



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ingeniería

Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales

Determinación de los Mecanismos de Formación de Nanopartículas de Plata Sintetizadas en Etilén Glicol Utilizando Caracterización Teórica y Experimental de la Banda del Plasmón

TESIS

Presentada al Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales
como requisito parcial para obtener el grado de.

DOCTOR EN CIENCIAS DE MATERIALES

por:

ANGEL SLISTAN GRIJALVA



Hermosillo, Sonora

Abril del 2005

EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

CONTENIDO

	Página
CONTENIDO.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	iii
LISTA DE TABLAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	viii
RESUMEN.....	xi
SUMMARY.....	xiv
I. INTRODUCCIÓN.....	1
I.1. Propiedades Ópticas de las Nanopartículas de Plata.....	2
I.2. Efectos Cuánticos en Cúmulos de Plata.....	4
I.3. Métodos de Síntesis de las Nanopartículas de Plata.....	4
I.4. Objetivos de la Investigación.....	6
II. CARACTERIZACIÓN TEÓRICA DE LA BANDA DEL PLASMÓN DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE PLATA.....	9
II.1. Teoría Electromagnética.....	10
II.1.1. Absorción de Energía Electromagnética de una Onda Plana que se Propaga en un Medio.....	11
II.1.2. Sección Transversal de Extinción.....	11
II.1.3. Plasmones en Metales.....	12
II.2. Absorción de Luz por Nanopartículas Esféricas de Plata.....	15
II.2.1. El Modelo de Drude.....	18
II.2.2. Consideraciones en los Cálculos Teóricos.....	23
II.2.3. Espectros Teóricos Calculados.....	24
III. ETAPAS DE FORMACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS.....	36
III.1. Reducción de los Iones Ag^+	38
III.2. Nucleación.....	39
III.3. Crecimiento de las Nanopartículas.....	45
IV. SECCIÓN EXPERIMENTAL.....	52
IV.1. Selección de los Métodos de Síntesis.....	53
IV.2. Materiales.....	54

CONTENIDO (continuación)

	Página
IV.3. Métodos.....	55
IV.4. Caracterización del Sólido PVP-Ag, de las Dispersiones de Plata y de las Nanopartículas de Plata.....	57
IV.5. Resultados y Discusión.....	58
IV.5.1. Índice de Refracción de la Solución de Etilén Glicol-PVP.....	58
IV.5.2. Resultados y Discusiones del Proceso de Síntesis 1.....	58
IV.5.3. Resultados y Discusiones en el Proceso de Síntesis 2.....	70
CONCLUSIONES.....	81
BIBLIOGRAFÍA CITADA.....	83
PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS.....	92
APÉNDICE.....	93

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Representación esquemática de la extinción de luz por un conjunto de partículas.....	12
2	Representación esquemática del plasmón en bulto.....	13
3	Representación esquemática del plasmón de superficie.....	14
4	Representación esquemática del plasmón de nanopartícula.....	15
5	Variación de las partes real n e imaginaria k del índice de refracción de la plata en bulto en función de la longitud de onda de la luz [114].....	20
6	Parte real ε' e imaginaria ε'' de la función dieléctrica de la plata en bulto en función de la longitud de onda de la luz.....	20
7	Parte imaginaria de la función dieléctrica para la plata en bulto en función de la longitud de onda de la luz.....	21
8	Banda de absorción teórica de coloides de plata en agua para una concentración de $\text{Ag}^0 = 9.27 \times 10^{-5} \text{ M}$ y diferentes radios de partícula. (a) $r = 1.5, 2, 3.5, 4, 4.5, 5, 6$ y 7 nm . (b) $r = 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 18$ y 20 nm . (c) $r = 18, 20, 22, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38$ y 40 nm	25
9	Banda de absorción teórica de coloides de plata en etilén glicol para una concentración de $\text{Ag}^0 = 9.27 \times 10^{-5} \text{ M}$ y diferentes radios de partícula. (a) $r = 1.5, 2, 3.5, 4, 4.5, 5, 6$ y 7 nm . (b) $r = 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 18$ y 20 nm . (c) $r = 18, 20, 22, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38$ y 40 nm	26
10	Posición del máximo de absorbencia de la banda del plasmón de nanopartículas esféricas de plata en agua y en etilén glicol, en función del radio de partícula.....	28
11	Efecto del medio de dispersión y del tamaño de partícula en la absorbencia máxima de la banda del plasmón de nanopartículas esféricas de plata.....	28
12	Efecto del radio de partícula y del medio de dispersión en el ancho de banda teórico a la mitad de su máxima absorbencia para nanopartículas esféricas de plata.....	30

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
13	Concentración teórica máxima de nanopartículas esféricas de plata en función del radio de la partícula. Esta concentración fue calculada para una absorbancia máxima de 2 y que las partículas están suspendidas en agua y etilén glicol.....	30
14	Evolución teórica del máximo de absorbencia para la banda del plasmón de nanopartículas esféricas de plata como función del tamaño de partícula y suspendidas en agua y etilén glicol, y una concentración de 1.98×10^{10} partículas cm^{-3}	32
15	Variación del producto $A_{m\acute{a}x}\delta$ de la banda del plasmón en función del radio de la partícula, y una concentración de 1.98×10^{10} partículas cm^{-3} ...	32
16	Extinción total de nanopartículas esféricas de plata en agua y en etilén glicol, en función del radio cúbico de partícula. $r = 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12$ y 14nm . La concentración de nanopartículas es de 1.98×10^{10} partículas cm^{-3}	34
17	Máxima absorbencia x el ancho del EAN teórico a la altura media del máximo en función del r^3 ($r = 1.5 \text{ nm}$ a $r = 40 \text{ nm}$) para una concentración constante de nanopartículas (1.98×10^{10} partículas cm^{-3})....	34
18	Máxima absorbencia x el ancho del EAN teórico a la altura media del máximo en función del r^3 ($r = 1.5 \text{ nm}$ a $r = 14 \text{ nm}$) para una concentración constante de nanopartículas (1.98×10^{10} partículas cm^{-3})....	35
19	Energía de enlace de clusters de plata con número de átomos que varían de 2 a 136, calculados con el algoritmo genético y el potencial Gupta	41
20	Estructura más estable del cúmulo de plata de 4 átomos obtenida con el algoritmo genético y el potencial Gupta. Éste cúmulo es el que se propone como núcleo crítico para las condiciones experimentales de síntesis desarrolladas.....	43

LISTA DE FIGURAS (continuación)

Figura		Página
21	Esquematación cualitativa de la evolución de la banda del plasmón de nanopartículas de plata en un sistema donde las partículas suspendidas en un medio líquido, crecen por el mecanismo de reducción de iones Ag^+ en su superficie.....	48
22	Comparación entre la evolución de la máxima absorbencia teórica (a concentración constante de partículas) y experimental de la banda del plasmón de nanopartículas de plata sintetizadas por Silvert y colaboradores [50].....	50
23	Representación esquemática del reactor utilizado para las síntesis químicas.....	56
24	Índice de refracción en la disolución etilén glicol-PVP para diferentes concentraciones molares de PVP (6×10^{-3} , 9×10^{-3} , 1.2×10^{-2} y 1.8×10^{-2}).....	59
25	Evolución experimental de la banda del plasmón de las nanopartículas de plata sintetizadas con el proceso 1.....	59
26	Evolución de la posición del máximo de la banda del plasmón para las partículas sintetizadas con el método 1.....	61
27	Imágenes TEM de nanopartículas de plata sintetizadas a los tiempos de reacción de: a) 1 h, b) 25 h, c) 45 h y d) 67 h.....	61
28	Distribución de tamaños de las partículas sintetizadas después de: a) 1h, b) 25 h, c) 45 h y d) 67 h de reacción.....	62
29	Espectro de absorción teórico de nanopartículas de plata esféricas con diámetros de 8.1, 9.3, 10 y 10.4 nm suspendidas en etilén glicol para una concentración de plata de 3.5×10^{-4} M.....	63
30	Evolución de $(r_t / r_i)^3$ y (y_t / y_i) con el tiempo de reacción. Dos períodos diferentes pueden identificarse durante el tiempo de reacción; La etapa de nucleación-crecimiento (Etapa I) y la etapa de crecimiento (Etapa II)..	66

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página	
31	Evolución del producto experimental $A_{\max} \delta$ en función del radio de partícula elevado al cubo. Etapa de nucleación-crecimiento (Etapa I) y etapa de crecimiento (Etapa II).....	67
32	Patrón de difracción de electrones obtenido de las nanopartículas sintetizadas por el proceso 1. Esta imagen muestra los planos [111], [200], [220], [311] y [422] característicos de la plata con empaquetamiento cúbico centrado en las caras.....	71
33	Espectro de absorción de la película de PVP-Ag después de la transferencia del nitrato de plata.....	72
34	Evolución de la banda del plasmón para el proceso de síntesis número 2..	72
35	Micrografías de las nanopartículas de plata sintetizadas por el proceso 2: a) nanopartículas de plata, b) cúmulos de tamaño menor a 1 nm.....	74
36	Histograma de la distribución de tamaños de las partículas sintetizadas por el proceso 2, después de 24 horas de reacción. Tamaño promedio 4.12 nm, desviación estándar 2.76 nm.....	75
37	Cúmulo de tres átomos (indicado por la flecha). Distancias interatómicas medidas: 3.5 4.2 y 5.2 angstroms.....	76
38	Evolución de la posición del máximo del espectro de absorción de las nanopartículas sintetizadas en el proceso 2 en función del tiempo de reacción.....	77
39	Espectro infrarrojo del PVP, AgNO ₃ y de la mezcla PVP-AgNO ₃	78

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Porcentaje de plata reducida y de las relaciones $(r_t / r_i)^3$ y (y_t / y_i) , calculados de la absorbencia máxima y del tamaño de partícula a diferentes tiempos de reacción.....	65
2	Variación de la parte real n e imaginaria k del índice de refracción de la plata en función de la longitud de onda de la luz λ (en nm). Los datos fueron obtenidos de la referencia bibliográfica 114.....	93

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descripción del Símbolo
S	Vector de Poynting
H	Vector del campo magnético
E	Vector del campo eléctrico
<i>I</i>	Irradiación promedio de energía que absorbe un medio al estar sometido a una onda electromagnética plana
<i>I₀</i>	Irradiación en la superficie de un material sometido a una onda electromagnética plana
α	Coefficiente de absorción de energía electromagnética
<i>k</i>	Parte imaginaria del índice de refracción complejo de un material
<i>N</i>	Índice de refracción del solvente
λ	Longitud de onda de la luz
<i>i</i>	Número imaginario
<i>W_{ext}</i>	Velocidad neta de energía electromagnética absorbida y dispersada por una nanopartículas
<i>W</i>	Extinción total de nanopartículas
<i>I_i</i>	Velocidad de radiación de energía incidente sobre una nanopartícula
<i>C_{ext}</i>	Sección transversal de extinción de una nanopartícula en nm ²
ω_p	Frecuencia del plasmón en bulto
ω_S	Frecuencia de resonancia del plasmón de superficie
ω	Frecuencia de la luz
ω_d	Constante de apantallamiento del metal en bulto
ω_r	Constante de apantallamiento de una naopartícula esférica de radio r
<i>e</i>	Carga del electrón
ϵ_0	La permitividad del espacio vacío
<i>m_e</i>	Masa efectiva del electrón.
<i>N_e</i>	Densidad electrónica del metal en bulto
<i>h</i>	Constante de Planck

LISTA DE SÍMBOLOS (continuación)

Símbolo	Descripción del Símbolo
k	Magnitud del vector de onda
ε'	Parte real de la función dieléctrica del metal
ε''	Parte imaginaria de la función dieléctrica del metal
ε'_{bulk}	Parte real de la función dieléctrica de la plata en bulto
ε''_{bulk}	Parte imaginaria de la función dieléctrica de la plata en bulto
c	Velocidad de la luz en el espacio vacío
A	Absorbencia
A_{max}	Absorbencia máxima del espectro de absorción de nanopartículas esféricas de plata
A'_t	Máxima absorbencia experimental en el tiempo t
A_r	Máxima absorbencia teórica para una concentración de plata de 3.77
δ	Ancho del espectro de absorción de nanopartículas esféricas de plata a la altura media de su máximo de absorbencia
r	Radio de una partícula esférica en nm
l	Longitud de la trayectoria óptica en nm
C_{Ag}	Concentración de Ag^0 en $g\ cm^{-3}$
$a_n\ b_n$	Son los coeficientes de dispersión de nanopartículas
\Re	Denota la parte real de un número complejo
N_I	Índice de refracción complejo de la nanopartícula
m	Relación entre los índices de refracción del solvente y de una nanopartícula
x	Parámetro de tamaño de una partícula
ψ_n y ξ_n	Son las funciones de Riccati-Bessel
h_n^1	Función esférica de Hankel
J_n y y_n	Son las funciones esféricas de Bessel de primera y segunda clase
v_f	Velocidad del electrón en la superficie de Fermi
$\langle E_{tr} \rangle$	Energía traslacional promedio de un gas

LISTA DE SÍMBOLOS (CONTINUACIÓN)

Símbolo	Descripción del Símbolo
K	Constante de Boltzman
T	Temperatura absoluta
y_t	Porcentaje de plata total en forma de nanopartículas de plata en una solución
A'_t	Es la máxima absorbancia experimental a un tiempo de reacción t en una suspensión de nanopartículas de plata
A_r	Es la máxima absorbancia teórica para nanopartículas esféricas de plata con un radio de partícula r y una concentración de Ag^0 de $3.5 \times 10^{-4} \text{ M}$
r_{cumulo}	Radio de un cúmulo esférico
R_{W-Z}	Radio Wigner-Seitz
n_A	Número de átomos en un cúmulo

RESUMEN

En el presente trabajo, se reportan los resultados de la investigación realizada sobre los mecanismos de formación de nanopartículas de plata en el sistema etilén glicol-polivinilpirrolidona (PVP)-nitrato de plata, así como también la interacción PVP-Ag. Para esto se obtuvieron las propiedades ópticas teóricas de nanopartículas esféricas de plata suspendidas en dos líquidos con diferente índice de refracción: etilén glicol y agua. Los espectros de absorbancia de nanopartículas esféricas de plata con tamaños en el rango de 3 a 80 nm fueron calculados por medio de la suma de Mie considerando multipolos ≤ 10 y una concentración de Ag° de 9.27×10^{-5} M. Los resultados se presentan como espectros de absorbancia, los cuales consisten de una banda ancha de absorbancia en la región visible. La posición del máximo, absorbancia máxima y el ancho de la banda a la mitad de su máximo son dependientes del tamaño de las partículas y del índice de refracción del solvente. El mayor índice de refracción del etilén glicol y el incremento en el tamaño de las nanopartículas desplaza la posición del máximo hacia longitudes de onda mayores. La máxima absorbancia de las nanopartículas de plata en etilén glicol es mayor que en agua para una misma densidad de partículas. El ancho de la banda es casi el mismo en etilén glicol y en agua, decrece rápidamente en el rango de tamaños de 3 a 20 nm y se incrementa significativamente de 50 a 80 nm. También se calculó la absorbancia máxima de nanopartículas de plata en función de su radio, considerando una concentración constante de nanopartículas igual a 3.29×10^{-11} M. En éstas condiciones la máxima absorbancia calculada tiene un incremento de menor magnitud para partículas con radio menores de 10 nm, que para radios de partícula entre 10 y 40 nm.

En condiciones de concentración constante de nanopartículas esféricas de plata en etilén glicol o en agua, el producto teórico del ancho de la banda por la máxima absorbancia varía linealmente con r^3 para radios de partícula entre 1.5 y 14 nm. La evolución experimental de este producto y la comparación del máximo de absorbancia experimental a diferentes tiempos de reacción con la máxima absorbancia teórica asociada al tamaño medido de las partículas sintetizadas, resultó útil para identificar etapas de nucleación y crecimiento.

Las energías de enlace de clusters de plata de 2 a 80 y de 92, 106, 112 y 136 átomos se calcularon utilizando el algoritmo genético y el potencial Gupta. El cálculo de la energía de enlace por átomo para un cúmulo de plata de 4 átomos es de 7.53496 eV. Esta energía es mayor que la energía cinética promedio de los átomos de plata existentes en las condiciones de temperatura del proceso de síntesis de los coloides, y también es mayor que la energía más alta de un fotón en las condiciones de iluminación existentes en el lugar donde se realizaron los procesos. Estas condiciones de síntesis y de energía de enlace permiten proponer para el núcleo crítico al cúmulo de 4 átomos. A partir de éste se inicia el crecimiento de las nanopartículas.

También se sintetizaron nanopartículas de plata siguiendo dos procesos diferentes. En un primer proceso (proceso 1) el nitrato de plata se disuelve en una solución de etilén glicol-PVP; en un segundo proceso (proceso 2), una solución de agua-acetona-nitrato de plata es mezclada con PVP, y posteriormente en una segunda etapa el sólido de PVP-AgNO₃ obtenido después de eliminar la solución es disuelto en etilén glicol. Los procesos de síntesis fueron monitoreados por técnicas de microscopía electrónica de transmisión (TEM por sus siglas en inglés) en el modo de campo claro y difracción de electrones y espectroscopia ultravioleta-visible (UV-VIS). La interacción PVP-Ag fue estudiada mediante espectroscopia infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR por sus siglas en inglés).

En el proceso 1 se identificó una etapa donde se forman y crecen nuevas partículas (nucleación-crecimiento) con un tiempo de duración de 13 horas, seguido de una etapa de crecimiento.

El cálculo del número de partículas sintetizadas en ambos procesos de síntesis demuestra que en el proceso 2 se incrementa el número de sitios disponibles en el PVP donde pueden formarse las nanopartículas. El número de partículas de plata formadas por gramo de PVP utilizado es de 2.1×10^{16} y 1.85×10^{15} para los procesos 2 y 1 respectivamente.

Las imágenes de TEM muestran que en el proceso 2 las nanopartículas sintetizadas son de menor tamaño que las obtenidas mediante el proceso 1. En el proceso 1 el tamaño promedio obtenido después de 67 horas de reacción es de 10.4 nm con una desviación

estándar de 1.7 nm. En el proceso 2 el tamaño promedio de las nanopartículas fue de 4.1 nm con una desviación estándar de 2.8 nm.

Los resultados del espectro infrarrojo para la mezcla de PVP-AgNO₃ obtenido por el segundo proceso de síntesis, muestran un desplazamiento del espectro vibracional del grupo carbonilo en el PVP que puede asociarse con la transferencia de electrones del oxígeno hacia el orbital desocupado del ión Ag⁺.

El espectro de absorción UV-VIS de una película del polímero con la plata, muestra que en el proceso 2, en la etapa de difusión del nitrato de plata desde la solución agua-acetona hacia el PVP sólido, se producen nanopartículas de plata. Este resultado permite concluir que el PVP es una sustancia que participa en el proceso de reducción de los iones Ag⁺, y protege a los coloides de su crecimiento y aglomeración.

Los cálculos teóricos indican que en los dos procesos no toda la plata se encuentra formando parte de las nanopartículas y es probable que la reducción de iones Ag⁺ haya sido incompleta.

La evolución de la posición de la banda del plasmón superficial para los coloides sintetizados (incremento del máximo y desplazamiento de la posición del máximo con el tiempo hacia longitudes de onda menores), permite proponer un mecanismo de crecimiento de las nanopartículas de plata a través de la reducción de iones Ag⁺ adsorbidos en la superficie de las partículas.

SUMMARY

The results of the research carried out to elucidate the mechanisms of formation of silver nanoparticles in the system ethylene glycol-polyvinylpyrrolidone (PVP)-silver nitrate, as well as the interaction PVP-Ag are presented in this work. For this, the theoretical optic properties of spherical silver nanoparticles were obtained in two liquids with different refraction index: ethylene glycol and water. The absorbance spectra of spherical silver nanoparticles were calculated by a summation of the Mie series including multipoles ≤ 10 , for different particle sizes in the range from 3 to 80 nm and a concentration of Ag° of 9.27×10^{-5} M. The results are presented as absorption spectra, which consist of a wide absorption band in the visible region. Peak position, maximum absorbance and the bandwidth at half-maximum absorbance depend both on, the particle size and the refractive index of the solvent. The position of the peak position shift towards higher wavelengths in ethylene glycol, due to its higher refractive index, and as the particle size increases. The maximum absorbance of silver nanoparticles in ethylene glycol is higher than in water with a constant density of particles. The bandwidth is almost the same in ethylene glycol and in water, but it decreases sharply in the particle size range from 3 to 20 nm and increased significantly from 50 to 80 nm. The maximum absorbance of silver nanoparticles was also calculated in function of its radio, considering a constant concentration of nanoparticles of 3.29×10^{-11} M. In these conditions the maximum absorbance has a less intense increment for particles radius < 10 nm that for particle radius between 10 and 40 nm.

Under conditions of constant concentration of spherical silver nanoparticles in ethylene glycol or in water, the theoretical product of the bandwidth for the maximum absorbance varies linearly with r^3 for particle radius between 1.5 and 14 nm. The experimental evolution of this product and the comparison between the maximum experimental absorbance at different times of reaction with the maximum theoretical absorbance associated to the measured size of the synthesized particles, were useful to identify nucleation and growth stages.

The bond energy of silver clusters with 2 to 80 and 92, 106, 112 and 136 atoms were calculated using the genetic algorithm and the potential Gupta. The calculation of the bond energy per atom for a silver cluster of 4 atoms is 7.53496 eV. This energy is bigger

than the average kinetic energy of silver atoms under the temperature conditions, the synthesis process of the colloids, and it is also bigger than the highest energy of a photon under the existent conditions of illumination in the place where these processes were carried out. These synthesis conditions and of bond energy allow to propose for the critical nucleus a silver cluster of 4 atoms. Starting from this cluster the growth of the nanoparticles begins.

Silver nanoparticles was also synthesized following two different processes. In a first process (process 1) the silver nitrate was dissolved in a ethylene glycol-PVP solution; in a second process (process 2), a solution of silver water-acetone-silver nitrate is mixed with PVP, and later in a second stage, the solid of PVP-AgNO₃ obtained after eliminating the solution was dissolved in ethylene glycol. The synthesis processes were monitored by transmission electronic microscopy (TEM) techniques in bright field mode and diffraction electrons and UV-VIS spectroscopy. The PVP-Ag interaction was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).

In the process 1 a formation and growth stage of new particles was identified (nucleation-growth) with a time of duration of 13 hours, followed by a growth period.

The calculation of the number of particles synthesized in both synthesis processes demonstrates that in the process 2 the number of available places in the PVP where can be formed nanoparticles is increased. The number of silver particles formed by gram of PVP is of 2.1×10^{16} and 1.85×10^{15} for the processes 2 and 1 respectively.

TEM images show that in the process 2 the synthesized nanoparticles are of smaller size than those synthesized by the process 1. In the process 1 the average size obtained after 67 hours of reaction is of 10.4 nm with a standard deviation of 1.7 nm. In the process 2 the average size of nanoparticles was of 4.1 nm with a standard deviation of 2.8 nm.

The results of the infrared spectrum for the mixture of PVP-AgNO₃ obtained by the synthesis process 2, show a displacement of the vibrational spectrum of the carbonyl group in the PVP that can be associated with the transfer of electrons of the oxygen atoms toward the unoccupied orbital of the silver ion.

The spectrum of UV-VIS absorption of a PVP-AgNO₃ film shows that in the process 2, during the diffusion stage of the silver nitrate from the solution water-acetone-AgNO₃ toward the solid PVP, silver nanoparticles are formed. This result allows to

conclude that the PVP is a substance that participates in the process of reduction of the ions Ag^+ , and it protects to the colloids of its growth and agglutination.

The theoretical calculations indicate that in the two processes the whole silver has not been transformed into silver nanoparticles and it is probable that the reduction of ions Ag^+ has been incomplete.

The evolution of the position of the surface plasmon band for the synthesized colloids (the increase of the maximum and displacement of the maximum position with the time toward smaller wavelengths), allows to propose a growth mechanism of the silver nanoparticles through the reduction of ions Ag^+ adsorbed on the particle surface.

I. INTRODUCCIÓN

Las partículas de dimensiones nanométricas poseen propiedades diferentes a las de su material en bulto. Como un efecto en la reducción de tamaño, el área superficial por unidad de masa se incrementa y sus propiedades electrónicas cambian drásticamente al reducirse el espacio para el movimiento de los electrones. Esto explica que actualmente exista un interés creciente en los nanomateriales por sus potenciales aplicaciones en catálisis [1], electrónica [2], sensores [3, 4] y transmisión de luz [5]. Las nanopartículas de plata son uno de los materiales que mayor atención ha recibido, porque presentan una amplia variedad de propiedades ópticas, electrónicas y químicas que dependen de su tamaño y forma, y las hace extraordinariamente importantes por sus posibilidades en aplicaciones tecnológicas. Estas propiedades ópticas se han investigado extensamente por medio de técnicas de espectroscopia UV-VIS. Los resultados más importantes de estas investigaciones se presentan a continuación.

I.1. Propiedades Ópticas de las Nanopartículas de Plata

Las propiedades físicas más extensamente investigadas de las nanopartículas de plata son sus propiedades ópticas. La razón de ello es que éstas dan origen a un intenso y sensible espectro de absorción de la luz en la región UV-VIS. Este espectro, conocido como la banda de resonancia del plasmón superficial (BRPS), es extremadamente sensible a cambios en la forma de las nanopartículas [7, 8-21], tamaño [6, 18, 22-28], dispersidad de tamaños [22], medio de dispersión [18, 19, 29, 30], sustancias adsorbidas en su superficie [4, 24, 26, 30-42], agregación [43, 44] y arreglos geométricos de nanopartículas [16, 40, 45-49]. La BRPS se produce por el movimiento de los electrones de conducción de la partícula en presencia del campo electromagnético de la luz incidente, originando un desplazamiento entre las cargas negativas y positivas del metal. Este desplazamiento produce la polarización de la nanopartícula, lo cual origina que las cargas positivas actúen como una fuerza restauradora, generándose de esta forma la oscilación de los electrones.

La BRPS además de ayudar a la caracterización de las nanopartículas de plata, ha sido utilizada para proponer algunos mecanismos de formación y crecimiento de estas nanopartículas [2, 8, 11, 13, 50- 52], analizar los factores que controlan su tamaño, forma y estabilidad [34, 53-57], interacciones electromagnéticas entre partículas [46], y en la investigación de los usos potenciales de estas partículas como sensores ópticos [40].

A pesar de las numerosas investigaciones sobre las propiedades ópticas de nanopartículas de plata, aún persisten algunas controversias respecto a la caracterización óptica de estos sistemas coloidales. En 1996, Mulvaney [30] señaló que no obstante que las propiedades de la BRPS de nanopartículas de plata se conocían razonablemente bien, aún existían muchas discrepancias para estas propiedades en coloides preparados en agua y otros solventes; discrepancias originadas por los diversos factores experimentales que alteran la BRPS y dificultan las interpretaciones de los fenómenos presentes durante los procesos de síntesis.

Un problema que actualmente persiste es que no obstante que las características de la BRPS de las nanopartículas de plata han sido utilizadas para identificar mecanismos de formación de éstas, cuantitativamente no se ha desarrollado una metodología para ello. La cuantificación teórica de la absorción y dispersión de luz por estas partículas generalmente se presentan como la sección transversal de extinción o eficiencia de extinción de una partícula [16, 18, 21, 30, 41, 58, 59] o nanoestructuras [60]. Sin embargo, en la caracterización experimental, es conveniente contrastar la evolución experimental de la BRPS con la evolución teórica para poder realizar interpretaciones de algunos fenómenos que se presenten durante el período de síntesis. Estos cálculos teóricos deben considerar el efecto que tiene sobre la BRPS la concentración de nanopartículas o del metal, el tamaño de las partículas y el medio de dispersión utilizado. La posición del máximo, intensidad de la máxima absorbencia y el ancho de banda a la mitad del máximo de absorbencia, son características fundamentales de la BRPS. Estas características son indispensables para comprender las propiedades ópticas de los sistemas coloidales y utilizarlas en la interpretación de resultados experimentales.

La microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utiliza para conocer la forma y tamaño de nanopartículas, y cuando esta información se combina con los resultados teórico-experimentales de la BRPS, es posible caracterizar algunos fenómenos interfaciales (adsorción en la superficie de las nanopartículas de Ag^+ o de otros iones y sustancias que pueden modificar la BRPS) y procesos de crecimiento de partículas.

Otro problema relacionado con las propiedades de los nanomateriales es el denominado efecto cuántico. Este efecto sobre la BRPS en las nanopartículas de plata no puede ser caracterizado fácilmente debido al obstáculo que se presenta para sintetizar éstas

con tamaños de partícula promedio inferior a 1.5 nm. Algunas investigaciones reportadas sobre el efecto cuántico en las nanopartículas de plata se presentan enseguida.

