

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE AgCu EMPLEANDO SÍNTESIS VERDE



Tesis para Obtener el Grado de:
Maestro en Ciencias (Física)

Presenta:

Lic. Osnaider Rocha Rocha

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**

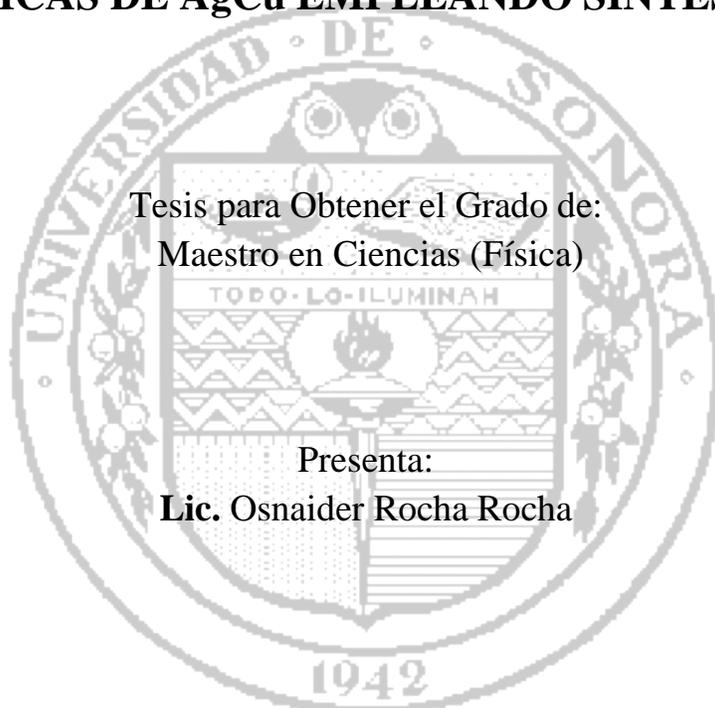


Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS DE AgCu EMPLEANDO SÍNTESIS VERDE



Tesis para Obtener el Grado de:
Maestro en Ciencias (Física)

Presenta:

Lic. Osnaider Rocha Rocha

Director: Dr. José Manuel Cortez Valadez

Codirector: Dr. Mario Flores Acosta

Dedico este logro a Dios por ser mi guía en todos mis proyectos, a mis padres por haberme enseñado que con voluntad y sacrificio se logran grandes cosas en la vida.

AGRADECIMIENTOS

Quiero dedicar y agradecer este logro primero que todo a Dios por ser mi guía y consejero en cada uno de mis proyectos.

A mis padres por apoyarme para llegar hasta aquí y haberme enseñado que con humildad, sacrificio y voluntad se logran grandes cosas en la vida.

A mi novia *Melissa* por haberme brindado su amor y apoyo incondicional en este proceso.

A mis amigos y compañeros de ruta *Yoleivys, Carlos Eduardo, Ricardo, Ramón y Enrique*.

A mis profesores *Raúl Escobar, Rafael José Carrasquilla, Elio Fabio Mejía* por haberme enseñado que la Física es una de las formas más eficientes de comprender el mundo que nos rodea.

A mis asesores de Tesis *Dr. Manuel Cortez Valadez y Dr. Mario Flores Acosta* por todo el acompañamiento y consejos durante mis estudios, y más aún por brindarme su amistad.

Al *Dr. Jesús Santos Castillo* por brindarme su apoyo incondicional durante mi estancia en la Universidad de Sonora, Hermosillo, y lo más importante, brindarme su amistad.

A *CONACYT* por su apoyo económico para realizar mis estudios de maestría, ya que sin él mis estudios no habrían sido posibles.

Al Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora DIFUS por haberme abierto las puertas para la realización de mis estudios de maestría.

TABLA DE CONTENIDO

	pág.
1. PRELIMINARES.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Objetivos.....	6
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	7
2.1. Nanopartículas metálicas y su impacto a través de la historia.....	7
2.2. Métodos de síntesis de nanopartículas.....	9
2.2.1. Síntesis verde como método para la obtención de nanopartículas metálicas.....	11
2.3. Técnicas de caracterización.....	12
2.3.1. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM).....	12
2.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	13
2.3.3. Espectroscopia de Fotones de Rayos X (XPS).....	15
2.3.4. Espectroscopia Raman.....	16
2.3.5. Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS).....	17
2.3.6. Absorción óptica.....	18
2.4. Química cuántica computacional.....	21
2.4.1. Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT).....	22
2.5. Clústers metálicos.....	27
3. METODOLOGÍA.....	30
3.1. Metodología teórica.....	30
3.2. Metodología experimental.....	33
3.2.1. Obtención del extracto de la planta <i>Opuntia Ficus Indica (ofi)</i>	33
3.2.2. Precursores.....	34
3.2.3 Síntesis de las nanopartículas.....	34
3.2.4. Técnicas de caracterización.....	34
4. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	37
4.1. Resultados teóricos.....	37
4.1.1. Geometría y parámetros de estabilidad de los clústers objetos de estudio en el estado fundamental.....	38

4.1.2. Espectros de absorción UV-VIS.....	46
4.2. Resultados experimentales	48
4.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	49
4.2.2. Absorción óptica (UV-VIS).....	54
4.2.3. Espectroscopia Raman.....	56
5. CONCLUSIONES, APORTES Y TRABAJO FUTURO.....	59
5.1. Conclusiones.....	59
5.2. Aportes.....	61
5.3. Trabajo futuro.....	62
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

Lista de Figuras

	pág.
Figura 2.1. Vaso de Lycurgus.....	8
Figura 2.2. Esquema de un microscopio de transmisión electrónica TEM.....	13
Figura 2.3. Esquema del microscopio electrónico de barrido SEM.....	15
Figura 2.4. Haz de radiación que atraviesa una muestra macroscópica de ancho l.....	20
Figura 3.1. Extracto de Nopal.	33
Figura 3.2. a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ disuelto en agua desionizada, b) AgNO_3 disuelto en agua desionizada.....	35
Figura 3.3. Nanopartículas bimetálicas: a) Monometálicas enlazadas (linked mono- metallic)-Janus y b) AgCu tipo coreshell.....	36
Figura. 3.4. Esquema del proceso de síntesis de NPs bimetálicas de AgCu:.....	36
Figura 4.1. Pequeños clústers de baja energía de Ag, Cu y AgCu obtenidos por DFT al nivel de aproximación LSDA.....	38
Figura 4.2. Variación de la energía de enlace en función del número de átomos en cada clúster.....	40
Figura 4.3. Segunda diferencia de energía entre clústers de $(\text{AgCu})_n$	41
Figura 4.4. Energía de fragmentación en función del número de átomos.....	43
Figura 4.5. Modos de respiración radial de clústers de $(\text{AgCu})_n$	45
Figura 4.6. Espectro de absorción UV-VIS de clústers de $(\text{AgCu})_n$:	47
Figura 4.7. Nanopartículas bimetálicas: a) AgCu tipo coreshell, b) Monometálicas enlazadas (linked monometallic).....	48
Figura 4.8. Imagen TEM de nanopartículas bimetálicas: a) AgCu tipo monometálicas enlazadas y b) AgCu tipo coreshell.....	49
Figura 4.9. Estructuras cristalinas de NPsAg y NPsCu.....	50
Figura 4.10. Composición química por EDS mostrando la presencia de Ag y Cu en las muestras.....	51
Figura. 4.11. Población de NPs de AgCu en función de su tamaño.....	53
Figura 4.12. Absorción óptica del extracto de Ofi.....	55

Figura 4.13. Absorción óptica de nanopartículas de Ag.....	55
Figura 4.14. Absorción óptica de nanopartículas de Cu.....	56
Figura 4.15. Absorción óptica de nanopartículas bimetálicas AgCu:	
a) Tipo coreshell y b) Monometálicas enlazadas (Janus).....	56
Figura 4.16. Espectro Raman de nanopartículas bimetálicas AgCu:	
a) Tipo coreshell y b) Monometálicas enlazadas (Janus).....	57
Figura 4.17. Espectro Raman del extracto de Ofi.....	58

Lista de Tablas

	pág.
Tabla 4.1. Valores de las energías del estado fundamental de clústers (AgCu) _n ,	39
Tabla 4.2. Energía de fragmentación de clústers de (AgCu) _n	42
Tabla 4.3. Energías de excitación de los primero cuatro estados de excitación y sus correspondientes probabilidades de ocurrencia.....	45

RESUMEN

En años recientes el desarrollo de partículas bimetálicas ha traído consigo una mejora en ciertas propiedades que presentan las nanopartículas monometálicas. Entre estas se encuentran las propiedades catalíticas, bactericidas, magnéticas, ópticas, electrónicas, etc. Métodos de síntesis que provean una adecuada estabilización y obtención de nanopartículas bimetálicas se encuentran en búsqueda constante. La síntesis verde por otro lado resulta ser un método alternativo, prometedor y de bajo costo para la obtención de materiales nanoestructurados. Recientemente el extracto de la planta *Opuntia ficus-indica* ha sido evaluado por nuestro grupo como una sustancia capaz de sintetizar y estabilizar nanopartículas metálicas muy pequeñas de diversos materiales. Por otro lado esta planta tiene presencia en todo el país haciendo fácil su obtención de manera comercial o silvestre. Debido a esto, en el presente trabajo se realizó una síntesis efectiva de nanopartículas bimetálicas de Ag/Cu empleando la “síntesis verde” mediante el uso del extracto de la planta *Opuntia ficus-indica*. Mediante este método fue posible obtener nanopartículas bimetálicas con morfologías de tipo Core Shell AgCu y de tipo Janus invirtiendo el orden de síntesis. Las nanopartículas presentaron diferentes tonalidades después de poco tiempo de tratamiento térmico. Corroborando las propiedades ópticas en el espectro UV/Vis en ambos tipos de nanopartículas se observan dos bandas ubicadas en 440 y 500 nm que corresponden a nanopartículas bimetálicas de tipo Coreshell y Janus respectivamente, según lo reportado en la literatura. Además, presentaron una banda Raman única centrada en 275 cm^{-1} . A partir de las imágenes obtenidas por TEM (por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy) se analizaron las distancias interplanares que conforman a las partículas bimetálicas, corroborando la coexistencia e identificación de ambos metales en dicha partícula, así como diferentes tonalidades para las regiones que presentan cobre y plata (regiones de color negro para la plata y color gris para el cobre). Por otro lado fue considerada la teoría funcional de la densidad al nivel de aproximación LSDA (Local spin Density Approximation) en combinación con el conjunto base LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 double zeta) para el estudio estructural, vibracional y óptica de pequeños clústers conformados por átomos de Ag y Cu de tipo $(\text{AgCu})_n$. Estos estudios predictivos nos permitieron correlacionar bandas vibracionales a bajos números de onda en el espectro

Raman, así como bandas de absorción ubicadas en el espectro Uv/Vis asociadas a posibles transiciones energéticas en estados excitados en clústers de mínima energía. Los parámetros de estabilidad estructural indican una coalescencia entre este tipo de especies, formando con facilidad clústers bimetalicos con nuevas propiedades físicas. Debido a que en varias regiones de la muestra se observan partículas muy pequeñas del orden de 2-3 nm, el alcance del estudio teórico puede ser considerado como acorde al material que se obtiene experimentalmente.

CAPÍTULO 1.

PRELIMINARES

1.1. Introducción

La nanociencia estudia los fenómenos y manipulación de los nanomateriales (cuyas dimensiones oscilan entre 1-100 nm), cuyas propiedades varían desde la forma y el tamaño, nuevas propiedades ópticas, eléctricas, bactericidas y biomédicas, etc..., que a escala macroscópica son desconocidas, han determinado que en la actualidad, el campo de la ciencia se centra en gran medida, en el estudio de los llamados materiales nanoestructurados debido a las propiedades nuevas que estos poseen (en comparación con el material en bulto), y por el amplio campo de aplicación [1].

