

Artículo

Diseño de nuevos Nanomateriales Fotónicos aplicados a la transferencia de alta energía en el campo cercano y lejano

Autores: Guillermo Bracamonte [1], Burkhardt Koenig [2], Alicia Veglia [1], Denis Boudreau [3].

[1]. Instituto de Investigaciones en Físicoquímica de Córdoba (INFIQC), Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Nacional de Córdoba. Ciudad Universitaria, 5000, Córdoba, Argentina.

[2]. Institut für Organische Chemie, Universität Regensburg 93040 Regensburg, Alemania.

[3]. Département de chimie et Centre d'optique, photonique et laser (COPL), Université Laval, Québec (QC), Canadá, G1V 0A6.

Resumen

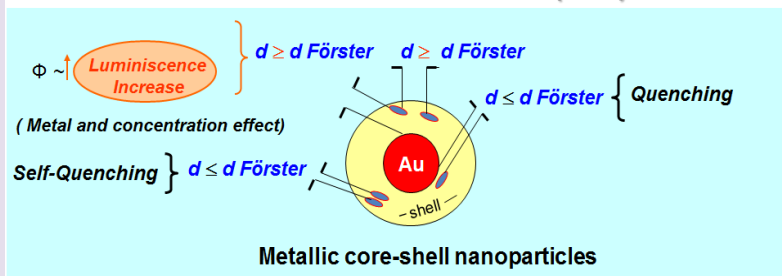
La colecta, transferencia y almacenamiento de energía en sus diferentes formas tales como señales, lumínica clásica, fotónica, cuántica no-clásica aplicadas a la transferencia de energía a diferentes niveles es de vital importancia para el desarrollo de diferentes dispositivos y sistemas de almacenamiento. Estos desarrollos pueden ser desde sensores ultrasensibles, microdispositivos, nanoláseres, nanoantenas, nanoimágenes, encriptamiento de la información, microscopia, pantallas con resolución incrementadas, hasta Nanomateriales relacionados en la producción de baterías de alta duración. Para lograr mencionados objetivos esto implica el desarrollo de nuevas nanoestructuras con diferentes propiedades dependiendo de la aplicación final. Es por ello que nuestros grupos de trabajo se encuentran realizando actividades de investigación básica y aplicaciones en las áreas mencionadas. En la presente publicación de difusión científica para toda la comunidad se exponen parte de nuestros actuales desarrollos y artículos relacionados de literatura.

Son de nuestro interés diferentes áreas tales como nanoFotónica, nanoplasmónica, nanoláseres y biofotónica, las cuales estudian la transmisión e intensidad de la energía a una escala nanométrica acompañada de su inmediata transducción con un impacto en su cercanía y posterior efecto macroscópico en diferentes áreas de la ciencia. La energía generada en estos tipos de aplicaciones permite por ejemplo mediante la fluorescencia Incrementada por la presencia de una superficie metálica (**MEF**) acoplados a reacciones de transferencia de energía (**FRET**) excitar a una molécula fluorescente e incrementar su emisión en varios órdenes. De esta manera se expondrán y discutirán numerosos ejemplos de desarrollos y aplicaciones de mencionados fenómenos de transferencia de alta energía en el campo cercano en el orden de nanómetros hasta una escala de mayores dimensiones con efecto macroscópicos.

Graphical abstract

Microdevices fabrication as acceptors and high energy emitters based on Hybrids Nanomaterials

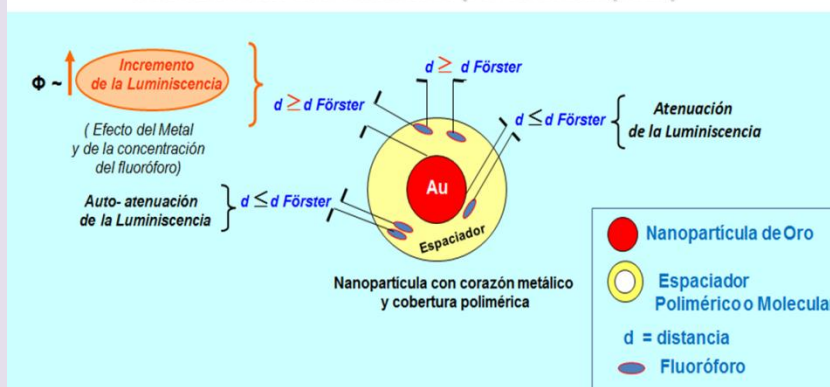
Metal enhanced fluorescence (MEF)



Resumen gráfico

Fabricación de Microdispositivos aceptores y emisores de energía en base a Nanomateriales híbridos

Fluorescencia Incrementada por el Metal (MEF)



Palabras claves

Nanomateriales fotónicos; Nanoláseres; Sistemas supramoleculares Luminiscentes, Biofotónica, Microdispositivos optoelectrónicos.

Key words

Photonic Nanomaterials; Nanolasers; Luminescent Supramolecular systems, Biophotonics, Optoelectronic microdevices.

Abstract

The collection, transfer and storage of energy in different fields by many forms of light including classical and non-classical light signals (i. e. quantum) Quantic, applied to energy transfer at different levels is vital for the developments of microdevices and storage energy systems. Technological developments go from Ultrasensitive detection systems, microchips, Nanolaser, Nanomaging, encrypting of information, super-resolution Microscopy, high resolution screens, to Nanomaterials applied to high durability batteries. In order to accomplish these objectives the development of new Nanostructures with different properties depending of the final application is needed. For this reason our work teams are developing research in these fields related to enhanced luminescence and energy transfer in supramolecular host-guest systems, organized systems as vesicles and design of new Photonic Nanomaterials applied to the transfer and storage of high energy in the near and far field applied to enhanced transfer in luminescent and Ultraluminescent Nanodevices.

In the present scientific advancement publication it will be reported to the community ours recent published articles. Our fields of interest covers Nanophotonics, Nanoplasmonics, Nanolasers, Biophotonics involucrating the transmission of high energy intensities in the near field accompanied with transfer to a macroscopic level. This high energy is applied in phenomena such as Metal Enhanced Fluorescence (**MEF**) coupled to Forster Resonant Energy Transfer (**FRET**). Many examples of developments and applications will be discussed.