I.2. Efectos Cuánticos en Cúmulos de Plata

Cuando las nanopartículas consisten de unos cuantos átomos, éstas presentan efectos cuánticos. Johnston [61] clasifica a los cúmulos en pequeños (formados por hasta 100 átomos) medianos (entre 100 y 10000 átomos) y grandes (mayor de 10000 átomos), señalando que los efectos cuánticos se presentan en los cúmulos pequeños. De acuerdo con esta clasificación y considerando la aproximación esférica ($r_{\text{cúmulo}} = n_A^{1/3} R_{W-S}$, donde n_A es el número de átomos y R_{W-S} es el radio Wigner-Seitz), el límite superior del tamaño (diámetro) de una nanopartícula esférica de plata clasificada como pequeña es de 1.6 nm. En nanopartículas de plata con tamaños entre 2 nm y 4 nm, Prével y colaboradores [62] no detectaron efectos cuánticos en la posición de la BRPS, lo que concuerda con la clasificación de Johnston [61].

Los efectos cuánticos también pueden presentarse en cúmulos pequeños de plata con un exceso de carga eléctrica [33, 57, 63-67]. En sistemas acuosos el proceso de reducción de iones Ag^+ (AgClO_4) por medio de radiación de pulsos produce espectros de absorción, con máximos localizados a longitudes de onda de 310 nm y 265 nm asociados a la presencia de Ag_2^+ y Ag_4^+ [65]. Estos cúmulos iónicos tienen tiempos de vida de microsegundos y sus espectros están separados de la BRPS, y son los cúmulos inestables más pequeños que han sido detectados. El cúmulo de plata más pequeño sintetizado en una solución acuosa y con mayor estabilidad que los anteriores probablemente es el Ag_8 [65].

I.3. Métodos de Síntesis de las Nanopartículas de Plata

En las últimas dos décadas, las investigaciones sobre nanopartículas de plata se han intensificado significativamente, lográndose avances muy importantes en los métodos de síntesis que han facilitado un rápido progreso en la comprensión de sus propiedades. Nanopartículas de plata de forma pseudoesférica [1, 4, 6, 7, 22-24, 26, 29, 31-34, 43-45, 50, 54, 55, 62, 68-79], octaedral [8], tetraedral [8], hexagonal [80], cúbica [8, 35], de alambre [6, 81, 82], de cable [83], de rodillo [7, 80], prismas triangulares [3, 8-11], de discos [9, 12, 13, 84], marcos triangulares [85], cintas [11], y conchas [14] han sido sintetizadas

utilizando diversas técnicas que se pueden clasificar en: Síntesis químicas [1-4, 6 9-13, 15, 22, 23, 25, 29, 31, 32, 35, 36, 43-45, 50, 53, 54, 68-71, 73, 80, 83, 85-98], electroquímicas [7, 27, 78], fotoquímicas [8, 13, 26, 33, 34, 37, 38 55, 56, 63-67, 75, 99-102] y físicas [28, 46, 61, 62, 74, 76, 77, 81, 82, 103-106]. Nanopartículas de plata y de otros metales se han incorporado a estratos (películas, esferas empaquetadas) formando arreglos geométricos que han dado origen a los denominados materiales nanoestructurados [16, 45, 107]. Todos estos avances han impulsado grandemente el conocimiento científico de estos nanomateriales, y las investigaciones de nuevos métodos de síntesis, estudios de sus propiedades y potenciales aplicaciones, son problemas de actualidad para la comunidad científica.

Las síntesis químicas de las nanopartículas de plata generalmente se realizan a partir de una solución acuosa o no acuosa de sales de plata en presencia de un medio protector para el crecimiento de las nanopartículas. Los mecanismos involucrados durante el proceso de síntesis son: reducción de los iones Ag^+ , choque de dos o más átomos de plata para dar origen a un cúmulo estable y crecimiento de éstos cúmulos por agregación de más átomos obtenidos de la reducción de sus iones o por agregación de cúmulos, hasta que finalmente se detiene el crecimiento utilizando algún medio protector.

Los mecanismos de crecimiento propuestos en los diversos procesos de síntesis de nanopartículas de plata son: Agregación de partículas [6, 35, 43, 50, 52, 84, 86, 89, 108] y agregación de átomos por reducción de iones Ag^+ en la superficie de las nanopartículas de plata [15].

Las sustancias utilizadas para estabilizar las nanopartículas de plata son: micelas inversas, vesículas o surfactantes [10, 29, 36, 70, 73, 76, 77, 95, 106] polifosfato de sodio [33, 56, 66], polivinilpirrolidona [3, 9, 11, 32, 35, 36, 38, 50, 55, 65, 71, 83, 86, 106, 109], otros polímeros [9, 44, 69, 75, 91-94] y otras sustancias [1, 2, 7, 15, 22, 23, 24, 31, 34, 38, 42, 43, 45, 54, 68, 72, 80, 96, 110]. La sal de plata más intensamente utilizada en éstas síntesis es AgNO_3 , existiendo escasos reportes de métodos químicos donde la fuente de plata provenga de otras sales [80, 91] como; Ag_2SO_4 , AgBF_4 , AgPF_6 , AgSbF_6 , AgSO_3CF_3 y complejos de plata (n-hexadeciletilendiamina, nitrato de plata y 2-etilhexanoato de plata) [1, 10, 22]. Las síntesis de nanopartículas de plata utilizando perclorato de plata han sido reportadas en procesos donde la reducción de los iones Ag^+ se realiza por métodos

fotoquímicos [33, 56, 63-67]. Las sustancias reductoras de los iones plata es muy variada; etilén glicol [35, 50, 71, 83, 86], diversos polímeros [6, 91-93], N-N-dimetilformamida (N-N-DMF) [3, 9, 54, 55], borohidruro de sodio [2, 8, 11, 13, 22, 23, 31, 36, 38, 43, 44, 53, 69, 70, 72, 89, 110, 111], citrato de sodio [4, 28, 53, 80, 88, 96], hidracina [9, 12, 45] y otras [1, 23, 29, 38, 73, 85, 94, 95].

Una de las metas de los métodos de síntesis es producir una forma y distribución de tamaños uniforme [50]. El procedimiento más comúnmente reportado para el control del tamaño y la forma de las nanopartículas de plata es buscar experimentalmente la temperatura adecuada y la mejor relación entre sustancia protectora y la concentración de plata. Existen reportes de síntesis de nanopartículas de plata en el sistema etilén glicol-PVP-AgNO₃, donde, utilizando diversas temperaturas y relaciones de PVP/AgNO₃, producen diferentes distribuciones de tamaños y formas de nanopartículas (pseudoesféricas [50, 52], nanoalambres [86] y nanocubos [35]). Los mecanismos de crecimiento de las nanopartículas propuestos en éstas síntesis son dos: Agregación de partículas [35, 52, 86] y mecanismo de envejecimiento de Ostwald [50].

I.4. Objetivos de la Investigación

Los procesos de síntesis químicas de nanopartículas de plata a partir de soluciones requieren de varios posibles mecanismos de formación. La identificación de estos mecanismos es fundamental para diseñar un proceso de síntesis en donde pueda controlarse el tamaño y la forma del material sintetizado. A la fecha, no existe reportada una metodología para la identificación cuantitativa de los mecanismos de formación y crecimiento de las nanopartículas de plata y se han intentado explicar cualitativamente considerando los cambios que presenta la BRPS durante el período de síntesis. Sin embargo, éstas explicaciones no son suficientemente convincentes. Es por esto último que se planteó desarrollar una investigación teórico-experimental de las propiedades de la BRPS para partículas de plata suspendidas en dos solventes diferentes (agua y etilén glicol) que pudieran ser útiles para desarrollar una metodología que ayude a la identificación de los mecanismos de formación de nanopartículas de plata en el sistema etilén glicol-PVP-AgNO₃. Para ello resulta conveniente también desarrollar el o los procesos de síntesis

convenientes que permita obtener la información experimental para contrastarla con la metodología teórica. Considerando lo anterior los objetivos de la investigación son:

- (a) Calcular las BRPS teóricas de las nanopartículas de plata en agua y en etilén glicol utilizando la teoría de Mie y el modelo de Drude.
- (b) Identificar las características de estas BRPS teóricas que pueden ser útiles para la identificación de mecanismos de formación de las nanopartículas.
- (c) Determinar el tamaño del núcleo crítico a partir del cual el cúmulo puede crecer.
- (d) Desarrollar una metodología teórico-experimental para investigar los mecanismos de formación de las nanopartículas de plata.
- (e) Aplicar la metodología anterior a procesos de síntesis para el sistema etilén glicol-PVP-AgNO₃.
- (f) Determinar el o los grupos funcionales del PVP que interactúan con la plata.

El criterio para organizar la investigación es separar los aspectos teóricos de los experimentales para finalmente contrastarlos y utilizarlos en la interpretación de los mecanismos de formación y crecimiento de nanopartículas de plata. En la primera parte, se investigaran las propiedades teóricas de la banda de resonancia del plasmón de nanopartículas esféricas de plata suspendidas en agua y en etilén glicol. A partir de esta información se determinará cuáles características de esta banda pueden ser útiles en la caracterización de los coloides de plata, así como también en la identificación de etapas de nucleación y crecimiento.

Para determinar el tamaño del núcleo crítico se analizará teóricamente la estabilidad de los cúmulos de plata en función de su energía de enlace. Para calcular ésta energía se utilizará el algoritmo genético y el potencial Gupta. La energía de enlace de los cúmulos se contrastará con las condiciones de temperatura y radiación ambiental de luz existentes durante la síntesis química de nanopartículas de plata, para finalmente especificar el tamaño del cúmulo más estable.

En la tercera parte de la investigación se desarrollarán métodos de síntesis para obtener nanopartículas de plata de forma esférica o muy cercana a ésta. Las síntesis se realizarán a partir de soluciones de etilén glicol-PVP-AgNO₃ y las suspensiones de partículas de plata serán caracterizadas por técnicas de espectroscopia UV-VIS, y el tamaño de las nanopartículas será medido a partir de las imágenes obtenidas del microscopio

electrónico de transmisión en el modo de campo oscuro y de difracción de electrones. Las principales características de los espectros de absorción en la región UV-VIS, se compararán con los espectros teóricos obtenidos en la primera parte de la investigación. A partir de éstos resultados se especificarán el o los mecanismos de formación para las nanopartículas de plata sintetizadas.

La interacción de la plata con el PVP se investigará mediante técnicas de espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (FTIR).

II. CARACTERIZACIÓN TEÓRICA DE LA BANDA DEL PLASMÓN DE NANOPARTÍCULAS ESFÉRICAS DE PLATA

Las propiedades ópticas de las partículas metálicas cambian cuando su tamaño es menor que la longitud de onda de la luz. Estas propiedades las determina el movimiento de los electrones libres en la partícula, el cual está confinado por los límites de la partícula. Cuando una partícula de plata de dimensiones nanométricas es sometida a radiación electromagnética se produce una intensa absorción de energía en la región ultravioleta-visible.

La solución formal al problema de absorción y dispersión de luz por nanopartículas esféricas de plata, se fundamenta en el esfuerzo desarrollado por Gustav Mie en 1908 al resolver las ecuaciones de Maxwell para comprender la variedad de colores en la absorción y dispersión exhibida por los coloides de oro suspendidos en agua, y que se conoce como la teoría de Mie. La teoría ha encontrado amplia aceptación para aplicarse al cálculo del espectro de absorción de nanopartículas, cuando se conocen las propiedades ópticas del material y su tamaño es inferior a la longitud de onda de la luz. Se han reportado los resultados de numerosas investigaciones experimentales y teóricas de la interacción de la luz con las nanopartículas de plata, cuyo objetivo ha sido entender cómo cambian sus propiedades ópticas con la forma, el tamaño, el medio de suspensión, sustancias adsorbidas, distribución de tamaños, etc. Sin embargo, esta información no está lo suficientemente detallada para utilizarse en la caracterización cuantitativa de los procesos de síntesis de estos coloides en el sistema etilén glicol-PVP-AgNO₃.

Las características de la banda teórica del plasmón de nanopartículas esféricas de plata suspendidas en agua y en etilén glicol se pueden calcular y determinar aplicando la teoría de Mie y el modelo de Drude.

II.1. Teoría Electromagnética

La absorción y dispersión de luz por partículas pequeñas es un problema de la teoría electromagnética, específicamente de la óptica. Los fundamentos físicos y matemáticos que permiten resolver este problema, dispersos en diversos libros de electricidad y magnetismo, óptica y polarización de luz, han sido ordenados apropiadamente por Bohren y Huffman [112]. Para comprender esta base teórica se presentan a continuación los aspectos más relevantes de la teoría electromagnética relacionados con el tema en estudio.

II.1.1. Absorción de Energía Electromagnética a Partir de una Onda Plana que se Propaga en un Medio. Para determinar la velocidad de transferencia de energía transferida de un campo electromagnético se utiliza el vector de Poynting ($\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{H}$, donde \mathbf{E} y \mathbf{H} son los vectores de los campos eléctricos y magnéticos de la luz). Para una onda plana homogénea que se propaga sobre un material, se puede demostrar mediante la aplicación del vector de Poynting que la irradiación promedio de energía decae exponencialmente:

$$I = I_0 e^{-\alpha z} \quad (1)$$

donde α es el coeficiente de absorción ($\alpha = 4\pi k/\lambda$), I es la irradiación en unidades de energía por unidad de área y tiempo, I_0 es la irradiación en la superficie del material para $z = 0$. El coeficiente de absorción depende de la parte imaginaria k del índice de refracción complejo N del medio por donde se propaga la onda y λ la longitud de onda de la luz. La ecuación (1) demuestra que si la parte imaginaria del índice de refracción complejo del medio es distinto de cero, el material absorbe energía electromagnética.

El índice de refracción complejo se puede escribir como

$$N = n + ik \quad (2)$$

donde n es la parte real del índice de refracción complejo e $i = (-1)^{1/2}$.

II.1.2. Sección Transversal de Extinción. Cuando una partícula es iluminada con un haz de luz, además de absorber energía, la partícula también dispersa parte de la luz incidente. La dispersión y absorción de energía de una partícula depende del material que constituye la partícula, su forma y tamaño, y el medio en donde está suspendida. Cuando se colocan partículas suspendidas en un medio no absorbente y son iluminadas por un haz de radiación electromagnética, la velocidad de la energía electromagnética recibida por un detector colocado como se observa en la Figura 1, denotada como U_p , se compara con la potencia recibida cuando no existen partículas U_0 ; la diferencia de energía $U_0 - U_p$ se asocia con la

absorción de energía y la dispersión de la luz por las partículas. La extinción de la energía depende de la composición química de las partículas, su forma y tamaño, distribución de tamaños, orientación, medio de suspensión, el número de partículas y la polarización y frecuencia del haz incidente.

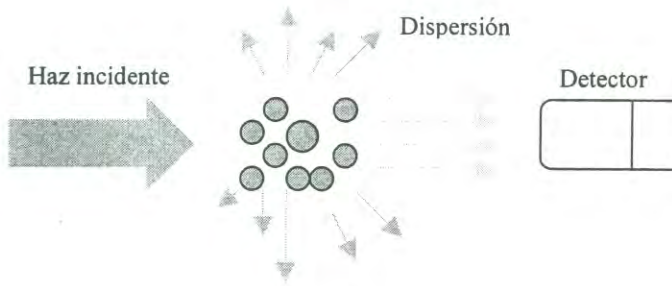


Figura 1. Representación esquemática de la extinción de luz por un conjunto de partículas [112].

La relación entre la suma de la velocidad neta de energía electromagnética absorbida y dispersada por las partículas W_{ext} y la irradiación incidente I_i es una cantidad que tiene dimensiones de área y se designa como la sección transversal de extinción C_{ext}

$$C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_i} \quad (3)$$

La sección transversal de extinción es la variable fundamental que determina la posición y forma del espectro de absorción de una colección de nanopartículas.

El término plasmón se ha utilizado para designar diversos fenómenos de absorción de energía por los electrones libres de un material conductor. Para evitar confusiones con el proceso de dispersión y absorción de luz por nanopartículas, a continuación se da una breve descripción de los tipos de plasmones.

II.1.3. Plasmones en Metales. La interacción de la luz visible con los electrones de conducción en los metales es de importancia fundamental. Estos electrones pueden ser considerados como un gas con una densidad N_e . La excitación colectiva de este gas de

electrones en relación con la red cristalina del metal se le denomina plasmón. Dependiendo de las condiciones de frontera el plasmón se puede clasificar en tres tipos: plasmón en bulto, plasmón de superficie y plasmón de nanopartícula.

El plasmón en bulto es una oscilación colectiva del gas de electrones dentro de la red cristalina del metal masivo. Las fluctuaciones en la densidad normal del gas de electrones se propagan como una fluctuación longitudinal de la densidad de carga (ver Figura 2) en la estructura del metal.

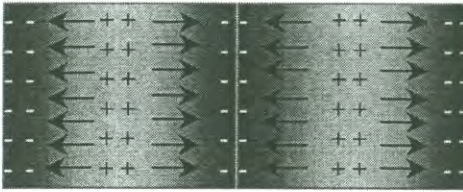


Figura 2. Representación esquemática del plasmón en bulto [113].

El plasmón en bulto que presenta un metal depende de la frecuencia de la resonancia, comúnmente denominada frecuencia del plasmón ω_p y puede calcularse mediante la siguiente ecuación

$$\omega_p^2 = \frac{N_e e^2}{\epsilon_0 m_e} \quad (4)$$

donde e es la carga del electrón, ϵ_0 la permitividad del espacio vacío y m_e la masa efectiva del electrón, N_e la densidad electrónica en el metal (5.86×10^{22} electrones cm^{-3} para la plata con empaquetamiento cúbico centrado en las caras). La frecuencia del plasmón para la plata es $1.37 \times 10^{16} \text{ s}^{-1}$, el quantum de energía ($\hbar\omega_p/2\pi$) del plasmón de bulto es de 9 eV; y la excitación del plasmón es posible mediante el bombardeo del metal con electrones de alta velocidad. Es importante señalar que la luz visible no puede excitar a los plasmones en bulto debido a la naturaleza longitudinal de estos últimos.

El plasmón superficial es un término utilizado para describir otra forma de oscilación de los electrones que se presenta en los límites de superficie de un material conductor. Esta oscilación es el resultado de diferentes movibilidades de los electrones en la

interfase; es alta en la dirección paralela a la superficie del metal, y está limitada en la dirección perpendicular por el tipo de material en la interfase. Si el material conductor está en contacto con un dieléctrico, se desarrolla un plasmón superficial; ésta es una oscilación longitudinal colectiva de la densidad de carga que se desarrolla en la interfase metal-dieléctrico, propagándose como ondas de polarización a lo largo de esta superficie (Figura 3).

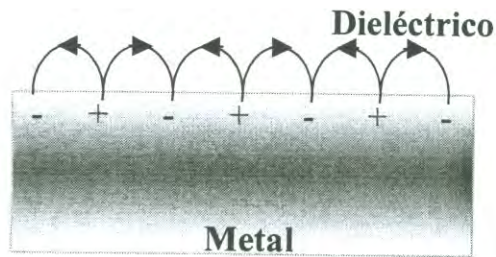


Figura 3. Representación esquemática del plasmón de superficie [113].

La frecuencia del plasmón de superficie (ω_s) varía de 0 a $\omega_p/(1 + \epsilon_d)^{1/2}$ dependiendo del vector de onda; y la magnitud del vector de onda complejo \mathbf{k} se puede expresar en función de las propiedades ópticas del metal

$$\mathbf{k} = \frac{\omega_s}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (5)$$

ϵ_d y ϵ_m son la constante dieléctrica del dieléctrico y del metal respectivamente, y c es la velocidad de la luz. Hay que notar que $\mathbf{k} > \omega/c$, lo cual significa que los plasmones de superficie tienen vectores de onda mayores que las ondas de luz de la misma energía.

El plasmón de nanopartícula es un término que define la excitación colectiva de los electrones de conducción en una nanopartícula metálica y es diferente a los plasmones en superficie y en bulto. En una nanopartícula el gas de electrones está confinado en el volumen de la partícula. Cuando una nanopartícula metálica es irradiada por un haz de luz, el campo electromagnético oscilante origina una excitación colectiva de los electrones de conducción, produciendo un desplazamiento de las cargas negativas de los electrones contra las cargas positivas de los “núcleos” inmóviles. Debido al tamaño de las

nanopartículas este desplazamiento de cargas produce la polarización de la partícula, lo que a su vez origina una fuerza restauradora para las cargas (Figura 4).

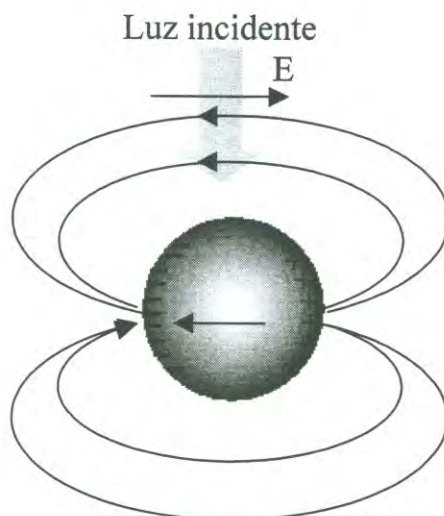


Figura 4. Representación esquemática del plasmón de nanopartícula.

Los electrones libres en la nanopartícula irradiada actúan como un oscilador, y por ello el comportamiento de la resonancia del plasmón de la nanopartícula determina sus propiedades ópticas. A diferencia de los plasmones de bulto y de superficie, el plasmón de nanopartícula sí puede ser excitado por ondas de luz que se propaguen libremente.

II.2. Absorción de Luz por Nanopartículas Esféricas de Plata

Anteriormente se ha especificado que la absorción y dispersión de luz por partículas de dimensiones coloidales es un problema que compete a la teoría electromagnética, una subdivisión de la cual es la óptica. La solución formal a este problema se debe a Gustav Mie quien en 1908 desarrolló la teoría para comprender la variedad de colores de dispersiones acuosas de nanopartículas de oro, resultado de la absorción y dispersión de luz. Cuando un conjunto de nanopartículas son iluminadas por un haz de luz, la cantidad de luz dispersada y absorbida por las partículas, depende de la forma, tamaño y/o distribución de tamaños, material o materiales que constituyen la partícula, del medio de suspensión, acoplamiento entre partículas y sustancias adsorbidas en la interfase.

El término “absorbencia” se utilizará para designar la energía electromagnética absorbida y dispersada por una nanopartícula a una longitud de onda dada, mientras que el “espectro de absorción de nanopartículas” (EAN) se referirá a la absorbencia que presentan estas partículas en la región ultravioleta-visible de la luz.

El espectro teórico de absorción de nanopartículas esféricas de plata que se encuentran muy separadas, sin sustancias adsorbidas en la interfase y considerando que las partículas tienen la misma densidad del metal en bulto (10.5 g cm^{-3}), es posible calcularlo mediante la siguiente ecuación

$$A = l C_{ext} \frac{C_{Ag}}{101.273r^3} \quad (6)$$

donde A es la absorbencia, r es el radio de la partícula esférica en nm, C_{ext} es la sección transversal de extinción de una partícula en nm^2 , l es la longitud de la trayectoria óptica en nm y C_{Ag} es la concentración de Ag^0 en g cm^{-3} . La sección transversal de extinción de partículas esféricas con índice de refracción N_l suspendidas en un medio con índice de refracción N se obtiene al resolver la ecuación de onda de Maxwell en coordenadas esféricas y sujeta a condiciones de frontera propias en la superficie de la esfera y en el infinito, dadas las ondas incidentes y dispersadas. La ecuación resultante es:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \Re(a_n + b_n) \quad (7)$$

donde $k = 2\pi N/\lambda$ y $\Re(a_n + b_n)$ es la parte real de la suma de los coeficientes de dispersión a_n , b_n . Si la permeabilidad del medio de suspensión y de las partículas es igual, los coeficientes de dispersión pueden calcularse con las ecuaciones siguientes

$$a_n = \frac{m \psi_n(mx) \psi_n'(x) - \psi_n'(x) \psi_n'(mx)}{m \psi_n'(mx) \xi_n'(x) - m \xi_n(x) \psi_n'(mx)} \quad (8)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi_n'(x) - m\psi_n(x)\psi_n'(mx)}{\psi_n'(mx)\xi_n'(x) - m\xi_n(x)\psi_n'(mx)} \quad (9)$$

donde $m = N_1/N$, el parámetro de tamaño ($x = 2\pi N r/\lambda$), $\psi_n(mx)$ y $\xi_n(x)$ son las funciones de Riccati-Bessel

$$\psi_n(mx) = mx j_n(mx) \quad (10)$$

$$\xi_n(mx) = mx h_n^1(mx) \quad (11)$$

h_n^1 es la función esférica de Bessel de tercera clase (ó función esférica de Hankel)

$$h_n^1(mx) = j_n(mx) + iy_n(mx) \quad (12)$$

donde $j_n(mx)$ y $y_n(mx)$ son las funciones esféricas de Bessel

$$j_n(mx) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} J_{n+1/2}(mx) \quad (13)$$

$$y_n(mx) = \sqrt{\frac{\pi}{2z}} Y_{n+1/2}(mx) \quad (14)$$

donde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. Las funciones esféricas de Bessel satisfacen las siguientes relaciones

$$Z_{n-1}(mx) + Z_{n+1}(mx) = \frac{2n+1}{mx} Z_n(mx) \quad (15)$$

$$(2n + 1) \frac{d}{dmx} Z_n(mx) = n Z_{n-1}(mx) - (n + 1) Z_{n+1}(mx) \quad (16)$$

donde Z_n puede ser j_n o y_n .

La ecuación (1) establece que un material sobre el cual incide un haz de luz, absorberá energía del haz si la parte imaginaria del índice de refracción complejo del material es diferente de cero ($k \neq 0$). Las ecuaciones (6) a (9) indican que la banda de absorción del plasmón de partículas esféricas suspendidas en algún medio además de ser función del índice de refracción del metal N_1 , también depende del índice de refracción del medio N . Las propiedades ópticas de los materiales los determinan las partes real e imaginaria de su índice de refracción complejo; por esto, al analizar las propiedades de la banda del plasmón de nanopartícula, las investigaciones las refieren como las propiedades ópticas de las nanopartículas. La descripción de las propiedades ópticas de una nanopartícula esférica de plata puede realizarse por medio del modelo de Drude que se presenta enseguida.

II.2.1. El Modelo de Drude. Como se ha especificado con anterioridad: La parte real e imaginaria del índice de refracción complejo, n y k respectivamente determinan las propiedades ópticas de un material. Estas dos variables están relacionadas con la parte real (ϵ') e imaginaria (ϵ'') de la función dieléctrica compleja mediante las ecuaciones siguientes

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (17)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (18)$$

$$n = \left[\frac{(\epsilon'^2 + \epsilon''^2)^{1/2} + \epsilon'}{2} \right]^{1/2} \quad (19)$$

$$k = \left[\frac{(\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)^{1/2} - \varepsilon'}{2} \right]^{1/2} \quad (20)$$

Si los valores de n y k para la plata, obtenidos de la referencia número 114 (Apéndice) se grafican en función de la longitud de onda de la luz, se obtiene la Figura 5. Kreibing y Vollmer [59] demuestran que ε' determina la posición de la banda del plasmón de nanopartículas esféricas de plata, influyendo también en el ancho. Para verificar la variación de ε' y ε'' con la longitud de onda de la luz, se procedió a calcular éstos datos con las ecuaciones (17) y (18) respectivamente y el resultado se muestra en la Figura 6. En esta Figura se puede apreciar una mayor variación en la parte real de la función dieléctrica. Para longitudes de onda entre 280 a 450 nm la parte imaginaria tiene su variación más importante como se muestra en la Figura 7. Esta región es muy importante, porque es la zona donde se localiza la posición del máximo del EAN. La variación de la función dieléctrica de la plata en bulto en ésta región del espectro ultravioleta-visible, predice que la posición de la banda de absorción será función de las partes real e imaginaria de la función dieléctrica, siendo la parte real la que tiene la mayor influencia.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas de plata son diferentes a las del metal en bulto [59]. El efecto del tamaño sobre estas propiedades puede evaluarse calculando la trayectoria libre media de los electrones de conducción en la partícula. Este cálculo se realiza apoyándose en el modelo de Drude.