La escala nanométrica se encuentra en una zona fronteriza ubicada entre el dominio de los átomos y moléculas- regidas por la mecánica cuántica- y el mundo macroscópico, en el que las propiedades globales de los materiales resultan del comportamiento colectivo de billones de átomos que presentan propiedades *promedio* y tienen sentido magnitudes estadísticas como la temperatura y la entropía. En campos como biología y medicina, estos materiales, se emplean en la mejora del diseño de fármacos y su administración dirigida, imagen médica, hipertermia de tumores así como en el desarrollo de nanomateriales para equipos analíticos [2-5]. En el campo de la ingeniería electrónica, la nanotecnología, que se basan en el diseño, la producción y el empleo de nanoestructuras, para la fabricación de dispositivos de almacenamiento de datos de menor tamaño, más rápidos y con un menor consumo de energía. Por otra parte, en productos de consumo tales como cosméticos, protectores solares, fibras, textiles, tintes y pinturas ya se incorporan nanopartículas. Debido a esto, los nanomateriales y sus diversas aplicaciones han llevado a la época dorada de la ciencia e ingeniería de materiales.

Las primeras nanopartículas de metal bajo estudio, fueron las de plata (Ag), cobre (Cu) y oro (Au). Las nanopartículas de oro han sido extensamente investigadas debido a sus características físicas y químicas únicas, y a usos amplios potenciales [6], como es el caso de la nanotecnología del cáncer, especialmente en la detección y el tratamiento de tumores [7]. Además, se ha realizado la biosíntesis de nanopartículas de oro con la posibilidad de su ensamblaje de múltiples tipos, propiedades electrónicas, magnéticas y ópticas y sus

aplicaciones en catálisis y biología [8,9]. Por otro lado, las nanopartículas de plata se usan en la medicina para inhibir la capacidad respiratoria de las bacterias provocando su muerte [10], y múltiples aplicaciones [11-14]. Por su parte, las nanopartículas de cobre también tienen gran campo de aplicaciones, el cobre desactiva el virus de la gripe humana, lo cual podría motivar futuros estudios con el virus de la gripe aviar, cuyo comportamiento sería muy similar al de la gripe común [15]. Además, el cobre actúa como cofactor necesario para muchas enzimas y proteínas, así como componente necesario para el desarrollo de los huesos y del tejido elástico para el funcionamiento del sistema nervioso central y la síntesis de la hemoglobina [16,17]. Por lo tanto, una de las propiedades ampliamente estudiadas en nanopartículas metálicas (Cu, Ag y Au) es la resonancia de plasmones de superficies (SPR), que se define como las excitaciones colectivas de electrones cuasi-libres de los metales [18]. Las investigaciones experimentales y teóricas del coeficiente de extinción molar para las pequeñas agrupaciones esféricas en un medio no absorbente utilizando la teoría de Mie [19-21], han mostrado que los picos de absorción dependen del tipo de metal, el medio circundante, el tamaño y forma de las partículas, el factor de llenado de metal, así como la distancia entre partículas. Por lo tanto, muchos investigadores han empleado un gran esfuerzo con el fin de sintonizar las propiedades ópticas de los nanocompuestos variando el tamaño, la forma, el factor de llenado de metal, y el índice de refracción del medio circundante con la intención de afectar en lo menos que se pueda a las NPs objeto de estudio llegando a formar partículas tan pequeñas que la adición de un solo electrón modifica sus propiedades, llamando este tipo de estructuras “puntos cuánticos” (dimensiones entre 0-10nm) [22]. Sin embargo, diferentes formas y tamaños, muestran una variación muy pequeña en el pico de absorción para el caso de NPs monometálicas, tales como las de Ag, Au y Cu. Particularmente las NPs de Ag exhiben solamente un cambio débil en la posición de la banda de absorción del plasmón como resultado del cambio en el tamaño de los grupos, debido al hecho de que la frecuencia de resonancia se encuentra por debajo del umbral InterBand [23]. Sin embargo, las propiedades de las NPs bimetálicas exhiben únicas propiedades electrónicas, ópticas y catalíticas en comparación de las NPs metálicas puras [24]. Por ejemplo, la diferencia entre las transiciones electrónicas de los metales tales como Ag y Cu, hace que exista una diferencia en la posición del pico de absorción de las NPs por las variaciones de tamaño y forma cuando son nanoaleaciones o estructuras core-shell [25].

Actualmente se han preparado nanopartículas bimetálicas de AuAg por reducción simultánea, las cuales no son una simple mezcla física de partículas monometálicas si no que están compuestas de aleaciones o con estructuras core-shell de los correspondientes elementos metálicos [26,27]. Adicionalmente la interacción entre nanopartículas bimetálicas y nanoaleaciones proporciona una variedad de las propiedades catalíticas, electrónicas y ópticas observadas, debido no sólo al tamaño de las mismas, sino también como resultado de la combinación de diferentes metales, ya sea como una aleación o como una combinación núcleo- coraza resultante de un nuevo esquema de estos materiales.

Recientemente, las propiedades ópticas de nanopartículas y nanoaleaciones de diversos metales han provocado gran interés por su uso potencial como catalizadores, sensores en dispositivos optoelectrónicos, etc. Estudios recientes muestran nanoaleaciones de Au-Ag con propiedades en óptica no lineal, así como nanomateriales con efecto SERS. [26,27]. Otros estudios muestran propiedades antibacteriales en nanopartículas de Au y Ag [28]. De igual manera se ha mostrado evidencia de la existencia de nanopartículas y nanoaleaciones de Ag-Cu por métodos químicos mostrando actividad bactericida en las muestras [29].

Las nanopartículas monometálicas y bimetálicas pueden ser preparadas mediante diversas vías, tanto métodos físicos y químicos; por ende en la literatura existe un sinnúmero de métodos reportados, por ejemplo, síntesis empleando microemulsiones, proceso poliol, métodos ultrasónicos, radiolíticos, fotolíticos, etc., los cuales son casi imposibles de enumerar. Sin embargo, de unos años a la fecha la conciencia ambientalista ha permeado en diversas áreas de investigación, explorando métodos de síntesis de nanopartículas, amigables con el medio ambiente.

La “síntesis verde” es uno de los mecanismos que ha tomado mucha fuerza para la obtención de materiales nanoestructurados [30-39], esto por el bajo impacto de contaminación generada al medio ambiente. Debido a esto, la síntesis verde cuyas herramientas de utilización previenen en gran medida a contaminación del producto final, además de evitar residuos tóxicos en dicho proceso, se ha convertido en un camino alternativo para la producción de nanocompuestos, sin disminuir su calidad y potencial de aplicación. Es típico que los investigadores se centren en la identificación de nuevas propiedades de nanomateriales y sus respectivos usos. Consecuentemente, la preocupación de propiedades indeseadas se difiere a menudo. Dado al alto potencial de aplicación de estos materiales, se debe buscar un diseño

tal que a la hora de ser aplicados cause el menor impacto ambiental; por lo que es en esta medida donde toma fuerza la síntesis verde por lo mencionado en líneas anteriores y porque además con esta técnica se hace un uso eficiente de energía. Así como todo proceso de síntesis tiene sus principios básicos, la síntesis verde se basa en usar metodologías que puedan controlar los mecanismos de reacción con el objetivo de minimizar la contaminación, y de esa manera evitar la producción de subproductos en gran medida. Además, en este tipo de síntesis es mejor evitar los residuos que tratarlos o limpiarlos una vez formados.

En este trabajo se propone un método de bajo costo mediante “síntesis verde”, utilizando el extracto de la planta *Opuntia ficus-indica (ofi)*, comúnmente llamada Nopal, como la principal reductora y estabilizadora de las nanopartículas bimetálicas de AgCu. Anteriormente se han sintetizado nanopartículas de Oro (Au), plata (Ag), Cobre (Cu), Platino (Pt), Litio (Li) con extracto de este tipo de planta [40-44]. Debido al alto contenido de ácido ascórbico en el extracto de la planta *Ofi* suponemos que los grupos carboxilos presentes en el extracto son uno de los principales responsables del proceso de reducción [45]. Aunque sin duda el extracto de la planta tiene diversos tipos de almidones, vitaminas y proteínas que pueden favorecer a este proceso [46]. Adicionalmente el extracto contiene glucosa que puede llegar a actuar como catalizador en el proceso de síntesis [47].

Como en este trabajo se busca describir las propiedades ópticas, vibracionales, estructurales, de los sistemas físicos en cuestión teniendo en cuenta los resultados experimentales y teóricos; estos últimos se realizan desde el enfoque de la mecánica ondulatoria creada por Schrödinger, para describir matemáticamente el comportamiento de los electrones y los átomos, la cual es aceptada por la mayor parte de la comunidad científica de la época, debido a su extraordinaria simpleza (comparada con las complejas matrices de Heisenberg) y precisión para entregar soluciones a problemas investigados por los físicos.

Cuando los sistemas a tratar son muy complejos (átomos poli-electrónicos o moléculas poli-atómicas) el gran número de ecuaciones a resolver en un estudio teórico mecano-cuántico de las mismas, a través de los métodos (Métodos Semiempíricos, los Métodos Ab-Initio (enfoque de Hartree-Fock y Post-Hartree-Fock) y los Métodos basados en el enfoque de la Teoría de los Funcionales de la Densidad), se hace extremadamente extendido por lo que se hace necesario el uso de los métodos computacionales, dando origen con ello lo que hoy se conoce como “Química Cuántica Computacional”, cuyo principal objetivo es el de, a partir

de las leyes de la Mecánica Cuántica, obtener información teórica (sin medidas experimentales) de sistemas químicos moleculares para la descripción de propiedades tales como: geometría, energía de enlace y de formación, cargas, momentos dipolares etc.

Paralelamente a los métodos de cálculo se han desarrollado programas y modelos computacionales, los cuales se han convertido, debido al gran auge y avance (aumento en la potencia) de las computadoras, en una herramienta indispensable en el estudio teórico de estructuras electrónicas de sistemas moleculares complejos. De esta forma, los métodos desarrollados por la Química Cuántica Computacional hoy en día constituyen un complemento necesario de los métodos experimentales ya que proporcionan una descripción detallada de aspectos estructurales (geométricos), energéticos y dinámicos (termoquímicos y fisicoquímicos) de sistemas moleculares, así como para representar condiciones de entorno y situaciones químicas concretas que no resultan de fácil acceso a una metodología experimental. En este trabajo, los cálculos teóricos realizados en el paquete computacional Gaussian09 [48], se llevan a cabo desde la perspectiva de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) con el nivel de aproximación LSDA (Local Spin Density Approximation) [46] extendido al conjunto base del potencial de núcleo efectivo y valencia asociada doble-zeta (LANL2DZ) [49].

Como la observación es la clave para el descubrimiento de nuevos fenómenos, y, debido a que a escala nanométrica la observación a simple vista es imposible, se utilizan las técnicas de caracterización como: Absorción Óptica, Microscopía electrónica de Transmisión (TEM), Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS). Se emplea la espectroscopia Raman ya que en los últimos años ha tenido un aporte importante en la detección de bandas vibracionales en pequeños clústeres metálicos o la aparición de bandas Raman adicionales en óxidos nanoestructurados, lo que produce un cambio en sus propiedades ópticas, catalíticas, entre otras [50,51]. La detección de bandas Raman en pequeñas estructuras metálicas es una consecuencia del efecto de confinamiento cuántico en este tipo de materiales, esto sugiere un comportamiento vibracional diferente al material en bulto. Por lo tanto en pequeñas estructuras es posible que existan estados vibracionales detectables y cuantificables por espectroscopia Raman [50,51]. Adicionalmente se pretende correlacionar los resultados vibracionales obtenidos experimentalmente con los resultados obtenidos desde el marco teórico y los reportados por literatura.

1.2.OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo General:

Sintetizar y caracterizar nanopartículas bimetálicas de AgCu, así como la modelación de clústers de $(\text{AgCu})_n$ desde la perspectiva de la Química Cuántica Computacional, utilizando el enfoque de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT).

1.2.2. Objetivos específicos:

- Sintetizar nanopartículas bimetálicas de AgCu mediante síntesis verde, utilizando el extracto de la planta *Opuntia Ficus indica*.
- Caracterizar las propiedades ópticas y estructurales de las nanopartículas bimetálicas de AgCu.
- Determinar los parámetros de estabilidad, estructurales y vibracionales de los clústers $(\text{AgCu})_n$ empleando la teoría funcional de la densidad.
- Correlacionar las propiedades vibracionales en pequeñas nanopartículas de AgCu con modos vibracionales predichos en pequeños clústers de $(\text{AgCu})_n$.

