles for the oversight of nanotechnologies and nanomaterials*. Obtenido de International Center for Technology Assessment: <http://www.iufdocuments.org/www/documents/Principles%20for%20the%20Oversight%20of%20Nanotechnologies%20and%20Nanomaterials.pdf>
- ISO. (2000). (International Organization of Standarization). Glossary - Business Plan for ISO/TCs: <http://isotc.iso.org/livelink/livelink/fetch/2000/2122/687806/Glossary.htm?nodeid=2778927yvernum=0> (Consultado, septiembre 4, 2019).
- ISO. (s. f.). *International Organization of Standarization*. <https://www.iso.org/committee/381983/x/catalogue/p/1/u/0/w/0/d/0> (Consultado, abril 26, 2019).
- KEMI (s.f.). KEMI - *Swedish Chemicals Agency*. <https://www.kemi.se/en/news-from-the-swedish-chemicals-agency/2017/the-swedish-chemicals-agency-is-introducing-a-reporting-requirement-for-nanomaterials/> (Consultado, noviembre 18, 2018).

- Kika, E. y Bowman, D. (2012). Regulation by means of standardization: key legitimacy issues of health and safety nanotechnology standards. *Jurimetrics*, 53 (1): 11-56.
- Klaine, S., Koelmans, A., Horne, N., Carley, S., Handy, R., Kapustka, L. *et al.* (2012). Paradigms to assess the environmental impact of manufactured nanomaterials. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 13 (1): 3-14.
- Kuzma, J. y Kuzhabekova, A. (2011). Corporate social responsibility for nanotechnology oversight. *Med Health Care and Philos*, 14: 407-419.
- Lazos-Martínez, R. y González-Rojano, N. (2013). Nanometrology in emerging economies: The case of Mexico. *Journal of Metrology Society of India*, 28 (4): 299-309.
- Marchant, G., Sylvester, D. y Abbott, K. (2008). Risk management principles for nanotechnology. *Nanoethics*, 2: 43-60.
- Meili, C. y Widmer, M. (2010). Voluntary measures in nanotechnology risk governance: the difficulty of holding the wolf by the ears. En G. Hodge, D. Bowman, A. Maynard, y E. Elgar (ed.), *International handbook on regulating nanotechnologies*, 446-461.
- Michail, N. (22 de mayo de 2018). *France looks set to ban titanium dioxide*. <https://www.foodnavigator.com/Article/2018/05/22/France-looks-set-to-ban-titanium-dioxide> (Consultado, diciembre 13, 2018).
- Miller, G. y Scrinis, G. (2010). The role of NGOs in governing nanotechnologies: challenging the 'benefit versus risks' framing of nanotech innovation. En G. Hodge, D. Bowman, y A. Maynard, *International Handbook on Regulating Nanotechnologies*. Edward Elgar, 409-445.
- Moles, I. (2001). *Derecho y calidad. El régimen jurídico de la normalización técnica*. España: Ariel Derecho.
- NNI. (2009). *Research and development leading to a revolution in technology and industry. Supplement to the president's FY 2010 budget*. National Nanotechnology Initiative, NSET y NSTC-COT, Washington.
- OECD. (2010). *Nanosafety at the OECD: The first five years 2006-2010* OECD January 2011. Better policies for better lives. 16 pp.
- Ponce del Castillo, A. (2010). *The EU approach to regulating nanotechnology*. Brussels. European Trade and Union Institute, Bruselas.
- PROSAFE. (2017). *The ProSafe White Paper. Towards a more effective and efficient governance and regulation of nanomaterials*.
- Ramachandran, G., Wolf, S., Paradise, J. y Kuzman, J. F. (2011). Recommendations for oversight of nanobiotechnology: dynamic oversight for complex and convergent. *J. Nanopart Res.*, 13: 1345-1371.
- Rasmussen, K., González, M., Kearns, P., Sintes, J., Rossi, F. y Sayre, P. (2016). Review of Achievements of the OECD Working Party on Manufactured Nanomaterials' Testing and Assessment Programme. From Exploratory Testing to Test Guidelines. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 74: 147-160. Elsevier, Ed.
- Roig, A. (2018). Nanotechnology governance: from risk regulation to informal platforms. *Nanoethics*, 12: 115-121.