En los metales, los electrones de las bandas superiores de energía pueden ser excitados a otro estado energético por fotones de muy baja energía; así, estos electrones se consideran que están “libres” (el efecto del núcleo sobre éstos es despreciable) para contribuir a la conducción eléctrica. La respuesta óptica de una colección de electrones libres puede obtenerse del modelo del oscilador armónico de Lorentz [112, 115]. Si se supone que la fuerza recuperadora para estos electrones es cero, entonces la función dieléctrica para los electrones libres es

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (21)$$

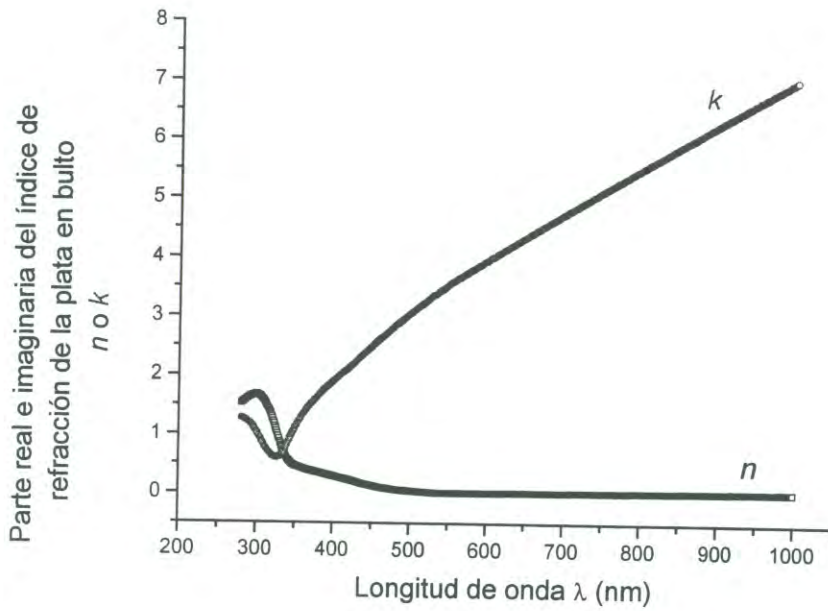


Figura 5. Variación de las partes real n e imaginaria k del índice de refracción de la plata en bulto en función de la longitud de onda de la luz [114].

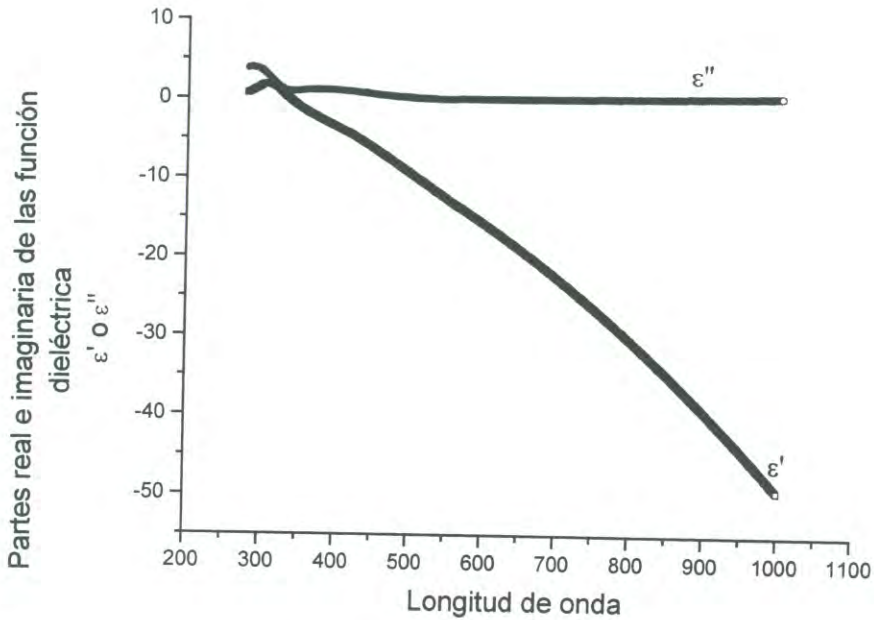


Figura 6. Parte real ϵ' e imaginaria ϵ'' de la función dieléctrica de la plata en bulto en función de la longitud de onda de la luz.

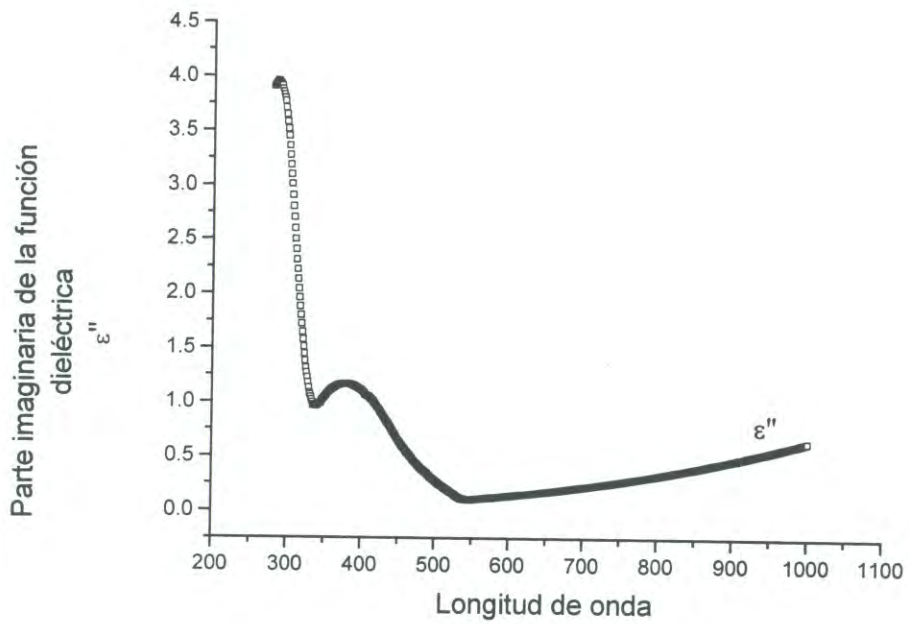


Figura 7. Parte imaginaria de la función dieléctrica para la plata en bulto en función de la longitud de onda de la luz.

con las partes real e imaginaria

$$\varepsilon' = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \omega_d^2} \quad (22)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + \omega_d^2)} \quad (23)$$

donde ω_d es la constante de apantallamiento, la cual es el inverso del tiempo de colisión de los electrones de conducción o electrones libres del metal. Este es el modelo de Drude para las propiedades ópticas de un metal en bulto: un gas de electrones moviéndose libremente con los iones positivos inmóviles.

Una nanopartícula metálica puede ser polarizada por el movimiento de los electrones libres al estar bajo la influencia de una fuerza eléctrica periódica (campo electromagnético de la luz). Cuando el tamaño de la partícula es menor que la trayectoria libre media de los electrones de conducción en el metal en bulto (52 nm para la plata), se presenta una disminución en esta trayectoria por las colisiones adicionales con los límites de la partícula [112]. La constante de apantallamiento del metal en bulto (ω_d) en la teoría de Drude se incrementa por las colisiones adicionales con la superficie de la partícula. La constante de apantallamiento de una nanopartícula esférica (ω_r) de radio r puede calcularse mediante la ecuación siguiente

$$\omega_r = \omega_d + B \frac{v_f}{r} \quad (24)$$

donde v_f es la velocidad del electrón en la superficie de Fermi ($1.39 \times 10^6 \text{ m s}^{-1}$ para la plata), y B es una cantidad de orden 1 [59]. La constante de apantallamiento para la plata en bulto tiene un valor de $2.67 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ [59]

Para el caso de una nanopartícula, las partes real $\varepsilon'(\omega)$ e imaginaria $\varepsilon''(\omega)$ de la función dieléctrica de la partícula dependen de su tamaño. Considerando el efecto de tamaño y el

modelo de Drude modificado para las nanopartículas metálicas, la parte real e imaginaria de la función dieléctrica pueden calcularse con las siguientes ecuaciones

$$\varepsilon'(\omega, r) = \varepsilon'_{bulk} + \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \omega_d^2)} - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + \omega_r^2)} \quad (25)$$

$$\varepsilon''(\omega, r) = \varepsilon''_{bulk} + \frac{i\omega_p^2 \omega_r}{[\omega(\omega^2 + \omega_r^2)]} - \frac{i\omega_p^2 \omega_d}{[\omega(\omega^2 + \omega_d^2)]} \quad (26)$$

ε'_{bulk} y ε''_{bulk} son la parte real e imaginaria de la función dieléctrica de la plata en bulto respectivamente.

Los fenómenos de dispersión y absorción de luz por nanopartículas de plata de forma esférica pueden evaluarse con la ecuación (6). Sin embargo, para una solución física apropiada, se debe establecer un límite al número de términos en la sumatoria de la ecuación (7) para el cual el número de cifras significativas esté en concordancia con la información experimental; también es indispensable la información respecto a las propiedades dieléctricas del metal en bulto y de la constante B. En la sección siguiente se presenta la información utilizada para el cálculo de los espectros de absorción del plasmón de nanopartículas esféricas de plata.

II.2.2. Consideraciones en los Cálculos Teóricos. El cálculo de la absorbencia teórica de una nanopartícula esférica de plata se realizó con una versión modificada del programa desarrollado por Kreibing y Vollmer [59] para la obtención de la sección de extinción, considerando la solución de la ecuación (6) para una concentración específica de plata. El programa original está desarrollado para obtener la sección transversal de extinción de esferas metálicas compactas (monometálicas) y esferas bimetalicas. La modificación al programa se realizó exclusivamente en la sección que corresponde a la solución para esferas compactas, adicionándole el cálculo de la absorbencia con la ecuación (6).

Las partes real e imaginarias de los índices de refracción de la plata en bulto en función de la longitud de onda se presentan de forma gráfica y numérica en la Figura 5 y el apéndice B respectivamente. Estos datos se obtuvieron de la base de datos del programa

MieCalc desarrollado por Michel [114]. Los índices de refracción del agua (1.33) y el etilén glicol (1.429) fueron obtenidos de Weast *et al* [116].

Considerando la Teoría de Maxwell, la función dieléctrica determinada con el modelo de Drude, la trayectoria libre del electrón afectada por el tamaño de la partícula y suponiendo dispersión isotrópica de luz, el valor de B utilizado en los cálculos es de 1 [59]. Las ecuaciones (24), (25) y (26) se utilizaron en el cálculo de las propiedades ópticas de nanopartículas esféricas de plata con radios en el intervalo $1.5 \text{ nm} \leq r \leq 40 \text{ nm}$. El máximo momento multipolar en todos los cálculos fue 10 ($n = 0, 1, 2, \dots, 9, 10$ en las ecuaciones (7) a la (16)).

Los resultados teóricos obtenidos para la banda del plasmón de nanopartículas esféricas de plata se presentan enseguida.

II.2.3. Espectros Teóricos Calculados. Los espectros teóricos del plasmón de nanopartículas esféricas de plata cuyo radio varía de 1.5 a 40 nm, suspendidas en agua y en etilén glicol, calculados para una concentración de plata de $9.27 \times 10^{-5} \text{ M}$ se presentan en las Figuras 8 y 9. Estos espectros presentan una banda del plasmón en la región visible, centrada a longitudes de onda entre 395 nm y 480 nm, y muestran que el máximo de absorción es mayor en etilén glicol que en agua. La máxima absorbencia del espectro aumenta con el radio de las partículas hasta alcanzar un valor máximo para $r = 18 \text{ nm}$, y posteriormente decrece sistemáticamente a medida que el radio crece hasta 40. En ambos solventes la posición del máximo de la banda del plasmón se desplaza hacia longitudes de onda mayores cuando el tamaño de la partícula aumenta.

Los espectros de absorción presentes en las Figuras 8 y 9 pueden explicarse considerando que la ecuación (6) puede describirse como

$$A(C_{ext}, r) = a \frac{C_{ext}}{r^3} \quad (27)$$

donde a es una constante. Para una concentración constante de Ag^0 , la absorbencia está determinada por la relación C_{ext}/r^3 . Esta expresión indica que la absorbencia se incrementa directamente proporcional a la sección transversal de extinción, e inversamente

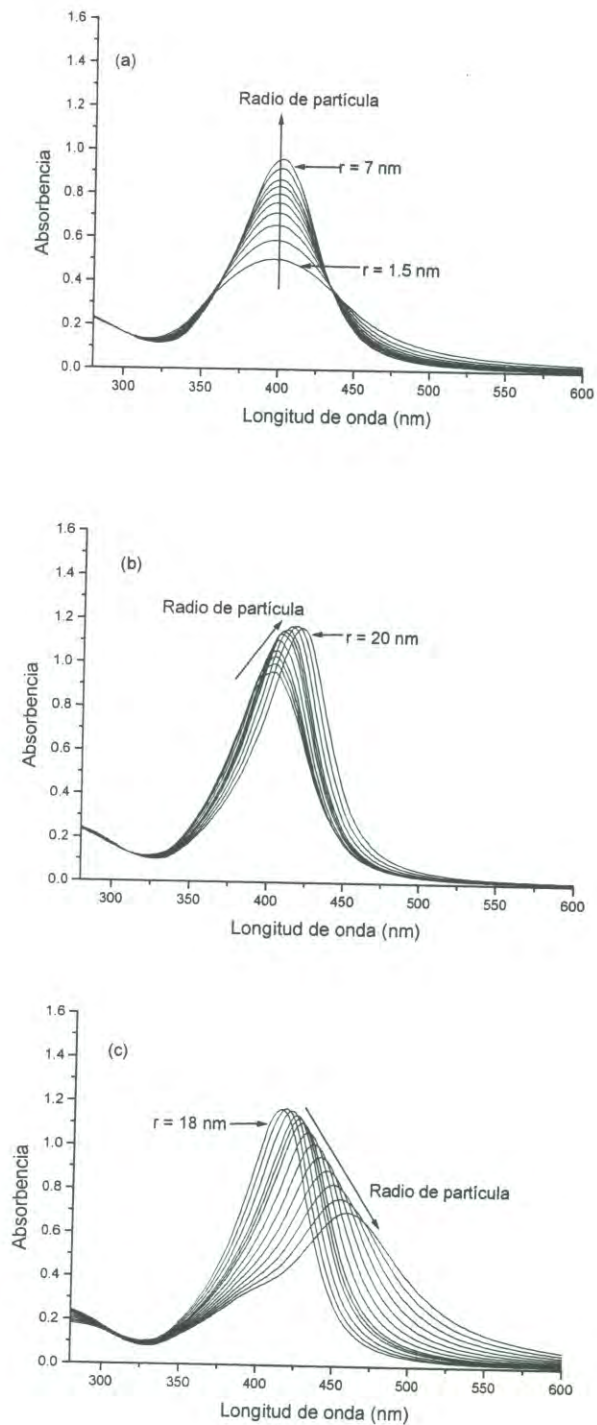


Figura 8. Banda de absorción teórica de coloides de plata en agua para una concentración de $Ag^0 = 9.27 \times 10^{-5} M$ y diferentes radios de partícula. (a) $r = 1.5, 2, 3.5, 4, 4.5, 5, 6$ y 7 nm. (b) $r = 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 18$ y 20 nm. (c) $r = 18, 20, 22, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38$ y 40 nm.

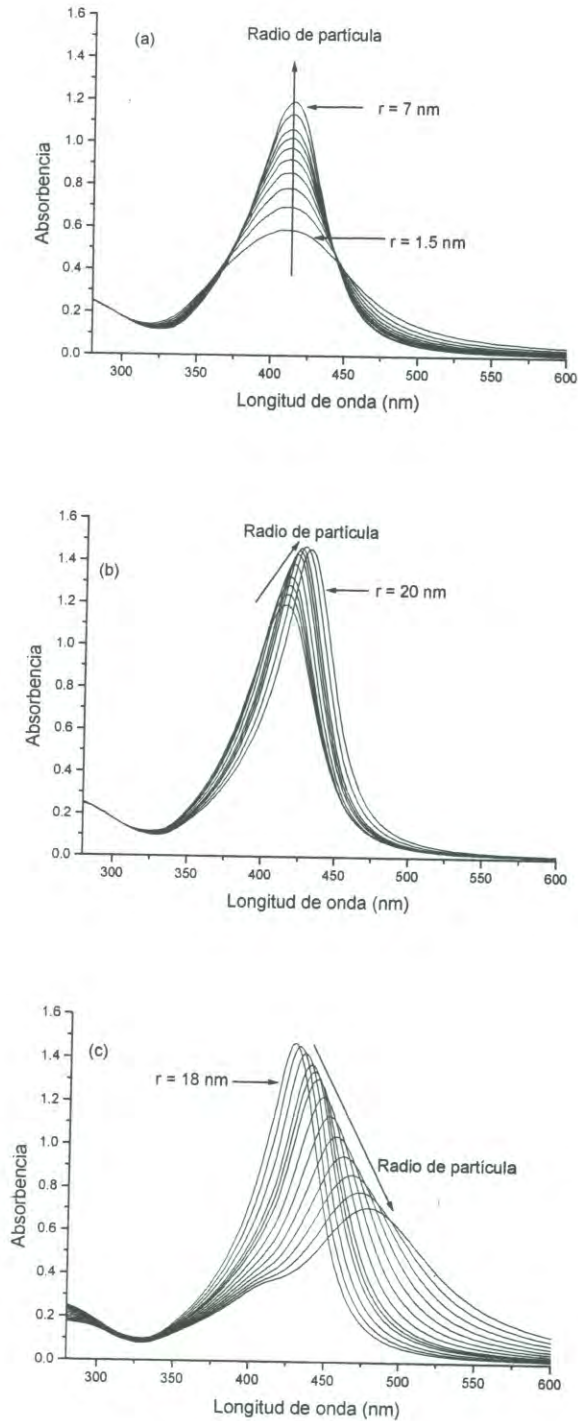


Figura 9. Banda de absorción teórica de coloides de plata en etilén glicol para una concentración de $\text{Ag}^0 = 9.27 \times 10^{-5} \text{ M}$ y diferentes radios de partícula. (a) $r = 1.5, 2, 3.5, 4, 4.5, 5, 6$ y 7 nm . (b) $r = 7, 8, 9, 10, 12, 14, 15, 16, 18$ y 20 nm . (c) $r = 18, 20, 22, 24, 25, 26, 28, 30, 32, 34, 36, 38$ y 40 nm .

proporcional al radio cúbico de la partícula (disminución en la concentración volumétrica de partículas).

La sección transversal de extinción determina la posición del máximo y la forma de la banda de absorción, mientras que la magnitud del máximo de absorbencia es función del tamaño de partícula.

En las Figuras 8 (c) y 9 (c) se observa un hombro en la región de 375 nm a 400 nm en agua y de 400 nm a 425 nm en etilén glicol en los espectros de partícula con radio mayor a 30 nm. Este puede asociarse a la polarización cuadrupolar [57]. El modelo predice que este modo de polarización comienza a presentarse en partículas con radio mayor a 30 nm.

De los espectros que se muestran en las Figuras 8 y 9 se obtienen las posiciones del máximo de absorbencia y las magnitudes de éstos máximos y se presentan en función del radio de partícula en las Figuras 10 y 11 respectivamente. En la Figura 10 puede observarse que la posición del máximo se desplaza hacia longitudes de onda mayores cuando el radio de la partícula se incrementa. Esta posición en etilén glicol se localiza a longitudes de onda mayores si se compara con la del agua y la diferencia entre ambas posiciones varía entre 12 y 20 nm, resultado del mayor índice de refracción del etilén glicol en comparación con el del agua. El efecto del radio de la partícula en la posición del máximo es mayor en partículas más grandes. Para el intervalo de partículas entre $1.5 \text{ nm} \leq r \leq 5 \text{ nm}$, la posición del máximo aumenta únicamente 4 nm en etilén glicol y 5 nm en agua. Cuando se consideran partículas en el intervalo de $1.5 \text{ nm} \leq r \leq 10 \text{ nm}$, el desplazamiento del máximo es de 8 nm en etilén glicol y 9 nm en agua.

Para partículas muy pequeñas, ($kr \ll 1$) algunos investigadores [30, 94] han señalado que únicamente el primer término dipolar en la ecuación (7) es significativo, y en este caso la posición de la banda depende del índice de refracción del medio que rodea a las partículas, de la constante dieléctrica de alta frecuencia del metal y de la longitud de onda del plasmón en bulto ($\lambda_p = 137.9 \text{ nm}$ para la plata). Los cálculos realizados con las consideraciones especificadas anteriormente indican que la aproximación dipolar puede ser apropiada para partículas de plata con un diámetro de hasta 10 nm.

La Figura 11 muestra la absorbencia teórica máxima de nanopartículas de plata suspendidas en agua y en etilén glicol, en función del radio de la partícula. Esta figura muestra claramente que la absorbencia máxima es mayor en etilén glicol que en agua,

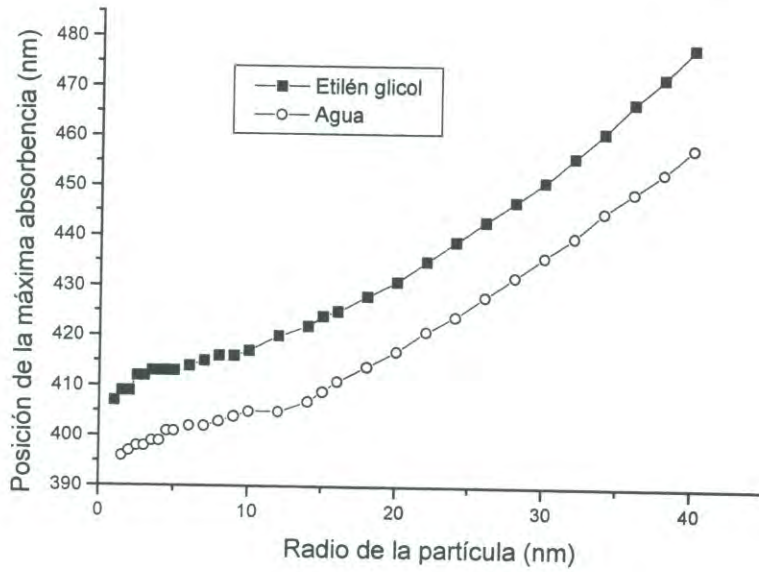


Figura 10. Posición del máximo de absorberencia de la banda del plasmón de nanopartículas esféricas de plata en agua y en etilén glicol, en función del radio de partícula.

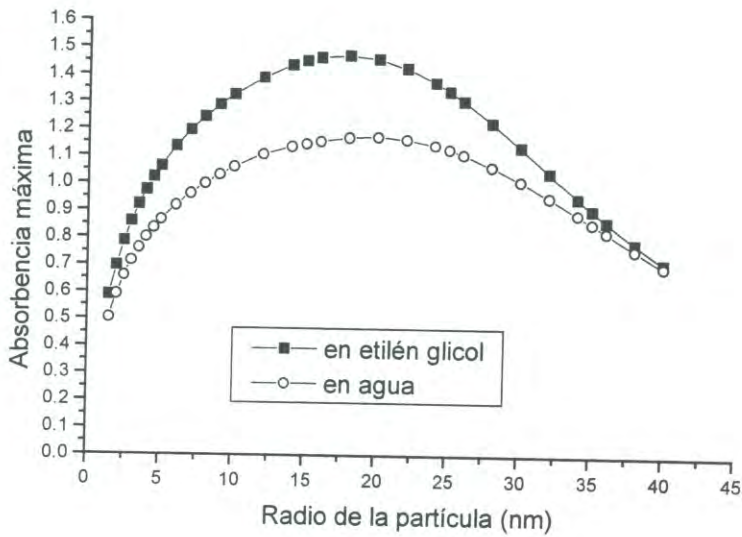


Figura 11. Efecto del medio de dispersión y del tamaño de partícula en la absorberencia máxima de la banda del plasmón de nanopartículas esféricas de plata.

además en ambos líquidos presenta un máximo. La mayor absorbencia máxima en etilén glicol se atribuye al mayor índice de refracción de este solvente.

El ancho teórico de la banda del plasmón de nanopartículas de plata a la mitad del máximo fue evaluado a partir de los espectros calculados y los resultados son graficados en la Figura 12 en función del radio de la partícula. El ancho de la banda pasa a través de un mínimo cuando el tamaño de la partícula se incrementa, y es muy sensible al radio de partícula en el rango de 1.5 nm a 10 nm y de 25 a 40 nm. Este resultado teórico predice que en sistemas monodispersos de nanopartículas esféricas de plata, el ancho de banda del plasmón es un buen parámetro para estimar el tamaño de nanopartículas en los intervalos de r entre 1.5 nm a 10 nm y de 25 nm a 40 nm. El ancho de banda también depende del índice de refracción del solvente cuando el radio de la partícula excede los 5 nm.

La ecuación (6) es válida cuando las nanopartículas están lo suficientemente separadas para que la absorbencia sea el producto de la absorbencia de una partícula por el número de partículas por cm^3 , y esta condición se puede encontrar si se considera que la máxima absorbencia experimental que delimita la concentración de partículas tiene un valor de 2. Bajo esta condición, la máxima concentración de nanopartículas de plata que teóricamente se debe tener en una suspensión varía de 2.3×10^{14} a 1.0×10^{10} partículas cm^{-3} en etilén glicol y 2.7×10^{14} a 1.0×10^{10} partículas cm^{-3} en agua, para partículas con radios en el intervalo de 1.5 a 40 nm. La concentración teórica máxima de nanopartículas esféricas de plata en etilén glicol o en agua, para una absorbencia máxima de 2.0 se presenta en la Figura 13 en función del radio de partícula. Estas concentraciones permiten calcular la separación entre partículas para la cual la ecuación (6) puede aplicarse y ésta varía aproximadamente de 52 a 58 veces mayor que el diámetro de las partículas. Este resultado es diferente al señalado en el trabajo de Creighton y Eadon [94], quienes especifican una separación de partícula mayor a 10 veces su diámetro, y la diferencia probablemente es debida a que Creighton y Eadon no consideran el material que constituyen las partículas ni el medio de dispersión. Sin embargo, como se observa en la Figura 13, la concentración máxima de partículas de 5 nm de radio, es del mismo orden de magnitud que el señalado por Creighton y Eadon para este tamaño (10^{12} partículas cm^{-3}).

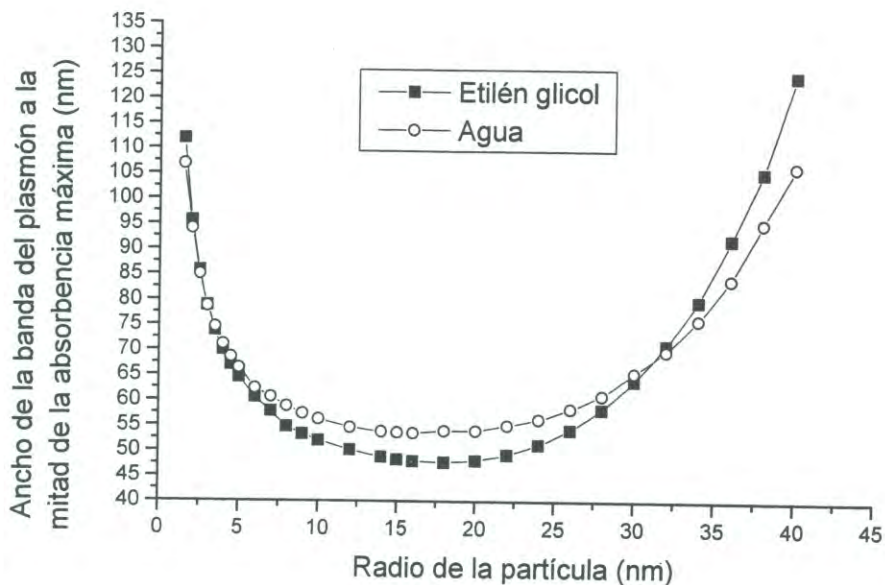


Figura 12. Efecto del radio de partícula y del medio de dispersión en el ancho de banda teórico a la mitad de su máxima absorbencia para nanopartículas esféricas de plata.

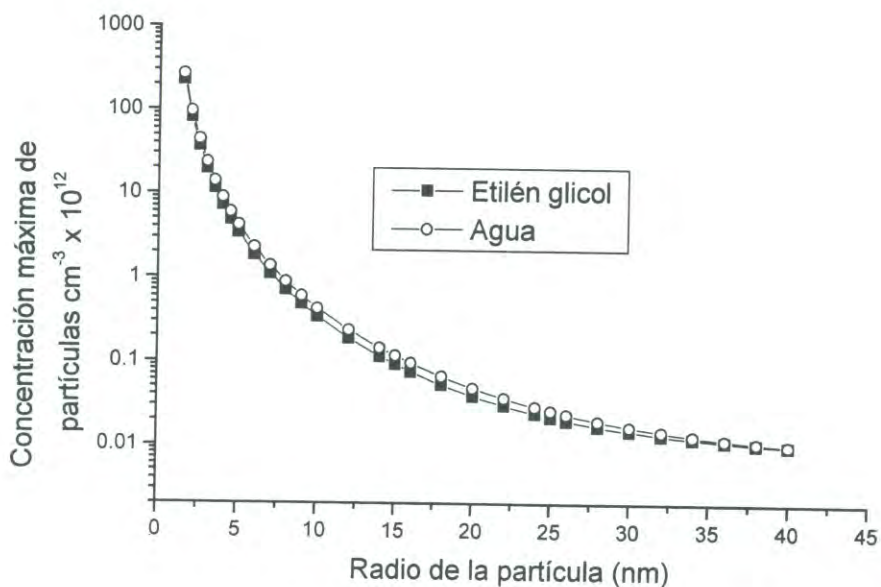


Figura 13. Concentración teórica máxima de nanopartículas esféricas de plata en función del radio de la partícula. Esta concentración fue calculada para una absorbencia máxima de 2 y que las partículas están suspendidas en agua y etilén glicol.