CAPÍTULO 2.

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

En este capítulo se describen los conceptos generales involucrados en el desarrollo de este trabajo de investigación. En la primera sección se hace una descripción general de las nanopartículas metálicas y bimetálicas, y el impacto que han tenido en la ciencia, así como los posibles desarrollos que puedan generar a futuro. En la segunda sección se habla de alguno de los métodos utilizados en la actualidad para la obtención de nanopartículas. En tercer lugar se habla sobre las técnicas de caracterización que nos permitirán confrontar los resultados obtenidos experimentalmente con los de la teoría. Por último, se hace mención a la química cuántica computacional como la herramienta que nos permitirá abordar el enfoque teórico de este trabajo y la importancia que esta tiene para predecir las propiedades de los sistemas físicos estudiados cuando son simulados como clústers de átomos.

2.1. Nanopartículas metálicas y su impacto a través de la historia

Las nanopartículas han existido por siglos, ejemplo de ellas son las nanopartículas dentro de las bacterias y la coloración del vidrio de las ventanas de algunas catedrales [52,53] etc... Dichas nanopartículas más tarde fueron utilizadas por ciertas civilizaciones debido a sus propiedades ópticas y medicinales. En cuanto a sus primeros usos puede citarse la civilización egipcia que utilizaba nanopartículas de oro como coloides medicinales para preservar la juventud y mantener buena salud (actualmente se utilizan para tratamiento de artritis), y la civilización china, además de utilizarlas para fines curativos también las usaba como colorantes inorgánicas en porcelanas [54]. Un caso de interés es el vaso de Lycurgus creado por los romanos en el siglo IV DC, que quizás por accidente contenía nanopartículas metálicas (nanopartículas de oro y plata). Su color es verde si la luz con que se observa es reflejada y pasa a rojo si la luz es transmitida a través de él (Figura 2.1) análisis de este vaso muestra que está hecho de una matriz de vidrio que contiene una pequeña cantidad de nanopartículas metálicas (70nm aprox) de oro y plata en una proporción molar aproximada de 14:1 que son las encargadas de este fenómeno óptico [55].

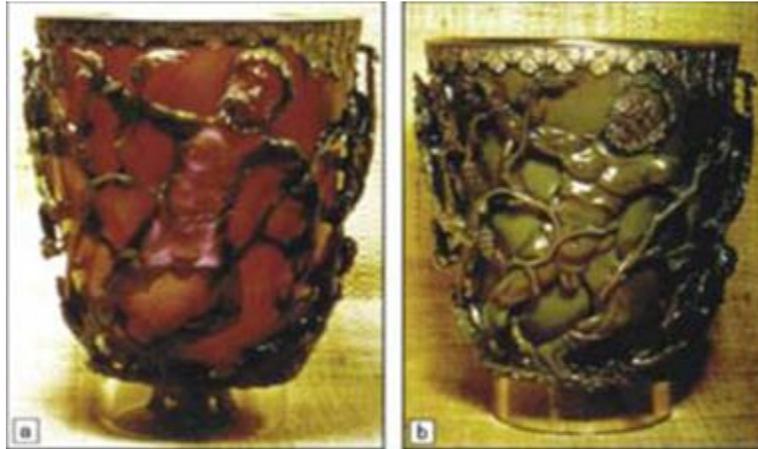


Figura 2.1. Vaso de Lycurgus

Aun cuando se tenían estas evidencias de la existencia y utilización de nanopartículas metálicas, es hasta el año 1857 cuando Faraday realiza el primer estudio sistemático de nanopartículas, exponiendo el proceso de síntesis y propiedades de coloides de oro [56]. Desde la fecha hasta la actualidad se han logrado grandes avances en la síntesis y aplicación de nanopartículas en los campos electrónicos, ópticos y biomédicos [57]. Se han desarrollado diversos métodos de síntesis físicos y químicos con la finalidad de diseñar su forma, dimensión, composición, y modificaciones de superficies con la intención de controlar su comportamiento frente a diferentes estímulos (radiación electromagnética, o radiactividad química, entre otras) [58]. Asimismo se ha profundizado en la estructura electrónica en función del número de átomos que conforman las nanopartículas y su efecto en las propiedades del material.

A medida que las dimensiones de estos sistemas se reduce, sobre todo en el intervalo de 1 a 10nm los efectos de tamaño y superficie son más notables, como es el caso de determinar el confinamiento de los electrones, hecho que tiene muchas implicaciones sobre todo en las nanopartículas metálicas y semiconductoras como es la manifestación en efectos cuánticos del material, que pueden percibirse en sus propiedades magnéticas y/o de conducción electrónica, como es el caso de algunas propiedades termodinámicas como lo es la capacidad calorífica. Es por esto que a este tipo de nanopartículas se les conoce como puntos cuánticos [59].

El avance en el estudio de los materiales nanoestructurado ha llevado a la comunidad científica a desarrollar nanopartículas bimetálicas con el objetivo de modificar y/o mejorar propiedades catalíticas, ópticas, entre otras, de materiales monometálicos. Teniendo en cuenta el gran número de reportes hechos en literatura de la síntesis y aplicaciones de nanopartículas bimetálicas, a continuación se presentan algunos estudios realizados.

Diversos estudios han encontrado que los catalizadores bimetálicos oro-plata exhiben efectos sinérgicos en la reacción de oxidación de CO a bajas temperaturas. Se propone que el oro adsorbe al CO mientras que la plata adsorbe al O₂ y que dicha reacción ocurre en los sitios vecinos entre el oro y la plata [60-62].

También se han sintetizado nanopartículas bimetálicas de Au-Ag con estructuras núcleo-coraza, además de otro tipo de nanopartículas bimetálicas por diferentes métodos [33,34].

2.2. Métodos de síntesis de nanopartículas

El hecho de que las nanopartículas se sintetizen de acuerdo a un fin específico (bien sea el tamaño deseado, propiedades químicas deseadas, entre otras), depende en gran medida del método de síntesis que se utilice. La manipulación de las condiciones de síntesis permite el control racional de la morfología de las partículas y provee los medios para adaptar las propiedades de los materiales durante el proceso de síntesis. Otro aspecto fundamental de la síntesis de nanopartículas es su estabilización, de tal manera que pueda mantenerse su tamaño y su forma en función del tiempo. En la actualidad existe un gran número de procesos que conllevan a la preparación de materiales nanoestructurados. Sin embargo, los métodos de síntesis se pueden agrupar en dos grandes categorías: las aproximaciones top-down (de arriba hacia abajo) relacionado generalmente con los procesos físicos y bottom-up (de abajo hacia arriba) con los procesos químicos [63-64]. El top-down consiste en reducir el tamaño del material hasta lograr obtener dimensiones de 10⁻⁹ nm. El bottom-up consiste en enlazar la materia átomo por átomo (condensación de átomos o entidades moleculares en una fase gaseosa o en solución) con el propósito de construir moléculas que se reúnan en sistemas más grandes. Por lo general, inician con la reducción de los iones metálicos a átomos metálicos, seguido por la agregación controlada de estos, logrando así la formación de las nanopartículas.

Teniendo en cuenta el gran número de procesos de síntesis que existen en la actualidad, a continuación se mencionan alguno de ellos, con el propósito de evidenciar la importancia que tienen a la hora de la fabricación de materiales a escalas nanométricas:

- Sol-Gel: técnica usada para la obtención de nanomateriales óxidos por medio de la preparación de un *sol* (dispersión de partículas coloidales sólidas en un medio líquido), la gelación del sol (formación del *gel*, que es un sólido consistente de dos fases, en donde la fase sólida da forma una red que atrapa e inmoviliza a la fase líquida) y la eliminación del solvente. La preparación de los vidrios de silicato alcalino son comúnmente obtenidos por este método [65]. Existen numerosos trabajos de investigación con este método [66,67].
- Evaporación Térmica: consiste en el calentamiento hasta la evaporación del material que se pretende depositar. Se lleva a cabo en una cámara de vacío en la que se condensa el vapor sobre una lámina fría requiriendo en todo momento un control preciso de las condiciones de crecimiento para no producir una modificación de la morfología de la capa depositada [68].
- Depósito químico en fase vapor: (CVD, por sus siglas en inglés) que consiste en la descomposición de uno o varios compuestos volátiles, en el interior de una cámara de vacío (reactor), en o cerca de la superficie de un sólido para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada o de nanopartículas [69].
- Preparación de clústers gaseosos: utiliza un láser pulsado de alta potencia para producir vapores de átomos metálicos que son acarreados en un gas inerte y posteriormente son depositados en un óxido monocristalino u otro sustrato, bajo condiciones de ultra-alto vacío [70].
- Síntesis Electroquímica: utilizada para la fabricación de nanopartículas mono y bimetalicas mediante la electrolisis, aplicando una densidad de corriente ($\pm j$) constante. Se utilizan las disoluciones de las sales de los metales de interés como precursores de las nanopartículas disueltas en un volumen constante de agua/etanol, en presencia de agentes estabilizantes y electrolitos [71,72].

Debido a las últimas tendencias de producir materiales con técnicas que sean saludables para el medio ambiente, la producción de nanopartículas no ha sido la excepción.

Actualmente la síntesis verde ha tomado fuerza para la síntesis de materiales nanoestructurados, no solo por los bajos índices de contaminación que se emplean en estos procesos, sino también por el bajo costo que requiere el uso de esta.

En este trabajo se emplea esta técnica de síntesis para la obtención de las nanopartículas bimetálicas objeto de estudio, usando como agente reductor la planta *Ofi* (nopal) (sección 2.2.1).

2.2.1. Síntesis verde como método para la obtención de nanopartículas metálicas.

Como se ha dicho con anterioridad, las nanopartículas metálicas juegan un papel muy importante en la aplicación en las nuevas tecnologías por lo que se han desarrollado muchos métodos con el propósito de comprender mejor sus propiedades teniendo en cuenta el proceso de síntesis que se use. Teniendo en cuenta las nuevas tendencias tecnológicas basadas en el uso de técnicas que sean amigables con el medio ambiente, recientemente una técnica denominada < síntesis verde >, ha tomado gran auge debido al bajo grado de contaminación que requiere al usar plantas como agentes reductores de nanopartículas [73-82]. De acuerdo a las dos categorías en que se agrupan los procesos de síntesis para materiales a escala nanométrica (bottom-up y top-down), la síntesis verde, también conocida como biosíntesis de nanopartículas, es una técnica de abajo hacia arriba (bottom-up), donde el principal mecanismo de reacción es la oxidación-reducción. Las enzimas microbianas y/o fotoquímicas de las plantas con propiedades antioxidantes o reductoras, son las responsables de la reducción de los metales en el compuesto en sus respectivas nanopartículas monometálicas y/o bimetálicas [83]. En este tipo de metodologías se reduce el uso de solventes volátiles y tóxicos, y de materiales auxiliares, disminuyendo el número de etapas de los procesos de síntesis y en concreto de las reacciones de derivación, y por ende la minimización del riesgo de accidentes químicos.

En la actualidad se encuentran reportado en la literatura el uso de varias plantas como agentes reductores para la síntesis de nanopartículas metálicas y semiconductoras [84-92], siendo J.L. Gardea-Torresdey y colaboradores quienes publicaron el primer reporte de síntesis de nanopartículas de oro en el interior de las plantas vivas de alfalfa con un tamaño entre 2-20nm [93].

En este trabajo de investigación se usa el extracto de la planta *Ofi* (nopal) como agente reductor de las nanopartículas bimetálicas de Ag-Cu. La presencia del ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) que debido a sus propiedades oxidantes puede producir radicales libres (en este caso iones de plata y cobre) que comienzan a reaccionar en cadena para formar las respectivas nanopartículas.

La *Ofi* es una de las plantas con mayor proliferación en México y otros países debido a la fácil adaptación a cualquier tipo de climas; capaz de sobrevivir en tierras áridas donde la presencia de la humedad es muy baja, zonas tropicales, hasta soportar climas a bajas temperaturas. Además, estas plantas se han convertido en una fuente inagotable de productos, y funciones que van desde su uso como planta silvestre hasta convertirse en una agricultura sostenible en el mercado.