- Skjærseth, J. B., Stokke, O. S., Wettestad, J. (2006). Soft law, hard law, and effective implementation of international environmental norms. *Global Environmental Politics*, 6 (3): 104-120.
- RS y RAE. (2004). *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties*. Royal Society y Royal Academy of Engineering. Cardiff: Clyvedon Press.
- Saldívar-Tanaka, L. (2019a). Regulando la nanotecnología. *Mundo Nano*. 12(22): 1-21e. México.
- Saldívar-Tanaka, L. (2019b). *Regulando lo invisible. El principio de precaución y la política de nanotecnología en México*, tesis de doctorado. Ciudad de México: El Colegio de México. 302 pp.
- SRU. (2011). *Precautionary Strategies for managing nanomaterials. Chapter 7: Conclusions and recommendations. June: 1-40*. German Advisory Council on the Environment.
- STOA. (2012). *NanoSafety - Risk Governance of Manufactured Nanoparticles*. Final report, Science and Technology Options Assessment (STOA), European Parliament Fleischer To. 129 pp.

Temática y alcance

Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología es una revista científica de acceso abierto revisada por pares, dirigida a especialistas en nanociencias y nanotecnología. Tiene como objetivo dar a conocer los principales resultados de investigación en el área, incluyendo sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales. Por su naturaleza es una publicación de alcance internacional. Publica artículos exclusivamente de investigación y revisiones del campo de conocimiento de interés, escritos tanto en inglés como en español.

Se publica dos veces al año (los meses de enero y julio), en formato impreso y electrónico. Editada y patrocinada desde 2008 de forma ininterrumpida por la Universidad Nacional Autónoma de México.

Política de secciones

Editorial

Escrita por los integrantes del Comité Editorial y, cuando así corresponda, también por los editores invitados. Los textos aquí incluidos destacan las temáticas abordadas en cada fascículo, haciendo énfasis en las principales tendencias de investigación en el área. De igual forma, es un espacio donde se presentan los avances y logros de la revista, así como temas de interés editorial.

Artículos de revisión

Por invitación de los editores o del Comité Editorial. Versan sobre los avances y controversias en el campo de las nanociencias y la nanotecnología, con una amplia revisión bibliográfica, destacando puntos de vista analíticos. Su principal propósito es ofrecer una actualización integral acerca de los temas que trata la revista. Todas las colaboraciones solicitadas para esta sección serán sometidas a dictamen académico bajo la modalidad pares ciegos.

Artículos de investigación

Artículos de alto nivel producto de investigaciones originales e inéditas dentro del campo de las nanociencias y la nanotecnología, tomando en consideración sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales. Hallazgos o resultados originales de proyectos de investigación que evidencien una postura teórica, metodología clara, resultados, discusión y conclusiones. Todas las colaboraciones dirigidas a esta sección serán sometidas a dictamen académico bajo la modalidad pares ciegos.

Dictamen editorial

Los autores que postulen un artículo para su posible publicación en *Mundo Nano* deberán remitir—completa y en su versión final— la documentación indicada en la sección [requisitos para la postulación de originales](#). Una vez que el equipo editorial acredite el cumplimiento de todos los requisitos de postulación, el texto será remitido a dictamen editorial el cual contempla las siguientes etapas:

1. Acreditar una revisión bajo la herramienta aprobada por el Comité Editorial para detección de plagio. Sólo posterior a ello será posible continuar con las siguientes etapas del dictamen editorial.
2. Se verificará que el texto postulado guarde relación con el enfoque y alcance de la revista. No se considerarán

aquellos trabajos que no contemplen explícitamente como componente relevante la dimensión nano.

3. Se revisará que el texto cumpla con todas y cada una de las indicaciones de forma señaladas en los [requisitos para la postulación de originales](#) y [requisitos para la entrega de originales](#) así como en las [instrucciones para los autores](#).
4. Se revisará que la bibliografía a la que se recurre sea pertinente y actualizada, y que esté debidamente estandarizada según la norma Chicago ver: http://www.chicagomanualofstyle.org/tools_citationguide.html
5. De acuerdo con los lineamientos de política editorial aprobados por el Comité Editorial, se dará prioridad a los textos cuya bibliografía se entregue gestionada electrónicamente y con hipervínculos activos a los DOI respectivos, en todos los casos que así corresponda.