Introducción

El diseño de Nanomateriales aplicados al almacenamiento, transferencia de energía y transducción de señales electrónicas es de vital importancia debido a sus variadas aplicaciones en diversas áreas de la Ciencia, desarrollos Nanotecnológicos para una posterior transferencia tecnológica concreta con su correspondiente impacto social tales como micro-chips y microcircuitos aplicados a la transducción de señales en comunicaciones, sistemas microfluídicos, detección y diagnóstico molecular en Bioquímica, Medicina, etc.. La síntesis de Nanoestructuras híbridas que poseen propiedades de materiales orgánicos e inorgánicos ha generado nuevos Nanomateriales, metamateriales con diversas aplicaciones en el diseño de microdispositivos optoelectrónicos, superconductores, fotónicos, paneles solares, etc. Dichas propiedades tal como, sistemas electrónicos altamente conjugados con la capacidad de absorber y transferir energía; propiedades metálicas, semiconductoras, dieléctricas superconductoras, plasmónicas y luminiscentes le confieren particulares propiedades finales. El desafío en el diseño y síntesis de dichos Nanomateriales es el control espacial de cada uno de los componentes de manera de obtener las propiedades requeridas para la aplicación deseada. Así como las propiedades moleculares son basadas en las estructuras electrónicas de los átomos y distancias interatómicas, en el diseño de Nanomateriales la ubicación espacial de cada uno de los

componentes en el orden de los nanómetros les confieren las propiedades finales macroscópicas deseadas. La síntesis de Nanopartículas metálicas tal como de Oro, Plata, Cobre, etc.; semiconductoras como dióxido de Titanio, Nanopartículas poliméricas con materiales dieléctricos tal como Sílica, polímeros, moléculas orgánicas altamente conjugadas etc. son utilizados para el diseño, síntesis y caracterización de nuevos Nanomateriales fotónicos; y nuevos materiales aplicados a la transferencia y almacenamiento de energía como **OLEDs** (diodos orgánicos emisores de luz), **PLEDs** (diodos emisores de luz plasmónicos), meta-superficies modificadas con aplicaciones a paneles solares, etc.

Desde el punto de vista de la Nanofotónica, el significado de la transmisión e intensidad de la energía a una escala nanométrica acompañada de su inmediata transducción con un impacto en su cercanía y posterior efecto macroscópico puede ser mostrado en recientes investigaciones de alto impacto. Se puede mencionar las propiedades de la Nanoplasmónica, área en la cual el plasmon se describe como una nube electrónica oscilante que genera un campo electromagnético de alta energía en el campo cercano (distancias del orden de los nm) puede ser aplicado de diferentes maneras. Como ejemplo se puede mencionar como el campo electromagnético cercano a la superficie de una Nanopartícula puede tener efecto en un orden 1000 veces más grande tal como en los μm . Esto se ha demostrado mediante la utilización de Nanoestructuras cilíndricas de oro dispuestas espacialmente ordenadas del orden de los 100 nm las cuales generan en base al movimiento oscilante de los electrones estados magnéticos llamados polaritones. Esta propiedad genera una fuerza de torque suficiente como para detener y hacer precesar una microestructura biológica como la de una bacteria alrededor de una Nanopartícula contenida en la Nanoarquitecturaⁱ.

Además, estructuras similares permiten en base a propiedades plasmónicas la generación de Nanoláseres (**NLs**) con aplicaciones en el desarrollo de microdispositivos electrónicos y Nanosensoresⁱⁱ. La energía generada en estos tipos de aplicaciones permite por ejemplo mediante **MEF** excitar a una molécula fluorescente e incrementar su emisión en varios órdenesⁱⁱⁱ. Además, mencionados procesos pueden ser incrementados mediante **FRET**, en donde parámetros como los espaciadores moleculares y distancias intermoleculares deben ser precisamente controlados en el orden de los nm y menores unidades de longitud^{iv}.

En literatura existen numerosos otros ejemplos de desarrollos y aplicaciones de los mencionados fenómenos de transferencia de alta energía en el campo cercano en el orden de nanómetros hasta una escala de mayores dimensiones con efectos macroscópicos, siendo ambos niveles de alto impacto. De manera de concluir esta introducción, mencionamos la importancia de la investigación y transferencia de conocimiento a diferentes niveles escalando su producción^v para la generación de productos en el mercado en base a los materiales desarrollados para una mejor calidad de vida^{vi}.

Referido a lo que nos concierne actualmente a modo de introducción podemos mencionar la utilización de Nanopartículas Ultraluminiscentes para la detección del **ADN** sin amplificación vía **PCR**^{vii,viii} marcado Ultraluminiscente y detección de bacterias

individuales mediante la generación de Nanoimágenes^{ix}. Además, detección de biomoléculas como neurotransmisores^x y péptidos^{xi}, en base a sistemas organizados supramoleculares luminiscentes.

En el presente artículo de difusión se discutirán diferentes pruebas de concepto de Nanoestructuras para el desarrollo de nuevos Nanomateriales fotónicos y se expondrán sus aplicaciones y futuros potenciales desarrollos de alto impacto en la sociedad.

Desarrollo

Nanomateriales involucrados en procesos de transferencia de energía

Los Nanomateriales utilizados en procesos de transferencia de energía deben poseer diferentes propiedades según su función específica en el microdispositivo. Las propiedades requeridas pueden ser tales como conductoras, superconductores, y propiedades ópticas transparentes y activas en intervalos definidos según la necesidad contemplando así todo el espectro electromagnético. Se puede mencionar algunas recientes publicaciones en donde se han aplicado materiales con algunas de las mencionadas propiedades para el diseño de Nanodispositivos, Microdispositivos y nuevos materiales aplicados para la colecta, transferencia y almacenamiento de energía. Por ejemplo, sílica como material dieléctrico y soporte de estructuras para la transferencia de energía. Nanocompositos híbridos de sílica recubiertos de carbono y óxidos reducidos de grafeno poseen grandes períodos de vida en procesos de transferencia y almacenamiento de energía reversibles al 93 % de eficiencia sobre 400 ciclos en baterías de Litio con alta densidad de energía.^{xii} Además, puntos de carbono modificados con Nanoagregados de nanopartículas de oro modificadas con proteína bovina sérica y el núcleo cumarina como cromóforo han sido aplicados a transferencia de energía y almacenamiento con luz blanca^{xiii}. Arreglos nanoestructurados de nanocables dióxido de titanio en tres dimensiones en paneles solares de perovskita generan electrodos con gran superficie y rápido transporte de carga (Ver **Figura 1**)^{xiv}. Mencionados artículos, exponen los Nanomateriales representativos y resumen las propiedades en general que se requieren para el diseño de microdispositivos electrónicos y fotónicos aplicados a la transferencia y almacenamiento de energía (Ver **Figura 2**)^{xv}.

Es importante comprender desde un punto de vista conceptual que los procesos energéticos producidos a una escala nanométrica pueden tener repercusiones macroscópicas ampliando de esta manera las aplicaciones tecnológicas. Además los Nanomateriales producidos en base a su diseño y control de sus propiedades en todo el espectro electromagnético tienen aplicaciones Nanotecnológicas y Biotecnológicas; las cuales van desde la Biodetección, y detección molecular individual, etc.; hasta la producción de sistemas de detección y transducción de fotones individuales con el consecuente impacto en la producción de nuevos componentes Instrumentales de medición aplicados a las más variadas áreas de producción. Es decir, pudiendo

controlar la física y química cuántica, la cual aparenta estar alejada de un grupo humano o comunidad, es posible tener implicancia y alto impacto a un nivel social.