2.3. Técnicas de caracterización experimental

En esta sección se describen algunas de las técnicas de caracterización utilizadas en la actualidad para la observación de sistemas físicos a escalas nanométricas, con el propósito de determinar propiedades específicas (eléctricas, termodinámicas, etc) de las muestras estudiadas.

2.3.1. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopia electrónica de transmisión sirve para estudiar todo tipo de materiales siempre y cuando, cuenten con la preparación adecuada y presenten dimensiones dentro del rango nanométrico o incluso sub-micrométrico. Por sus características, es una herramienta importante para la caracterización estructural de materiales nanoestructurados, de los cuales se puede obtener no solo información morfológica, sino también cristalográfica y de composición química con la ayuda de la espectroscopia de dispersión de energía de rayos-X (EDS). Esta técnica de caracterización (TEM) se basa en un haz de electrones incidentes que atraviesan la muestra o espécimen observado y la sombra de detalles finos o ultra-estructura es capturada en una pantalla fosforescente con propiedades de emisión de luz, ubicada en la parte inferior de la columna [94,95] (ver Figura 2.2). El tener una adecuada preparación de la muestra da lugar a una excelente definición de imagen. Así, en control de

calidad da información morfológica de la muestra, conformación de agregados, determinación de estratos en restauración entre otros.

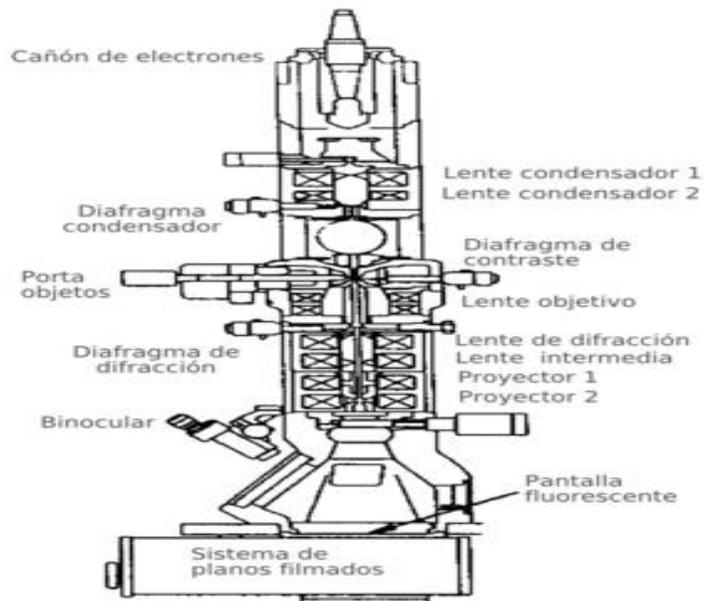


Figura 2.2. Esquema de un microscopio de transmisión electrónica TEM.

Con los electrones que atraviesan la muestra, los cuales pueden ser dispersados elástica e inelásticamente, además de poder atravesarla sin causar ningún desvío en su trayectoria, el microscopio de transmisión nos brinda la siguiente información:

- Obtención de la imagen directa del material por análisis de electrones transmitidos no dispersados.
- Obtención del llamado *diagrama de difracción* a partir del análisis de la distribución espacial de los electrones dispersados elásticamente. A partir de este diagrama se puede obtener una gran cantidad de información acerca de la disposición de los átomos en el sólido.

2.3.2. Microscopia Electrónica de Barrido(SEM)

El primer microscopio electrónico de barrido fue desarrollado en 1930 en Alemania y en 1949 en Estados Unidos y finalmente en Inglaterra en 1950. Este sistema SEM (ver Figura 2. 3) consiste en un haz de electrones finamente enfocados que inciden sobre una muestra y

emiten una imagen que puede ser registrada en una pantalla mediante un tubo de rayos catódicos [96,97].

En unos puntos el haz de electrones es desviado 1, 2, 3...n veces por los campos magnéticos controlados por el generador de barrido. Como consecuencia de esto el haz es movido sobre la superficie de la muestra y la señal es detectada por el colector de electrones. La muestra montada sobre un soporte puede moverse en tres direcciones, ser calentada, enfriada, estirada, etc. dentro del instrumento. El sistema de amplificación recoge las señales y procesa la información procedente de la muestra, al mismo tiempo que el haz de electrones barre la muestra. El poder de resolución en el microscopio electrónico de barrido (SEM) depende de varios factores, tales como la dimensión del haz de electrones, la difusión del mismo en la muestra antes de la misión de los electrones secundarios, y la corriente estabilizada de la lente. El contraste en SEM es logrado por el sistema colector. La muestra recibe los electrones del haz de barrido y genera electrones secundarios. Estos electrones emitidos son recogidos por el colector. Los electrones se desplazan en línea recta cuando la muestra es uniforme. Se consigue el contraste óptimo cuando el colector puede recoger el máximo de electrones secundarios.

Las principales utilidades del SEM son la alta resolución ($\sim 100\text{\AA}$), la gran profundidad de campo que le da apariencia tridimensional a las imágenes y la sencilla preparación de las muestras.

Este microscopio es uno de los más utilizados en la actualidad como herramienta capaz de observar materiales nanoestructurados con el objetivo de permitir la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, proporcionando información morfológica del material analizado.

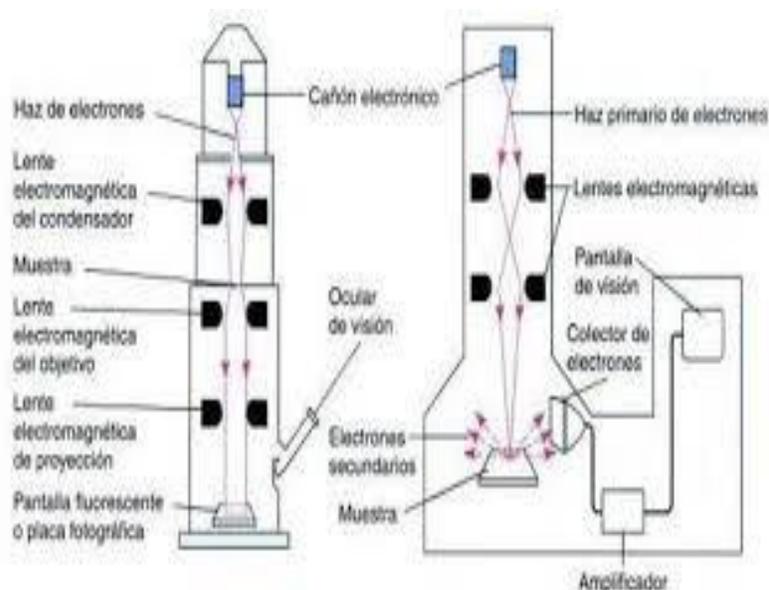


Figura 2.3. Esquema del microscopio electrónico de barrido SEM.

2.3.3. Espectroscopia de Fotones de Rayos X (XPS)

La espectroscopia fotoelectrónica de rayos X, XPS o ESCA (Espectroscopia Electrónica para Análisis Químico), es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día [98]. Esta técnica se basa en el efecto fotoeléctrico: la incidencia de rayos X (fotón de energía $h\nu$) sobre la muestra, produce la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura, EB:

$$EB = h\nu - EK - W \quad (2.1)$$

donde $h\nu$ representa la energía de los fotones incidentes, EK la energía cinética del fotoelectrón producido (desprendido de la muestra), W es la función de trabajo del espectrofotómetro y EB es la energía de ligadura, parámetro que identifica de manera específica al electrón, en términos del elemento y nivel atómico. La XPS es una técnica que permite describir todos los elementos presentes en la muestra (excepto el H y He), en concentraciones mayores al 0.1%, determinando de forma semicuantitativa la composición elemental de la superficie con un error ($< \pm 10$), así como brindar información acerca del entorno molecular: estado de oxidación, átomos enlazantes, orbitales moleculares, etc..., con bombardeo de electrones que por lo general penetran la muestra hasta 10nm de profundidad máxima con el propósito de no generar cambios en la composición química de la misma.

Los elementos esenciales del XPS son la fuente de rayos X, una cámara de ultra vacío, el analizador, un detector de electrones y el sistema de adquisición de datos.

2.3.4. Espectroscopia Raman

El impacto de los materiales nanoestructurados en las últimas décadas, ha llevado a los científicos a utilizar técnicas de caracterización capaces de brindar información entre el tamaño de las nanopartículas y sus propiedades estructurales y/o químicas.

La espectroscopia Raman es una técnica de caracterización que permite la identificación de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico [99-101], esto sin alterar la superficie del material objeto de estudio (es una técnica no destructiva).

Este efecto Raman que consiste en el fenómeno de dispersión inelástica de la luz, y que permite el estudio de vibraciones y rotaciones moleculares, fue descubierto por el físico indio Chandrasekhara Venkata Raman en 1928, llevándolo a obtener el premio nobel de física en 1930.

Esta técnica de caracterización consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre la muestra a la que se le desea conocer sus propiedades, y estudiar la luz dispersada por ésta. La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia ν_0 del haz incidente y solo una pequeña porción presenta una variación de esta frecuencia incidente. La luz dispersada con la misma frecuencia del haz incidente se conoce como dispersión de Raleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra estudiada. La pequeña porción de luz dispersada con un valor diferente al de la luz incidente ($\nu_0 \pm \nu_r$), donde ν_r corresponden a los modos activos vibracionales Raman de la molécula [102,103], es la que ofrece información valiosa sobre la muestra estudiada.

Cuando el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del incidente, se produce una transferencia de energía del fotón incidente a la molécula, que después de saltar a un estado no permitido, regresa a uno permitido mayor que el que tenía inicialmente con una frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y así se produce la dispersión Raman Stokes.

Cuando el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor que la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón, ocurriendo una transición de la molécula a un estado vibracional no permitido, y después regresa a uno permitido menor que en el que estaba inicialmente; es decir, la molécula inicialmente no se encontraba en un modo

vibracional correspondiente al estado fundamental, sin embargo después de la transición vuelve a este. Bajo estas condiciones, el fotón dispersado tiene una frecuencia $\nu_0 + \nu_r$, produciéndose así la dispersión Raman anti-Stokes.

Este tipo de fenómenos han permitido, por ejemplo, que Zuo y sus colaboradores obtuvieran los espectros Raman de las nanopartículas de SnO₂ e informaran que dos nuevas bandas características resultantes de los modos fonón de superficie están presentes cuando el diámetro de la partícula es menor que 10 nm [104].

La dependencia de las bandas Raman en el tamaño de las partículas también se ha observado en MgO, ZnO, CdS, y otras nanopartículas [105-108].

Es importante resaltar que los desplazamientos de las frecuencias Raman respecto a la frecuencia de excitación ν_0 son independientes a esta última, por lo que se suele tomar como abscisa este desplazamiento de las frecuencias Raman. De esta manera, lo que aparecerá en el eje de las abscisas es la diferencia de las frecuencias Raman con respecto a la frecuencia de excitación, normalizada con respecto a la velocidad de la luz.

2.3.5. Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS)

Cuando un sistema físico es bombardeado por electrones pueden ocurrir varios fenómenos: el electrón atraviesa libremente la muestra, sea desviado de su trayectoria inicial por la fuerza de interacción con algún átomo del sistema físico en cuestión sin perder velocidad, que el electrón experimente una dispersión inelástica, o, que interaccione con algún otro electrón de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo. Todos estos fenómenos son estudiados para obtener información valiosa sobre el sistema físico objeto de estudio.

La técnica de espectrometría por dispersión de energía de rayos X (EDS- Energy Dispersive Spectrometry), que puede ser encontrada también por las siglas EDXRS, EDX o XDS, permite estudiar la emisión de fotones de rayos X que se producen cuando un átomo de una muestra presenta transiciones electrónicas entre sus orbitales internos (este hueco es ocupado luego por un electrón de un orbital más externo) [109]. Esta radiación producida es de gran importancia ya que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor (la diferencia e energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido al aumento del número de protones en el núcleo), y así de esta manera determinar:

- a) De acuerdo a la energía del fotón emitido, cuál es el elemento que lo está emitiendo (análisis cualitativo) [110].
- b) Por el número de fotones emitidos, la cantidad relativa de cada elemento en la muestra (análisis cuantitativo) [110].