Una vez que el artículo postulado acredite el dictamen editorial, se notificará formalmente al autor de contacto el registro e inicio del proceso de dictamen académico.

Dictamen académico

Los artículos deberán acreditar favorablemente el proceso de dictamen académico el cual operará bajo la modalidad de doble revisión por pares ciegos, donde la identidad tanto de los autores como de los dictaminadores permanecerán en anonimato, para ello se tomarán en consideración los siguientes lineamientos:

1. Los artículos que acrediten el dictamen editorial serán enviados a académicos expertos en la misma área disciplinaria y temática que las del texto postulado. Los revisores serán seleccionados de entre la cartera de árbitros—integrada por especialistas de instituciones nacionales e internacionales— quienes emitirán comentarios acerca de la pertinencia y calidad académica del texto propuesto y determinarán la factibilidad de la publicación del texto en cuestión.
2. Los dictaminadores tendrán bajo su responsabilidad revisar y analizar la pertinencia académica, teórica y metodológica de todos y cada uno los artículos que les sean asignados. Serán ellos los responsables de revisar la presencia explícita del apartado teórico-metodológico, así como su congruencia respecto del campo de estudios, la coherencia entre el aporte académico y la relevancia de los hallazgos descritos, así como la actualidad y oportunidad de la bibliografía a la que se recurre.
3. Todos los textos serán remitidos a dos expertos—adscritos a una institución distinta de la adscripción de los autores— quienes emitirán sus comentarios. En caso de discrepancia en los dictámenes, se recurrirá a un tercer evaluador para que dirima el desacuerdo.
4. Finalmente, con base en las recomendaciones de los revisores, la decisión de los editores de *Mundo Nano* será:
 - a. Recomendar su publicación sin modificaciones.
 - b. Recomendar su publicación con cambios menores, y que no hacen necesaria una segunda revisión por parte de los árbitros.
 - c. Condicionar su publicación a la realización de cambios importantes, lo que obliga a una nueva revisión por parte de los revisores. Este proceso se puede repetir hasta un máximo de tres rondas, si a este

punto el documento aún no es recomendado para su publicación, el artículo será rechazado sin opción a un nuevo envío.

d. No recomendar su publicación.

5. Para que un texto sea aprobado para su publicación es indispensable que al menos dos de los tres dictámenes sean positivos.
6. La dirección editorial garantizará, en todos los casos, que los dictámenes entregados a los autores contengan argumentos sólidos que respalden la decisión editorial.
7. Los resultados del proceso de dictamen académico serán inapelables en todas las circunstancias.
8. En caso de recibir observaciones, el autor tendrá un plazo de veintidós días naturales para hacer llegar al editor la nueva versión del trabajo. De hacerlo fuera de este plazo, el documento iniciará un nuevo proceso de dictamen.
9. El tiempo para que el documento sea turnado a dictamen estará en función del número de artículos en la lista de espera. Los árbitros, una vez recibido el artículo, tendrán cuatro semanas para realizar la revisión y entregar el resultado.
10. Los documentos aceptados iniciarán el proceso de edición (corrección de estilo, marcaje de metadatos, formación, maquetación etc.), para, posteriormente, ser incluidos en el fascículo que corresponda, según la decisión de los editores responsables.
11. Una vez concluido el proceso editorial (corrección de estilo, marcaje de metadatos, formación y maquetación), la versión preliminar del texto será turnada a los autores para su última revisión y aprobación. Los autores tendrán un plazo de tres días naturales para la entrega del visto bueno, si no se entregaran comentarios en dicho plazo, la coordinación editorial de la revista asumirá que los autores han dado su aprobación tácita.