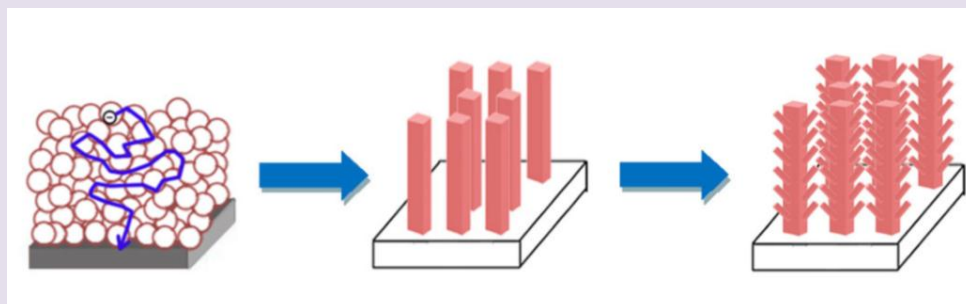


Figura 1. Ilustración esquemática de las Nanopartículas. Arreglos de nanocables 1D, y electrodos basados sobre arreglos orientados 3D unidos a los arreglos de nanocables. Flechas azules representan los pasos en la síntesis para el mejoramiento en la eficiencia del dispositivo. Publicado con permiso de los autores cita [15]. Feng et al. 2014, SPIE-International society for optics and photonics, SPIE Newsroom.

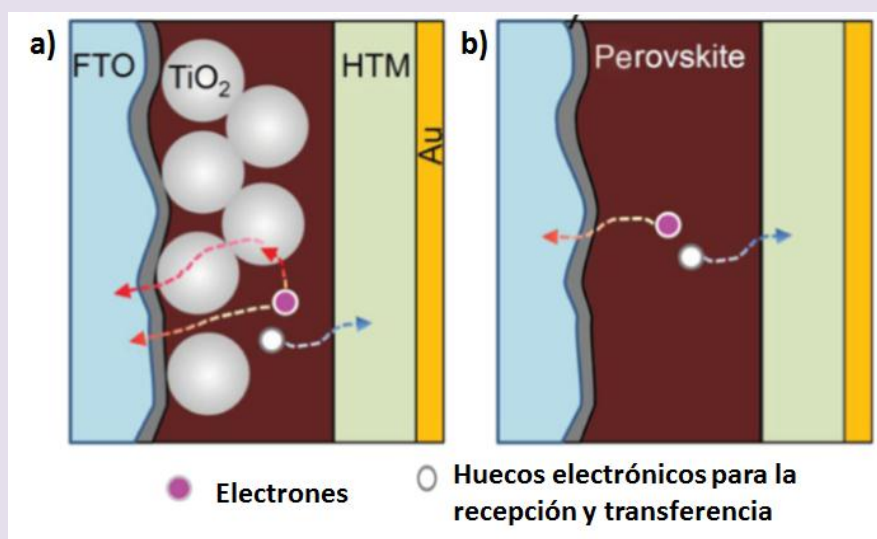


Figura 2. Ilustración esquemática de una celda solar de perovskita no modificada (a) y modificada con nanopartículas de TiO₂ (b). Publicado con permiso de los autores cita [16]. L. Tsakalacos et al. 2015, J. of Photonics for Energy, SPIE.

Nanomateriales Ultraluminiscentes basados en transferencia de energía de Förster (FRET) acoplados al incremento de la fluorescencia por la presencia del metal (MEF).

Recientemente, el desarrollo de técnicas de Nanofabricación tal como litografía de haz electrónico, e iónico y auto-ensamblados, y de nuevas técnicas de caracterización como microscopia de campo oscuro y claro en el campo cercano sumado a la capacidad de cálculo de simulaciones de campos electromagnéticos han motivado al desarrollo de todas las áreas relacionadas^{xvi}.

En los últimos años, el desarrollo en el diseño y síntesis de Nanoestructuras conformadas de un corazón metálico y cobertura de sílica con variables dimensiones han sido realizado. Mencionadas estructuras poseen propiedades plasmónicas particulares según sus dimensiones y geometría, que a su vez pueden interaccionan entre ellas en el campo cercano; y además con fluoróforos u otras especies luminiscentes. De dichas interacciones se generan campos electromagnéticos de alta energía en el campo cercano los cuales pueden excitar a otras especies luminiscentes. De esta manera los fluoróforos ubicados a una determinada distancia del núcleo metálico muestran un incremento de la emisión, efecto el cual es llamado Fluorescencia incrementada por la presencia del metal (**MEF**). Así, las Nanoestructuras poseen alta luminosidad, resolución, disminuyen el fotoblanqueo de los fluoróforos encapsulados. Además, también se ha demostrado que incrementa la transferencia de energía de Förster (**FRET**) en estructuras conformadas con multicoberturas fluorescentes^{xvii}.

Las aplicaciones son variadas en diferentes áreas tales como desde las Ciencias de la Vida hasta el desarrollo de nuevos materiales aplicados a nuevas tecnologías de almacenamiento de energía. Por ejemplo, Química Analítica, Bioquímica, Química Clínica, etc. con el desarrollo de Nanosensores, Ciencias Médicas con desarrollos en Biofotónica y Nanomedicina; y Nuevos Materiales fotónicos con implicancia en el desarrollo de absorción, transferencia de energía (**Figura 3**).

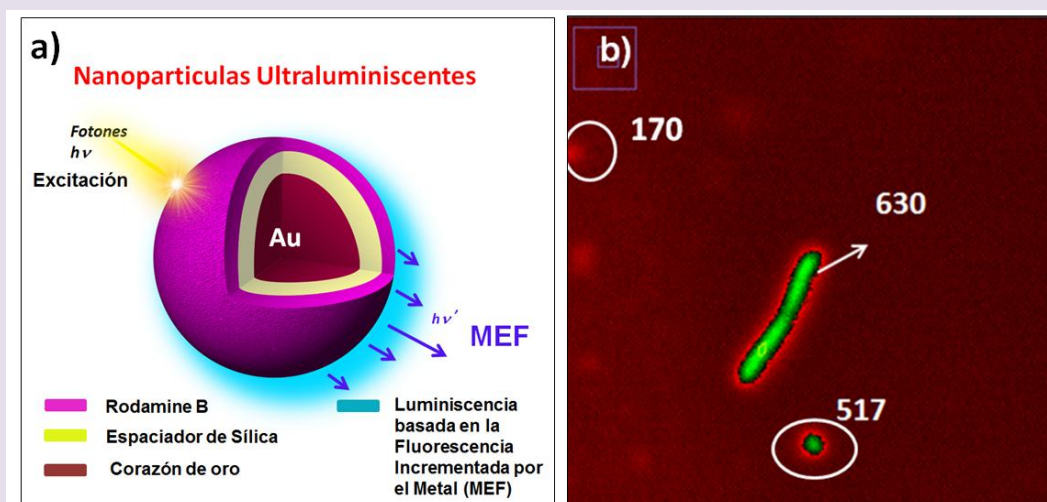


Figura 3. Nanoestructura Ultraluminiscente aplicada a detección individual de bacterias. a) Esquema de Nanopartícula Ultraluminiscente basada en un corazón metálico de Oro de 40 nm y cobertura de sílica de 10 nm. b) Microscopia Laser de Fluorescencia de bacterias de Escherichia coli modificadas con Nanopartículas Ultraluminiscentes. Los valores indican intensidades de Luminiscencia de la

bacteria marcada Luminiscentemente; y de dos distribuciones de intensidades de Nanoparticulas en sus alrededores. Publicado con permiso de los autores cita [10]. Bracamonte et al. 2017, RSC Adv.