2.3.6. Absorción Óptica

La absorción de radiación electromagnética por parte de la materia es un fenómeno que permite caracterizar al material a partir de la longitud de onda absorbida asociada a la radiación incidente. Los materiales aislantes absorben en el IR (vibraciones) y en el UV (transiciones electrónicas), por lo tanto son transparentes e incoloros en la región espectral del visible.

En materiales semiconductores la absorción debido a transiciones electrónicas ocurre a frecuencias más bajas, en las regiones espectrales del IR o visible. Los electrones libres presentes en los metales generan la reflectividad en las regiones espectrales del IR y visible. El color de algunos metales se debe a absorciones debido a transiciones electrónicas interbanda.

La absorción óptica es una técnica de caracterización muy importante que permite a través de las bandas de absorción determinar, primero- el tamaño del material debido al ancho de la banda de absorción, segundo- debido a la posición del pico de absorción, el tipo de material (aislante, semiconductor, metal)[111-113]. Esta técnica es muy importante para la caracterización de materiales nanoestructurados debido al cambio de las propiedades ópticas de estos con relación al material en bulto. Estas diferencias pueden ser detectadas con el corrimiento de las posiciones de los picos de las bandas de absorción a menores longitudes de onda en la región espectral (en el caso de que sean detectadas), debido al confinamiento electrónico por parte de sistemas físicos a escala nanométrica (el confinamiento cuántico a escala nanométrica, suele presentarse en nanopartículas con dimensiones comprendidas entre 1-10nm [114]. La espectroscopia UV/Vis se caracteriza por ser una técnica no destructiva, que utiliza la luz en los rangos visibles (VIS), ultravioleta (UV) e infrarrojo (IR) cercano [110,111] (Ver Ley de Beer-Lambert-Bouger).

🚦 Ley de Beer-Lambert

Una de las magnitudes fundamentales para tratar los aspectos relacionados a los mecanismos de ensanchamiento de las líneas espectrales es el coeficiente de absorción $\alpha(\nu)$, que cuantifica la radiación absorbida por un sistema físico para cada valor de la frecuencia ν de la radiación incidente.

Supongamos que un haz de radiación electromagnética incide sobre una muestra macroscópica en la dirección z como la que se muestra en la figura 2.1. Experimentalmente se ha encontrado que para fuentes de radiación poco intensas, la radiación espectral $I(\nu)$ disminuye al cruzar el medio óptico de acuerdo a la ley:

$$\frac{dI(\nu)}{dz} = -\alpha(\nu)I(\nu) \quad (2.2)$$

Donde el factor de proporcionalidad $\alpha(\nu)$ corresponde al coeficiente de absorción de la muestra. Integrando esta ecuación se obtiene:

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\alpha(\nu)l} \quad (2.3)$$

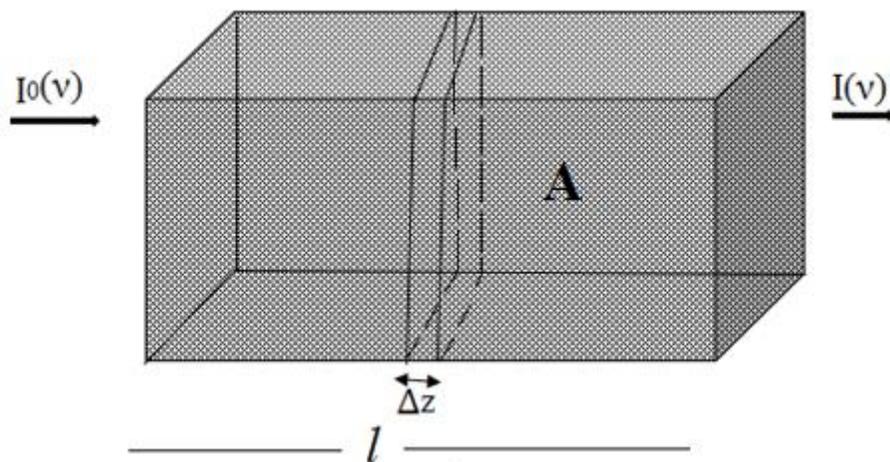


Figura 2.4. Haz de radiación que atraviesa una muestra macroscópica de ancho l .

Donde $I_0(\nu)$ es la intensidad espectral incidente y l es la longitud de la muestra que atraviesa la radiación.

La ecuación (2.3) se conoce como Ley de Beer-Lambert que se puede expresar de la siguiente manera:

$$\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \alpha(\nu)l \quad (2.4)$$

Y utilizando la expresión $\ln x = 2.303 \log_{10} x$ queda

$$\log_{10} \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \frac{\alpha(\nu)l}{2.303} = A(\nu) \quad (2.5)$$

donde $A(\nu)$ es la absorbancia de la muestra, también llamada actividad óptica. En disolución, el coeficiente de absorción es proporcional a la concentración C del soluto presente en el medio óptico [115]. De esa manera, expresamos esa relación de proporcionalidad de la forma

$$\alpha(\nu) = 2.303 \varepsilon(\nu)C \quad (2.6)$$

Por lo que la ley de Beer-Lambert se puede escribir como

$$\log_{10} \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \varepsilon(\nu)Cl \quad (2.7)$$

Donde $\varepsilon(\nu)$ es el coeficiente de absorción molar, también denominado coeficiente de extinción. Por otro lado, definimos la Transmitancia $T(\nu)$ como el cociente entre la intensidad transmitida y la intensidad incidente:

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \quad (2.8)$$

que está relacionada con la absorbancia mediante la expresión

$$A(\nu) = \log_{10} T(\nu) \quad (2.9).$$

2.4. Química Cuántica Computacional

La aplicación de la Mecánica Cuántica a los problemas de la Química define en parte la Química Cuántica ya que ésta involucra también métodos de la Mecánica y Dinámica Molecular tratadas en Termodinámica Estadística [116].

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ecuación 2.10) es necesaria para la descripción teórica de sistemas estacionarios abordando problemas químicos, incluyendo el tratamiento de la reactividad química; sin embargo, solo puede ser resuelta de forma exacta para sistemas simples, por ejemplo, el átomo de hidrogeno . En sistemas más complejos como átomos polieletrónicos o moléculas, es necesario el empleo de métodos de aproximación, entre los que destacan el método de perturbaciones y el método de variaciones.

$$\mathbf{H}\Psi = E\Psi \quad (2.10)$$

Donde $\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{U}$ representa el Hamiltoniano del sistema, con \mathbf{T} el operador que describe el observable de la energía cinética de los electrones y núcleos, \mathbf{U} el operador que describe el

observable de energía potencial de interacción electrostática entre electrón-electrón y electrón-núcleo, y E representa la energía total del sistema.

De esta manera tenemos:

$$\mathbf{T}=\mathbf{T}_e+\mathbf{T}_n \text{ y } \mathbf{U}=\mathbf{U}_{ee}+\mathbf{U}_{en}+\mathbf{U}_{nn} \quad \longrightarrow \quad \mathbf{H}=\mathbf{T}_e+\mathbf{T}_n + \mathbf{U}_{ee}+\mathbf{U}_{en}+\mathbf{U}_{nn} \quad (2.11)$$

Si designamos a “j” como el número de átomos (siendo M la masa del átomo) y “k” el número de electrones en el sistema (con m la masa del electrón), entonces la ecuación (2.10) para una molécula poliatómica queda definida como:

$$\left(- \sum_{\alpha=1}^j \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^k \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^j \sum_{i=1}^k \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^k \sum_{n \neq i}^{k-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{in}} + \sum_{\alpha=1}^j \sum_{\beta \neq \alpha}^{j-1} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \right) \Psi = E\Psi \quad (2.12)$$

El tercer término del Hamiltoniano que representa el operador que describe el observable de interacción electrostática entre los electrones y núcleos en el potencial U, hacen que la ecuación (4) no sea resuelta de forma exacta.

El objetivo de la química cuántica es, a partir de las leyes de la mecánica cuántica, aplicadas a la ecuación (2.12), poder predecir de forma teórica (sin experimentos), información de sistemas moleculares para describir propiedades como: geometría, energía de enlaces orbitales, momentos dipolares, entre otros, [117].

Sin embargo el grado de complejidad de los sistemas físicos hace imposible la resolución de las ecuaciones de los métodos de aproximación mecano-cuánticos de forma manual, por lo que ha sido necesario el uso de métodos computacionales, de allí surge el nombre el nombre de “Química Cuántica Computacional”. Por lo tanto, cabe resaltar el trabajo hecho por el grupo dirigido por John A. Pople (premio Nobel de Química en 1998), quienes lograron desarrollar una completa metodología de la Química Cuántica actualmente herramienta de muchas disciplinas científicas [118].

2.4.1. Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)

La teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), aplicada a sistemas electrónicos, es un método variacional alternativo para la solución de la ecuación de Schrödinger de forma aproximada, donde el funcional de la energía es minimizado con respecto a la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ (que depende únicamente de las coordenadas x, y, z). En otros métodos como el Hartree-Fock la variable central a determinar es la función de onda, la cual depende de $3N$ coordenadas espaciales más N coordenadas de espín (N es el número de núcleos más el número de electrones del sistema), lo que la convierte en una ecuación muy compleja de resolver (ecuación 2.12), sobre todo cuando el sistema se hace cada vez más grande.

Los inicios de la DFT se remontan a los años 20 del siglo XX cuando Thomas y Fermi [119,120] pensaron en la energía cinética como función de la densidad electrónica utilizando las expresiones clásicas para la interacción electrón-electrón y electrón-núcleo. En 1928 Dirac añade el funcional de intercambio mejorando así la teoría pero dejándola aún muy imprecisa.

Fue hasta 1964 cuando se da la fundamentación teórica de la DFT por Hohenberg y Kohn [121], quienes mostraron que la energía es un funcional de la densidad electrónica y que además esta última minimiza dicho funcional. En 1965 Kohn y Sham presentan un modelo mediante el cual se plantea una forma explícita del funcional universal, utilizando como sistema un gas ficticio de electrones que no interactúan entre sí:

“la energía cinética del sistema es la suma de las energías cinéticas individuales y la densidad electrónica es la suma de densidades electrónicas orbitales”.

Así de esta manera se obtienen expresiones para la energía cinética electrónica $T_e(\rho)$ y la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, al igual que la expresión para la aproximación a la interacción electrón-electrón $J(\rho)$:

$$T_e(\rho) = \sum_{i=1}^N \int d\mathbf{r} \phi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.13)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \rho_i(\mathbf{r}) \sum_{i=1}^N \phi_i^*(\mathbf{r}) \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.14)$$

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' \quad (2.15)$$

De esta manera con las ecuaciones (2.13) y (2.15), se define el potencial universal de Hohenberg-Kohn F_{HK} de la siguiente manera:

$$F_{HK} = T_e(\rho) + J(\rho) \quad (2.16)$$

Así, con el potencial universal F_{HK} , más la energía potencial electrostática de atracción electrón-núcleo y repulsión núcleo-núcleo U_V , el funcional de la energía se define como:

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho) + U_V(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (2.17)$$

Donde el tercer término del miembro derecho de la ecuación (2.17) representa la energía de correlación de intercambio que contiene las interacciones electrón-electrón, lo que representa el principio de exclusión de Pauli y efectos de correlación electrónica. Los términos F_{HK} y U_V representan la energía clásica de distribución de carga ρ .

La expresión para U_V corresponde a la suma del tercer y quinto término de la ecuación (2.12).

La expresión para la energía de correlación de intercambio $E_{XC}(\rho)$ esta dada por:

$$E_{XC}(\rho) = T(\rho) - T_e(\rho) + U_{ee}(\rho) - J(\rho) \quad (2.18)$$

La ecuación (2.18) también puede ser escrita como:

$$E_{XC}(\rho) = E_X(\rho) + E_C(\rho) \quad (2.19)$$

Donde E_X y E_C , representan los funcionales de intercambio y correlación respectivamente.