Política de acceso abierto

Los autores que publiquen en *Mundo Nano* aceptan las siguientes condiciones:

1. De acuerdo con la legislación de derechos de autor, *Mundo Nano, Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* reconoce y respeta el derecho moral de los autores, así como la titularidad del derecho patrimonial, el cual será transferido —de forma no exclusiva— a la revista para su difusión en acceso abierto.
2. *Mundo Nano* no realiza cargos a los autores por enviar y procesar artículos para su publicación.
3. Todos los textos publicados por *Mundo Nano* —sin excepción— se distribuyen amparados bajo la licencia *Creative Commons 4.0 Atribución-No Comercial (CC BY-NC 4.0 Internacional)*, que permite a terceros utilizar lo publicado siempre que mencionen la autoría del trabajo y a la primera publicación en esta revista.
4. Los autores pueden realizar otros acuerdos contractuales independientes y adicionales para la distribución no exclusiva de la versión del artículo publicado en *Mundo Nano* por ejemplo incluirlo en un repositorio institucional o darlo a conocer en otros medios en papel o electrónicos, siempre que indique clara y explícitamente que el trabajo se publicó por primera vez en *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*.

5. Para todo lo anterior, los autores deben remitir el formato de carta-cesión de la propiedad de los derechos de la primera publicación debidamente requisitado y firmado. Este formato debe ser remitido en archivo PDF al correo: mundonano@unam.mx



Esta obra está bajo una licencia *Creative Commons Reconocimiento-No Comercial 4.0 Internacional*.

Código de ética

Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología se suscribe al código de ética para la actuación y desempeño de los actores involucrados en el proceso de publicación de esta revista (editores, comité editorial, autores y revisores) establecidos por el Comité de Ética para Publicaciones (COPE, por sus siglas en inglés) y disponible en <https://publicationethics.org/resources/code-conduct>

Detección de plagio

En *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología* se utiliza un software especializado para la detección de plagio. Los textos recibidos serán sometidos a revisión antes de enviarlos a dictamen editorial y académico, se rechazarán si el porcentaje de similitud con otro texto publicado o disponible en internet sea superior a 50%.

Si se detecta o sospecha el uso de información redundante o duplicada en un texto postulado, el procedimiento a seguir es el que COPE resume en el siguiente diagrama: <https://publicationethics.org/files/Spanish%20%281%29.pdf>

Preservación de archivos

Esta revista utiliza el sistema LOCKSS para crear un sistema de almacenamiento distribuido entre las bibliotecas participantes y permite la creación de archivos permanentes en la revista con fines de conservación y restauración ver más: <https://www.lockss.org/>

Lineamientos y buenas prácticas editoriales

Estos lineamientos hacen referencia a las políticas de buenas prácticas editoriales del COPE y disponible en: <http://publicationethics.org/resources/guidelines>

Funciones y responsabilidades del Comité Científico

- Promover entre la comunidad académica nacional e internacional la postulación de trabajos para su publicación en la revista.
- Sugerir lineamientos académicos para actualizar la política editorial de la revista.
- Promover la difusión de la revista en medios académicos nacionales e internacionales.
- Participar como dictaminadores de trabajos recibidos para su publicación o recomendar a otros expertos como dictaminadores.

Funciones del Comité Editorial

- Promover entre la comunidad académica nacional e internacional la postulación de trabajos para su publicación en la revista.

- Apoyar en la selección de los dictaminadores para los trabajos recibidos, así como deliberar sobre las mejores opciones de dictaminadores en casos necesarios.
- Decidir sobre la pertinencia de publicación de los materiales recibidos, apoyándose en los dictámenes de expertos.
- Aprobar el contenido propuesto para cada número de la revista.
- Revisar y evaluar cada número publicado.
- Colaborar con las instancias correspondientes para mantener la periodicidad establecida para la publicación.

Funciones y responsabilidades del editor en jefe y editores

- Coordinar las acciones conducentes al cumplimiento de los objetivos de la revista.
- Procurar un alto nivel académico en el contenido que se publica.
- Recibir los trabajos propuestos para su publicación y solicitar los dictámenes académicos.
- Vigilar el cumplimiento de las recomendaciones de los dictaminadores.
- Informar a los autores la fase del proceso editorial en la que se encuentre el texto enviado.
- Informar al Comité Editorial sobre el proceso de arbitraje de todos los materiales recibidos, cuidando la confidencialidad
- Proponer al Comité Editorial el contenido de cada número de la revista, a partir de los textos que estén corregidos y aprobados al momento.