Para poder utilizar alguna de las características de los espectros de absorción de nanopartículas esféricas de plata en el monitoreo de sus procesos de formación, es importante saber si los cambios en la absorbencia experimental se pueden asociar a cambios en el tamaño de la partícula o a un cambio en la concentración de partículas. Esta incertidumbre puede resolverse calculando la evolución de la máxima absorbencia en función del radio de partícula bajo condiciones de concentración constante de partículas.

Los resultados del cálculo teórico de la máxima absorbencia de dispersiones coloidales de plata en agua y en etilén glicol, con una concentración igual a 1.98×10^{10} partículas cm^{-3} en función del radio de partícula se muestra en la Figura 14. Bajo estas condiciones, la absorbencia máxima aumenta ligeramente en ambos solventes para partículas de radio menor a 10 nm. La absorbencia máxima aumenta considerablemente tanto en agua como en etilén glicol, y alcanza un valor de 4.0 a 40 nm. La absorbencia máxima para el rango de radios de partículas es mayor en etilén glicol que en agua debido al mayor índice de refracción del primer solvente. Estos resultados pueden ser útiles para identificar indirectamente los procesos de nucleación y crecimiento durante la síntesis de nanopartículas en solución.

Carotenuto y colaboradores [51, 52] consideran que la extinción total W de nanopartículas de plata puede calcularse mediante la aproximación siguiente:

$$W = \frac{9.212}{2l} \pi r^3 A_{\text{máx}} \delta \quad (28)$$

donde $A_{\text{máx}}$ es la absorbencia máxima referida a una concentración unitaria o constante de partículas y δ es el ancho de la banda del plasmón a la altura media de su máximo. También consideran que el producto del ancho de la banda por el máximo de absorbencia es constante para un radio de partícula entre 1 nm y 12.5 nm, y una concentración constante de nanopartículas. Sin embargo, como se demuestra en la Figura 15, la cual presenta el producto $A_{\text{máx}}\delta$ (obtenido de las Figuras 12 y 14) en función del radio de partícula, esta suposición no es correcta porque $A_{\text{máx}}\delta$ no permanece constante cuando r aumenta. Entre

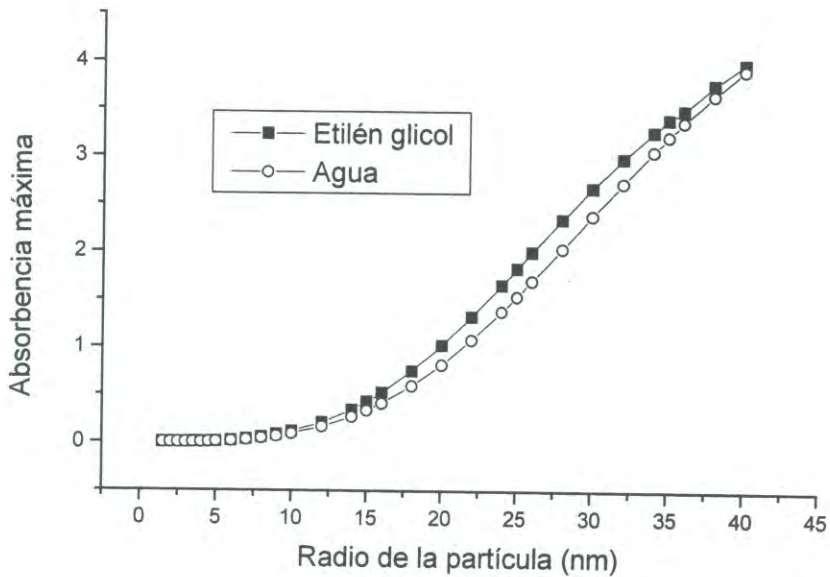


Figura 14. Evolución teórica del máximo de absorbencia para la banda del plasmón de nanopartículas esféricas de plata como función del tamaño de partícula y suspendidas en agua y etilén glicol, y una concentración de 1.98×10^{10} partículas cm^{-3} .

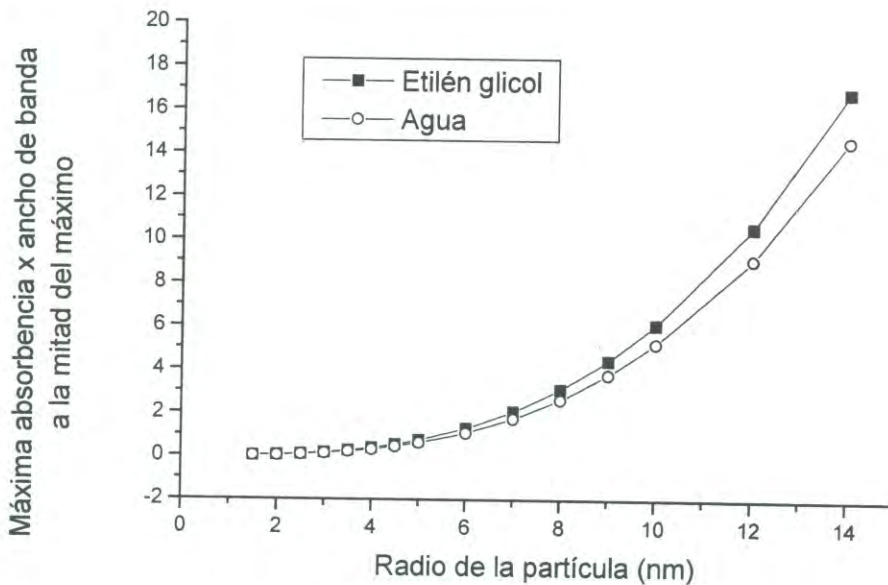


Figura 15. Variación del producto $A_{m\acute{a}x}\delta$ de la banda del plasmón en función del radio de la partícula, y una concentración de 1.98×10^{10} partículas cm^{-3} .

$r = 1.5 \text{ nm}$ y $r = 5 \text{ nm}$ $A_{\text{máx}}\delta$ aumenta ligeramente para luego subir drásticamente entre $r = 5 \text{ nm}$ y $r = 14 \text{ nm}$.

Con los valores de la banda del plasmón de nanopartículas de plata reportados en las Figuras 12 y 14 para diferentes valores de radio de partícula, se procedió a calcular la extinción total de estas partículas usando la ecuación (28) y fijando la concentración a 1.98×10^{10} partículas cm^{-3} . Los resultados de estos cálculos se presentan en la Figura 16 en función del radio cúbico de partícula (r^3). En esta figura se puede observar que la relación entre W y r^3 no es lineal y por lo tanto la aproximación $W = (9.212/3) \pi r^3 A_{\text{máx}} \delta$ para concentración constante de partículas es incorrecta.

Por otra parte, Carotenuto y colaboradores [52] durante su síntesis de nanopartículas de plata en el sistema etilén-glicol-PVP- AgNO_3 , consideran que la ausencia de distorsiones de los espectros de absorción de nanopartículas obtenidas a diferentes tiempos de reacción, puede considerarse como un sistema donde las nanopartículas de plata crecen en condiciones de concentración constante de partículas. Ésta afirmación es incorrecta de acuerdo con los resultados mostrados en las Figuras 10 y 12, teóricamente en una síntesis de nanopartículas, solamente un incremento en el número de partículas de radio constante puede presentar una evolución de la banda del plasmón sin distorsiones.

Una relación que podría ser útil en la identificación de mecanismos de nucleación y crecimiento de nanopartículas esféricas de plata es la relación teórica que existe entre r^3 y el producto $A_{\text{máx}} \delta$ para el intervalo de radios investigados ($1.5 \leq r \leq 40$). Este producto se muestra en la Figura 17, y para radios de partícula entre 3 nm y 14 nm la relación entre $A_{\text{máx}} \delta$ y r^3 es completamente lineal como puede observarse en la Figura 18.

De los resultados teóricos obtenidos se concluye que para identificar los mecanismos de formación de nanopartículas de plata utilizando la BRPS es importante obtener a diferentes tiempos de reacción, la evolución experimental del máximo de absorbencia de la BRPS y el ancho de la banda a la mitad de este máximo. Esta información se puede combinar con la información teórica de la BRPS para el tamaño de partícula obtenida. Al investigar estos mecanismos, debe considerarse el efecto que tendrían la presencia de otras sustancias adsorbidas en la superficie de las nanopartículas, y que pueden modificar las características de la BRPS.

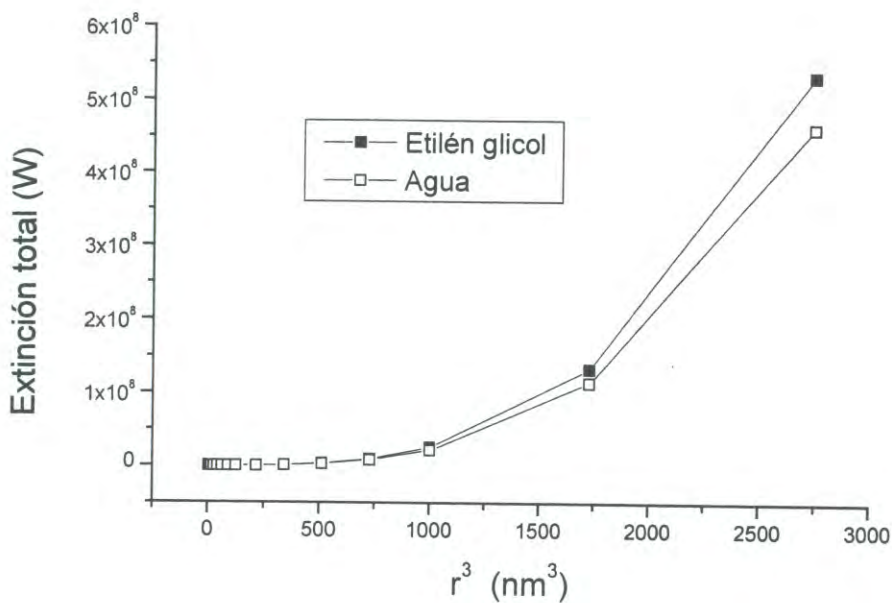


Figura 16. Extinción total de nanopartículas esféricas de plata en agua y en etilén glicol, en función del radio cúbico de partícula. $r = 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 4.5, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12$ y 14nm . La concentración de nanopartículas es de 1.98×10^{10} partículas cm^{-3} .

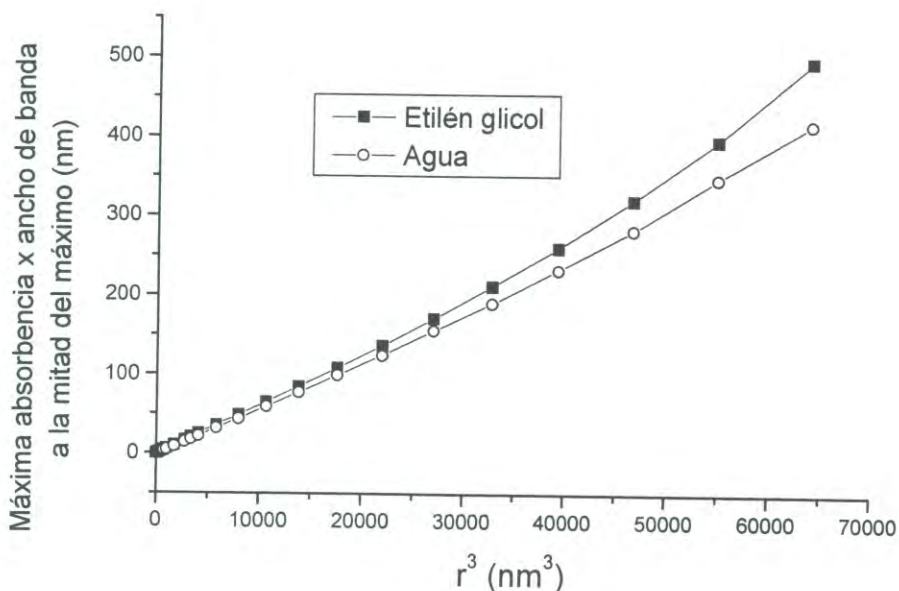


Figura 17. Máxima absorbancia x el ancho de la BRPS teórica a la altura media del máximo en función del r^3 ($r = 1.5 \text{ nm}$ a $r = 40 \text{ nm}$) para una concentración constante de nanopartículas (1.98×10^{10} partículas cm^{-3}).

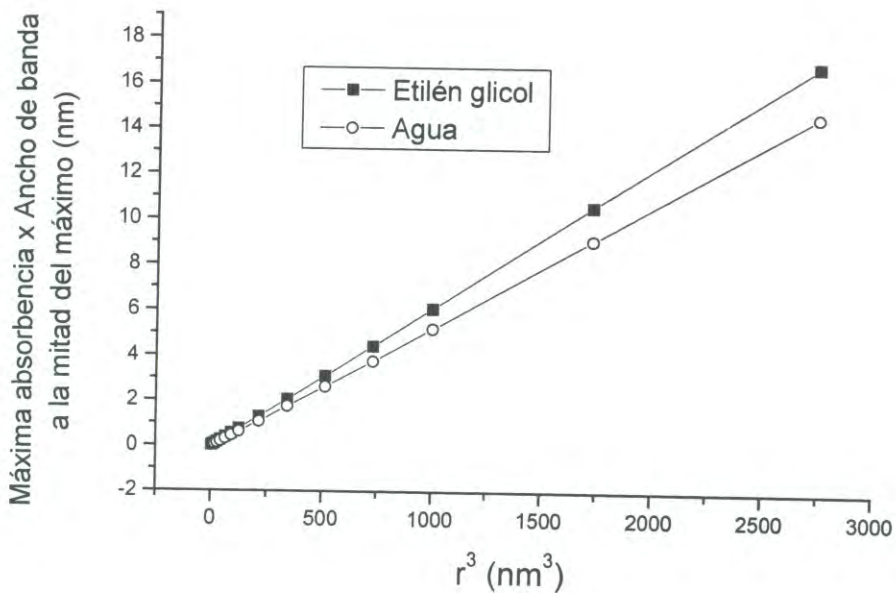


Figura 18. Máxima absorbancia x el ancho de la BRPS teórica a la altura media del máximo en función del r^3 ($r = 1.5$ nm a $r = 14$ nm) para una concentración constante de nanopartículas (1.98×10^{10} partículas cm^{-3}).

III. ETAPAS DE FORMACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

La síntesis de las nanopartículas metálicas se han realizado por diversas técnicas, las cuales pueden clasificarse en métodos físicos y métodos químicos. Las etapas de formación de las nanopartículas dependen del método utilizado. En los procesos físicos éstas consisten en: la vaporización por diversas técnicas de un sustrato -fuente de los átomos que constituyen las nanopartículas-, la condensación de los átomos para formar el núcleo inicial, el crecimiento del núcleo por la adición de más átomos y la coalescencia. En los métodos químicos la primer etapa se inicia con la reducción (por medio de agentes reductores, radiación, electro-reducción o termólisis) de los compuestos metálicos disueltos en soluciones acuosas y no acuosas en la presencia de polímeros protectores, fases mesoestructuradas como micelas, micelas inversas y membranas [6, 10, 33, 35, 50, 73]. Después de la reducción de los compuestos metálicos, las colisiones de dos o más átomos dan origen a la formación de un cúmulo, éste posteriormente podrá crecer dependiendo de las condiciones en que se realice la síntesis (temperatura y radiación de luz). Los posibles mecanismos de crecimiento del cúmulo pueden ser dos: (a) agregación de más átomos (etapa de reducción de compuestos metálicos sin concluir), (b) agregación de cúmulos de igual o diferente (mecanismo de envejecimiento de Ostwald) tamaño.

El principal problema en las síntesis químicas es producir nanopartículas con una distribución monodispersa de tamaños y formas. La razón de ello es el desconocimiento que existe sobre los mecanismos de formación de estos materiales, haciendo muy difícil su control, obligando a los investigadores a buscar las mejores condiciones mediante un proceso de prueba y error. Así por ejemplo en el siglo pasado, durante los primeros años de la década de los 90s, se desarrolló la síntesis termoquímica de nanopartículas metálicas denominada método "polyol". Nanopartículas de plata de diferente tamaño y forma se sintetizaron partiendo de una solución de etilén glicol-PVP-AgNO₃ iniciándose el proceso con la reducción química de los iones Ag⁺ en diferentes condiciones de temperatura [35, 50, 52, 86, 87]. En estos métodos, se ha encontrado que la forma y tamaño de las nanopartículas dependen de las condiciones de reacción tales como la temperatura, concentración de AgNO₃ y la relación molar entre este compuesto y el PVP. Algunos de los mecanismos de formación de las nanopartículas reportados para este sistema involucra agregación y coalescencia de partículas[52] o envejecimiento de Ostwald [50, 86, 87]. El mecanismo de agregación de partículas para el crecimiento de nanopartículas de plata

también ha sido propuesto en otros sistemas[89, 108]. Sin embargo, la información para fundamentar todos estos mecanismos no es cuantitativa.

III.1. Reducción de los Iones Ag^+ .

Algunas de las principales sustancias utilizadas como reductores de iones Ag^+ en forma de AgNO_3 disuelto en una solución acuosa o no acuosa son el etilén glicol, borohidruro de sodio, citrato de sodio, hidracina, N-N-dimetilformamida y ácido ascórbico entre otros.

A la fecha la eficiencia reductora del etilén glicol con los iones Ag^+ en el sistema etilén glicol-PVP- AgNO_3 es desconocida, también el mecanismo de reducción y la forma en que éste proceso puede afectar a los mecanismos de formación de nanopartículas no están bien entendidos. Uno de los problemas para investigar la etapa de reducción de estos iones radica en las dificultades para obtener la concentración de las dos especies de plata (Ag^0 y Ag^+) presentes en estos sistemas. Una posibilidad de resolver la dificultad anterior es desarrollar un método que permita calcular la diferencia entre la cantidad de plata en forma de AgNO_3 utilizada en el proceso, y la concentración de plata contenida en las nanopartículas formadas a un tiempo de reacción.

La metodología que aquí se propone para estimar el contenido de plata en nanopartículas de forma cuasiesférica es la siguiente: a diversos intervalos de tiempos de reacción se toman muestras para obtener el tamaño promedio de las partículas sintetizadas y la magnitud de la máxima absorbencia de la banda del plasmón utilizando técnicas TEM y espectroscopia UV-VIS respectivamente. Para un tiempo t y un radio promedio de partícula obtenido se substituye en la ecuación (6) las magnitudes de la máxima absorbencia experimental, este radio de partícula y la sección transversal de extinción evaluada en la posición teórica del máximo de absorbencia, y se calcula la concentración teórica de plata que forman las nanopartículas. Considerando que la plata restante está como Ag^+ se puede estimar el porcentaje de plata reducida. Esta información podrá posteriormente ser utilizada para investigar los mecanismos de formación de las nanopartículas de plata.

III.2. Nucleación.

La IUPAC define a la nucleación como el proceso por el cuál se forma un núcleo en solución. La condensación de un compuesto químico es definida como nucleación simultánea. La condensación de un compuesto sobre otra sustancia es definida como nucleación heterogénea. Brophy y colaboradores [117] definen a la nucleación como la etapa inicial de formación de partículas, con un número de átomos mínimos a partir de las cuales la posterior etapa de crecimiento es favorable termodinámicamente. Termodinámicamente la nucleación implica la unión de dos o más átomos de naturaleza semejante; el cambio del empaquetamiento de esos átomos en estructuras intermedias inestables; y la formación de partículas con la estructura final y con un tamaño crítico a partir del cual todo proceso de agregación de átomos va acompañado por una disminución en la energía libre de Gibbs, ésta es la etapa de crecimiento.

Sin embargo, de acuerdo con Johnston [61], la nucleación de un cúmulo de átomos se puede llevar a cabo si la energía térmica del medio en donde están contenidos los átomos es menor que la energía de enlace del dímero. Por tanto la colisión de tres átomos puede producir la formación de un núcleo dimérico, con el tercer átomo removiendo el exceso de energía como energía cinética; el tercer átomo también puede ser una molécula del medio. Posteriormente el dímero actúa como una semilla para la futura agregación de átomos (etapa de crecimiento). Colisiones subsecuentes entre cúmulos pequeños pueden originar la coalescencia y formación de cúmulos más grandes. Si en la etapa de crecimiento los cúmulos están a una temperatura suficientemente alta, se presentará una competencia entre el crecimiento y la disminución de tamaño por la pérdida de átomos individuales y/o la fragmentación del cúmulo.

De todo lo anterior se concluye que la nucleación es un término utilizado para designar el proceso mediante el cual dos o más átomos chocan y se unen para formar un cúmulo. El núcleo crítico es el tamaño más pequeño del cúmulo que es estable para las condiciones experimentales en que se realiza la síntesis de las nanopartículas. A partir de este tamaño se considera que se inicia el crecimiento de la partícula. Para tamaños menores el cúmulo puede dividirse en sus átomos y desaparecer formando nuevos cúmulos o creciendo otros.

La duración de la etapa de formación de núcleos críticos es un problema que no se ha podido cuantificar durante la síntesis de nanopartículas de plata en el sistema etilén glicol-PVPAgNO₃, esto es porque aun no se ha desarrollado un procedimiento para ello. Las preguntas que se plantean son: ¿Cómo afecta al tamaño final de partícula si la duración de ésta etapa es rápida o lenta? (por ejemplo menos de 5 minutos, o varias horas) o ¿de que tamaño es un núcleo crítico de plata?. Actualmente, estas preguntas no pueden ser respondidas.

De acuerdo con lo señalado por Johnston [61], la energía de enlace de los cúmulos puede proporcionar una buena idea de las condiciones experimentales que teóricamente permitan predecir la existencia de un cúmulo estable a partir del cuál la partícula aumente de tamaño. Este problema es bastante complicado para ser determinado experimentalmente. Las propiedades de los cúmulos son diferentes a las del material en bulto [59, 61] y no se podrían extrapolar los resultados del material en bulto a los cúmulos de unos cuantos átomos. Sin embargo, teóricamente se pueden hacer estimaciones con la suficiente aproximación del calor requerido por un cúmulo de plata para ser separado en sus átomos individuales, o calcular -mediante la teoría cinética de los gases- la energía cinética que un átomo de plata deberá tener para vencer la energía de enlace del cúmulo. Para que durante la etapa de crecimiento de los cúmulos no exista competencia entre el aumento y la disminución de tamaño en una partícula, sería conveniente que la energía térmica del medio sea lo suficientemente menor que la energía de enlace del metal masivo.

La variación de la energía de enlace de los cúmulos de plata pueden estimarse utilizando el algoritmo genético para optimizar su estructura y el potencial Gupta [118] para modelar el enlace interatómico. Los resultados para cúmulos de plata de entre 2 y 80, 92, 106, 112 y 136 átomos se muestran en la Figura 19. El dímero de plata tiene una energía de enlace por átomo de 1.08707 eV y el cúmulo de 136 átomos de 2.67568 eV, equivalentes a 1.741679×10^{-19} y 4.286914×10^{-19} joules átomo⁻¹; estas energías son equivalentes (de acuerdo con la teoría cinética de los gases $\langle E_{tr} \rangle = \frac{3}{2}KT$, K es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta) a un átomo de plata moviéndose a una velocidad promedio de 1,395 y 2,188 metros por segundo respectivamente.

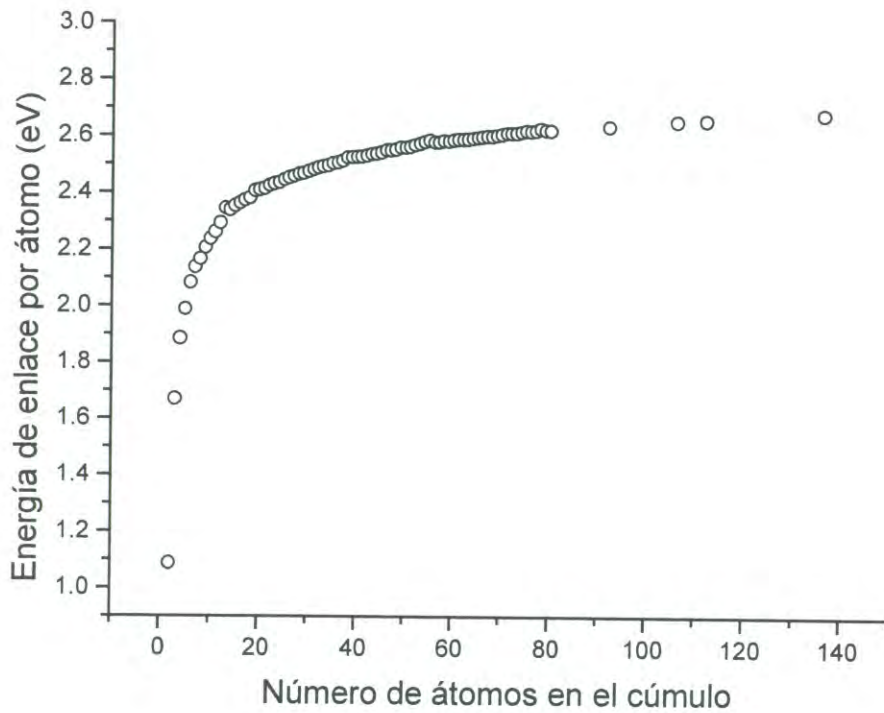


Figura 19. Energía de enlace de clusters de plata con número de átomos que varían de 2 a 136, calculados con el algoritmo genético y el potencial Gupta.

También se realizó un cálculo de primeros principios (abinitio) de la energía de enlace de un cúmulo de dos átomos de plata en agua. Este consistió en calcular la diferencia de energía entre un sistema de dos átomos de plata no enlazados (multiplicidad del spin de 2) y un sistema enlazado (multiplicidad del spin 1), considerando una base STO-3G, el método de Hartree-Fock y el programa gaussian para windows. La energía de enlace obtenida da como resultado un valor no muy diferente al calculado con el algoritmo genético y el potencial Gupta: 1.509781×10^{-19} joules átomo⁻¹. Esto predice que la temperatura promedio de formación de un cúmulo de dos átomos debe ser inferior a 7,290 °K (calculada con la teoría cinética de los gases).

Los cálculos abinitio predicen que en condiciones de temperatura y presión estándar, sin radiación de luz, una vez formado un cúmulo de plata de dos átomos en un medio acuoso o no acuoso, este crecerá y no podrá dividirse o redisolverse. Un dímero de plata a una temperatura de 27°C (300 °K), tendría una energía traslacional promedio de 6.21297×10^{-21} joules (calculada con la teoría cinética de los gases). La diferencia de energía entre la energía de enlace del dímero y su energía traslacional en condiciones de temperatura de 27 °C es de $2.9574323 \times 10^{-19}$ joules. Un fotón que intercambie su energía con el dímero de plata para excitarlo hasta el límite de su estado vibracional (antes de dividirse), debe tener una longitud de onda de 671 nm. Este resultado indica que la luz visible podría desestabilizar a un cúmulo de plata de dos átomos. Suponiendo que en un laboratorio iluminado por la luz solar, el fotón de más alta energía en el ultravioleta, que pueda interaccionar apreciablemente con un cúmulo de plata, viajando a una longitud de onda de 180 nm, posee un quantum de energía $h\nu$ de 1.10×10^{-18} joules equivalente a 6.9 eV. La energía total de enlace de un cúmulo de dos, tres y cuatro átomos de plata (calculados con el algoritmo genético y el potencial Gupta) son 2.16, 5.00 y 7.53 eV respectivamente. Estos cálculos indican que en el vacío, a temperatura de 30 °C, con radiación ultravioleta visible, el cúmulo de plata estable sería el de 4 átomos con una estructura tetraedral como se observa en la Figura 20. En una disolución, el cúmulo estable de plata no deberá ser muy diferente a éste último y probablemente pudiera ser menor (tres átomos), si existiera un medio protector.

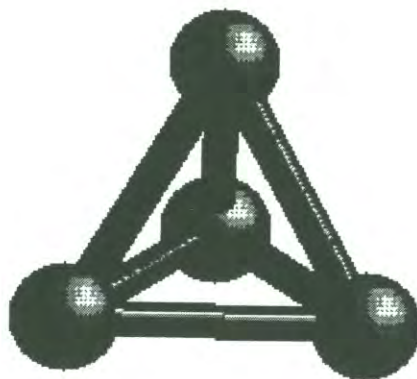


Figura 20. Estructura más estable del cúmulo de plata de 4 átomos obtenida con el algoritmo genético y el potencial Gupta. Éste cúmulo es el que se propone como núcleo crítico para las condiciones experimentales de síntesis desarrolladas.