Por último es importante mencionar la implicancia de los nuevos materiales híbridos de la combinación de polímeros dieléctricos, moléculas orgánicas altamente conjugadas, semiconductores e interacción con materiales plasmónicos para la generación de señales foto-inducidas con sus consecuentes aplicaciones en transducciones de señales eléctricas en microcircuitos. En los mencionados dispositivos optoelectrónicos el diseño y síntesis de Nanoestructuras receptoras de energía, las cuales participen en la transferencia eficientemente de la misma, al igual que el desarrollo de sistemas de detección es de vital importancia. Este concepto se demuestra en escala reducida como en el diseño de Micro-chips para la generación, transducción y detección de fotones individuales con potenciales aplicaciones en sensores y Biofotónica^{xviii} (**Figura 4**).

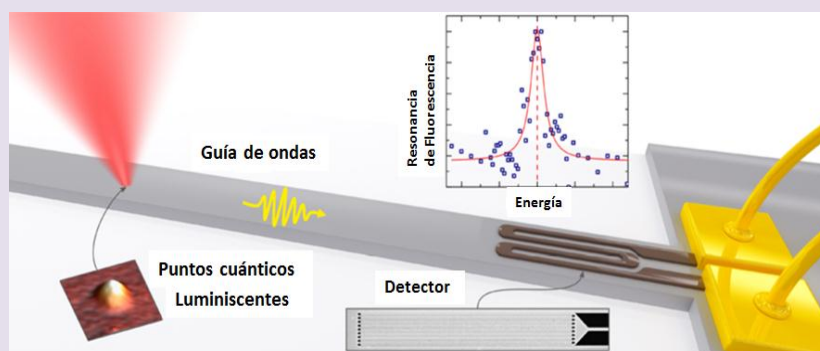


Figura 4. Circuito óptico cuántico: diseño de Chip para la generación y transferencia de luz no-clásica cuántica acoplada a detectores superconductores de fotones individuales. Publicado con permiso de los autores cita [19]. J. Finley et al. 2015, Nano Lett.

Además, la generación de estructuras Ultraluminiscentes poseen potenciales aplicaciones en nuevos materiales aplicados a **PLEDs** y meta-superficies modificadas con aplicaciones a paneles solares.

Microcircuitos fotónicos

El diseño de microcircuitos fotónicos requiere una excitación eléctrica pulsada, la cual sea receptada y transducida mediante un arreglo de componentes debidamente alineados de manera de generar una señal Fotónica no clásica basada en la interacción y transformación de la energía^{xix}. Se puede mencionar como ejemplo práctico el diseño de un circuito fotónico cuántico integrado con una fuente de luz controlada (Ver **Figura 5**)^{xx}. El mismo consta de un sistema compuesto por una fuente de fotones, un semiconductor con propiedades emisoras tal como nanotubos de carbono de paredes simples (**SWNCs**) y un sistema de detección fotónico simple

integrado a nanocables individuales superconductores (SNCPDs) incorporados en guías de ondas electromagnéticas fotónicas de sílica a bajas temperaturas. De esta manera mediante la excitación con pulsos eléctricos se generan la emisión y detección de fotones individuales mediante una vía no-clásica. Potenciales aplicaciones de estos desarrollos pueden ser de los más variados tal como criptografía, simulaciones cuánticas, microprocesadores cuánticos, etc.

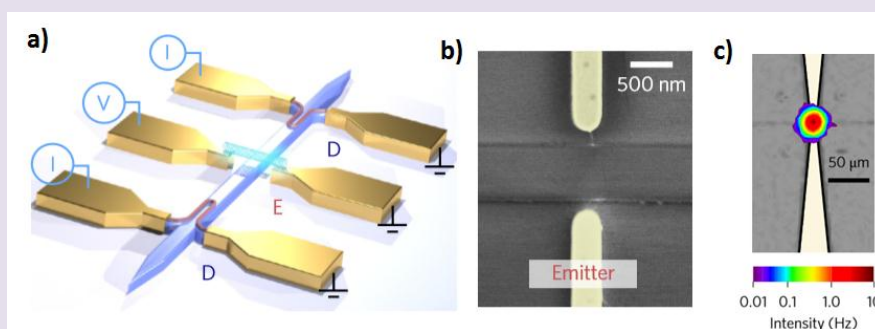


Figura 5. Ilustración esquemática del microcircuito fotónico. a) Guías de ondas como soporte de los diferentes componentes y medio de transducción de fotones b) Microscopía electrónica SEM del nanotubo de carbono de paredes simples entre dos contactos metálicos c) Emisión de los nanotubos de carbono de paredes simples a temperatura ambiente. Publicado con permiso de los autores de cita [20]. W. Pernice et al. 2016, Nature Photonics.

Nanoestructuras Plasmónicas aplicadas a la síntesis de Nanoláseres

El control electrónico generado en base al movimiento oscilatorio de electrones sobre superficies metálicas, llamado efectos plasmónicos producen campos electromagnéticos de alta energía los cuales pueden ser conducidos mediante la apropiada excitación en un medio fotónicos tal como guías de ondas electromagnéticas obtenidas mediante técnicas de grabado sobre materia blanda y técnicas litográficas. Este principio, sumado al control de la dimensión y geometría de Nanomateriales es utilizado para el diseño de Nanoláseres. Por ejemplo en base a nanocables de sulfuro de cadmio y guías de ondas electromagnéticas de sílica fue posible la producción de un campo electromagnético con una resolución por debajo del límite de difracción acompañada de una emisión incrementada debido al confinamiento electrónico y disposición de los elementos constitutivos del dispositivo^{xxi}. El desafío de estos dispositivos es la dispersión de la luz o energía a un nivel nanométrico. Además es importante mencionar que el confinamiento electrónico y energético a una escala nanométrica produce alta energía electromagnética con un alcance de hasta los micrómetros que caracteriza a dicho dispositivo (Ver **Figura 6**)^{xxii}. La síntesis de estos Nanomateriales es de alto interés para transducciones de señales plasmónicas^{xxiii} y luminiscentes^{xxiv} aplicadas en microdispositivos con sistemas de detección ópticos.

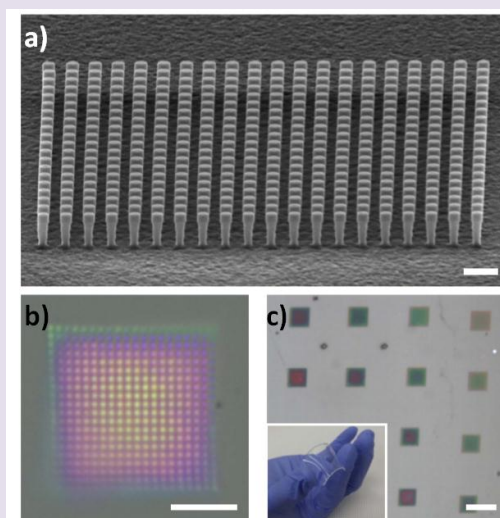


Figura 6. Superficie flexible modificada con Nanoláseres. a) Microscopia electrónica SEM de nanotubos de InGaAsP de hierro depositados sobre una superficie polimérica de PDMS b) Microscopia Óptica de la superficie de la lámina modificada obtenida. Barra de escala 5µm c) Microscopia Óptica de un arreglo de láminas modificadas con nanoláseres. Barra de escala 20µm. Publicado con permiso de los autores cita [22]. H.-G. Park et al. 2016, Nature Communication.