Funciones y responsabilidad del editor asociado

- Coordinar el proceso de dictamen editorial.
- Planificar y coordinar el proceso de producción editorial de la revista.
- Supervisar el procesamiento técnico de los materiales aprobados por el Comité Editorial, una vez que han cubierto los requisitos académicos establecidos.
- Supervisar la corrección de estilo y la calidad técnica de la revista.
- Colaborar para mantener la periodicidad establecida para la publicación de la revista y para que la difusión y distribución de cada número inicie durante el primer mes del periodo correspondiente.

Responsabilidades de los autores

- Atender los requisitos de publicación de la revista relativos a: originalidad, que el texto sea inédito, pertinencia.
- Presentar sus resultados con honestidad y sin mentira, falsificación o manipulación de datos.
- Asumir la responsabilidad colectiva, si es el caso, para el trabajo presentado y publicado.
- Las fuentes de financiamiento y los conflictos de interés pertinentes deben señalarse en el artículo.
- Citar el trabajo de los demás con precisión y sólo referir publicaciones utilizadas en el texto.
- Los autores deben informar a los editores si los resultados han sido publicados con anterioridad o si varios informes o análisis múltiples de un mismo conjunto de datos están bajo consideración para su publicación en otro lugar. Los autores deben proporcionar copias de las publicaciones o trabajos afines presentados a otras revistas.

Responsabilidades de los dictaminadores

- Aceptará la revisión de textos que se ajusten a su área de especialidad, con el fin de realizar una evaluación adecuada.
- Declarará desde el inicio del proceso si existe conflicto de interés. Si se tiene sospecha de la identidad del autor(es), notificar a la revista si este conocimiento plantea cualquier posible conflicto de intereses.
- Rechazará la revisión de inmediato si no le es posible entregarla en el plazo acordado.
- Emitirá su evaluación basándose en la originalidad, la contribución del artículo a la temática, la metodología empleada, la pertinencia y actualidad de la bibliografía utilizada; el estilo, la coherencia y la calidad en la estructura y en la redacción del texto.
- Informará a la revista, de inmediato, si durante la evaluación encuentra o descubre que no tiene la experiencia necesaria para evaluar todos los aspectos del texto.
- Sus críticas serán objetivas, específicas y constructivas.
- Definirá con claridad la aprobación, rechazo o condicionamiento del texto.
- Emitirá su evaluación en el plazo acordado.
- Respetará la confidencialidad durante y después del proceso de evaluación.
- No utilizará contenido del texto revisado o en revisión.
- No involucrará a otras personas en la revisión que le fue solicitada.
- Comunicar a la revista si detecta similitud del texto con otro que haya revisado o si identifica cualquier tipo de plagio.
- No se permite transferir la responsabilidad de realizar un dictamen a ninguna otra persona, asistente o colaborador.

Registro en directorios y bases de datos de contenido científico

	Sistema Regional de Información en Línea para Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal (Latindex-Catálogo)
	Índice de Citas Latinoamericanas en Ciencias Sociales y Humanidades de la UNAM (CLASE)
	Bibliografía Latinoamericana (Biblat)
	Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Envíos online

¿Ya cuenta con nombre de usuario/contraseña para *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología*?

VAYA A IDENTIFICACIÓN

¿Necesita un nombre de usuario/a/contraseña?

VAYA A REGISTRO

Es necesario registrarse e identificarse para poder enviar artículos *online* y para comprobar el estado de los envíos.

Requisitos para la postulación de originales

Los artículos que sean postulados para su posible publicación en *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencia y Nanotecnología* deberán remitir la siguiente documentación completa y en su versión final a través de la interfase Open Journal Systems. No se aceptarán postulaciones que no sean enviadas por este medio:

1. **Carta de originalidad y no postulación simultánea**, esta carta también debe ser llenada con los datos del autor o autores, y, en el caso de artículos con dos o más autores, se deben proveer los datos de todos y cada uno de ellos. Se deberá identificar al autor que firma como responsable del texto, así como al autor de correspondencia.
2. **Formato de cesión de derechos patrimoniales**, debe ser llenado y firmado con los datos del autor o autores. En el caso de artículos con dos o más autores, se deben proveer los datos de todos y cada uno de ellos, y se deberá identificar al autor que firma como responsable del texto, así como al autor de correspondencia.
3. Anexar el contenido completo del artículo que se postula y los archivos adicionales, en su versión final. No se aceptarán cambios una vez iniciado el proceso.