La energía de enlace de la plata en bulto es de 2.95 eV por átomo y es equivalente a 60.01 kcal/mol. Para que durante la etapa de crecimiento de los cúmulos no exista competencia entre el aumento y la disminución de tamaño en una partícula, sería conveniente mantener la energía térmica del medio lo suficientemente menor que la energía de enlace del metal masivo.

La energía cinética traslacional promedio para un gas de átomos de plata a 25°C es de 6.17×10^{-21} joules y es equivalente al 2% de la energía de enlace de un cúmulo de dos átomos y del 6.5 % de la energía de enlace del metal en bulto. En las síntesis químicas de nanopartículas de plata realizadas en condiciones de temperatura ambiente y concentraciones de plata del orden de 10^{-2} M a 10^{-4} M, el calor liberado por el proceso de formación de los coloides de plata puede ser absorbido fácilmente por el medio de suspensión, sin un cambio apreciable de la temperatura. Por ejemplo en una solución de 50 ml de etilén glicol con una concentración 3×10^{-2} M átomos de plata, el proceso de formación de nanopartículas a partir de Ag^0 , liberaría un máximo teórico de 36 calorías. Lo anterior permite concluir que, en la síntesis química de coloides de plata a temperatura ambiente (25-30 °C), sin iluminación, un cúmulo de plata de cualquier tamaño no podrá dividirse o sus átomos redisolverse en el medio de suspensión utilizado para hacer crecer otros cúmulos más grandes.

Los cálculos teóricos del calor requerido para dividir un cúmulo de plata en sus átomos individuales predice, que en cualquier síntesis química de nanopartículas de plata, a temperatura ambiente, con iluminación natural el núcleo crítico a partir del cual se inicia el crecimiento de las nanopartículas es un cúmulo de cuatro átomos. Estos cálculos predicen que en las condiciones indicadas anteriormente, no se presentará un crecimiento de nanopartículas de plata por redisolución de los cúmulos de cuatro o más átomos y la transferencia de sus átomos hacia las partículas de mayor tamaño.

La utilización de espectroscopia ultravioleta-visible para la detección experimental de cúmulos de plata de unos cuantos átomos es difícil, sin embargo, existen investigaciones de síntesis de nanopartículas de plata que reportan la formación de cúmulos de éstos, donde el proceso de reducción de iones Ag^+ , se realiza por medios no químicos (radiólisis de pulso o radiación γ). En estos procesos, se han encontrado espectros de absorción localizados a diferentes longitudes de onda y que difieren notablemente de su EAN. Por

ejemplo, un espectro de absorción con dos máximos localizados a longitudes de onda de 295 y 325 nm lo han asignado [33] a la formación de cúmulos iónicos de Ag_9^+ .

En otras síntesis [64, 65], varios espectros de absorción con máximos localizados a diferentes longitudes de onda fueron asignados a diversos cúmulos: El espectro de 310 nm a Ag_2^+ ; el de 265 nm a Ag_4^+ ; el espectro con máximos en 290 y 325 nm a un cúmulo de plata de 8 átomos; otro espectro en 355 nm se considera que posiblemente es originado por dos cúmulos de Ag_4^+ . Ershov y colaboradores [64] consideran que los cúmulos Ag_2^+ y 2Ag_4^+ son precursores de los cúmulos que poseen un espectro de absorción centrado en 325 nm, y que tienen una gran estabilidad, la cual puede ser el resultado de que éstos cúmulos poseen un número mágico de 8 átomos. Sin embargo, la presencia de éstos cúmulos no fue caracterizada por otro tipo de técnicas, debido a la naturaleza de los experimentos, y por tanto es difícil afirmar que todos estos picos correspondan realmente a los cúmulos que se señalan.

También, en un proceso de formación de nanopartículas de plata por reducción química de iones Ag^+ resultaría bastante complicado la identificación de los cúmulos de menos de 8 átomos por sus tiempos de vida de microsegundos. Esto último representa un problema para su detección por técnicas de microscopía electrónica de transmisión, así como también por equipos convencionales de espectroscopía ultravioleta-visible que están limitados por su velocidad máxima de barrido (38 nm por segundo). Un método de síntesis que mejore el mecanismo de protección de los cúmulos pequeños, será ciertamente útil para incrementar el conocimiento experimental acerca de sus propiedades ópticas.

III.3. Crecimiento de las Nanopartículas

Por lo especificado en la etapa de nucleación, en una síntesis química de coloides de plata a temperatura ambiente, el crecimiento de los cúmulos de plata es a partir de cúmulos formados por cuando menos cuatro átomos. Los mecanismos posibles de crecimiento de éstos son dos:

- a) Agregación de átomos sobre las partículas. Las colisiones entre nuevos átomos provenientes de la etapa de reducción y cúmulos ya existentes produce el crecimiento de estos últimos.

- b) Agregación de partículas. En éste, el crecimiento de las partículas se presenta mediante las colisiones entre cúmulos muy pequeños o entre cúmulos muy pequeños y grandes, seguido de un reordenamiento de sus átomos.

En el primer mecanismo la concentración de nanopartículas permanece constante durante la etapa de crecimiento, en el otro disminuye.

El mecanismo de crecimiento de nanopartículas de plata por agregación de átomos mediante la reducción de Ag^+ en la superficie de estas partículas ha sido reportado en métodos de síntesis donde el proceso de reducción se realiza por medio de fotoreducción o adicionando al sistema una sustancia reductora [13].

El mecanismo de crecimiento de nanopartículas de plata por agregación de éstas ha sido propuesto para diferentes procesos de síntesis [2, 8, 11, 53, 80, 89, 90, 97, 108] incluyendo el proceso polyol [50, 52, 87].

El crecimiento de las partículas por transferencia de átomos desde el seno de la solución hacia ellas, es un proceso que podría identificarse siguiendo la evolución del proceso de crecimiento experimental mediante técnicas de espectroscopia ultravioleta-visible y microscopia electrónica de transmisión y estos resultados compararlos con los resultados teóricos de la banda del plasmón de nanopartícula, para hacer la interpretación de la evolución del sistema. Así por ejemplo, si el número de partículas en un sistema no cambia durante la etapa de crecimiento, y la partícula tiene una superficie limpia, la posición de la banda del plasmón debe desplazarse hacia longitudes de onda mayores. Un análisis de la evolución del máximo de absorbencia ayudaría a identificar si la concentración de partículas en el sistema permanece o no constante. Sin embargo, siempre deben considerarse las limitaciones de las técnicas convencionales de espectroscopia ultravioleta-visible y de microscopia electrónica de transmisión, en la identificación de cúmulos de unos cuantos átomos. Estas harían difícil diferenciar entre mecanismos de crecimiento mediante colisiones entre cúmulos pequeños o entre cúmulos pequeños y partículas grandes o por colisiones de átomos sobre nanopartículas formadas por centenas o millares de átomos; afortunadamente las limitaciones indicadas anteriormente, están relacionadas con métodos de síntesis no convencionales [56, 63-66, 68] (radiólisis de pulsos o radiación γ) y tiempos de estabilidad extremadamente pequeños comparados con

las nanopartículas de tamaños superiores a 1 nm y que son los tamaños más frecuentes reportados en las síntesis químicas de nanopartículas de plata

Por otra parte, al investigar los mecanismos de crecimiento de nanopartículas cuasiesféricas de plata utilizando las características de su espectro de absorción en la región UV-VIS se debe considerar la sensibilidad de esta banda a la presencia de iones Ag^+ en su superficie. Henglein [75] realizó un experimento para evaluar el efecto de los iones Ag^+ sobre las propiedades ópticas de nanopartículas semiesféricas de plata (tamaño promedio 7 nm) suspendidas en una disolución acuosa conteniendo propanol (1 M), acetona (0.02 M) y un polímero protector (polietilenimina). El resultado experimental muestra que el máximo del EAN originalmente localizado en 376 nm, se desplaza hacia longitudes de onda mayores y disminuye con la concentración de iones Ag^+ . La posición final alcanzada por el máximo es de 386 nm para una concentración de Ag^+ de 1.0×10^{-4} M; y la máxima absorbencia disminuyó de 2.0 hasta 1.6 respectivamente. El ancho de la banda se incrementó con la concentración de iones Ag^+ .

La sensibilidad del EAN de las nanopartículas de plata a la presencia de Ag^+ en la interfase partícula-solvente puede ser muy útil, para por ejemplo, identificar mecanismos de crecimiento de partículas semiesféricas de plata por reducción de estos iones en su superficie. Una etapa de crecimiento de partícula por este último mecanismo puede asociarse con una evolución de la banda del plasmón de nanopartícula hacia longitudes de onda menores acompañada de un incremento en el máximo de absorbencia, y una disminución de su ancho como se muestra esquemáticamente en la Figura 21.

No obstante las limitaciones en las técnicas para la identificación de cúmulos de plata de unos cuantos átomos, los mecanismos de crecimiento por la transferencia de átomos de plata Ag^0 hacia nanopartículas cuasiesféricas de varios cientos de átomos y el de reducción de iones Ag^+ en la superficie de estas partículas, podrían ser monitoreados experimentalmente a partir de la evolución de los máximos y las posiciones de sus bandas de absorción, haciendo de la espectroscopia ultravioleta-visible una herramienta muy valiosa.

El mecanismo de crecimiento nanopartículas semiesféricas de plata por agregación de átomos incluyendo el envejecimiento de Ostwald también puede ser investigado por esta técnica.

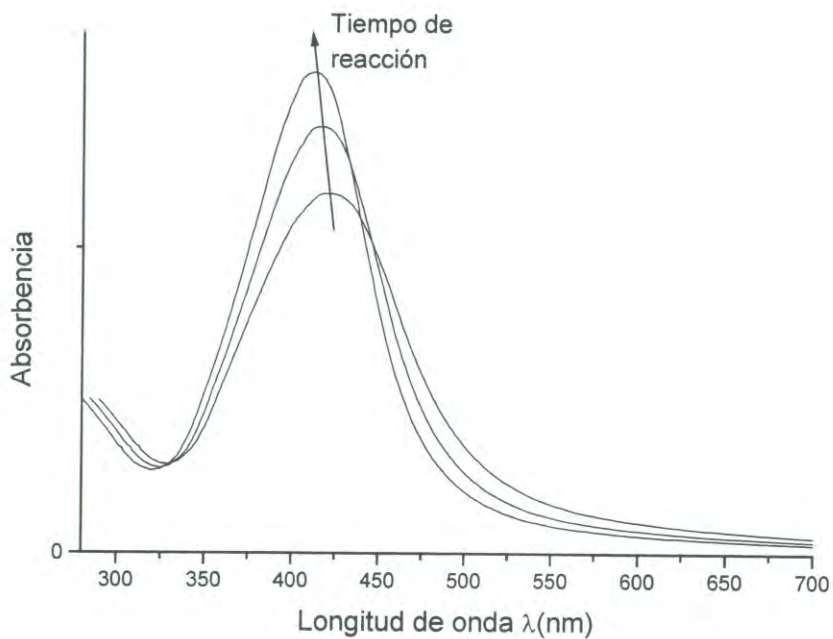


Figura 21. Esquematización cualitativa de la evolución de la banda del plasmón de nanopartículas de plata en un sistema donde las partículas suspendidas en un medio líquido, crecen por el mecanismo de reducción de iones Ag^+ en su superficie.

Los resultados experimentales de la evolución de la intensidad máxima de absorción para el EAN y del tamaño promedio de partícula obtenidos, pueden contrastarse con los cálculos teóricos para determinar, si durante el proceso de formación de las partículas se presenta o no un cambio en la concentración de nanopartículas, y por tanto, identificar alguno de los dos mecanismos de crecimiento especificados anteriormente. Por ejemplo, Silver y colaboradores [50] durante su proceso de síntesis de nanopartículas cuasiesféricas de plata proponen como mecanismo de crecimiento de éstas (después de 1 hora de reacción), el envejecimiento de Ostwald. Las partículas obtenidas al final de su reacción consistieron en una distribución de tamaños bastante estrecha (diámetro promedio de 21.4 nm y desviación estándar de 3.3 nm). El sistema utilizado consistió en una solución de 10 g de PVP 400 mg de AgNO_3 y 75 cm^3 de etilén glicol, la cuál se calentó desde una temperatura inicial de 24 °C hasta alcanzar una temperatura de 120 °C (tiempo del calentamiento 1.6 h) y posteriormente durante un tiempo de 22 horas de reacción esta temperatura se mantuvo constante. Para verificar el mecanismo de este sistema puede utilizarse el cálculo de la evolución de la máxima absorbencia teórica del EAN, considerando un índice de refracción de 1.33 para el agua y radios de partícula de 4.5, 5, 6, 7, 8, 9, 10 y 12 nm, suponiendo además que después de 15 minutos de reacción el proceso de nucleación ha concluido y que la concentración de partículas no cambia. En la Figura 22 se muestra la comparación entre las magnitudes de los máximos teóricos calculados mediante el procedimiento anterior y los resultados experimentales reportados por Silver y colaboradores [50]. En esta figura se puede observar que no existe evidencia contundente que permita suponer que el número de partículas en el sistema disminuye durante el tiempo de reacción de 0.25 h a 23.6 horas. El contraste entre resultados experimentales y teóricos de la evolución en la intensidad del máximo de absorción del EAN, muestra una etapa de crecimiento de partículas en condiciones de concentración constante de partículas, lo cuál está en contraposición al mecanismo de envejecimiento de Ostwald.

Una posibilidad para explicar la homogeneidad de tamaños en la síntesis anterior pudiera estar relacionada con una etapa de nucleación relativamente rápida seguida de una etapa de crecimiento de las partículas pequeñas por la agregación de átomos de Ag^0 durante la reducción de sus iones.

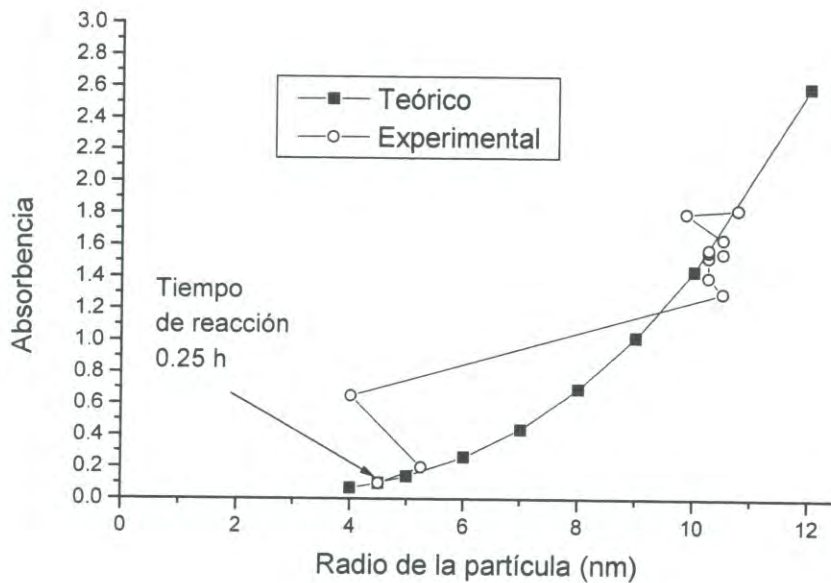


Figura 22. Comparación entre la evolución de la máxima absorbancia teórica (a concentración constante de partículas) y experimental de la banda del plasmón de nanopartículas de plata sintetizadas por Silvert y colaboradores [50].

R15 T-943

De las propiedades teóricas del EAN se ha determinado previamente otra posibilidad metodológica que puede ser útil en la identificación de etapas de nucleación y crecimiento: obtener el comportamiento de la evolución experimental del producto de la intensidad máxima del EAN por su ancho a la altura media de éste máximo en función del radio promedio de partícula sintetizada. Esta información será utilizada en uno de los procesos de síntesis desarrollados para ello.

IV. SECCIÓN EXPERIMENTAL

IV.1. Selección de los Métodos de Síntesis

Para investigar los mecanismos de formación de nanopartículas cuasiesféricas de plata en el sistema etilén glicol-PVP-AgNO₃ es conveniente que el proceso de síntesis dé por resultado la obtención de nanopartículas con la forma anteriormente indicada, y dentro de un rango de tamaños bastante estrecho. Este sistema tiene la ventaja de que no requiere de una gran infraestructura y es relativamente sencillo.

Para determinar las condiciones de temperatura en que se realizaron los procesos de síntesis ($27\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$) se consideraron los efectos que esta variable tiene sobre la forma de las partículas. Las investigaciones reportadas sobre procesos de síntesis térmicos indican la posibilidad de transformar las nanoesferas de plata en nanoprismas, nanoplatos triangulares, nanocintas, nanocubos, nanorodillos o nanoalambres [3, 11, 35, 87, 88]. La desventaja al tener un sistema con estas formas de partículas se origina cuando se evalúan cuantitativamente las diferencias entre las bandas de absorción de esas partículas y las esféricas para cuantificar sus mecanismos de nucleación y crecimiento. Esta dificultad que pueden encontrarse en los procesos de formación de nanopartículas de plata, promovidos por un tratamiento térmico, reduce las posibilidades para seleccionar las condiciones de temperatura para el método de síntesis: temperatura ambiente constante. Otra consideración adicional para decidir esta selección de temperatura es que en el proceso de síntesis desarrollado por Silvert y colaboradores [50], donde se utilizaron diferentes condiciones de temperatura, el mecanismo de formación de las partículas (agregación de átomos) fue deducido por medio de los resultados mostrados en la Figura 22.

Por todo lo anteriormente especificado, un proceso de síntesis que se realice a temperatura ambiente y cuyo producto (nanopartículas cuasiesféricas de plata) esté en un rango estrecho de tamaños sería ciertamente útil para investigar el mecanismo de formación de las nanopartículas.

Otro problema importante a investigar es la interacción del PVP-plata y cómo ésta puede afectar la formación de las nanopartículas. Carotenuto y colaboradores [51] en su método de síntesis de nanopartículas cuasiesféricas de plata realizados en una solución de etilén glicol-PVP-AgNO₃, y temperatura de $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ [51], reportaron que la rapidez de formación de las nanopartículas de plata cambia con el incremento en el tiempo transcurrido entre la disolución del PVP en etilén glicol y el tiempo en el que se adiciona el

nitrate de plata (“tiempo de envejecimiento” del PVP). Esta rapidez es mayor para un “tiempo de envejecimiento” del PVP de 4 días que para uno de 1 día, indicando que la interacción PVP-Ag⁺ ha sido modificada por alguna razón desconocida. En el trabajo de Carotenuto y colaboradores [51] no se reporta la forma que afecta este tiempo en el tamaño y/o dispersidad de tamaños de las partículas obtenidas.

Para evaluar el efecto que puede tener sobre la formación de nanopartículas de plata el modificar el número de sitios disponibles en el PVP que interactúen con los iones Ag⁺, se desarrollaron dos métodos para la síntesis de las nanopartículas de plata:

- (a) El nitrato de plata será adicionado en la solución de etilén glicol-PVP inmediatamente después de disolverse el PVP y
- (b) El nitrato de plata primeramente será mezclado con el PVP mediante algún proceso que permita una homogenización apropiada de la mezcla PVP-AgNO₃, y ésta posteriormente será disuelta en etilén glicol.

En este último método durante el proceso de mezclado del PVP-AgNO₃ es conveniente evitar que el PVP interactúe con otras sustancias diferentes al nitrato de plata, proporcionando al PVP un mayor número de sitios disponibles donde se puedan formar las nanopartículas de plata. Para ello puede utilizarse una solución de AgNO₃ donde el PVP sea prácticamente insoluble. El PVP es insoluble e inerte en acetona (CH₃COCH₃), por lo tanto, se seleccionó este solvente para formar la suspensión, sin embargo, la acetona tiene la desventaja de ser un solvente no polar y por lo tanto es incapaz de disolver un sólido iónico como el nitrato de plata. El problema anterior se resuelve disolviendo previamente el AgNO₃ en el volumen mínimo de agua deionizada requerido.

IV.2. Materiales

Todos los materiales utilizados en los procesos de síntesis son de grado reactivo y se utilizaron sin purificación adicional. El nitrato de plata Aldrich, 99% de pureza), el etilén glicol (99.8 % de pureza) fue adquirido en Productos Químicos Monterrey, polivinilpirrolidona Spectrum (peso molecular promedio 10000 g mol⁻¹) y acetona J.T. Baker 99.5% de pureza. El agua empleada fue destilada y desionizada.

IV.3. Métodos

Los dos métodos diferentes de síntesis de nanopartículas de plata fueron preparados bajo los siguientes procedimientos:

(a) Proceso 1. En 75 ml de etilén glicol se adicionaron y disolvieron 13.5 g de PVP. Después de disolver el PVP (tiempo de disolución 15 min), 50 ml de esta solución (1.60×10^{-2} M PVP) fueron transferidos a un matraz con agitación magnética, y se le agregaron 300 mg de cristales de AgNO_3 . Bajo estas condiciones de agitación y durante un tiempo de 67 horas se desarrolló el proceso de formación de las nanopartículas de plata (en la Figura 23 se muestra una representación esquemática del sistema utilizado). La temperatura del sistema fue de $27 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$. Inmediatamente después de agregar el nitrato de plata, la solución de etilén glicol-PVP inicialmente de color amarillo claro, comenzó a cambiar a café claro indicando la formación de nanopartículas de plata.

(b) Proceso 2. Inicialmente se prepararon dos mezclas de PVP- AgNO_3 , una de ellas será utilizada para investigar la interacción PVP-Ag y la otra para obtener las nanopartículas de plata en la solución de etilenglicol-PVP. Para obtener éstas mezclas, 50 mg de AgNO_3 fueron disueltos con 50 μl de agua deionizada y mezclados con 30 ml de acetona agitándose magnéticamente durante 20 minutos, después de este tiempo se agregaron 1.5 g de PVP y el sistema se mantuvo en agitación por otros 35 minutos a una temperatura de $27 \text{ }^\circ\text{C}$. En ésta etapa el PVP inicialmente de color blanco cambió a café claro, para finalmente adquirir una coloración café oscuro indicando que durante el proceso se desarrolló una reacción. Después de 30 minutos de agitación la mezcla sólida PVP- AgNO_3 comenzó a aglomerarse y adherirse en el fondo y paredes del recipiente, proceso que tuvo una duración aproximada de 5 minutos. El material sólido fue separado de la solución por decantación y la acetona restante se evaporó a una temperatura de $27 \text{ }^\circ\text{C}$. El líquido decantado fue analizado por absorción atómica para conocer la cantidad de plata contenida en éste y poder calcular la cantidad de AgNO_3 transferida al PVP. Para preparar la suspensión de nanopartículas de plata, a una de las mezclas sólidas de PVP- AgNO_3 preparadas se le agregaron 50 ml de etilén glicol agitándose magnéticamente durante 18 días a una temperatura de $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

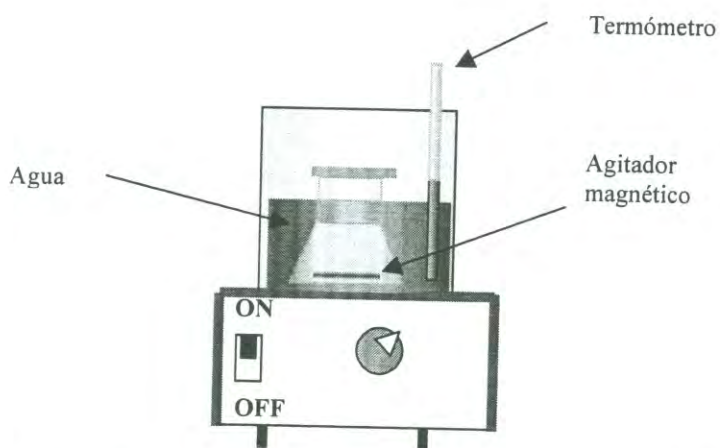


Figura 23. Representación esquemática del reactor utilizado para las síntesis químicas.

Para evaluar el efecto que tiene un cambio en la concentración de PVP sobre la magnitud del índice de refracción de la solución de etilén glicol-PVP, se prepararon cuatro soluciones de etilén glicol-PVP con concentraciones molares de PVP de 6×10^{-3} , 9×10^{-3} , 0.012 y 0.018. Este índice se obtuvo con un refractómetro Mettler Toledo modelo RE 400.

IV.4. Caracterización del Sólido PVP-Ag, de las Dispersiones de Plata y de las Nanopartículas de Plata.

La interacción del PVP con la plata fue investigada por medio de espectroscopia infrarroja. La muestra para obtener el espectro infrarrojo se preparó mezclando una pequeña cantidad del sólido PVP-AgNO₃ (proceso 2) con KBr para obtener una pastilla y poder obtener su espectro infrarrojo. Este espectro fue medido con un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 1600 con una resolución de 4 cm^{-1} .

La eficiencia en el proceso de transferencia del nitrato de plata hacia el PVP en el proceso 1 se hizo analizando la cantidad de plata residual que está en la solución decantada. Para ello se utilizó un aparato de absorción atómica Perkin Elmer modelo 3110.

Las muestras de las nanopartículas de plata para la caracterización mediante espectroscopía UV-VIS fueron preparadas de dos formas diferentes:

(a) Una película de PVP-AgNO₃ se formó al depositar una pequeña cantidad de la mezcla de este material (obtenida después de decantar la acetona durante la etapa del mezclado del PVP-AgNO₃ en el proceso 2) entre dos cristales delgados de vidrio (cubreobjetos) y ejerciendo presión de manera manual sobre los cristales, hasta tener un material lo suficientemente transparente.

(b) A diferentes tiempos de reacción del sistema etilén glicol-PVP-AgNO₃ se tomaron 0.1 ml de muestra y se disolvieron en 10 ml de etilén glicol y transferida la solución a una cubeta de cuarzo de un cm de espesor.

A todos los espectros del plasmón de las nanopartículas suspendidas en etilén glicol se les substrajo el espectro del PVP.

Para obtener los espectros de absorción UV-VIS del sólido PVP-Ag y de las dispersiones coloidales se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer lambda 2 a una velocidad de 60 nm por minuto.

Las micrografías de las nanopartículas de plata fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión JEOL modelo 2010 operado a 200 kV utilizando el modo de campo claro. Para la obtención de las imágenes de las partículas sintetizadas, una gota de la dispersión de plata tomada a diferentes tiempos de reacción se depositó sobre una rejilla de cobre cubierta con carbón. El tamaño promedio de las partículas y la distribución de tamaños de las nanopartículas se obtuvieron midiendo al menos 200 partículas en el método 1 y 1000 partículas en el método 2. Para esta medición se utilizó una lente con amplificación 10X provista de una retícula con graduaciones de 0.1mm.

IV.5. Resultados y Discusión

IV.5.1. Índice de Refracción de la Solución de Etilén Glicol-PVP. El cambio en el índice de refracción de la disolución etilén glicol-PVP en función de la concentración de PVP se muestra en la Figura 24. En esta figura puede observarse que el índice de refracción de la disolución etilén glicol-PVP es proporcional a la concentración del PVP. El etilén glicol puro tiene un índice de refracción de 1.429 y al disolver 9 gramos de PVP en 50 ml de etilén glicol el índice de refracción cambia a 1.441. Este efecto de la concentración del PVP sobre el índice de refracción de la disolución predice pequeños cambios sobre la banda de absorción de las nanopartículas esféricas de plata, en condiciones de una alta concentración de PVP. Para las condiciones experimentales de concentración de PVP en etilén glicol bajo las cuales se obtienen los espectros de absorción de las nanopartículas sintetizadas ($< 1.2 \times 10^{-7}$ M), este efecto es despreciable y no se considera para las interpretaciones experimentales.

IV.5.2. Resultados y Discusiones del Proceso de Síntesis 1. La evolución del EAN durante el tiempo de reacción se muestra en la Figura 25. La figura muestra que la posición del EAN cambia hacia longitudes de onda menores a medida que procede la reacción. Este cambio hacia el azul de la absorbencia máxima (de 428 a 410 nm) podría estar asociado a un aumento en el tamaño de partícula con el tiempo de reacción.