Sistemas Organizados, Química Supramolecular y aplicaciones Luminiscentes

Los sistemas organizados, arreglos y auto-ensamblados moleculares generan Nanoestructuras en dos y tres dimensiones las cuales pueden ser modificadas para darle una determinada funcionalidad. Además estructuras supramoleculares tal como macrociclos poseen nanocavidades de dimensiones definidas las cuales le confieren la propiedad de reconocimiento molecular y formación de complejos de inclusión.

Las nanocavidades de los macrociclos modifican las propiedades espectroscópicas de los analitos incluidos modificando su entorno químico^{xxv} protegiendo el estado excitado de las moléculas e incrementando de esta manera la señal fluorescente^{xxvi}. Además, estos sistemas supramoleculares pueden ser utilizados para la modificación química de Nanopartículas para procesos de transferencia electrónica^{xxvii}, energía luminiscente^{xxviii} y control de efectos luminiscentes^{xxix}.

Por otra parte la utilización de sistemas organizados supramoleculares tal como vesículas han sido utilizadas como plataformas biocompatibles luminiscentes para el diseño y síntesis de sistemas de detección de biomoléculas. Para ello, se realizó la incorporación de receptores supramoleculares para el reconocimiento del analito de interés en una primera etapa, para luego mediante la incorporación de sustratos luminiscentes y **FRET** la detección del mismo^{xxx}. Este fenómeno de transferencia de energía, **FRET**, ocurre a cortas distancias en el orden de la dimensión de las moléculas en donde los rendimientos cuánticos tienen una gran importancia para la transducción e incremento de la señal proveniente del analito, el cual en muestras

biológicas se encuentra a concentraciones bajas. Este concepto ha sido aplicado a la detección de proteínas involucradas en la coagulación tal como la trombina^{xxx}. Además, los sistemas supramoleculares pueden debido a sus interacciones no covalentes, no solamente ser componentes de reconocimiento molecular, sino también ser receptores y agentes de transferencia de energía como en los ejemplos anteriores; y de esa manera conformar Nanomateriales híbridos. Por ejemplo, recientemente se ha desarrollado sistemas supramoleculares poliméricos para ser aplicados como nanocables en microdispositivos optoelectrónicos (Ver **Figura 7**)^{xxxii}.

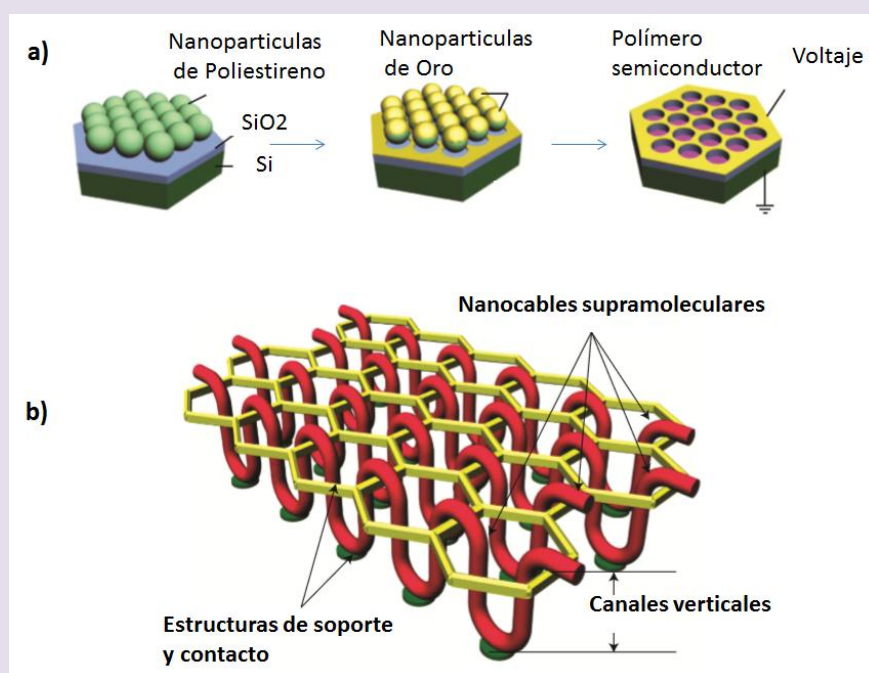


Figura 7. Diseño de canales verticales mesoporosos como estructuras de soporte y contacto de nanocables. a) Esquema de fabricación de los canales mesoporosos, b) Arreglo de fotodiodos de nanotubos de carbono de alta densidad realizado sobre los canales verticales mesoporosos. La cobertura dieléctrica y el sustrato de Si ha sido omitida. Publicado con permiso de los autores cita [32]. P. Samori et al. 2016, Nature nanotech.

Perspectivas Futuras en el diseño de nuevas Nanoestructuras aplicadas a Microdispositivos Fotónicos de alta energía y Optoelectrónicos

Uno de los principales desafíos en la síntesis de Nanoestructuras para su incorporación en nuevos materiales, es el control de la disposición espacial de cada uno de los elementos constitutivos en el orden de los nm. Para ello se recurre a diferentes metodologías sintéticas las cuales según su versatilidad pueden ser utilizadas según el Nanomaterial diseñado. Además el diseño de Nanomateriales optoelectrónicos requiere alta eficiencia en la transducción e incremento de las señales colectadas

mediante combinaciones de diferentes materiales y propiedades fisicoquímicas de cada uno de los componentes.

En general los Nanomateriales deben ser compactos, y poseer la capacidad de ser incorporados en superficies y en volúmenes reducidos de otros materiales soporte. Mencionados materiales soporte, dependiendo de la aplicación no deben interferir en la transducción de la señal. Es por ello que la síntesis de nuevos materiales orgánicos e inorgánicos al igual que metamateriales y materiales híbridos son de vital importancia en aplicaciones en el área de energía y Nanoelectrónica. Para el desarrollo de los mencionados materiales híbridos son necesarios moléculas orgánicas y sistemas supramoleculares con propiedades conductoras, y espectroscópicas como absorción y luminiscencia en todo el espectro electromagnético. Por otra parte, los materiales inorgánicos aportan propiedades electrónicas particulares, tal como cristales fotónicos, puntos cuánticos, nanopartículas metálicas, Nanopartículas híbridas compuestas por diferentes materiales tal como corazón metálicos recubiertos con coberturas de sílica, y otros metales, nanopartículas semiconductoras. De esta manera se puede coleccionar una señal lumínica o Fotónica, la cual puede ser traducida y amplificada en el espacio y tiempo.