Requisitos para la entrega de originales

Para la entrega del material se deberán tomar en consideración los siguientes criterios:

1. **Página de presentación**: se deberá anotar el título del artículo, el cual deberá ser corto y atractivo; el nombre del autor —o autores— y una breve semblanza curricular de no más de tres líneas. Se deberán indicar las instituciones de adscripción de cada autor, con las direcciones postales y electrónicas, así como los números telefónicos. En esta página también se deberá precisar al autor que firma como responsable del texto, así como al autor de correspondencia.
2. Entregar el contenido textual en archivos en formato electrónico para procesador de textos, sin clave de contraseña (el envío de archivos en PDF no es pertinente para el proceso editorial).
3. Entregar fotografías e imágenes en archivos electrónicos en formato jpg (o compatible) con al menos 300 dpi de resolución. Es indispensable anexar las gráficas, tablas o cuadros en hoja de cálculo por separado. Las imágenes de gráficas, cuadros o tablas no son pertinentes para el proceso editorial.
4. Contar con los derechos de reproducción del material gráfico, imágenes, fotografías, obra artística, etcétera, ya sea por parte del propio autor (autores), o bien de terceros.
5. Una vez cumplidos los requisitos de postulación el texto será remitido a **Dictamen Editorial**.

Instrucciones para autores

1. **Naturaleza de los trabajos**: las contribuciones que se reciban para su eventual publicación deben ser resultados originales derivados de un trabajo académico de alto nivel. Sólo se aceptarán documentos vinculados con la

nanociencia y la nanotecnología, incluyendo abordajes que destaquen sus implicaciones sociales, ambientales, éticas y legales, con la condición de presentar de manera explícita y detallada las estrategias teórico-metodológicas a las que se recurre y enfatizar los hallazgos producto de su aplicación.

2. **Extensión y formato**: los artículos de investigación podrán tener una extensión de entre 8,000 y 10,000 palabras, y las revisiones de entre 5,000 y 8,000 palabras. Deberán estar escritos en procesador de textos, en tamaño carta con márgenes de 2.54 centímetros, Times New Roman de 12 puntos, interlineado doble, sin espacio entre párrafos. Las páginas deberán estar foliadas desde la primera hasta la última en el margen inferior derecho. La extensión total incluye abordaje textual, bibliografía, tablas, gráficas, figuras, imágenes y todo material adicional.
3. **Exclusividad**: los trabajos enviados a *Mundo Nano* deberán ser inéditos y sus autores se comprometen a no someterlos simultáneamente a la consideración de otras publicaciones, por lo que es necesario adjuntar este documento: **Carta de originalidad y no postulación simultánea**.
4. **Coautorías**: de acuerdo con la política editorial y respecto de la autoría colectiva, se aceptarán como máximo cuatro autores, si se postularan artículos con más autores se deberá justificar la razón y naturaleza de la coautoría, quedando a juicio del Comité Editorial la aceptación o rechazo editorial del documento. En todos los casos se deberá indicar el tipo de participación de cada uno de los autores. Por ningún motivo se aceptará cambio en el orden en que fueron presentados los autores al momento de la postulación, y no será posible omitir ni agregar ningún autor que no hubiese sido señalado desde el inicio, por lo que será necesario identificar dicha información en los datos de registro.
5. **Frecuencia de publicación**: cuando un autor ha publicado en *Mundo Nano*, deberá esperar un año para publicar nuevamente.
6. **Idiomas de publicación**: se recibirán textos escritos tanto en español como en inglés.
7. **ID Autores**: es indispensable que todos y cada uno de los autores proporcionen su número de identificador normalizado ORCID. Para mayor información ingresar a www.orcid.org
8. **Institución de adscripción**: es indispensable señalar la institución de adscripción y país de todos y cada uno de los autores, evitando el uso de siglas o acrónimos. Se debe evitar la traducción de los nombres de instituciones.
9. **Anonimato en la identidad de los autores**: los artículos no deberán incluir en el cuerpo del artículo, ni en las notas a pie de página información que revele su identidad, ello con el fin de asegurar una evaluación anónima por parte de los pares académicos que realizarán el dictamen. Si es preciso, dicha información podrá agregarse una vez que se acredite el proceso de revisión por pares.
10. **Estructura de los artículos**: los artículos incluirán una introducción que refleje con claridad los antecedentes del trabajo, el método o estrategia de análisis a la que se recurre, discusión, resultados, conclusiones y bibliografía. Si así lo consideran los autores se podrán presentar secciones y apartados propiamente jerarquizados y diferenciados sólo con el uso de tipografía (sin usar números arábigos o romanos).