Teniendo en cuenta la teoría expuesta por Kohn y Sham “*Local Density Aproximation (LDA)*”, la cual se basa en suponer que la densidad de energía de intercambio y correlación es idéntica a la de un gas homogéneo no interactuante; es decir, en cada punto la energía de

intercambio y correlación depende únicamente de la densidad electrónica ρ en dicho punto (bajo estas condiciones son funcionales locales), siendo ρ constante o una cantidad que varía muy lentamente. Bajo estas condiciones los términos en la ecuación (2.19) se definen como:

$$E_X^{\text{LDA}} = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int \rho^{\frac{4}{3}} d^3\mathbf{r} \quad (2.20)$$

$$E_C^{\text{LDA}} = \int \sum_c [r_s(\rho(\mathbf{r}), \xi)] d^3\mathbf{r} \quad (2.21)$$

donde ξ , representa la energía de los orbitales Kohn-Sham.

La principal ventaja de la Teoría del Funcional de la Densidad es que las ecuaciones de esta son mucho más simples de resolver que las ecuaciones de muchos métodos de mecánica cuántica u otras aproximaciones, por lo que permiten tratar sistemas más grandes y calcular más propiedades. Por lo general es posible llegar a hacer simulaciones con unos pocos miles de átomos.

El principal problema es que si bien es en principio una teoría exacta, solo se puede aplicar de forma aproximada, lo que hace que sus resultados sean menos precisos que otros métodos. Además, diferentes aproximaciones a la energía de intercambio y correlación pueden dar resultados diferentes. Aun así, para muchos métodos más sofisticados se utiliza como punto de partida los resultados de DFT.

En este trabajo se utilizó el método de aproximación “*Local Spin Density Approximation* (LSDA)” extendido al conjunto base LANL2DZ [122]. El método LSDA a diferencia del LDA, permite identificar orbitales espaciales con electrones de diferentes espines ($\alpha=1/2$ y $\beta=-1/2$), dando de esta manera mejores resultados para estructuras de capa abierta y próximos a una disociación. Bajo estas condiciones, el funcional de intercambio electrónico se define como:

$$E_X^{\text{LSDA}} = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi} \right)^{\frac{1}{3}} \int [(\rho^\alpha)^{4/3} + (\rho^\beta)^{4/3}] d^3\mathbf{r} \quad (2.22)$$

Por otro lado, el término que representa el funcional de la energía de correlación en la ecuación (2.19), es expresado en términos de LSDA (que también puede ser encontrada con las siglas VWN3, VWN5 y SVWN), como la forma más exacta conocida en la actualidad para la energía de correlación por partícula de un gas de electrones [123]. No sólo presenta el límite adecuado para alta y baja densidad, tanto para estados paramagnéticos como ferromagnéticos puros, sino que además ha sido parametrizada para valores intermedios de la densidad ajustándola por mínimos cuadrados a los valores de la energía de correlación calculados por Ceperley y Alder [124], considerados exactos.

De esta manera, el funcional de correlación electrónica queda definido como:

$$E_C^{\text{LSDA}}[\rho_\alpha, \rho_\beta] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon^{\text{LSDA}}(\rho_\alpha, \rho_\beta) d^3\mathbf{r} \quad (2.23)$$

Donde:

$$\epsilon^{\text{LSDA}}(\rho_\alpha, \rho_\beta) = \epsilon_C^{\text{P}}(x) + \frac{\alpha_C(x)}{f''(0)} f(\xi) + \left[\epsilon_C^{\text{F}}(x) - \epsilon_C^{\text{P}}(x) - \frac{\alpha_C(x)}{f''(0)} \right] \xi^4 f(\xi) \quad (2.24)$$

Con:

$$\xi = \frac{\rho_\alpha - \rho_\beta}{\rho_\alpha + \rho_\alpha} \quad (2.25)$$

$$f(\xi) = \frac{(1 + \xi)^{4/3} + (1 - \xi)^{4/3} - 2}{2(2^{1/3} - 1)} \quad (2.26)$$

$$f''(0) = \frac{4}{9(2^{1/3} - 1)} \quad (2.27)$$

$$x = \sqrt{r_s} = \sqrt{\frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi(\rho_\alpha + \rho_\beta)} \right)^{1/3}} \quad (2.28)$$

Siendo a_0 el radio de Bohr.

2.5 Clústers metálicos

Cuando tenemos agregados de átomos metálicos cuyas distancias de enlaces metálicos suelen ser muy débiles, y que además, no necesariamente presenten formas regulares, se emplea el nombre de “clústers”, para referirse a dichos sistemas poliatómicos.

Estos sistemas por lo general tienen diferente estructura o arreglo atómico que un sólido en bulk, debido a que la agregación o disminución de un número pequeño de átomos, hace que sus propiedades cambien drásticamente, a diferencia del sólido en bulk, donde las propiedades permanecen iguales. El término clúster fue usado por primera vez por Cotton para designar compuestos con enlaces metal-metal y en un número suficiente de átomos para definir una estructura poliédrica en tres dimensiones [125].

Las propiedades de los clústers metálicos dependen en gran medida del tamaño y de la geometría y, estas son diferentes a un cristal en bulk y al de un átomo característico del clúster monoatómico en cuestión [126].

El estudio de estos sistemas desde enfoques teóricos y experimentales han tomado gran importancia en las últimas décadas [127,128] debido al desarrollo que han tenido los paquetes computacionales como el *Gaussian* entre otros, lo que ha permitido a los investigadores comparar resultados obtenidos a partir de las técnicas de caracterización experimentales y los obtenidos con los métodos de aproximación (enfoque teórico).

En este trabajo de investigación se hizo uso del paquete computacional Gaussian 09, utilizando la teoría DFT con el método de aproximación LSDA extendido a la base LANL2DZ para determinar propiedades como la geometría y modos de respiración radial de clústers monometálicas de Cu, Ag y bimetálicas (2-18 átomos) de los elementos en cuestión. Existen ciertos parámetros que dan mucha información de los clústers simulados. La información que se puede obtener está relacionada con la estabilidad de los clústers y por ende con la probabilidad de que estas estructuras puedan obtenerse bien sea con la síntesis

de materiales nanoestructurados o bien sea en forma natural debido algún tipo de reacción entre metales.

A continuación mencionaremos algunos parámetros de estabilidad:

- Binding Energy (BE): es la energía promedio requerida para desprender un átomo X de una estructura conformada por X_n átomos:

$$BE = \frac{nE(X) - E(X_n)}{n} \quad (2.29)$$

Éste parámetro está directamente relacionado con la resistencia que muestra la estructura ante un cambio en su geometría y/o su estructura, lo cual está vinculado a la energía del sistema.

- Energía de Fragmentación (EF): diferencia de energía entre el clúster y los componentes fragmentados:

$$EF = E(X_m) + E(X_{n-m}) - E(X_n), \quad n > m \quad (2.30)$$

Este parámetro hace referencia a la probabilidad de encontrar fragmentos, producto de la desintegración del clúster original, además, de brindar información de cuales de los posibles fragmentos sería más probable encontrar a partir de una reacción o bien sea de la exposición del clúster formado por X_n átomos a un fenómeno (radiación electromagnética, exposición a altas temperaturas capaces de vencer los enlaces químicos presentes entre los diferentes átomos, entre otros...), capaz de dividirlo en dos sistemas con menor número de átomos.

- Segunda diferencia de energía ($\Delta_2 E_n$): como su nombre lo indica, es la diferencia de energía entre el clúster formado por n átomos y sus vecinos, es decir, con los clústers conformados por $(n-1)$ y $(n+1)$ átomos respectivamente.

Se define como:

$$\Delta_2 E_n = E_{n-1} + E_{n+1} - 2E_n \quad (2.31)$$

Los valores máximos obtenidos con este parámetro corresponderían a aquellos clúster que presentarían mayor estabilidad, y que se les conocen como ‘magic number clústers’.

- Band Gap (BG): se conoce como la diferencia de energía entre el orbital más alto ocupado (HOMO de sus siglas en inglés *Highest Occupied Molecular Orbital*) y el más bajo desocupado (LUMO de sus siglas en inglés *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) en una configuración electrónica. El HOMO y el LUMO en semiconductores se les conoce como banda de valencia y conducción respectivamente, donde a dicha diferencia de energía entre dichos orbitales se le conoce como banda prohibida.

El Band Gap se define como:

$$BG = \text{HOMO} - \text{LUMO} \quad (2.32)$$

CAPÍTULO 3.

METODOLOGÍA

Teniendo en cuenta que el objetivo principal de este trabajo de investigación es el “*estudio teórico y experimental de nanopartículas bimetálicas X-Y (X=Ag, Y= Cu) empleando síntesis verde*”, se ha intentado dar una hipótesis teórica con evidencia experimental. Para esto ha sido considerada la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) utilizando el modelo Local *Spin Density Approximation* (LSDA) y el conjunto base LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 double ζ), para la descripción de electrones y núcleos atómicos debido a su aceptación para la descripción de los metales de transición. Fueron consideradas pequeños clústers bimetálicos de $(AgCu)_n$ y $(AuCu)_n$ de mínima energía local, corroborado al no presentar en los espectros predichos modos vibracionales con frecuencias negativas. Los cálculos fueron desarrollados en el paquete computacional Gaussian09 [48].

3.1. Metodología Teórica

Los cálculos teóricos fueron obtenidos de la siguiente manera:

Diseño de las geometrías en la interface Gauss View 5.0 de Gaussian09: en esta etapa se diseñaron las geometrías de los clústers Ag_{2n} , Cu_{2n} y $(AgCu)_n$ con $1 \leq n \leq 9$, generando un archivo de entrada (input) con el fin de garantizar mayor facilidad al momento de realizar los respectivos cálculos, y que además, contiene información importante como:

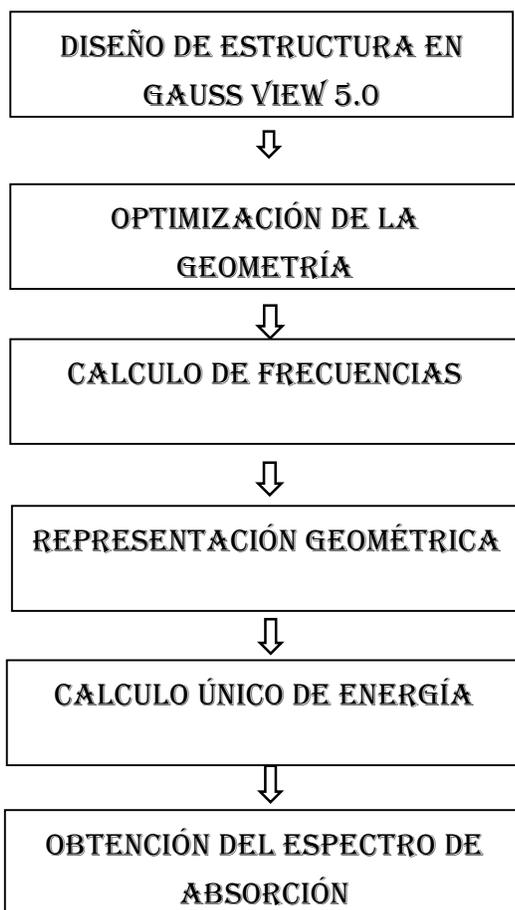
- La sección de títulos, donde se especifica el nombre con el que el usuario quiere reconocer el cálculo.
- El nombre del archivo Checkpoint, el cual es útil para realizar cálculos posteriores a partir de un cálculo ya realizado o para continuar el mismo cuando se interrumpe por algún motivo.

- La ruta de cálculo, donde se especifica a Gaussian09 el tipo de cálculo, el método y el nivel de teoría (especificado por el conjunto de funciones base) que debe utilizar para el respectivo cálculo, entre otros.