Existen diversos ejemplos en literatura con aplicaciones en ciencia de los materiales con diversas aplicaciones en diferentes productos con impacto social y valor agregado que mejoran la calidad de vida. Por estas razones es importante destacar que las publicaciones científicas son directoras y generadoras de pruebas de conceptos de alto impacto que posteriormente pueden ser transferidas. Por ejemplo, estudios de modificación de superficies con materiales Nanoestructurados que luego fueron aplicados al desarrollo de Optosensores^{xxxiii} basados en modificaciones de fibras ópticas acompañado con un gran número de patentes, desarrollos en diseño y síntesis de Nanomateriales y sondas para el biomarcado que fueron transferidos al mercado directamente en formato de reactivos específicos^{xxxiv}, al igual que nanopartículas de diferentes dimensiones como reactivos^{xxxv} para Investigación y Desarrollo. Además, grupos de Investigación en el área tal como de los Profesores J. Lackowicz^{xxxvi}, J. Feldman^{xxxvii}, C. Geddes^{xxxviii}, y D. Boudreau^{xxxix}, entre otros; demuestran mediante investigación y desarrollo aplicaciones concretas acompañados de escrituras de patentes de sus invenciones. En particular, en la área Plasmónica ya se encuentra en el mercado instrumentos desarrollados para la detección específica de biomoléculas mediante detección de Resonancia Plasmónica Superficial (**SPR**)^{xl} lo cual demuestra el nivel de desarrollo sustentable alcanzado con una gran apertura al dominio de la Biodetección, y Ciencias de la Vida.

Por nuestra parte en este momento nos encontramos realizando tareas de Investigación y desarrollo en síntesis de Nanopartículas biocompatibles conformadas de un Corazón metálico y cobertura polimérica biodegradable modificada con moléculas orgánicas confiriéndole diferentes funcionalidades para ser utilizadas como plataformas para tomografía de fluorescencia molecular y desarrollo de Biosensores, Diagnostico por Nanolmágenes, terapias fotoinducidas y liberación controlada de fármacos estimulada con Laser, en donde el control de la energía en el campo cercano

es muy importante para todas las aplicaciones mencionadas anteriormente (Ver **Figura 8**)^{xli}.

Los procesos de decaimientos radiativos luminiscentes pueden ser afectados por interacciones plasmónicas las cuales inducen diferentes regímenes cinéticos tales como lentos, rápidos y ultra-rápidos. El control de los mencionados fenómenos de manera de incrementar la eficiencia no es un proceso sencillo, el cual comienza con el diseño de la Nanoestructura. Es por ello que los Nanomateriales luminiscentes modificados con Nanomateriales semiconductores los cuales participan en la colecta, transferencia y emisión exaltada de manera de obtener óptimos resultados es de nuestro interés. Pero no para todos los casos de estudio pueden ser aplicados mencionado diseño. Razón por la cual existe la necesidad del estudio de nuevas Nanoestructuras, Nanomateriales, Metamateriales, etc., mediante diferentes pruebas de concepto para lograr el control de mencionado regímenes radiativos ultrarápidos. El desafío continua vigente.

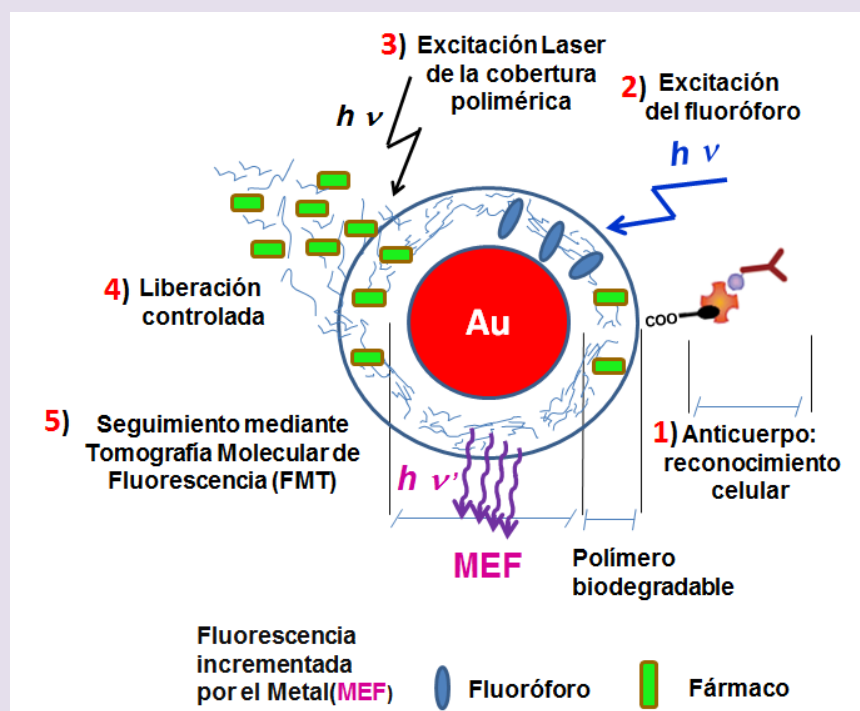


Figura 8. Diseño de Nanopartículas Luminiscentes de reducidas dimensiones conformadas con un corazón de oro recubierto de un polímero biodegradable como plataforma para la generación de Nanoimágenes y liberación controlada de fármacos. Publicado con permiso de los autores cita [40]. Bracamonte et al. 2017, Submitted to Nature nanotech.

Por este motivo, en este momento también nos encontramos dedicados a diseñar, y sintetizar Nanosistemas en los cuales los desafíos son variados como el control nanométrico de los diferentes componentes moleculares e inorgánicos, su

combinación complementaria según la función y acoplamiento, para luego incorporarlos por ejemplo en variados materiales soporte mediante multicapas sobre superficies para la colecta y transducción de energía lumínica, según la aplicación. Al respecto en este año hemos publicado una revisión de literatura de nuestro grupo de trabajo en colaboración con el grupo del Profesor Denis Boudreau, del Centro de Óptica y Fotónica Laser de la Universidad Laval, Quebec, Canadá, en donde se muestran específicamente el desarrollo y construcción de sistemas Supramoleculares Luminiscentes, Nanopartículas Ultraluminiscentes; y Nanosistemas receptores de energía y transferencia de energía^{xlii} con diversas aplicaciones en Nanofotónica, Biofotónica, Nanomedicina y potenciales aplicaciones en el dominio del área de investigación y desarrollo de la energía.

Conclusiones

La síntesis de nuevos materiales híbridos aplicados a la colecta, transferencia de energía aplicada a la transmisiones de señales, encriptamiento de la información, incremento de la eficiencia Fotónica, sensores ultrasensibles, micro-chips, generación de luz no clásica con aplicaciones en resolución de imágenes, y hasta desarrollos de almacenamiento de energía a una escala mayor para su utilización es muy importante en diferentes áreas de las Ciencias de la Vida. Razón por la cual, el estudio de fenómenos de transferencia de energía a cortas distancias es muy importante. Esto implica el estudio fisicoquímico de moléculas orgánicas individuales, interacciones intermoleculares, moléculas formando parte de superestructuras, sistemas organizados, Nanoestructuras, Metamateriales, etc.. Además, el estudio de fenómenos físicos y químicos cuánticos aporta conocimiento a un nivel electrónico el cual es de interés para explicar propiedades de los materiales, realizar predicciones y desarrollar aplicaciones. Es por ello que el trabajo en sinergia y multidisciplinario es de vital importancia, razones por las cuales nos encontramos realizando tareas de Investigación y desarrollo, en diferentes temáticas las cuales involucran procesos Luminiscentes, transferencia luminiscente Ultra-rápida, **MEF**, **FRET**, Quimioluminiscencia, Electroluminiscencia e interacciones de campos electromagnéticos de alta energía en el campo cercano de Nanoestructuras con moléculas orgánicas, sistemas supramoleculares, sistemas organizados, entre otros.