11. **Título:** el título del artículo de máximo 15 palabras deberá estar en español e inglés y deberá expresar de manera clara, concisa y descriptiva el contenido.
12. **Resumen y abstract:** deberá integrarse un resumen en español e inglés, de máximo 150 palabras, donde se describa el tema, propósito y resultados principales del trabajo. Se recomienda que el resumen responda a los siguientes temas: pregunta a la que responde el texto, marco o perspectiva teórica asumida, metodología empleada y principales hallazgos.
13. **Palabras clave y keywords:** se deberá incluir una lista de 3 a 5 palabras clave en español e inglés.
14. **Uso de siglas y acrónimos:** para el uso de acrónimos y siglas en el texto, la primera vez que se mencionen, se recomienda escribir el nombre completo al que corresponde y enseguida colocar la sigla entre paréntesis. Ejemplo: Petróleos Mexicanos (Pemex), después sólo Pemex.
15. **Anexos y apéndices:** los artículos no incluirán anexos o apéndices, para ese caso se sugiere al autor el depósito de los mismos en repositorios de datos y, en su caso, indicar el DOI correspondiente para consulta.
16. **Notas:** las notas deberán indicarse a pie de página, estar numeradas y ser las estrictamente necesarias. Las notas a pie de página se reservarán para ampliaciones al texto o aclaraciones del/la autor/a, no podrán utilizarse para indicar bibliografía con locuciones latinas.
17. **Tablas y figuras:** se incluirán al final del artículo con la anotación precisa para su inclusión en el lugar donde son mencionados en el texto. Por ejemplo: Aquí tabla 1. La numeración de las tablas será consecutiva, en orden ascendente y con números arábigos. De igual manera el título se ubicará en la parte superior y la fuente completa a pie de tabla. Los autores tendrán la obligación de revisar que la fuente de todas las tablas y figuras esté indicada en la bibliografía final.
18. **Elementos gráficos:** todos los elementos gráficos, esquemas, mapas, etc., se nombrarán Figuras y tendrán una numeración consecutiva en números arábigos. El título se ubicará en la parte superior y la fuente completa a pie de cada figura. El autor tendrá la obligación de revisar que las fuentes de todas las figuras estén indicadas en la bibliografía final. Además de incluirlos en el artículo, todo elemento gráfico se entregará en archivo independiente en formato jpg (o compatible), con una resolución mínima de 300 dpi. Si las gráficas son elaboradas en Microsoft Excel, se deberá anexar el archivo fuente.
19. **Información adicional:** los artículos no incluirán epígrafes ni dedicatorias.
20. **Las referencias y citas bibliográficas:** al final del artículo deberán indicarse todas y cada una de las fuentes citadas en el cuerpo del texto (incluyendo notas, fuentes de las tablas y figuras). El autor debe revisar cuidadosamente que no haya omisiones ni inconsistencias entre las obras citadas y la bibliografía. Se incluirán en la lista de referencias sólo las obras citadas en el cuerpo y notas del artículo. La bibliografía deberá presentarse estandarizada recurriendo a la norma Chicago, tomando como guía los siguientes ejemplos:

Artículos en revistas (no se abrevien los títulos ni de los artículos ni de las revistas):

- Takeuchi, N. 1998. Cálculos de primeros principios: un método alternativo para el estudio de materiales. *Ciencia y Desarrollo*, 26(142): 18.