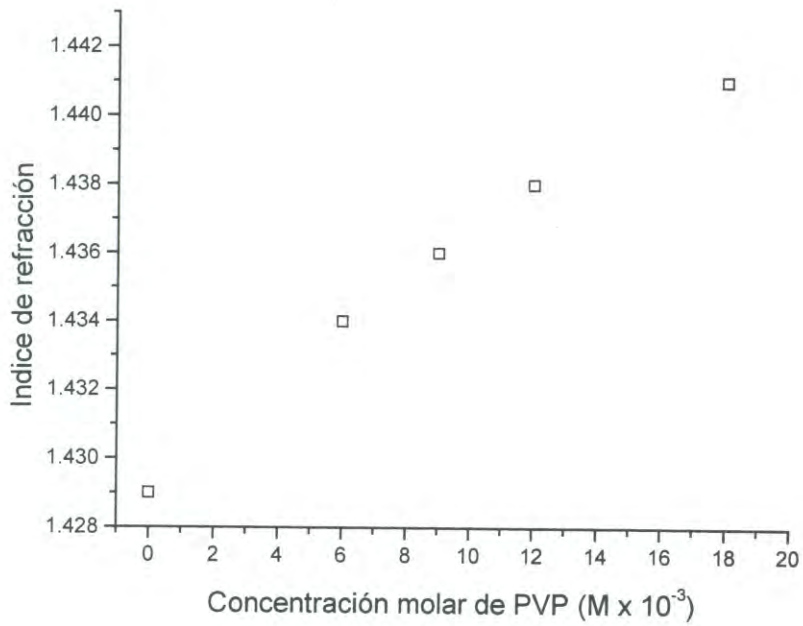


Figura 24. Índice de refracción en la disolución etilén glicol-PVP para diferentes concentraciones molares de PVP (6×10^{-3} , 9×10^{-3} , 1.2×10^{-2} y 1.8×10^{-2}).

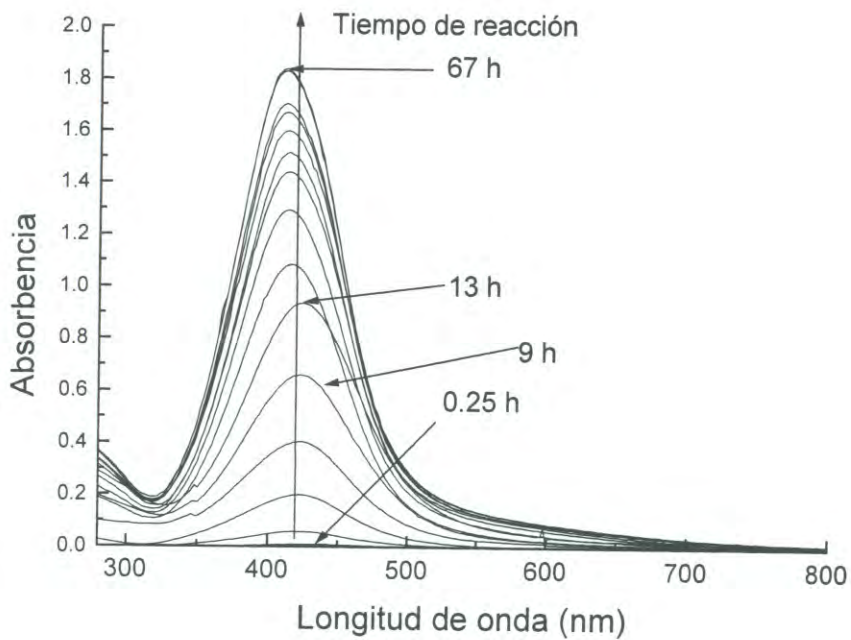


Figura 25. Evolución experimental de la banda del plasmón de las nanopartículas de plata sintetizadas con el proceso 1.

Las partículas de plata para crecer requieren de átomos de plata que provienen de la reducción de sus iones. La reducción de los iones de plata adsorbidos en la superficie de las nanopartículas probablemente provee de los átomos de plata para el crecimiento de las partículas. El crecimiento de las partículas de plata con tamaños inferiores a 10 nm y en presencia de sus iones en la superficie afecta la posición del EAN [75]. Como una consecuencia, la posición de la máxima absorbencia se desplaza hacia longitudes de onda menores en la medida en que las partículas aumentan de tamaño.

La posición del máximo de absorbencia obtenida de la Figura 25, es graficada en la Figura 26 en función del tiempo de reacción. Esta cambia progresivamente de 428 nm al inicio de la reacción (0.25 h) hasta 414 nm después de 25 h. Entonces, permanece constante hasta 37 h, y disminuye de nuevo a 412 nm después de 43 h para terminar en 410 nm al final de la reacción (67 h).

Las imágenes TEM de las partículas obtenidas después de 1 h, 25 h, 49 h y 67 h de reacción se muestran en la Figura 27. Las partículas obtenidas después de 67 horas de reacción tienen una distribución muy estrecha de tamaños como se observa en la Figura 27 d. Los resultados de los tamaños de partículas obtenidos se muestran como histogramas en la Figura 28. El tamaño promedio de partícula cambia de 8.1 nm (1 h de reacción) a 10.4 nm (después de 67 h de reacción). Durante este mismo intervalo de tiempo, la posición del máximo de la banda del plasmón cambia de 423 nm a 410 nm. Este desplazamiento de la banda no puede ser explicado como un crecimiento de las partículas de plata con una superficie limpia y suspendidas en etilén glicol.

En la Figura 29 se presentan los resultados del cálculo de los espectros de absorción teóricos para nanopartículas de plata con diámetros de 8.1 nm, 9.3 nm, 10 nm y 10.4 nm, suspendidas en etilén glicol. Para el proceso de cálculo se utilizó la ecuación (6) y las mismas consideraciones utilizadas para obtener los resultados mostrados anteriormente en la Figura 9, pero con una concentración de plata de 3.5×10^{-4} M. Las posiciones del máximo teórico para los tamaños de partícula de 8.1 nm, 9.3 nm, 10 nm y 10.4 nm son respectivamente 413 nm, 413 nm, 413 nm y 414 nm. El desplazamiento al azul de la banda de absorción experimental no coincide con la información teórica de las nanopartículas de plata (con una superficie limpia).

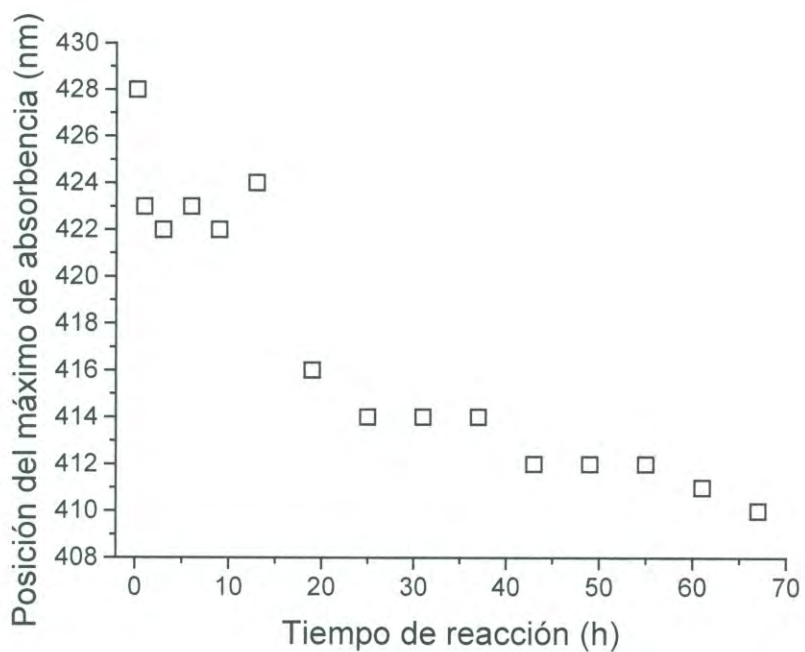


Figura 26. Evolución de la posición del máximo de la banda del plasmón para las partículas sintetizadas con el método 1.

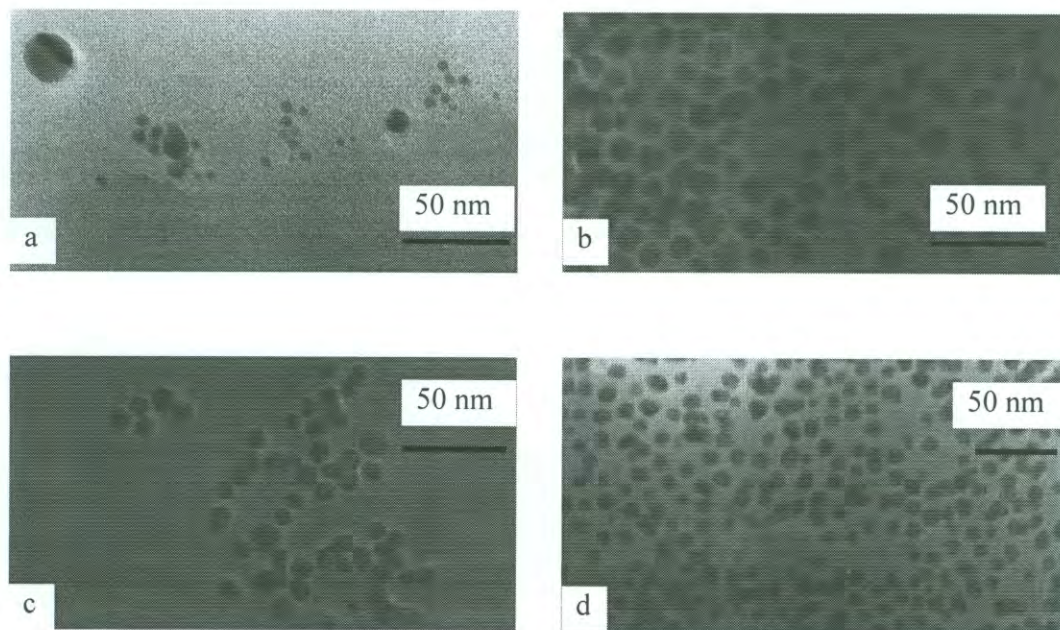


Figura 27. Imágenes MET de nanopartículas de plata sintetizadas a los tiempos de reacción de: a) 1 h, b) 25 h, c) 45 h y d) 67 h.

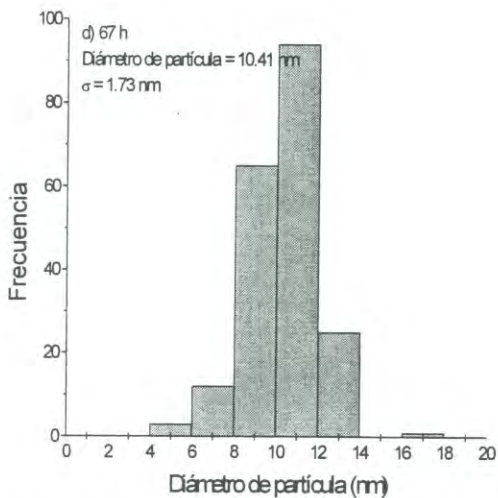
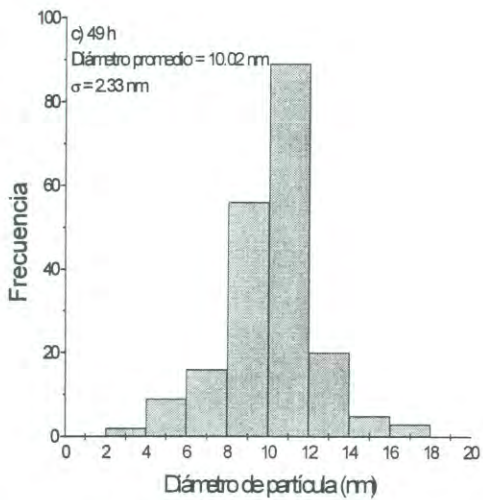
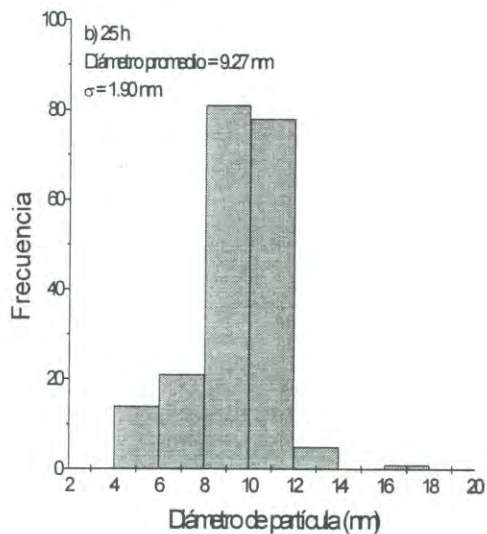
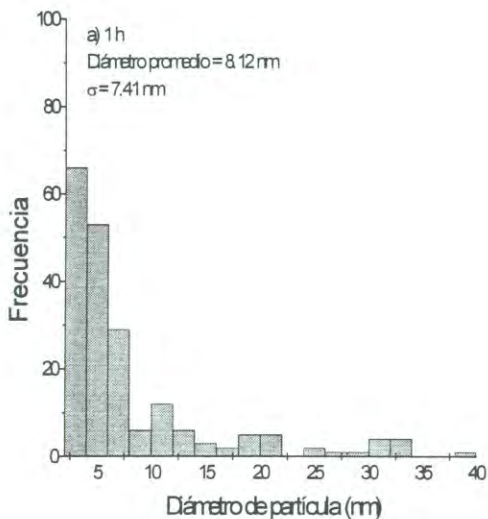


Figura 28. Distribución de tamaños de las partículas sintetizadas después de: a) 1 h, b) 25 h, c) 45 h y d) 67 h de reacción.

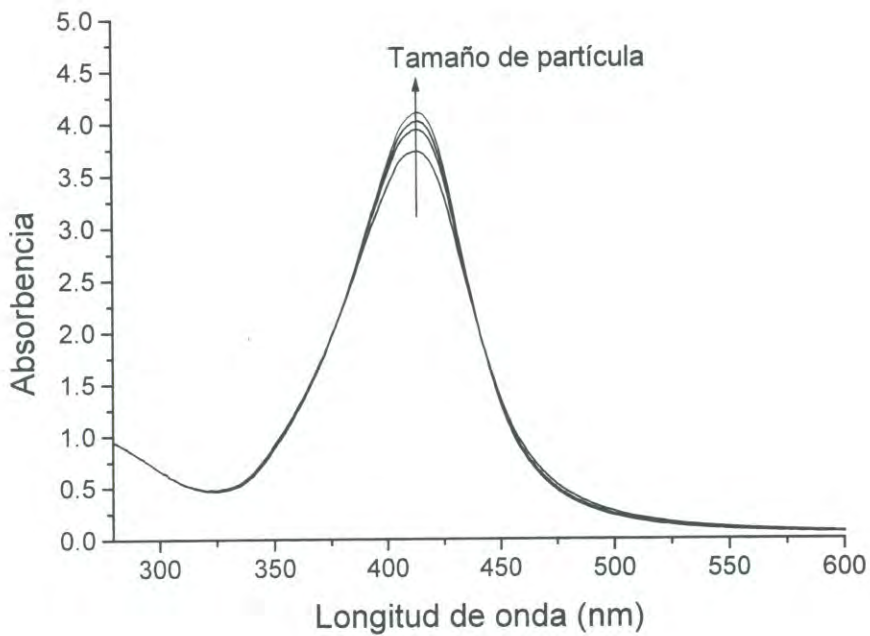


Figura 29. Espectro de absorción teórica de nanopartículas de plata esféricas con diámetros de 8.1, 9.3, 10 y 10.4 nm suspendidas en etilén glicol para una concentración de plata de 3.5×10^{-4} M.

Un resultado importante que se observa en las Figuras 25 y 29 es que las absorbencias máximas teóricas son mucho mayores que las experimentales; esto puede interpretarse como un proceso de la síntesis donde la reducción de los iones plata resultó incompleta. El cálculo de la relación entre la absorbencia máxima experimental al final del proceso (1.87) y la absorbencia teórica máxima de las partículas de 10.4 nm es de 4.1 (concentración de plata de 3.5×10^{-4} M), indica la fracción de plata presente en la solución que se encuentra formando parte de las nanopartículas. Esto permite deducir que únicamente el 44.6% de los iones plata han sido reducidos. La presencia de los iones plata en la superficie de la nanopartícula durante el tiempo de la reacción podría explicar el cambio hacia longitudes de onda menores de la BRPS. Este desplazamiento puede asociarse a un mecanismo de crecimiento de las partículas mediante la reducción de iones plata adsorbidos en su superficie.

Con el objetivo de identificar las etapas de nucleación y crecimiento de las nanopartículas, se hace una estimación de la cantidad de plata reducida, considerando que toda la plata se encuentra en la disolución etilén glicol-PVP. Este cálculo se realizó mediante la relación siguiente

$$y_t = 100 \frac{A'_t}{A_r} \quad (29)$$

donde y_t es el porcentaje de la plata total que forma parte de las nanopartículas en el tiempo t , A'_t es la máxima absorbencia experimental en el tiempo t y A_r es la máxima absorbencia teórica para una concentración de plata de 3.5×10^{-4} M calculada con la ecuación (6) y un radio de partícula r . Para los intervalos de tiempo entre 1h - 25h, 25h - 49h y 49h - 67 h los tamaños de la partícula fueron calculados interpolando los tamaños medidos. En un proceso de crecimiento, el incremento relativo del volumen de la partícula respecto a otro ($r_{t'} / r_t$)³ debe ser similar al incremento relativo de la plata en las partículas ($y_{t'}/y_t$), donde $t' = t + \Delta t$. El cálculo del volumen relativo y la reducción relativa para tiempos de reacción de: 1, 3, 6, 9, 13, 19, 25, 49 y 67 horas se muestran en la Tabla 1 y la Figura 30. Los valores de ($y_{t'}/y_t$) y ($r_{t'} / r_t$)³ son muy similares para tiempos de reacción mayores a 13 horas, indicando que la concentración volumétrica de partículas en el sistema permanece constante. Después de

13 horas de reacción la evolución de la banda de absorción pueda asociarse a un período de crecimiento de partículas. En las primeras 13 horas de reacción, las diferencias entre (y_t / y_t) y $(r_t / r_t)^3$ pueden interpretarse como un período en donde la concentración volumétrica de partículas se incrementa con el tiempo.

Se ha demostrado que la evolución teórica del producto $A_{\max} \delta$ varía linealmente con r^3 para condiciones de concentración volumétrica de partículas constante. La evolución experimental del producto $A_{\max} \delta$ en función de r^3 para el proceso de síntesis del método 1 se muestra en la Figura 31. En esta figura se observa que el producto del ancho de la banda y el máximo de absorbencia varía linealmente con r^3 , variación que puede dividirse en dos períodos diferentes. El período comprendido por las primeras 13 h de reacción fue identificado por presentar una relación lineal con una pendiente mayor que el período de 13 a 67 h.

Tabla 1. Porcentaje de plata reducida y de las relaciones $(r_t / r_t)^3$ y (y_t / y_t) , calculados de la absorbencia máxima y del tamaño de partícula a diferentes tiempos de reacción.

Tiempo de reacción Horas	Absorbencia Máxima	Diámetro de Partícula Nm	Plata reducida %	$(r_t / r_t)^3$	y_t / y_t
1	0.058	8.1	1.6	1.000	1.000
3	0.199	8.2	5.1	1.037	3.292
6	0.403	8.35	10.7	1.095	2.085
9	0.66	8.5	17.4	1.055	1.626
13	0.935	8.7	27.0	1.072	1.403
19	1.084	9.0	27.9	1.107	1.144
25	1.293	9.3	32.9	1.103	1.178
31	1.44	9.5	36.3	1.066	1.090
37	1.515	9.7	37.9	1.064	1.044
43	1.599	9.8	39.9	1.031	1.053
49	1.67	10.0	42.4	1.062	1.063
55	1.703	10.1	42.0	1.030	0.991
61	1.838	10.3	45.0	1.061	1.071
67	1.83	10.4	44.6	1.029	0.991

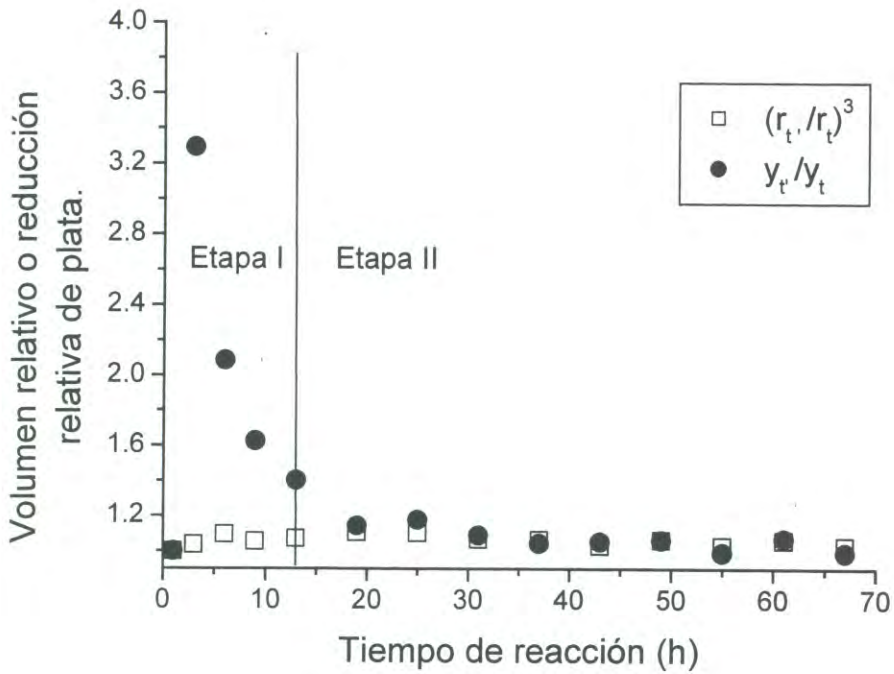


Figura 30. Evolución de $(r_t / r_t)^3$ y (y_t / y_t) con el tiempo de reacción. Dos períodos diferentes pueden identificarse durante el tiempo de reacción; La etapa de nucleación-crecimiento (Etapa I) y la etapa de crecimiento (Etapa II).

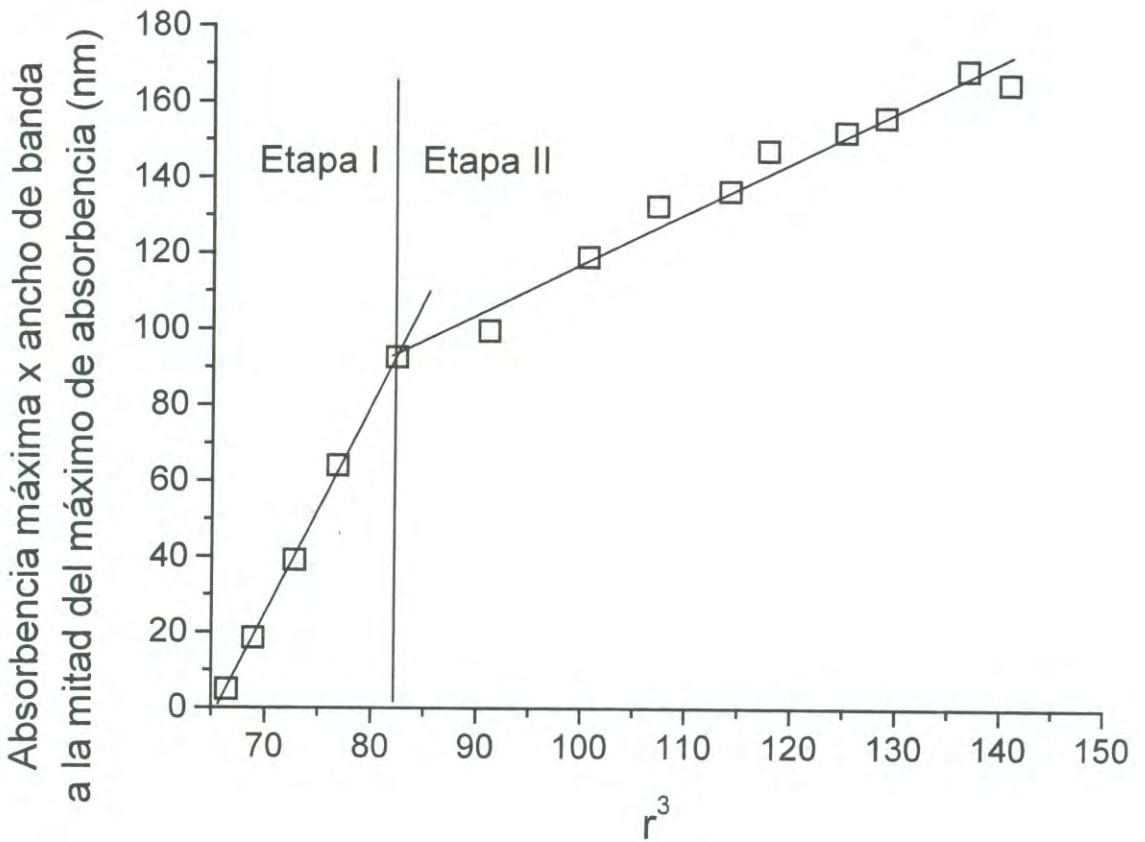


Figura 31. Evolución del producto experimental $A_{\max} \delta$ en función del radio de partícula elevado al cubo. Etapa de nucleación-crecimiento (Etapa I) y etapa de crecimiento (Etapa II).

Los resultados mostrados en la Figura 31 confirman las observaciones deducidas en la Figura 30. En la Figura 31 la pendiente mayor es indicativa de un proceso en donde la concentración volumétrica de partículas aumenta (Figura 30), esta es una etapa de nucleación y crecimiento. El período de 13 a 67 horas de reacción puede interpretarse como una etapa donde la formación de nuevas partículas ha concluido y la evolución del EAN puede asignarse al crecimiento de las nanopartículas.

Los resultados mostrados en las Figuras 30 y 31 ayudan a identificar dos etapas en el proceso de síntesis: la etapa de nucleación-crecimiento (Etapa I en la Figura 31) con un tiempo de reacción de 13 h, y una etapa de crecimiento (etapa II en Figura 31) para el intervalo de reacción de 13 a 67 h.

La razón del por qué existe un período tan largo para la nucleación puede atribuirse a diversos factores: una temperatura de reacción relativamente baja, variaciones en la interacción PVP-Ag y alta concentración de AgNO_3 . En las síntesis desarrolladas por Carotenuto y colaboradores [51, 52] reportaron que el proceso de crecimiento de partículas de plata en el sistema etilén glicol-PVP- AgNO_3 se presentó después de un período de nucleación rápida donde la evolución de la BRPS se asignó a una etapa de crecimiento de las nanopartículas. Estas síntesis se desarrollaron siguiendo el procedimiento siguiente: en 26.5 ml de etilén glicol se disolvieron 5 gramos de PVP y después de 48h se adicionaron 22.5 mg de nitrato de plata y el sistema se agitó vigorosamente en condiciones de temperatura constante (30°C , 25°C , 20°C y 18°C). Carotenuto y colaboradores [51, 52], también demuestran la influencia que tiene el tiempo de envejecimiento de la disolución etilén glicol-PVP en la reproducibilidad del proceso de crecimiento de las nanopartículas de plata y en su rapidez; la proporción de crecimiento de las partículas es mayor con el incremento en el tiempo de envejecimiento, y lograron la reproducibilidad del proceso a un tiempo de envejecimiento de 48 h. Esto puede interpretarse como una variación de la interacción PVP-Ag con el envejecimiento del PVP. En la síntesis aquí descrita, el nitrato de plata es adicionado al sistema después de disolver el PVP en el etilén glicol (0.5h después de adicionar el PVP) y siendo uno de los factores que produce un lento proceso de nucleación.

Otra diferencia importante entre los procesos de síntesis de Carotenuto y colaboradores [51, 52] y el método 1 es la cantidad de nitrato de plata utilizado: en el

método 1 la concentración de plata es más de 8 veces mayor que en los procesos seguidos por Carotenuto *et. al.* (la relación en masa PVP/AgNO₃ es de 30 en el método 1 y de 222 para las síntesis de Carotenuto).

El efecto de la temperatura en la etapa de formación de nanopartículas (nucleación) puede considerarse al estudiar el método de síntesis desarrollado por Silvert y colaboradores [50] en el sistema etilén glicol-PVP-AgNO₃ y condiciones diferentes de temperatura. En ésta síntesis se reporta un procedimiento que consiste en disolver 10 g de PVP en 75 ml de etilén glicol y después de la disolución del PVP, se adicionan 400 mg de AgNO₃ (relación en masa PVP/AgNO₃ de 25), una vez disuelta la sal de plata, se inicia el calentamiento del sistema a una relación de 1°C min⁻¹, con una temperatura inicial de 24 °C. La temperatura de la reacción para la primera muestra (0.25 reacción de h) utilizada en los estudios de caracterización fue de 39 °C. El mecanismo de formación de las nanopartículas de plata en este proceso ha sido investigado anteriormente mediante las características de la evolución del máximo de absorbencia teórico y experimental y sus resultados, se mostraron en la Figura 22. De éstos se concluye que durante el período experimental del proceso -15 minutos a 23.6 horas- no existe variación en la concentración de partículas.