Materiales y Métodos

Dispersiones coloidales y Modificación de superficies

Las Nanopartículas metálicas se sintetizan mediante reacciones de reducción las cuales involucran diferentes metodologías en medios heterogéneos de manera de inducir geometrías y dimensiones definidas^v. En general estas Nanopartículas quedan dispersas y estabilizadas en el medio de reacción, pero es conveniente dependiendo de la aplicación la modificación química superficial. Según el material constitutivo de la Nanopartícula será la estrategia sintética para lograr su cobertura. Pueden utilizarse

enlaces no covalentes, interacciones de Van der Waals, interacciones iónicas, y enlaces covalentes, coberturas poliméricas^{iv, xxix}. Luego mencionadas Nanopartículas modificadas pueden ser utilizadas como plataformas para el diseño y síntesis de Nanoestructuras Multifuncionales^{viii, xlii}.

Otros tipos de Nanopartículas pueden ser utilizadas tal como Nanopartículas poliméricas orgánicas se sintetizan mediante reacciones de polimerización. Según la constitución monomérica de los materiales poseerán variadas propiedades y una gran versatilidad sintética para su posterior modificación superficial según la aplicación final del Nanomaterial^{xli}. Además, Nanocompositos de sílica con excelentes propiedades dieléctricas para el diseño de materiales Fotónicos se realizan mediante métodos sol-gel^{ix}.

Para la síntesis de los sistemas Organizados, tal como vesículas, micelas y complejos de inclusión se preparan soluciones de cada uno de los componentes a diferentes niveles de concentraciones en diferentes solventes según la metodología de trabajo. Luego se realizan las mezclas correspondientes de manera de controlar las relaciones moleculares, la dinámica molecular, la dimensión, propiedades estructurales, etc. para finalmente obtener el sistema supramolecular deseado^{x, xli}.

Las deposiciones sobre superficies se realizan mediante multi-adiciones de dispersiones coloidales, de concentraciones variables, dispersas en solventes orgánicos los cuales mediante evaporación permiten la adsorción. También es utilizada la simple adsorción vía interacciones iónicas, para lo cual por ejemplo puede modificarse la superficies mediante reactivos organosilanos confiriéndole una determinada carga o densidad de carga sobre la cual se adiciona la segunda cobertura. Todas las técnicas y metodologías de trabajo mencionadas anteriormente son metodologías llamadas de química húmeda (en solución o dispersión).

Diseño y síntesis de Nanoestructuras definidas sobre superficies

Según el material deseado de la Nanoestructura será la técnica utilizada para su realización. Técnicas Litográficas para metales, cortes de alta precisión Laser para estructuras de sílica y poliméricas para el diseño de guías de ondas; y deposiciones metálicas al vacío, entre otras.

Agradecimientos

A.G.B. agradece el trabajo en colaboración con el Grupo de Investigación del Profesor Denis Boudreau del Centro de Óptica y Fotónica Laser, Universidad Laval, Quebec, Canadá. Además A.G.B. agradece al Profesor Burkhardt Koenig del Departamento de Química Orgánica, de la Universidad de Regensburg, Bavaria, Alemania por la posibilidad de visita y misión de trabajo realizada en su laboratorio en el año 2013.

Referencias

- ⁱ M. Righini, P. Ghenuche, S. Cherukulappurath, V. Myroshnychenko, F. J. Garcia de Abajo, and R. Quidant Nano-optical Trapping of Rayleigh Particles and Escherichia coli Bacteria with Resonant Optical Antennas, *Nano Lett.* 9, 10 (2009) 3387-3391
- ⁱⁱ R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R.-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, X. Zhang, Plasmon lasers at deep subwavelength scale, *Nature* 461 (2009) 629-632.
- ⁱⁱⁱ J. R. Lackowicz, Radiative decay engineering: Metal enhanced fluorescence and plasmon emission, *Analytical Biochemistry* 337 (2005) 171–194.
- ^{iv} M. Lessard-Viger, M. Rioux, L. Rainville, D. Boudreau, FRET Enhancement in Multilayer Core-Shell Nanoparticles, *Nano Lett.* 9, 8 (2009) 3066-3071.
- ^v P. L. Saldanha, V. Lesnyak, L. Manna, Large scale syntheses of colloidal nanomaterials, *Nanotoday*, 12 (2016) 46-63.
- ^{vi} M. Crawford, Wearable technology is booming powered by photonics, *SPIE-International society for optics and photonics*, SPIE Newsroom, 6 (2016) 1-3.
- ^{vii} D. Brouard, O. Ratelle, A. G. Bracamonte, M. St-Louis, D. Boudreau, Direct molecular detection of SRY gene from unamplified genomic DNA by metal-enhanced fluorescence and FRET, *Analytical Methods* 5 (2013) 6896 - 6899.
- ^{viii} D. Brouard, M.L. Viger, A. G. Bracamonte, D. Boudreau, Label-free biosensing based on multilayer fluorescent nanocomposites and a cationic polymeric transducer 5, 3 *ACS Nano* (2011) 1888-96.
- ^{ix} M. Rioux, D. Gontero, A. V. Veglia, A. G. Bracamonte, D. Boudreau, Synthesis of Ultraluminiscent gold core-shell Nanoparticles as Nanomaging Platforms for Biosensing applications based on Metal enhanced fluorescence, *RSC Adv.* 7 (2017) 10252-10258.
- ^x A. G. Bracamonte, A. V. Veglia, Spectrofluorimetric determination of Serotonin and 5-hydroxyindoleacetic acid in urine with different cyclodextrin media, *Talanta* 83 (2011) 1006-1013.
- ^{xi} B. Gruber, S. Balk, S. Stadlbauer, B. König, Dynamic Interface Imprinting: High-Affinity Peptide Binding Sites Assembled by Analyte-Induced Recruiting of Membrane Receptors, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 10060–10063.
- ^{xii} D. A. Agyeman, K. Song, G. Lee, M. Park, Y.-M. Kang, Carbon-Coated Si Nanoparticles Anchored between Reduced Graphene Oxides as an Extremely Reversible Anode Material for High Energy-Density Li-Ion Battery, *Adv. Energy Mater.* 1600904 (2016) 1-10.
- ^{xiii} M. Barman, B. Paramanik, D. Bain, A. Patra, Light Harvesting and White-Light Generation in a Composite of Carbon Dots and Dye-Encapsulated BSA-Protein-Capped Gold Nanoclusters, *Chem. Eur. J.*, 22 (2016) 11699–11705.
- ^{xiv} X. Feng, Synthesis and assembly of 1D semiconductor for solar energy conversion, *SPIE-International society for optics and photonics*, SPIE Newsroom, 12 (2014) 1-3.
- ^{xv} L. Tsakalakos et al., Review: The role of photonics in energy, *J. of Photonics for Energy*, 5, 050997 (2015) 1-45.
- ^{xvi} Stefan A. Maier and Harry A. Atwater, Plasmonics: Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures, *J. Appl. Phys.* 98, 011101 (2005) 1-10.
- ^{xvii} J. Asselin, M. L. Viger, D. Boudreau, Metal-Enhanced Fluorescence and FRET in Multilayer Core-Shell, Nanoparticles, *Advances in Chemistry*, 812313 (2014) 1-16.
- ^{xviii} G. Reithmaier, M. Kaniber, F. Flassig, S. Lichtmannecker, K. Müller, A. Andrejew, J. Vučković, R. Gross, J. J. Finley, On-Chip Generation, Routing, and Detection of Resonance Fluorescence, *Nano Lett.* 15 (2015) 5208–5213.
- ^{xix} A. Grégoire, D. Boudreau, Chapter 28: Metal-Enhanced Fluorescence in Plasmonic Waveguides, *Springer Science+Business Media Dordrecht 2017* B. Di Bartolo et al. (eds.),

Nano-Optics: Principles Enabling Basic Research and Applications, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. DOI 10.1007/978-94-024-0850-8_28.