Las estructuras con $n > 4$ fueron diseñadas a partir de las estructuras predecesoras, es decir, a estructuras con $n > 4$ se le añadía uno o varios átomos para obtener la estructura deseada. Esto con el objetivo de ahorrar tiempo en encontrar la estructura electrónica con menor energía local, al momento de realizar los cálculos, debido a que ingresar geometrías arbitrarias en la interface de Gaussian09 podía implicar mucho tiempo en la finalización de los cálculos, costo computacional, así como la incertidumbre de esperar a que los cálculos se obtuvieran de la manera deseada.

Cálculos: a partir de las geometrías obtenidas en el paso anterior, se procedió a realizar un cálculo de optimización de las geometrías en fase gaseosa para el estado fundamental de los clústers en mención. Este proceso se llevó a cabo con los diferentes algoritmos que dispone el Gaussian09, mediante la ruta de cálculo SCF-DFT/LSDA/LANL2DZ. De esta manera, la DFT intenta hallar una distribución espacial de los núcleos en la que la energía potencial corresponda a un mínimo. Para esto, a partir de la geometría inicial del archivo input, el algoritmo varía las posiciones de los núcleos realizando sucesivos cálculos Single Point (S.P o de punto único) donde en cada punto se calcula la fuerza sobre cada átomo evaluando el gradiente (primera derivada) de la energía con respecto a las coordenadas de las posiciones atómicas ayudando al programa a decidir sobre la próxima geometría a tratar. Este proceso se realiza reiteradamente hasta llegar a una geometría donde el gradiente sea igual (o muy cercano) a cero, garantizando de esta forma que la estructura corresponde a un mínimo de la superficie de energía potencial. Una vez determinada la geometría del estado fundamental, se realizó un cálculo de frecuencias vibracionales del estado neutral, y además las de frecuencia Raman. En esta etapa se realizó una estimación del valor de la energía correspondiente al estado fundamental. Posteriormente se realizó un cálculo de punto único (solo energía), determinando así las transiciones electrónicas que dan lugar a los espectros de absorción de los sistemas estudiados. En este último cálculo se utilizó el enfoque dependiente del tiempo de DFT, mediante la ruta de cálculo (TD-SCF)-

DFT/LSDA/LANL2DZ. A continuación se presenta un bosquejo de la forma en que se hicieron los cálculos computacionales para cada una de las estructuras estudiadas:



3.2. Metodología experimental

3.2.1. Obtención del extracto de la planta *Opuntia Ficus Indica*

Para la obtención de las nanopartículas mediante síntesis verde se utilizó la planta *Opuntia Ficus-Indica* (nopal). Se seleccionó una hoja joven (3-4 semanas) de la planta *Ofi* silvestre, como agente reductor y estabilizante de las nanopartículas.

Para la obtención del extracto se emplearon las siguientes fases:

- ✓ FASE I: se retira la corteza del nopal, quedándonos únicamente con la pulpa.
- ✓ FASE II: se corta la pulpa en pequeños fragmentos. Se toman 50gr y se agregan a 50mL de agua desionizada. Esta mezcla fue agitada durante 10 min a 55°C.
- ✓ FASE III: terminada la FASE II, se deja reposar la mezcla a temperatura ambiente y posteriormente se realizó un proceso de filtrado con un embudo bushner cuyos poros tienen un diámetro de 4.5 micras.

Concluida la FASE III se obtiene el extracto de nopal (figura 3.1).

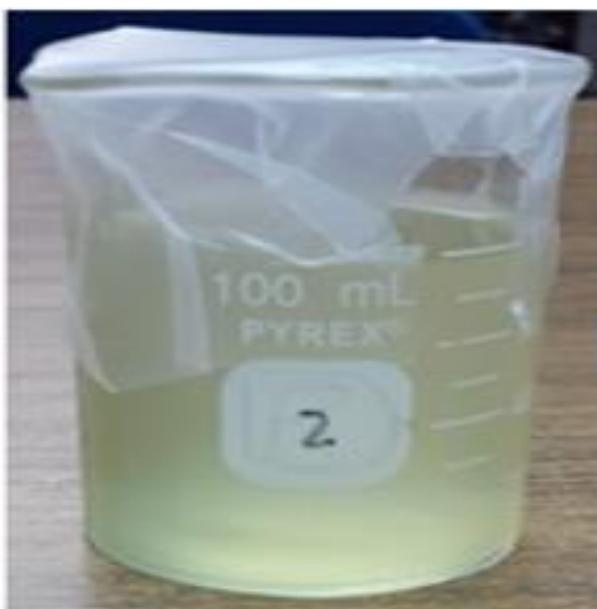


Figura 3.1. Extracto de Nopal.

3.2.2. Precursores

Los precursores de iones Ag^+ y Cu^{+2} utilizados para la formación de las NPs fueron AgNO_3 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ respectivamente, los cuales fueron disueltos (un recipiente para cada uno) en agua desionizada a una concentración de 0.1 Molar, y agitados durante 40 minutos a 50°C (figura 3.2).

3.2.3. Síntesis de las nanopartículas.

- Nanopartículas tipo Janus (figura 3.3 a): estas NPs fueron sintetizadas de la siguiente manera:
 1. Una vez preparado el precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ se le agregó 2mL de extracto de nopal.
 2. La solución anterior fue puesta en agitación magnética durante media hora.
 3. Se agregó el precursor AgNO_3 previamente preparado y al cabo de 2 minutos se añadió 2mL del extracto de nopal, dejando en agitación durante una hora, tiempo durante el cual la solución se tornó de color azul cielo (figura 3.3 a).
- Nanopartículas tipo Coreshell (figura 3.3 b): estas NPs fueron sintetizadas realizando los siguientes procesos:
 1. Una vez preparado el precursor AgNO_3 se le agregó 2mL de extracto de nopal.
 2. La solución anterior fue puesta en agitación magnética durante una hora.
 3. Se agregó el precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ previamente preparado y al cabo de 2 minutos se añadió 2mL del extracto de nopal, dejando en agitación durante una hora, tiempo durante el cual la solución se tornó de color verde opaco (figura 3.3 b).

3.2.4. Técnicas de caracterización.

- Absorción Óptica de UV-Vis: Las mediciones del espectro de absorción UV-VIS, se realizaron en el equipo Perkin Elmer Lambda 19 UV/Vis/NIR spectrometer, que tiene una resolución de 0.05–5.00nm (UV and Vis), 0.2–20nm (NIR); las muestras coloidales fueron depositadas en una celda de cuarzo.
- Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM), Espectroscopia Raman y Espectrometría de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS): las muestras fueron colocadas en una rejilla de Níquel con recubrimiento de Carbono, posteriormente se dejaron secar a temperatura ambiente para someterse a ultra alto vacío. Para el estudio

de microscopia se utilizó el microscopio electrónico de transmisión de la marca; JEOL, modelo JEM-2010F del Departamento de Física de la Universidad de Sonora, usando un voltaje de aceleración de 200keV. La composición química por EDS fue realizada con el equipo de microanálisis de la compañía Bruker Nano GmbH modelo XFlash 5030 que se encuentra acoplado al TEM.

- Espectroscopia Raman: los espectros Raman fueron obtenidos en el equipo Micro Raman X0plora BX41TF OLYMPUS HORIBA Jobin IVON con un láser de argón clase 3B con 20 a 25 mW, a 532 nm del departamento de Física de la Universidad de Sonora.

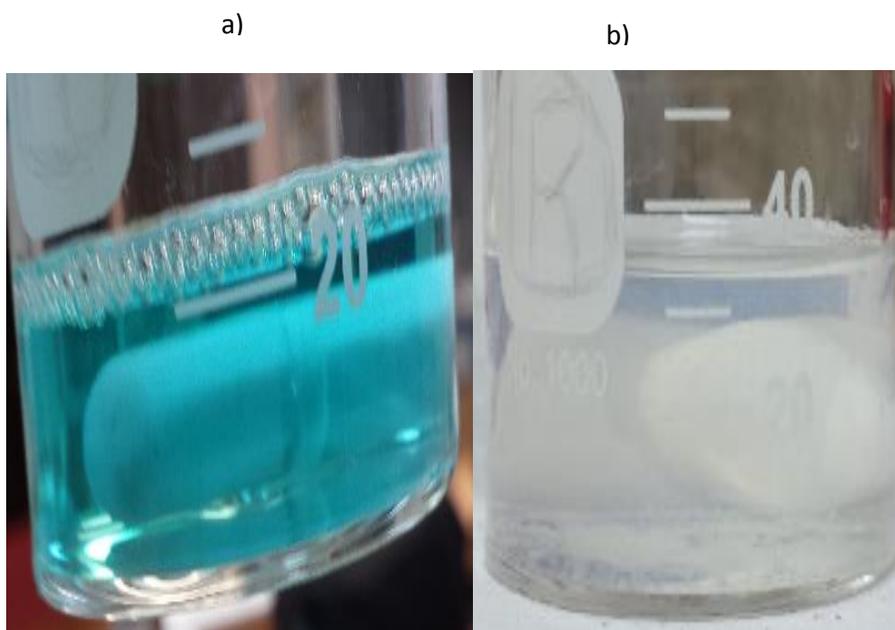


Figura 3.2. a) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ disuelto en agua desionizada, b) AgNO_3 disuelto en agua desionizada.



a)



b)

Figura 3.3. Nanopartículas bimetálicas: a) Monometálicas enlazadas (linked monometallic)-Janus y b) AgCu tipo coreshell

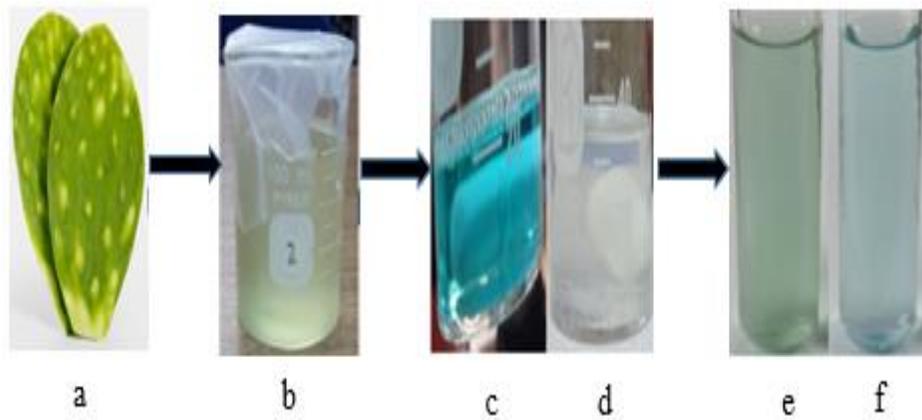


Figura. 3.4. Esquema del proceso de síntesis de NPs bimetálicas de Ag-Cu: a) hoja de nopal, b) extracto de nopal, c) precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, d) precursor AgNO_3 , e) NPs coreshell y f) NPs janus.

CAPÍTULO 4.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se presenta los análisis de los resultados teóricos y experimentales de los sistemas objeto de estudio. Los resultados teóricos fueron obtenidos desde la perspectiva de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) con el modelo LSDA y nivel de teoría LANL2DZ mediante el paquete computacional Gaussian09, mientras que los resultados experimentales se obtuvieron utilizando las técnicas de caracterización: Absorción Óptica, Microscopía Electrónica de Trasmisión (TEM), Espectroscopia Raman y Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).

Los resultados en este capítulo serán agrupados de la siguiente manera:

- Resultados teóricos de los clúster de $(\text{AgCu})_n$ con $1 \leq n \leq 9$ simulados con Gaussian09
- Resultados experimentales obtenidos a través de las técnicas de caracterización mencionadas anteriormente.

4.1. Resultados Teóricos

Se utilizó la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) con el modelo (LSDA) y nivel de teoría LANL2DZ mediante el paquete computacional Gaussian09, como enfoque teórico para estudiar las características de los clústers bimetálicos de $(\text{AgCu})_n$ con $1 \leq n \leq 9$. En primer lugar se hizo una optimización de la geometría de cada uno de los clústers con el fin de obtener una estructura cuyas coordenadas nucleares representaran un mínimo en la superficie de energía potencial y, de esa manera poder garantizar que el sistema correspondiera al estado fundamental. Posteriormente se procedió a calcular la energía correspondiente a cada geometría, así como los modos vibracionales asociadas a cada uno de los clústers en mención, incluidos los modos Raman y además de los espectros de absorción, estos últimos con la ruta de cálculo (SCF)-DFT/LSDA/LANL2DZ.