La diferencia más notable entre la evolución experimental y teórica del máximo de absorbencia, observado en la Figura 22 corresponde a la muestra obtenida para el tiempo de reacción de 0.75 h. Esta diferencia puede atribuirse a un error experimental, esto es por que el valor reportado para la evolución del tamaño de partícula entre 0.5 h y 0.75 h supondría que durante éste período las partículas disminuyeron de tamaño al pasar de 10.6 nm a 8.4 nm, no existiendo explicación para esta aparente fragmentación de las partículas.

La consideración de un error experimental para éste período se refuerza al analizar la evolución del tamaño promedio de partícula en otras condiciones de concentración de reactivos reportado por los mismos autores (Figura 11 de la referencia bibliográfica número 50). En todas las otras condiciones, el tamaño de partículas se incrementa para el período de reacción de 0.5 a 0.75 h.

Por tanto la nucleación rápida en el proceso de Silvert y colaboradores [50] puede ser resultado de las condiciones de temperatura que afectan la acción protectora del PVP.

Anteriormente ya se ha señalado que los resultados mostrados en la Figura 22 están en contraposición con un crecimiento de partícula por medio del mecanismo de envejecimiento de Ostwald, mecanismo propuesto por el Silvert y colaboradores [50] para el período de 1 a 23.6 h. Un mecanismo alternativo puede ser el crecimiento de las partículas más pequeñas por la agregación de átomos de plata producidos por un proceso lento de reducción de los iones Ag^+ .

La difracción de electrones de las partículas sintetizadas con el método 1 se muestra en la Figura 32. Los anillos de difracción identificados con los planos (111), (200), (220), (311) y (422) indican que el nanomaterial es cristalino y característico de la plata metálica con empaquetamiento cúbico centrado en las caras.

IV.5.3. Resultados y Discusiones en el Proceso de Síntesis 2. El espectro de absorción de la película de PVP-Ag obtenida después del proceso de mezclado del nitrato de plata con el PVP se presenta en la Figura 33. La banda de absorción mostrada en ésta puede asociarse a la existencia de nanopartículas de plata, y tiene su máximo localizado a una longitud de onda de 438 nm. La formación de nanopartículas de plata durante la etapa de transferencia del nitrato de plata hacia el PVP, es evidencia de que el PVP puede actuar como agente reductor de los iones Ag^+ , además de ser el medio protector de las nanopartículas. El análisis de absorción atómica de la cantidad de plata no transferida al PVP (0.75 mg de Ag) permite estimar que la eficiencia en este proceso de transferencia fue del 98 por ciento.

La evolución de la banda del plasmón para las diferentes muestras obtenidas del sistema etilén glicol-PVP- AgNO_3 durante las 432 h del proceso de síntesis de las nanopartículas se muestra en la Figura 34.

La posición de la banda del plasmón se desplaza hacia longitudes de onda menores a medida que el tiempo de reacción se incrementa. La posición inicial de la banda después de disolver el PVP- AgNO_3 en el etilén glicol (0.5 h) se sitúa en 433 nm, posición muy cercana a la encontrada para la película de PVP- AgNO_3 (438 nm), y puede ser efecto de la absorción del PVP en la superficie de las nanopartículas.

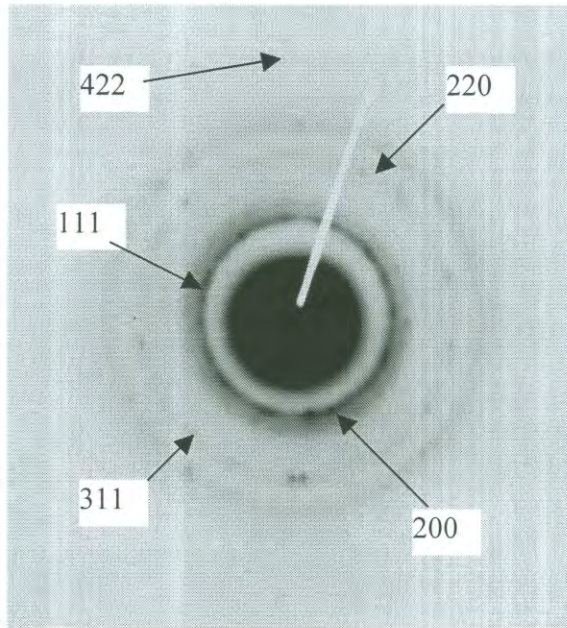


Figura 32. Patrón de difracción de electrones obtenido de las nanopartículas sintetizadas por el proceso 1. Esta imagen muestra los planos [111], [200], [220], [311] y [422] característicos de la plata con empaquetamiento cúbico centrado en las caras.

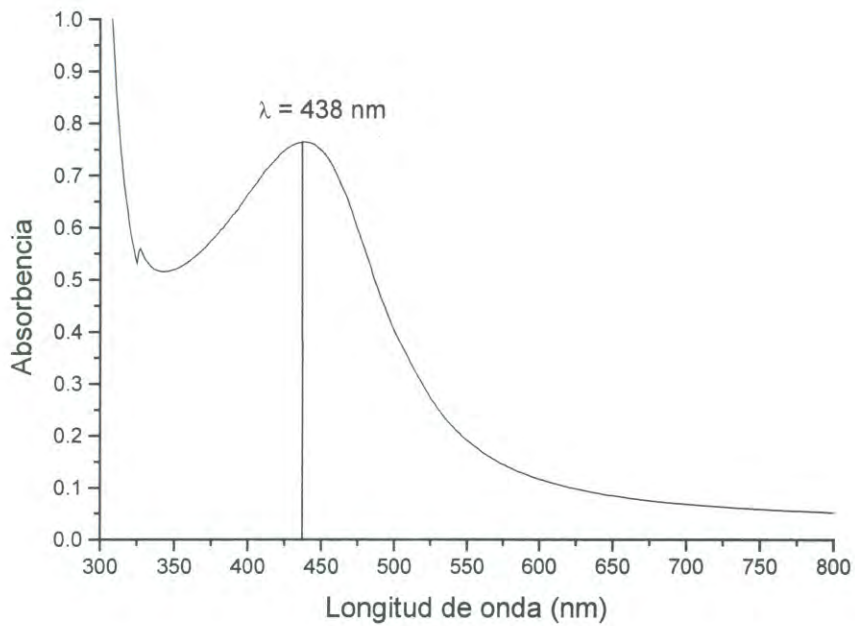


Figura 33. Espectro de absorción de la película de PVP-Ag después de la transferencia del nitrato de plata.

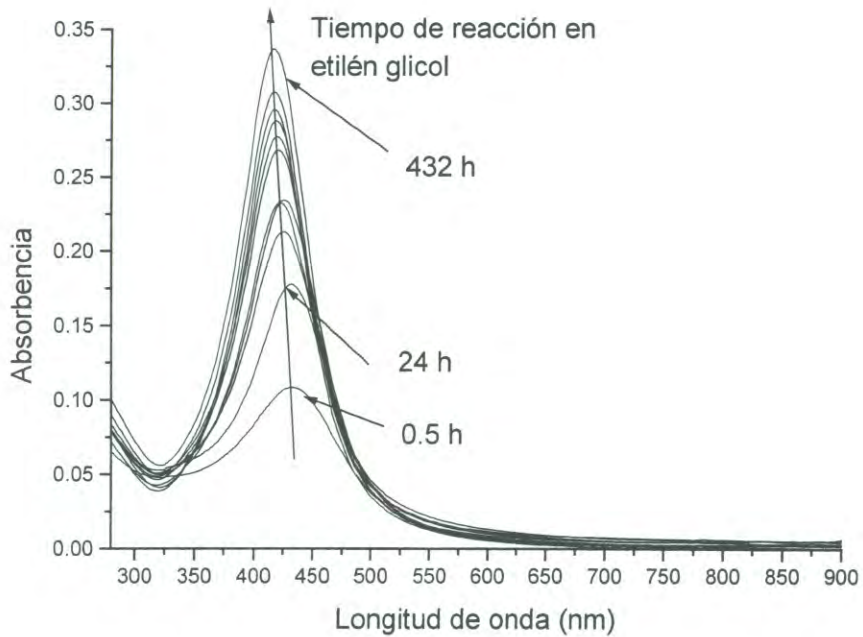


Figura 34. Evolución de la banda del plasmón para el proceso de síntesis número 2.

La banda del plasmón para nanopartículas esféricas de plata cubiertas por PVP (índice de refracción de 1.53), teóricamente deberá localizarse a longitudes de onda mayores en relación con nanopartículas suspendidas en etilén glicol.

Las micrografías de las partículas sintetizadas después de 24 horas de reacción se muestran en la Figura 35, éstas tienen forma cuasiesférica con un tamaño promedio de 4.12 nm y desviación estándar de 2.76 nm (la distribución de tamaños medidos puede observarse en la Figura 36). En la Figura 35-b pueden observarse partículas extremadamente pequeñas de dimensiones atómicas. Una de éstas partículas detectadas puede ser un cúmulo de plata de tres átomos. Las distancias interatómicas medidas para este cúmulo (identificado por la flecha en la Figura 37) son de 0.43 nm, 0.35 nm y 0.52 nm. Esta separación entre átomos es mayor que la distancia interatómica para la plata en bulto, y si se considera que ésta distancia es aún menor en los cúmulos pequeños (0.21 nm para un cúmulo de dos átomos [59]), por tanto, es probable que el cúmulo observado esté en una etapa de formación.

La existencia de cúmulos tan pequeños después de 24 horas de reacción, demuestra la excelente acción protectora del PVP y probablemente la presencia aún de la etapa de nucleación.

La evolución de la posición de la BRPS es mostrada en la Figura 38. El desplazamiento de la banda es cualitativamente similar a la del proceso 1, sin embargo el desplazamiento en el proceso 2 se produce a una menor velocidad. Esta menor velocidad puede atribuirse a una mejor acción protectora del PVP sobre las nanopartículas sintetizadas, lo que dificulta el proceso de crecimiento mediante un mecanismo de agregación de átomos producidos por la reducción de sus iones.

La cantidad teórica de plata que en forma de nanopartículas estaría presente en el sistema después de 24 horas de reacción es equivalente al 36 % de la plata total presente en la disolución (12.1 mg). Esta cantidad de plata representa la formación de 3.15×10^{16} partículas (considerando que la densidad en bulto de la plata es igual a la de la nanopartícula). En el proceso 1 y después de 25 horas de reacción, el cálculo de la cantidad de plata formada es de 1.41×10^{16} partículas.



Figura 35. Micrografías de las nanopartículas de plata sintetizadas por el proceso 2: a) nanopartículas de plata, b) cúmulos de tamaño menor a 1 nm.

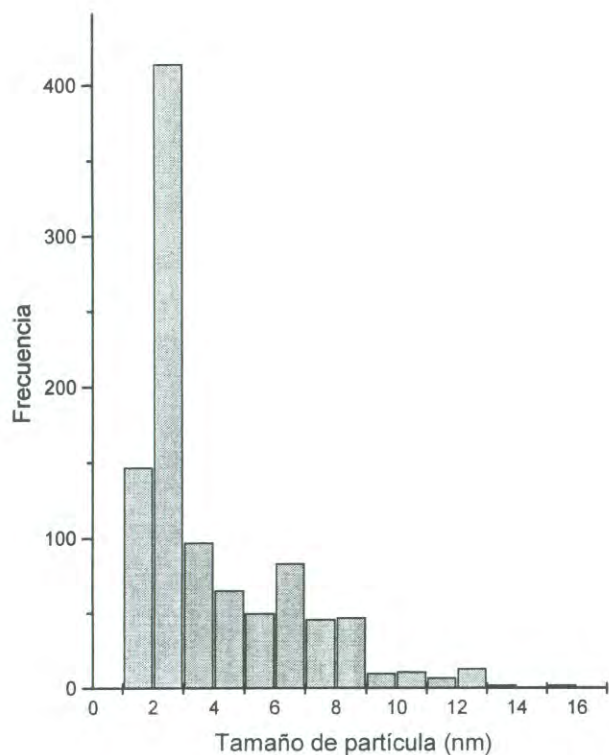


Figura 36. Histograma de la distribución de tamaños de las partículas sintetizadas por el proceso 2, después de 24 horas de reacción. Tamaño promedio 4.12 nm, desviación estándar 2.76 nm.



Figura 37. Cúmulo de tres átomos (indicado por la flecha). Distancias interatómicas medidas: 0.35, 0.42 y 0.52 nm. La micrografía detallada será presentada en una investigación posterior a esta tesis.

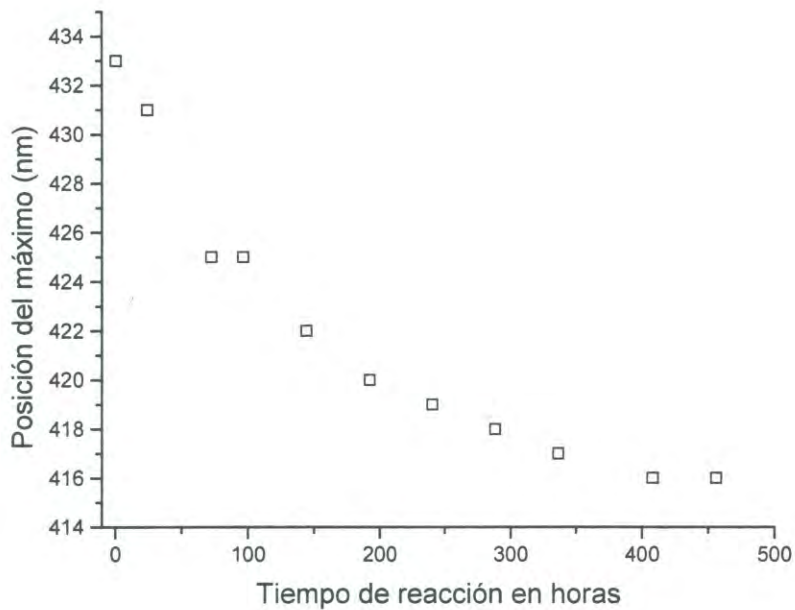
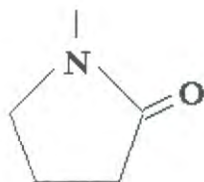


Figura 38. Evolución de la posición del máximo del espectro de absorción de las nanopartículas sintetizadas en el proceso 2 en función del tiempo de reacción.

El cálculo del número de partículas formadas en los dos métodos de síntesis investigados, es evidencia de que en el proceso 2, se ha duplicado el número de sitios disponibles para la formación de nanopartículas de plata. El número de partículas de plata por gramo de PVP utilizado es de 2.1×10^{16} y 1.85×10^{15} para los procesos 2 y 1 respectivamente. La interacción PVP-Ag se ha mejorado más de diez veces en el proceso 2 en relación con el proceso 1.

Para comparar la interacción del PVP-Ag del proceso 2 con el método de síntesis de Silvert y colaboradores [50], se calculó el número de partículas sintetizadas en éste último método suponiendo que al final de la reacción, toda la plata en el sistema (254 mg) está en forma de nanopartículas. Para el tamaño promedio de partículas reportado (21 nm), el número de partículas esféricas de plata a que equivalen los 254 mg de plata es de 4.99×10^{15} partículas, esto indica que el número de partículas de plata por gramo de PVP es de 4.99×10^{14} , concluyendo que la interacción PVP-Ag en el proceso 2 es más de 40 veces mayor que en el método seguido por Silvert y colaboradores. El proceso 2 es un método que incrementa el número de sitios disponibles para la formación de partículas de plata, facilitando el proceso de nucleación.

El mecanismo de interacción del PVP con la plata fue investigado analizando las características vibracionales del sólido PVP-AgNO₃ obtenido mediante el proceso 2 (después de la transferencia del nitrato de plata hacia el PVP). Los espectros infrarrojos del PVP, AgNO₃ y PVP-AgNO₃ se muestran en la Figura 39. Las bandas a 3448 cm^{-1} y 2954 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los enlaces O-H y C-H respectivamente. Los valores de 1462 cm^{-1} y 1424 cm^{-1} están asociados a



del PVP [108]. Los números de onda de 1384 cm^{-1} y 1290 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del grupo NO₃⁻ y del complejo N → H-O [109, 119] respectivamente. La banda a 1018 cm^{-1} corresponde con el grupo C-N. Este pico de absorción es idéntico para el PVP y para el polvo de PVP-Ag. Lo anterior implica que no existe una interacción del N

con la plata. El grupo C=O asociado con el pico de absorción localizado a 1666 cm^{-1} cambia a 1662 cm^{-1} . La interacción del grupo C=O con la plata puede observarse mejor si se resta al espectro infrarrojo del polvo PVP-Ag, el espectro del PVP puro. La operación anterior permite detectar un pico de absorción localizado a un número de onda de 1640 cm^{-1} . Esta disminución en el número de onda para la absorción del C=O puede estar asociado a la donación parcial de los electrones del oxígeno hacia los orbitales vacíos de los iones Ag^+ .

Los espectros infrarrojos del polvo de PVP-Ag demuestran que únicamente el grupo C=O interacciona con la plata y probablemente el mecanismo de protección de las nanopartículas se desarrolle a través del grupo carbonilo.

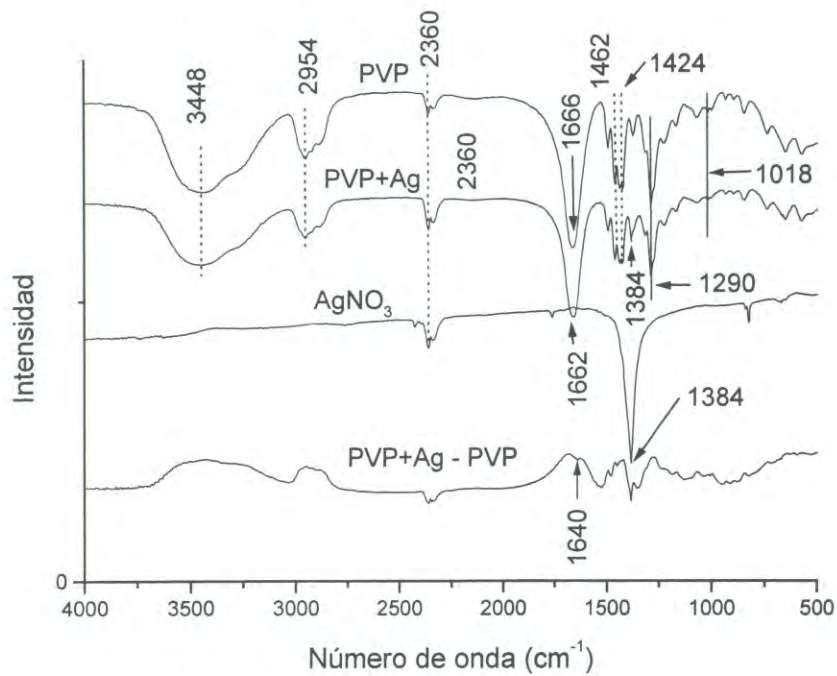


Figura 39. Espectro infrarrojo del PVP, AgNO₃ y de la mezcla PVP-AgNO₃.

CONCLUSIONES

Las propiedades teóricas de la banda de resonancia del plasmón de nanopartículas esféricas de plata con radios entre 1.5 nm y 40 nm e inmersas en agua y etilén glicol se calcularon con la teoría de Mie y el modelo de Drude modificado.

El cálculo muestra que la posición, ancho y máximo de absorbencia de la banda de resonancia dependen del tamaño de las partículas y del índice de refracción del medio de suspensión.

Para una concentración fija de plata, la máxima absorbencia aumenta con el incremento de tamaño de la partícula ($1.5 \text{ nm} \leq r \leq 18 \text{ nm}$), hasta llegar a un máximo para un radio de partícula de 18 nm, y disminuye para partículas mayores de 18 nm.

El ancho de la banda es fundamentalmente una función del radio de las nanopartículas y varía muy poco si las partículas se suspenden en agua o en etilén glicol o si el radio de partícula está en el intervalo de 10 nm a 25 nm.

La separación mínima teórica entre partículas para evitar interacciones entre partículas esféricas de plata varía aproximadamente de 52 a 58 veces mayor que el diámetro de las partículas.

La energía de enlace de cúmulos de plata de 2 a 80 y 92, 106 112 y 136 átomos se calcularon utilizando el algoritmo genético y el potencial Gupta.

Un cúmulo de plata de cuatro átomos resultó el cúmulo estable más pequeño considerando sus energías de enlace y las condiciones experimentales.

El proceso de síntesis 1 produce nanopartículas de plata con un tamaño promedio de 10.1 nm y desviación estándar 1.73 nm . El espectro ultravioleta-visible indica que la posición de la banda de resonancia del plasmón se desplaza desde 428 nm al inicio de la reacción a 410 nm después de 67 horas de reacción. Este cambio hacia el azul puede estar asociado a un mecanismo de crecimiento de partícula por reducción de iones Ag^+ adsorbidos en la interfase partícula-solución. El cálculo teórico indica que el proceso de reducción de iones plata fue incompleto.

La evolución teórica del EAN ha sido utilizada para proponer una metodología en la identificación de etapas de nucleación y crecimiento de nanopartículas esféricas de plata en el sistema etilén glicol-PVP- AgNO_3 .

Una gráfica del producto experimental $A_{\max} \delta$ en función del radio cúbico de las partículas permitió identificar las etapas de nucleación-crecimiento y el período de crecimiento de nanopartículas de plata sintetizadas por el proceso 1.

La etapa lenta (13 h) de nucleación-crecimiento en el proceso 1 y el tamaño y distribución de nanopartículas obtenidas después de 67 horas de reacción es evidencia de que no es necesario un proceso de nucleación rápida para obtener un sistema de nanopartículas en un rango estrecho de tamaños.

Se desarrolló una modificación al proceso de síntesis de nanopartículas de plata utilizando el sistema PVP-etilén glicol- AgNO_3 , que incrementa significativamente la interacción PVP-Ag.

La mayor interacción PVP-Ag en el proceso 2 comparado con el proceso 1, se demuestra por el menor tamaño promedio de las partículas obtenidas, el mayor número de partículas sintetizadas y una mayor relación del número de partículas obtenidas por gramo de PVP utilizado.

La interacción del PVP-Ag se desarrolla a través del grupo carbonilo ($>\text{C}=\text{O}$), no encontrándose evidencia de la participación del N con la plata.

El proceso de síntesis 2 tiene la ventaja de que permite obtener las nanopartículas de plata en forma sólida y pudiera ser útil para futuras investigaciones y aplicaciones tecnológicas.

BIBLIOGRAFÍA CITADA

- [1] G. Rodríguez-Gattorno; D. Díaz; L. Rendón y G.O. Hernández-Segura. *J. Phys. Chem.* **2002**, B, 106, 2482-2487.
- [2] Sihai Chen; Zhiyong Fan; David L. Carroll. *J. Phys. Chem.* **2002**, B, 106, 10778-10781.
- [3] Isabel Pastoriza-Santos; Luis M. Marzán. *Nano Lett.* **2002**, 2, 8, 903-905.
- [4] Adam D. McFarland y Richard P. Van Duyne. *Nano Lett.* **2003**, 3, 8, 1057-1062.
- [5] M. Quinten; A. Leitner; J.R. Creen y F.R. Aussenegg. *Optics Lett.* **1998**, 23, 17, 1331-1333.
- [6] Dongbai Zhang; Limin Qi; Jiming Ma; Numin Cheng. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2753-2755.
- [7] Junjie Zhu; Swen Liu; O. Palchick; Yuri Koltypin; A. Gedanken. *Langmuir.* **2000**, 16, 6396-6399.
- [8] A. Callegari, D. Tonti; M. Chergui. *Nano Lett.* **2003**, 3, 11, 1611-1615.
- [9] Encai Hao; K. Lance Kelly; Joseph T. Hupp; George C. Schats. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 1518-15183.
- [10] Sihai Chen; David L. Carroll. *Nano Lett.* **2002**, 2, 9, 1003-1007.
- [11] Yugang Sun; Brian Mayers; Xounan Xia. *Nano Lett.* **2003**, 3, 5, 675-679.
- [12] Mathieu Maillard; Suzanne Gieorgio; Marie-Paule Pileni. *J. Phys. Chem.* **2003**, B, 107, 2466-2470.
- [13] Mathieu Maillard; Pinary Huang; Louis Brus. *Nano Lett.* **2003**, 3, 11, 1611-1615.
- [14] J.B. Jackson; N.J. Halas. *J. Phys. Chem.* **2001**, B, 105, 2743-2746.
- [15] Z.-Y. Huang; G. Mills; B. Hajek. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11542-11550.

- [16] Traci R. Jensen; Michelle L. Duval; K. Lance Kelly; Anne A. Lazarides, George C. Schatz; Richard P. Van Dayne. *J. Phys. Chem.* **1999**, B, 103, 9846-9853.
- [17] Jörg P. Kottmann and Olivier J.F. Martin. *Optics Letters.* **2001**, 26, 14, 1096-1098.
- [18] K. Lance Kelly; Eduardo Coronado; Lin Lin Zhao; George C. Schatz. *J. Phys. Chem.* **2003**, B, 107, 668-677.
- [19] Steven R. Emory; William E. Haskins y Shuming Nie. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8009-8010.
- [20] J.J. Mock; M. Barbic; D.R. Smith; D.A. Schultz; S. Schultz. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 15, 6755-6759.
- [21] Ivan O. Sosa; Cecilia Noguez; Rubén G. Barrera. *J. Phys. Chem.* **2003**, B, 107, 6269-6275.
- [22] Abhijit Manna; Toyoko Imae; Masayasu Iida; Naoko Hisamatsu. *Langmuir.* **2001**, 17, 6000-6004.
- [23] J.P. Wilcoxon; J.E. Martin; P. Provencio. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115(2), 998-1008.
- [24] Weiping Cai; H. Hofmeister, T. Rainer. *Physica E.* **2001**, 11, 339-344.
- [25] Nicolae Leopold; Bernhard Lendl. *J. Phys. Chem.* **2003**, B, 107, 5723-5727.
- [26] H.H. Huang; X.P. Ni; G.L. Loy; C.H. Chew; K.L. Tan; F.C. Loh; J.F. Denegand; G.Q. Xu. *Langmuir.* **1996**, 12, 909-912.
- [27] L. Rodríguez-Sánchez; M.C. Blanco; M.A. López-Quintela. *J. Phys. Chem.* **2000**, B, 104, 9683-9688.
- [28] W.C. Bell y M.L. Myrick. *Journal of Colloid and Interface Science.* **2001**, 242, 300-305.
- [29] Luis M. Liz-Marzan; Isabel Lado-Touriño. *Langmuir.* **1996**, 12, 3585-3589.
- [30] Paul Mulvaney. *Langmuir.* **1996**, 12, 3, 788-800.

- [31] Shengtai He; Jiannian Yao; Pen Jiang; Donxia Shi; Haoxu Zhang; Sishen Xie; Shijin Pang; Hongjun Gao. *Langmuir*. **2001**, 17, 1571-1575.
- [32] Maoping Zheng; Mingyuan Gu; Yanping Jin; Guoliang Jin. *Materials Research Bulletin*. **2001**, 36, 853-859.
- [33] Maritza Gutiérrez; Arnim Henglein. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11368-11370.
- [34] Arnim Henglein; Michael Giersig. *J. Phys. Chem.* **1999**, B, 103, 9533-9539.
- [35] Yugang Sun; Younan Xia. *Science*. **2002**, 298, 2176-2179.
- [36] Ya-Ping Sun; Pornpen Atorngitjawat; Mohammed J. Meziani. *Langmuir*. **2001**, 17, 5707-5710.
- [37] Thomas Linnert; Paul Mulvaney; Arnim Henglein. *J. Phys. Chem.* **1993**, 67, 679-682.
- [38] Sudhir Kapoor. *Langmuir*. **1998**, 14, 1021-1025.
- [39] Arnim Henglein. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5457-5471.
- [40] Amanda J. Haes; Shengli Zou; George C. Schatz; Richard P. Van Duyne. *J. Phys. Chem.* **2004**, B, 108, 109-116.
- [41] Hangxing Xu; Mikael Káll. *Sensors and Actuators*. **2002**, B, 87, 244-249.
- [42] David D. Evanoff; Jr. Ryan L. White; George Chumanov. *J. Phys. Chem.* **2004**, B, 108, 1522-1524.
- [43] Saikat Mandal; Anand Gole; Neeta Lala; Rajesh Gonnade; Vivek Ganvir; Murali Sastry. *Langmuir*. **2001**, 17, 6262-6268.
- [44] Jie Zheng; Melinda S. Stevenson; Robert S. Hikida; O. Gregory Van Patten. *J. Phys. Chem.* **2002**, B, 106, 1252-1255.
- [45] A. Taleb; C. Petit; M.P. Pileni. *J. Phys. Chem.* **1997**, B, 102, 2214-2220.
- [46] Christy L. Haynes; Adam D. McFarland; Lin Lin Zhao; Richard P. Van Duyne; George C. Schatz. *J. Phys. Chem.* **2003**, B, 107, 7337-7342.