^{xxx} S. Khasminkay, F. Pyatkov, K. Słowik, S. Ferrari, O. Kahl, V. Kovalyuk, P. Rath, A. Vetter, F. Hennrich, M. M. Kappes, G. Goltsman, A. Korneev, C. Rockstuhl, R. Krupke, W. H. P. Pernice, Fully integrated quantum photonic circuit with an electrically driven light source, *Nature Photonics*, 178 (2016) 1-7.

^{xxxi} R. F. Oulton, V. J. Sorger, T. Zentgraf, R.-M. Ma, C. Gladden, L. Dai, G. Bartal, X. Zhang, Plasmon lasers at deep subwavelength scale, *Nature*, 461 (2009) 629-632.

^{xxxii} J.-H. Choi, Y.-Shin, J.-P. So, J. M. Lee, K.-H. Kim, M.-S. Hwang, S.-H. Kwon, H.-G. Park, A high-resolution strain-gauge nanolaser, *Nature Communication*, 7, 11569 (2016) 1-8.

^{xxxiii} K. M. Goodfellow, C. Chakraborty, R. Beams, L. Novotny, A. N. Vamivakas, Direct On-Chip Optical Plasmon Detection with an Atomically Thin Semiconductor, *Nano Lett.*, 15 (2015) 5477-5481.

^{xxxiv} G. Reithmaier, M. Kaniber, F. Flassig, S. Lichtmannecker, K. Müller, A. Andrejew, J. Vučković, R. Gross, J. J. Finley, On-Chip Generation, Routing, and Detection of Resonance Fluorescence, *Nano Lett.*, 15 (2015) 5208-5213.

^{xxxv} N. L. Pacioni, A. G. Bracamonte, A. V. Veglia, Comparative effects of cyclodextrin nanocavities versus organics solvents on the fluorescence of indole and carbamate compounds. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 198 (2008) 179-185.

^{xxxvi} A. G. Bracamonte, A. V. Veglia, Cyclodextrins nanocavities effects on basic and acid fluorescence quenching of hydroxy-indoles, *J. of Photochem. and Photobiology A: Chemistry*, 261 (2013) 20-25.

^{xxxvii} H. B. Yildiz, R. Tel-Vered, I. Willner, CdS Nanoparticles/ β -Cyclodextrin-Functionalized Electrodes for Enhanced Photoelectrochemistry, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47 (2008) 6629-6633.

^{xxxviii} A New Nanobiosensor for Glucose with High Sensitivity and Selectivity in Serum Based on Fluorescence Resonance Energy Transfer (FRET) between CdTe Quantum Dots and Au Nanoparticles, B. Tang, L. Cao, K. Xu, L. Zhuo, J. Ge, Q. Li, L. Yu, *Chem. Eur. J.* 14 (2008) 3637-3644.

^{xxxix} Nano-supramolecular complex synthesis: switch on/off enhanced fluorescence control an molecular release using a simple chemistry reaction, A. Guillermo Bracamonte, Danny Brouard, Mathieu Lessard-Viger, Denis Boudreau, Alicia V. Veglia, *Microchemical Journal*, 128 (2016) 297-304.

^{xxx} B. Gruber, S. Stadlbauer, A. Spath, S. Weiss, M. Kalinina, B. König, Modular Chemosensors from Self-Assembled Vesicle Membranes with Amphiphilic Binding Sites and Reporter Dyes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 49 (2010) 7125-7128.

^{xxxxi} A. Müller, Burkhard König, Vesicular aptasensor for the detection of thrombin, *Chem. Commun.*, 50 (2014) 12665-12668.

^{xxxii} L. Zhang, X. Zhong, E. Pavlica, S. Li, A. Klekachev, G. Bratina, T. W. Ebbesen, E. Orgiu, P. Samori, A nanomesh scaffold for supramolecular nanowire optoelectronic devices, *Nature nanotech.*, 125 (2016) 1-8.

^{xxxiii} a) S. Dufour, Y. De Koninck, Optrodes for combined optogenetics and electrophysiology in live animals, *Neurophotonics*, 2, 3-031205 (2015) 1-10. b) J. F. Viens, J. F. Gravel, Y. Messadeq, Y. Ledemi, M. Rioux, Desarrollo de una Sonda Optogenética, Centro de Óptica y Fotónica Laser, Universidad de Laval, Pub. Nº: US2015/0141844 A1 (2015).

^{xxxiv} Kits de biomarcado, Sigma-Aldrich.

^{xxxv} a) Reactivos para síntesis, Surfactantes, Nanoparticulas, Compañía Sigma-Aldrich. b) Nanomateriales-Surfactantes y Ligandos para síntesis de Nanoparticulas, Nanokits. Compañía abcr.

^{xxxvi} Joseph R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 3rd edition, Springer (2006).

^{xxxvii} Desarrollo de un método para la detección de ácidos nucleicos. US Patent Application Nº: 2010/0291,696 (2008).

^{xxxviii} Arreglos de multi-posiciones de lectura para aplicaciones de la Fluorescencia Incrementada por el Metal (MEF) en bioensayos, Universidad de Florida, Instituto de Fluorescencia (2015).

^{xxxix} *Deposición de demanda de patentes, Nanopartículas conformados por multicapas fluorescentes aplicados para la detección de DNA genómico libre de análisis de PCR basado en Fluorescencia Incrementada por el Metal (MEF), Universidad Laval, Centro de Óptica y Fotónica Laser (2015).*

^{xl} *Resonancia Plasmónica Superficial en flujo acoplada a determinaciones Analíticas, Compañía Reichert.*

^{xli} *Frédéric Bracquemont, Daniela Gontero, Alicia V. Veglia, A. Guillermo Bracamonte, Denis Boudreau Synthesis of Luminescent Biodegradable gold Core-shell nanoparticles for drug delivery applications, Submitted to Nature Nanotech., June (2017).*

^{xlii} *D. Gontero, A. G. Bracamonte, D. Boudreau, A. V. Veglia, Smart Multifunctional Nanoparticles design as Sensors and Drug delivery systems based on Supramolecular chemistry, Microchemical Journal, 130 (2017) 316-328.*