Libros:

- Delgado, G. C. 2008. *Guerra por lo invisible: negocio, implicaciones y riesgos de la nanotecnología*. México: CEIICH, UNAM.
- Internet:
 - NobelPrice.org. 2007. The Nobel Prize in Physics 1986. http://www.nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1986/press.html

Estos lineamientos fueron aprobados por el Comité Científico y el Comité Editorial de *Mundo Nano. Revista Interdisciplinaria en Nanociencias y Nanotecnología*, el día 12 de febrero de 2018, y se reflejará en los contenidos que se publiquen a partir de 2019).

Lista de comprobación de preparación de envíos

Como parte del proceso de envío, se les requiere a los autores que indiquen que su envío cumpla con todos los siguientes elementos, y que acepten que envíos que no cumplan con estas indicaciones pueden ser devueltos al autor.

1. El envío no ha sido publicado previamente ni se ha enviado previamente a otra revista (o se ha proporcionado una explicación en Comentarios al / a la editor/a).
2. El archivo enviado está en porcesador de palabras, sin contraseña de lectura.
3. Se han añadido direcciones web para las referencias donde ha sido posible.
4. El texto tiene interlineado simple; el tamaño de fuente es 12 puntos; se usa cursiva en vez de subrayado (exceptuando las direcciones URL); y todas las ilustraciones, figuras y tablas están dentro del texto en el sitio que les corresponde y no al final del todo.
5. El texto cumple con los requisitos bibliográficos y de estilo indicados en las instrucciones para autores, que se pueden encontrar en Acerca de la revista.
6. Si está enviando a una sección de la revista que se revisa por pares, tiene que asegurarse de que las instrucciones en garantizar una evaluación por pares anónima han sido seguidas.

Declaración de privacidad

Los nombres y direcciones de correo-e introducidos en esta revista se usarán exclusivamente para los fines declarados por esta revista y no estarán disponibles para ningún otro propósito u otra persona.

Garantizar una evaluación por pares anónima

Para asegurar la integridad de la evaluación por pares anónima para el envío a la revista, se debe intentar que los autores y los revisores desconozcan sus identidades entre ellos. Esto implica que los autores, editores y revisores (los cuales suben documentos como parte de su revisión) comprueben si los siguientes pasos se han seguido cuidadosamente en cuanto al texto y las propiedades del archivo:

1. Los autores del documento han eliminado sus nombres del texto, con "Autor/a" y el año que se usa en las referencias y en las notas a pie de página, en vez del nombre de los autores/as, el título del artículo, etcétera.
2. En los documentos de Microsoft Office, la identificación del autor también debe eliminarse de las propiedades del archivo.

Para **Microsoft 2003** y versiones previas, y versiones de Word de **Macintosh**:

- Seleccione en el menú Archivo: Guardar como > Herramientas (u Opciones en Mac) > Seguridad > Eliminar información personal en las propiedades del archivo al guardar > Guardar.

Para **Macintosh Word 2008** (y futuras versiones):

- En el menú Archivo seleccione "Propiedades".
- En la pestaña Resumen elimine la información identificativa de todos los campos.
- Guarde el archivo.

Para **Microsoft 2007** (Windows):

- Haga clic en el botón de Office en la esquina superior izquierda de la aplicación Office
- Seleccione "Preparar" en el menú Opciones.
- Seleccione "Propiedades" para el menú Opciones de "Preparar".
- Elimine toda la información de los campos de propiedades del documento que aparecen debajo de menú principal de opciones.
- Guarde el documento y cierre la sección de campos de propiedades del documento.

Para **Microsoft 2010** (Windows):

- En el menú Archivo seleccione "Preparar para compartir".
- Haga clic en el icono "Comprobación de problemas".
- Haga clic en el icono "Inspeccionar documento".
- Desmarque todas las casillas excepto "Propiedades del documento e información personal".
- Ejecute el inspector de documento, el cual realizará una búsqueda en las propiedades del documento e indicará si algún campo de propiedades del documento contiene alguna información.
- Si el inspector de documento encuentra información se lo notificará y le dará la opción "Eliminar todo", en la cual tendrá que hacer clic para eliminar todas las propiedades del documento y la información personal.

Para archivos **PDF**:

- En los PDFs, los nombres de los autores/as también deben ser eliminados de las propiedades del documento que se encuentran debajo de Archivo en el menú principal de Adobe Acrobat.