- [47] Christy L. Haynes y Richard P. Van Duyne. *J. Phys. Chem.* **2001**, B, 105, 5599-5611.
- [48] George Chumanov; Konstantin Sokolov; Therese M. Cotton. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 5166-5168.
- [49] Lin Lin Zhao; K. Lance Kelly; George C. Schatz. *J. Phys. Chem.* **2003**, B, 107, 7343-7350.
- [50] Pierre-Yves Silvert; Ronaldo Herrera-Urbina; Kamar Tekaia-Elhsissen. *J. Mater. Chem.* **1997**, 7(2), 293-299.
- [51] G. Carotenuto; S. DeNicola; L. Nicolais. *J. of Nanoparticle Research.* **2001**, 3, 469-474.
- [52] G. Carotenuto; S. DeNicola; G.P. Pepe; L. Nicolais. *Eur. Phys. J.* **2001**, B, 24, 437-441.
- [53] Zeena S. Pillai; Prashant V. Kamat. *J. Phys. Chem.* **2004**, B, 108, 945-951.
- [54] Isabel Pastoriza-Santos; Luis M. Liz-Marzán. *Langmuir.* **1999**, 15, 948-951.
- [55] Isabel Pastoriza-Santos; Luis M. Liz-Marzán. *Langmuir.* **2002**, 18, 2888-2894.
- [56] Arnim Henglein. *Chemical Physics Letters.* **1989**, 154, 473-476.
- [57] David D. Smith; Laurent Sibille; Raymond J. Cronise; David A. Noever. *Journal of Non-Crystalline Solids.* **1998**, 225, 330-334.
- [58] J. Alan Creighton y Desmond G. Eadon. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1991**, 87(24), 3881-3891.
- [59] Uwe Kreibing; Michael Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters.* (Springer, Berlin). **1995**.
- [60] M. Futamata; Y. Maruyama y M. Ishikawa. *J. Phys. Chem.* **2003**, B, 107, 7607-7617.
- [61] Roy L. Johnston. *Atomic and Molecular Clusters.* (Taylor Francis. London y New York). **2002**. 236p.

- [62] B. Prével; J. Lermé; M. Gaudry; E. Cottancin; M. Pellarin; M. Treilleux, P. Mélinon; A. Pérez; J.L. Vialle; M. Broyer. *Scripta Mater.* **2001**, 44, 1235-1238.
- [63] E. Janata; A. Henglein y B.G. Ershov. *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 10888-10890.
- [64] B.G. Ershov, E. Janata y A. Henglein. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 339-343.
- [65] B.G. Ershov; E. Janata; A. Henglein y A. Fojtik. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 4589-4594.
- [66] T. Linnert; P. Mulvaney; A. Henglein y H. Weller. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 4657-4664.
- [67] Nada M. Dimitrijevic; David M. Bartels; Charles D. Jonah; Kenji Takahashi y Tijana Rajh. *J. Phys. Chem.* **2001**, B, 105, 954-959.
- [68] Meenal Kowshik, Shriwas Ashtaputre; Sharmin Kharrazi; W. Vogel; J. Urban; S.K. Kulkarni; K.M. Paknikar. *Nanotechnology.* **2003**, 14, 95-100.
- [69] Andrey L. Rogach; Gvidona P. Shevchenko; Zinaida M. Afanas'eva; Vadim V. Sviridov. *J. Phys. Chem.* **1997**, B, 101, 8129-8132.
- [70] Wei Wang; Shlomo Efrima; Oren Regev. *Langmuir.* **1998**, 14, 602-610.
- [71] G. Carotenuto; G.P. Pepe; L. Nicolais. *Eur. Phys. J.* **2000**, B, 116, 11-17.
- [72] Sheela Berchmans; P. John Thomas; C.N.R. Rao. *J. Phys. Chem.* **2002**, B, 106, 4647-4651.
- [73] Chrystel Faure; Alain Derré; Wilfrid Neri. *J. Phys. Chem.* **2003**, B, 107, 4738-4746.
- [74] Takeshi Tsuji; Kenzo Iryo; Norihisa Watanabe; Masaharu Tsuji. *Applied Surface Science.* **2002**, 202, 80-85.
- [75] Arnim Henglein. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 444-450.
- [76] Fumitaka Mafuné; Jun-ya Kohno; Yoshihiro Takeda; Tamotsu Kondow. *J. Phys. Chem.* **2000**, B, 104, 8333-8337.

- [77] Fumitaka Mafuné; Jun-ya Kohno; Yoshihiro Takeda; Tamotsu Kondow. *J. Phys. Chem.* **2000**, B, 104, 9111-9117.
- [78] Bingsheng Yin; Houyi Ma; Shuyun Wang; Shenhao Chen. *J. Phys. Chem.* **2003**, B, 107, 8898-8904.
- [79] K.P. Charlé; L. König; S. Nepijko; I. Rabin; W. Schulze. *Cryst. Res. Technol.* **1998**, 33, 7-8, 1085-1096.
- [80] Yiwei Tan; Yongfang Li; Daoben Zhu. *Journal of colloid and Interface Science.* **2003**, 258, 244-251.
- [81] Y. Zhou; S.H. Yu; X.P. Cui; C.Y. Wang; Z.Y. Chen. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 545-546.
- [82] Yong-Jin Han; Ji Man Kin; Galen D. Stucky. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2068-2069.
- [83] Yadong Yin; Yu Lu; Yugang Sun; Younan Xia. *Nano Lett.* **2002**, 2, 4, 427-430.
- [84] Sihai Chen; Zhiyong Fan; David L. Carroll. *J. Phys. Chem.* **2002**, B, 106, 10778-10781.
- [85] Gabriella S. Métraux; Yunwei Charles Cao; Rongchao Jin; Chad A. Mirkin. *Nano Lett.* **2003**, 3, 4, 519-522.
- [86] Yugang Sun; Byron Gates y Younan Xia. *Nano Lett.* **2002**, 2, 165-168.
- [87] Yugang Sun; Brian Mayers; Thurston Herricks; Younan Xia. *Nano Lett.* **2003**, 3, 7, 955-960.
- [88] Amy M. Michaels; M. Nirmal; L.E. Brus. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9932-9939.
- [89] Dirk L. Van Hying y Charles F. Zukoshi. *Langmuir.* **1998**, 14, 7034-7046.
- [90] Binoy Jose; Jae Hee Ryu; Yong Jin Kim; Honggon Kim; Yong Soo Kang; Sang Deuk Lee y Hoon Sik Kim. *Chem. Mater.* **2002**, 14, 2134-2139.

- [91] Hoon Sik Kim; Jae Hee Ryu; Binoy José; Byung Gwon Lee; Byoung Sung Ahn y Yong Soo Kang. *Langmuir*. **2001**. 17, 5817-5820.
- [92] Dongbai Zhang; Limin Qi; Jiming Ma; Humin Cheng. *Chem. Mater.* **2001**, 13, 2753-2755.
- [93] L. Longenberger y G. Mills. *J. Pys. Chem.* **1995**. 99,2, 475-478.
- [94] Kan-Sen Chou y Chiang-Yuh Ren. *Materials Chemistry and Physics*. **2000**. 64, 241-246.
- [95] E.M. Egorova y A.A. Revina. *Colloids and Surfaces A: PhysicalChem. Eng. Aspects*. **2000**. 168, 87-96.
- [96] Seol Ji Kim; Taeg Gyum Kim; Chil Seong Ah; Kwan Kim y Du-Jeon Jang. *J. Phys. Chem.* **2004**. B, 108, 880-882.
- [97] Doruk O. Yener; Jürgen Sindel; Clive A. Randall y James H. Adair. *Langmuir*. **2002**. 18, 8692-8699.
- [98] Michael B. Sigman, Jr.; Aarón E. Saunders y Brian A. Korgel. *Langmuir*. **2004**. 20, 978-983.
- [99] Lynn A. Peyser; Tae-Hee Lee y Robert M. Dickson. *J. Phys. Chem.* **2002**. B, 106, 7725-7728.
- [100] Jared F. Hund; Massimi F. Bertino; Guohui Zhang; Chariklia Sotiriou-Leventis; Nicholas Leventis; Akira T. Tokuhiko y John Farmer. *J. Phys. Chem.* **2003**. B, 107, 465-469.
- [101] Oliver L.A. Monti; John T. Fourkas y David J. Nesbitt. *J. Phys. Chem.* **2004**. B, 108, 1604-1612.
- [102] Alexei A. Antipov; Gleb B. Sukoroukov, Yuri A. Fedutik; Jürgen Hartmann; Michael Giersing y Helmuth Möhwald. *Langmuir*. **2002**. 18, 6687-6693.

- [103] J.C. Pivin. Nucl. Instr. And Meth. In Phys. Res. **2002**. B, 195, 302-308.
- [104] John C. Hutteen; David A. Treichel; Matthew T. Smith; Michelle L. Duval; Traci R. Jensen y Richard P. Van Duyne. J. Phys. Chem. **1999**. B, 103, 3854-3863.
- [105] Mitsuo Kawasaki y Mitsuhiro Hori. J. Phys. Chem. **2003**. B, 107, 6720-6765.
- [106] Gregory A. Wurtz; Jin Seo Im; Stephen K. Gray y Gary P. Wiederrecht. J. Phys. Chem. **2003**. B, 107, 14191-14198.
- [107] Katerina Soleccká-Cermáková y Blancka Vlčková. J. Phys. Chem. **1996**. 100, 4954-4960.
- [108] Dirk L. Van Hyning; Walter G. Klemperer; Charles F. Zukoski. Langmuir 2001, 17, 3128-3135
- [109] Zongtao Zhang; Bin Zhao, Liming Hu. J. of Solid State Chemistry. **1996**. 121, 105-110.
- [110] R. Christopher Doty; Hongbin Yu; C. Ken Shih y Brian A. Korgel. J. Phys. Chem. **2001**. B, 105, 8291-8296.
- [111] S. Efrima y B.V. Bronk. J. Phys. Chem. **1998**. B, 102, 5947-5950.
- [112] Craig F. Bohren; Donald R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles (Wiley, New York). **1998**.
- [113] Bernhard Lamprecht. Ultrafast plasmon dynamics in metal nanoparticles. Disertación. Karl Franzens University of Granz. **2000**. 120p
- [114] www.lightscattering.de/MieCalc/eindex.html.
- [115] John R. Reitz; Frederick J. Milford; Robert W. Christy. Fundamentos de la Teoría Electromagnética (Addison Wesley Longman de México, S.A. de C.V., México). **1999**. 641p.

- [116] R.C. Weast, M.J. Astle, W.H. Beyer, Handbook of Chemistry and Physics 64^{ta} edición, CRC, (Boca Raton Florida). **1983-1984**.
- [117] Jere H. Brophy; Robert M. Rose; John Wulff. Propiedades Termodinámicas (Limusa, México). **1978**. 206p.
- [118] K. Michaelian; N. Rendón; I.L. Garzón. Physical Review B. **1991**. 60, 3, 2000-2010.
- [119] Kenneth A. Rubinson y Judith F. Rubinson. Análisis Instrumental (Prentice Hall, España). **2001**. 847p.

PUBLICACIONES RELACIONADAS CON LA TESIS

A. Slistan Grijalva, R. Herrera Urbina, J.F. Rivas Silva, M. Ávalos Borja, F. Castellón Barraza, A. Posada Amarillas. Assessment of growth of silver nanoparticles synthesized from an ethylene glycol-silver nitrate-polyvinylpyrrolidone solution. *Physica E*. **2005**, 25, 438-448.

A. Slistan Grijalva, R. Herrera Urbina, J.F. Rivas Silva, M. Ávalos Borja, F. Castellón Barraza, A. Posada Amarillas. Classical theoretical characterization of the surface plasmon absorption band for silver spherical nanoparticles suspended in water and ethylene glycol. *Physica E*. **2005**, 27, 104-112.

APÉNDICE

Tabla 2. Variación de la parte real n e imaginaria k del índice de refracción de la plata en función de la longitud de onda de la luz λ (en nm). Los datos fueron obtenidos de la referencia bibliográfica 114.

λ	n	k	λ	n	k	λ	n	k
280	1.52921	1.27702	328	.96373	.61195	376	.36369	1.60629
281	1.53938	1.27203	329	.91984	.61583	377	.36073	1.62020
282	1.54956	1.26705	330	.87595	.61972	378	.35777	1.63411
283	1.55973	1.26207	331	.84096	.63412	379	.35481	1.64802
284	1.56991	1.25709	332	.80596	.64852	380	.35185	1.66193
285	1.58008	1.25211	333	.77097	.66292	381	.34875	1.67557
286	1.58933	1.24202	334	.73597	.67732	382	.34565	1.68921
287	1.59859	1.23193	335	.70098	.69172	383	.34254	1.70285
288	1.60784	1.22185	336	.67660	.72009	384	.33944	1.71649
289	1.61710	1.21176	337	.65222	.74846	385	.33634	1.73013
290	1.62635	1.20167	338	.62784	.77683	386	.33309	1.74326
291	1.63301	1.18844	339	.60345	.80520	387	.32983	1.75639
292	1.63967	1.17521	340	.57907	.83357	388	.32658	1.76952
293	1.64634	1.16197	341	.56420	.86390	389	.32333	1.78265
294	1.65300	1.14874	342	.54933	.89424	390	.32008	1.79578
295	1.65966	1.13551	343	.53447	.92458	391	.31706	1.80744
296	1.66256	1.11449	344	.51960	.95492	392	.31404	1.81910
297	1.66547	1.09347	345	.50473	.98525	393	.31102	1.83076
298	1.66837	1.07245	346	.49645	1.01379	394	.30799	1.84241
299	1.67127	1.05142	347	.48818	1.04232	395	.30497	1.85407
300	1.67417	1.03040	348	.47991	1.07086	396	.30207	1.86595
301	1.66841	1.00731	349	.47164	1.09939	397	.29917	1.87782
302	1.66265	.98422	350	.46336	1.12793	398	.29627	1.88969
303	1.65689	.96112	351	.45855	1.14990	399	.29337	1.90157
304	1.65112	.93803	352	.45374	1.17187	400	.29047	1.91344
305	1.64536	.91493	353	.44893	1.19384	401	.28666	1.92460
306	1.63042	.89118	354	.44412	1.21581	402	.28284	1.93576
307	1.61548	.86743	355	.43931	1.23778	403	.27902	1.94692
308	1.60053	.84368	356	.43519	1.25826	404	.27520	1.95808
309	1.58559	.81992	357	.43107	1.27875	405	.27138	1.96924
310	1.57065	.79617	358	.42695	1.29923	406	.26894	1.98030
311	1.54686	.77772	359	.42283	1.31971	407	.26651	1.99137
312	1.52307	.75928	360	.41871	1.34019	408	.26407	2.00244
313	1.49928	.74083	361	.41467	1.35860	409	.26163	2.01351
314	1.47550	.72238	362	.41064	1.37702	410	.25919	2.02457
315	1.45171	.70394	363	.40660	1.39543	411	.25601	2.03504
316	1.42156	.68961	364	.40256	1.41384	412	.25284	2.04550
317	1.39142	.67528	365	.39853	1.43226	413	.24966	2.05596
318	1.36127	.66095	366	.39536	1.44851	414	.24648	2.06643
319	1.33113	.64662	367	.39219	1.46477	415	.24330	2.07689
320	1.30098	.63230	368	.38902	1.48102	416	.23995	2.08851
321	1.25987	.62590	369	.38585	1.49728	417	.23659	2.10014
322	1.21875	.61950	370	.38268	1.51354	418	.23323	2.11176
323	1.17763	.61310	371	.37947	1.52930	419	.22987	2.12338
324	1.13652	.60671	372	.37627	1.54507	420	.22651	2.13500
325	1.09540	.60031	373	.37306	1.56084	421	.22294	2.14706
326	1.05151	.60419	374	.36986	1.57661	422	.21938	2.15911
327	1.00762	.60807	375	.36665	1.59238	423	.21581	2.17117

λ	n	k	λ	n	k	λ	n	k
423	.21581	2.17117	477	.07394	2.81537	531	.01900	3.37320
424	.21225	2.18322	478	.07240	2.82645	532	.01841	3.38260
425	.20868	2.19527	479	.07085	2.83754	533	.01783	3.39200
426	.20515	2.20833	480	.06930	2.84863	534	.01726	3.40139
427	.20162	2.22138	481	.06807	2.85935	535	.01672	3.41079
428	.19809	2.23443	482	.06685	2.87008	536	.01650	3.41958
429	.19456	2.24748	483	.06562	2.88080	537	.01630	3.42836
430	.19103	2.26054	484	.06439	2.89152	538	.01609	3.43716
431	.18782	2.27224	485	.06317	2.90224	539	.01588	3.44594
432	.18461	2.28395	486	.06192	2.91335	540	.01570	3.45472
433	.18140	2.29566	487	.06068	2.92445	541	.01550	3.46406
434	.17819	2.30736	488	.05943	2.93556	542	.01529	3.47340
435	.17498	2.31907	489	.05819	2.94667	543	.01510	3.48273
436	.17175	2.33115	490	.05694	2.95778	544	.01495	3.49207
437	.16852	2.34322	491	.05563	2.96862	545	.01483	3.50141
438	.16529	2.35530	492	.05431	2.97946	546	.01484	3.51083
439	.16206	2.36737	493	.05300	2.99030	547	.01489	3.52024
440	.15883	2.37944	494	.05168	3.00115	548	.01492	3.52966
441	.15576	2.39117	495	.05037	3.01199	549	.01497	3.53908
442	.15269	2.40290	496	.04931	3.02216	550	.01502	3.54849
443	.14962	2.41463	497	.04826	3.03233	551	.01505	3.55748
444	.14654	2.42636	498	.04721	3.04251	552	.01510	3.56647
445	.14347	2.43809	499	.04616	3.05268	553	.01514	3.57547
446	.14056	2.45061	500	.04511	3.06285	554	.01519	3.58447
447	.13765	2.46314	501	.04409	3.07341	555	.01524	3.59346
448	.13473	2.47566	502	.04308	3.08397	556	.01529	3.60193
449	.13182	2.48819	503	.04207	3.09452	557	.01533	3.61040
450	.12891	2.50071	504	.04106	3.10508	558	.01536	3.61888
451	.12634	2.51340	505	.04005	3.11564	559	.01541	3.62735
452	.12378	2.52608	506	.03911	3.12594	560	.01547	3.63582
453	.12121	2.53877	507	.03818	3.13623	561	.01552	3.64391
454	.11864	2.55145	508	.03725	3.14653	562	.01556	3.65199
455	.11608	2.56414	509	.03632	3.15682	563	.01561	3.66007
456	.11388	2.57582	510	.03539	3.16711	564	.01566	3.66814
457	.11168	2.58751	511	.03456	3.17672	565	.01570	3.67621
458	.10948	2.59919	512	.03374	3.18633	566	.01576	3.68428
459	.10729	2.61088	513	.03291	3.19594	567	.01581	3.69235
460	.10509	2.62257	514	.03209	3.20555	568	.01585	3.70041
461	.10308	2.63402	515	.03127	3.21516	569	.01590	3.70846
462	.10108	2.64547	516	.03047	3.22506	570	.01596	3.71652
463	.09908	2.65692	517	.02968	3.23496	571	.01600	3.72457
464	.09707	2.66837	518	.02889	3.24486	572	.01605	3.73262
465	.09507	2.67982	519	.02809	3.25476	573	.01611	3.74066
466	.09320	2.69123	520	.02730	3.26466	574	.01615	3.74871
467	.09133	2.70264	521	.02654	3.27457	575	.01619	3.75674
468	.08946	2.71405	522	.02578	3.28448	576	.01625	3.76478
469	.08760	2.72546	523	.02503	3.29439	577	.01630	3.77281
470	.08573	2.73687	524	.02427	3.30430	578	.01636	3.78084
471	.08399	2.74814	525	.02351	3.31421	579	.01640	3.78886
472	.08225	2.75940	526	.02272	3.32413	580	.01646	3.79689
473	.08051	2.77066	527	.02195	3.33405	581	.01650	3.80490
474	.07877	2.78192	528	.02115	3.34396	582	.01656	3.81292
475	.07704	2.79319	529	.02037	3.35388	583	.01660	3.82093
476	.07549	2.80428	530	.01958	3.36380	584	.01666	3.82894

λ	n	k	λ	n	k	λ	n	k
585	.01670	3.83695	639	.01958	4.26528	693	.02274	4.68713
586	.01676	3.84496	640	.01965	4.27314	694	.02280	4.69489
587	.01680	3.85296	641	.01970	4.28101	695	.02286	4.70265
588	.01686	3.86095	642	.01975	4.28887	696	.02292	4.71041
589	.01691	3.86895	643	.01980	4.29673	697	.02299	4.71817
590	.01696	3.87694	644	.01987	4.30458	698	.02305	4.72592
591	.01701	3.88493	645	.01992	4.31244	699	.02311	4.73368
592	.01707	3.89292	646	.01999	4.32029	700	.02315	4.74143
593	.01711	3.90090	647	.02004	4.32814	701	.02321	4.74918
594	.01717	3.90888	648	.02008	4.33599	702	.02327	4.75693
595	.01722	3.91686	649	.02016	4.34383	703	.02334	4.76468
596	.01726	3.92483	650	.02020	4.35168	704	.02342	4.77242
597	.01732	3.93280	651	.02025	4.35952	705	.02348	4.78017
598	.01737	3.94077	652	.02032	4.36736	706	.02354	4.78791
599	.01743	3.94874	653	.02037	4.37519	707	.02360	4.79565
600	.01748	3.95670	654	.02044	4.38303	708	.02366	4.80339
601	.01752	3.96466	655	.02048	4.39086	709	.02372	4.81113
602	.01758	3.97262	656	.02055	4.39869	710	.02378	4.81887
603	.01763	3.98058	657	.02060	4.40652	711	.02384	4.82660
604	.01769	3.98853	658	.02067	4.41435	712	.02390	4.83433
605	.01774	3.99648	659	.02072	4.42218	713	.02396	4.84207
606	.01779	4.00442	660	.02078	4.43000	714	.02402	4.84980
607	.01785	4.01237	661	.02083	4.43782	715	.02410	4.85753
608	.01790	4.02031	662	.02090	4.44564	716	.02416	4.86525
609	.01795	4.02825	663	.02094	4.45346	717	.02422	4.87298
610	.01801	4.03619	664	.02101	4.46127	718	.02428	4.88070
611	.01806	4.04412	665	.02106	4.46909	719	.02434	4.88843
612	.01811	4.05205	666	.02113	4.47690	720	.02441	4.89615
613	.01817	4.05998	667	.02119	4.48471	721	.02447	4.90387
614	.01822	4.06791	668	.02124	4.49252	722	.02453	4.91159
615	.01827	4.07583	669	.02131	4.50032	723	.02459	4.91930
616	.01832	4.08375	670	.02135	4.50813	724	.02467	4.92702
617	.01837	4.09167	671	.02142	4.51593	725	.02472	4.93474
618	.01843	4.09959	672	.02148	4.52373	726	.02478	4.94245
619	.01848	4.10750	673	.02153	4.53153	727	.02486	4.95016
620	.01853	4.11541	674	.02160	4.53933	728	.02492	4.95787
621	.01861	4.12332	675	.02166	4.54712	729	.02497	4.96558
622	.01866	4.13123	676	.02171	4.55491	730	.02505	4.97329
623	.01871	4.13913	677	.02177	4.56270	731	.02511	4.98099
624	.01876	4.14703	678	.02184	4.57050	732	.02516	4.98870
625	.01881	4.15493	679	.02190	4.57828	733	.02524	4.99640
626	.01886	4.16283	680	.02195	4.58607	734	.02530	5.00410
627	.01891	4.17073	681	.02201	4.59385	735	.02537	5.01180
628	.01899	4.17862	682	.02208	4.60164	736	.02543	5.01950
629	.01904	4.18651	683	.02214	4.60942	737	.02550	5.02720
630	.01909	4.19439	684	.02218	4.61720	738	.02556	5.03490
631	.01914	4.20228	685	.02225	4.62497	739	.02561	5.04259
632	.01919	4.21016	686	.02231	4.63275	740	.02569	5.05029
633	.01926	4.21804	687	.02238	4.64052	741	.02574	5.05798
634	.01931	4.22592	688	.02244	4.64829	742	.02582	5.06567
635	.01936	4.23380	689	.02248	4.65606	743	.02589	5.07336
636	.01941	4.24167	690	.02255	4.66383	744	.02595	5.08105
637	.01948	4.24954	691	.02261	4.67160	745	.02602	5.08873
638	.01953	4.25741	692	.02267	4.67937	746	.02608	5.09642

λ	n	k	λ	n	k	λ	n	k
747	.02615	5.10411	801	.02983	5.51731	855	.03374	5.92753
748	.02620	5.11179	802	.02989	5.52493	856	.03383	5.93511
749	.02628	5.11947	803	.02996	5.53255	857	.03391	5.94268
750	.02635	5.12715	804	.03004	5.54017	858	.03400	5.95025
751	.02640	5.13483	805	.03010	5.54779	859	.03405	5.95782
752	.02648	5.14251	806	.03018	5.55541	860	.03414	5.96539
753	.02655	5.15019	807	.03024	5.56303	861	.03422	5.97296
754	.02660	5.15786	808	.03032	5.57064	862	.03428	5.98053
755	.02667	5.16554	809	.03038	5.57826	863	.03436	5.98809
756	.02674	5.17321	810	.03046	5.58587	864	.03444	5.99566
757	.02682	5.18088	811	.03052	5.59348	865	.03453	6.00322
758	.02687	5.18855	812	.03060	5.60110	866	.03458	6.01079
759	.02694	5.19622	813	.03068	5.60871	867	.03466	6.01835
760	.02701	5.20389	814	.03074	5.61632	868	.03475	6.02591
761	.02708	5.21156	815	.03082	5.62393	869	.03483	6.03348
762	.02713	5.21922	816	.03088	5.63153	870	.03491	6.04104
763	.02720	5.22689	817	.03096	5.63914	871	.03497	6.04860
764	.02727	5.23455	818	.03104	5.64675	872	.03505	6.05616
765	.02734	5.24222	819	.03110	5.65435	873	.03513	6.06372
766	.02741	5.24988	820	.03119	5.66196	874	.03521	6.07128
767	.02748	5.25754	821	.03125	5.66956	875	.03529	6.07883
768	.02755	5.26520	822	.03131	5.67716	876	.03537	6.08639
769	.02760	5.27285	823	.03140	5.68476	877	.03543	6.09395
770	.02767	5.28051	824	.03146	5.69236	878	.03551	6.10150
771	.02774	5.28817	825	.03155	5.69996	879	.03559	6.10906
772	.02781	5.29582	826	.03161	5.70756	880	.03567	6.11661
773	.02788	5.30347	827	.03167	5.71516	881	.03575	6.12416
774	.02795	5.31112	828	.03176	5.72276	882	.03583	6.13172
775	.02802	5.31878	829	.03182	5.73035	883	.03591	6.13927
776	.02808	5.32643	830	.03191	5.73795	884	.03599	6.14682
777	.02815	5.33407	831	.03197	5.74554	885	.03607	6.15437
778	.02822	5.34172	832	.03206	5.75313	886	.03615	6.16192
779	.02829	5.34937	833	.03212	5.76073	887	.03623	6.16947
780	.02835	5.35701	834	.03218	5.76832	888	.03630	6.17701
781	.02844	5.36466	835	.03227	5.77591	889	.03638	6.18456
782	.02850	5.37230	836	.03233	5.78350	890	.03644	6.19211
783	.02857	5.37994	837	.03242	5.79109	891	.03654	6.19965
784	.02864	5.38758	838	.03248	5.79867	892	.03662	6.20720
785	.02870	5.39522	839	.03257	5.80626	893	.03670	6.21474
786	.02877	5.40286	840	.03265	5.81385	894	.03677	6.22229
787	.02884	5.41050	841	.03271	5.82143	895	.03685	6.22983
788	.02892	5.41813	842	.03280	5.82902	896	.03693	6.23737
789	.02899	5.42577	843	.03286	5.83660	897	.03701	6.24491
790	.02905	5.43340	844	.03294	5.84418	898	.03708	6.25245
791	.02912	5.44104	845	.03300	5.85176	899	.03716	6.25999
792	.02918	5.44867	846	.03309	5.85934	900	.03724	6.26753
793	.02926	5.45630	847	.03315	5.86692	901	.03731	6.27507
794	.02933	5.46393	848	.03323	5.87450	902	.03739	6.28261
795	.02939	5.47156	849	.03332	5.88208	903	.03747	6.29014
796	.02948	5.47919	850	.03338	5.88966	904	.03754	6.29768
797	.02954	5.48681	851	.03346	5.89724	905	.03765	6.30522
798	.02960	5.49444	852	.03355	5.90481	906	.03772	6.31275
799	.02968	5.50207	853	.03360	5.91239	907	.03780	6.32029
800	.02975	5.50969	854	.03369	5.91996	908	.03787	6.32782