4.1.1. Geometría y parámetros de estabilidad de los clústers de $(\text{AgCu})_n$ en el estado fundamental.

La figura 4.1 presenta la geometría del estado fundamental de cada uno de los clústers de Ag_{2n} , Cu_{2n} y $(\text{AgCu})_n$ obtenido bajo la ruta de cálculo DFT/LSDA/LANL2DZ.

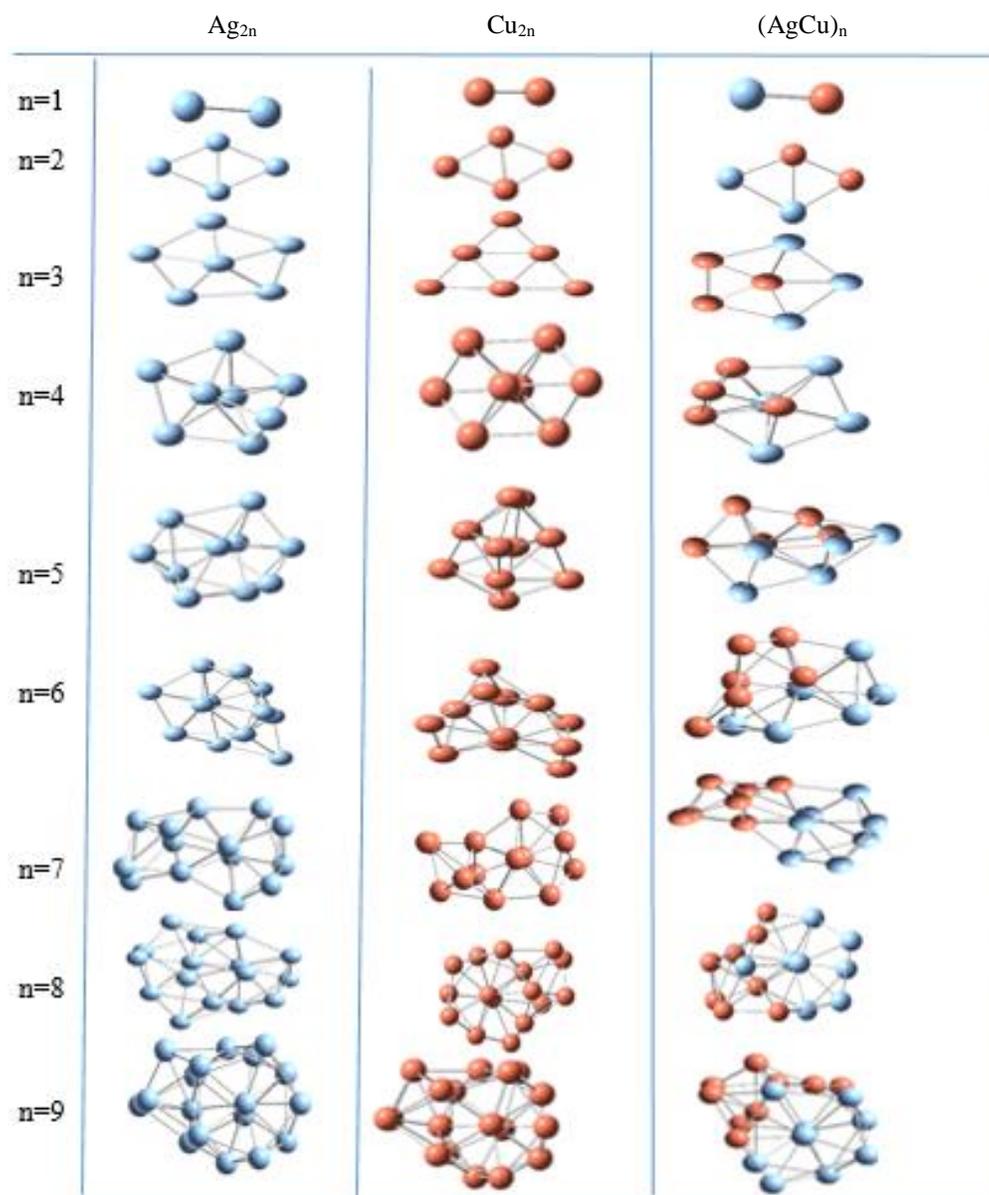


Figura 4.1. Pequeños clústers de baja energía de Ag, Cu y AgCu obtenidos por DFT al nivel de aproximación LSDA.

La tabla 4.1 muestra el valor de la energía correspondiente a cada una de las estructuras mostradas en la figura 4.1 Cabe resaltar que a medida que el número de átomos aumenta, las estructuras tienden a alcanzar geometrías más parecidas a las estructuras cristalinas del material en bulk (no pudieron ser considerados clústers de mayor tamaño debido a que no se contaba con la implementación computacional requerida), que es cuando los átomos alcanzan una longitud de enlace tal que la frecuencia de respiración radial desaparece.

Tabla 4.1. Valores de las energías del estado fundamental de clústers (AgCu)_n.

Estructuras	Energía (eV)
AgCu	-9304.03
(AgCu) ₂	-18610.24
(AgCu) ₃	-27917.81
(AgCu) ₄	-37226.19
(AgCu) ₅	-46533.22
(AgCu) ₆	-55840.51
(AgCu) ₇	-65148.35
(AgCu) ₈	-74456.74
(AgCu) ₉	-83765.12

Teniendo en cuenta los parámetros de estabilidad descritos en la sección 2.5, y haciendo uso de la ecuación (2.29), en la figura 4.2 se representa la variación de energía de enlace en función al número de átomos que conforman al clúster.

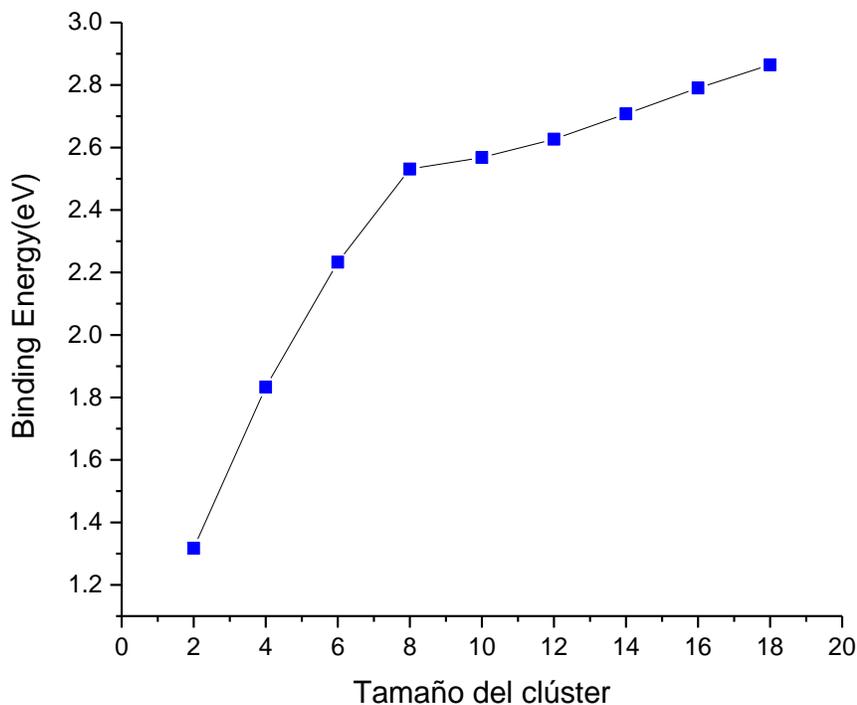


Figura 4.2. Variación de la energía de enlace en función del número de átomos en cada clúster.

Se puede observar claramente en la figura 4.2 que a medida que el número de átomos aumenta, la energía promedio necesaria para desprender un átomo del sistema también aumenta. Este parámetro de estabilidad (Binding Energy) es muy importante a la hora de establecer la estabilidad de sistemas formados por un número de átomos que es muy grande para ser llamados molécula y muy pequeño para ser determinado como estructura cristalina del material en bulk.

La tendencia del aumento en la energía de enlace es hacia un valor constante, que en el caso de la plata es de 2.95 eV (energía de enlace de la plata en bulk) y del cobre de 3.5eV por lo que el valor de la energía de enlace de una aleación de plata y cobre estaría entre 2.95 y 3.5eV como se aprecia en la figura 4.2.

La figura 4.3 muestra la gráfica de la segunda diferencia de energía, ecuación (2.31). La gráfica es una especie de *Zigzag* donde los picos máximos hacen referencia a los clústers de mayor estabilidad y los mínimos corresponden a los de menor estabilidad. De acuerdo a la figura 4.3 se puede inferir que el clústers (AgCu)₄ corresponde a un ‘magic number clústers’ ya que muestra el único valor positivo de su segunda diferencia de energía como se aprecia

en la gráfica, mientras que el clúster $(AgCu)_2$ es quien presenta menor estabilidad, debido al valor más bajo de la segunda diferencia de energía. Lo anterior indica que los “magic number clústers” corresponden a estructuras con mayor probabilidad de existir por sí solas.

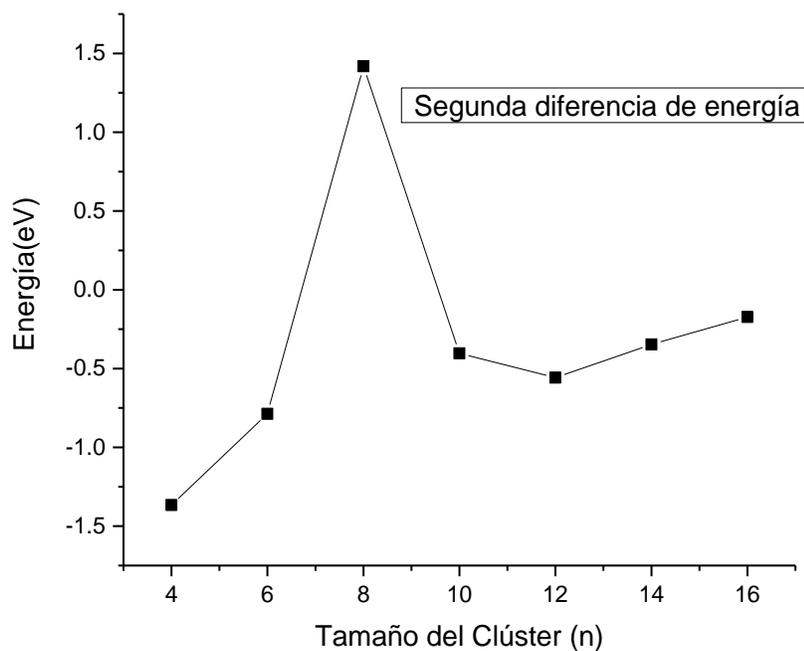


Figura 4.3. Segunda diferencia de energía entre clústers de $(AgCu)_n$.

Otro parámetro de estabilidad y, quizás uno de los más importantes es la energía de fragmentación E_f (ecuación (2.30)) que determina la energía promedio necesaria para dividir a un clúster en otros dos con menor número de átomos.

La tabla 4.2 registra los valores de la energía de fragmentación de cada uno de los clúster de acuerdo a los canales de fragmentación (subfragmentos).

Tabla 4.2. Energía de fragmentación de clústers de (AgCu)_n.

Estructura	Energía(eV)	Canales de fragmentación	Energía de fragmentación (EF) (eV)
AgCu	-9304.03		
(AgCu) ₂	-18610.24	(1,1)	2.06
(AgCu) ₃	-27917.81	(1,2)	3.43
(AgCu) ₄	-37226.19	(1,3)	4.22
		(2,2)	5.58
(AgCu) ₅	-46533.22	(1,4)	2.8
		(2,3)	4.95
(AgCu) ₆	-55840.51	(1,5)	3.20
		(2,4)	3.94
		(3,3)	4.72
(AgCu) ₇	-65148.35	(1,6)	3.76
		(2,5)	4.9
		(3,4)	4.26
(AgCu) ₈	-74456.74	(1,7)	4.11
		(2,6)	5.80
		(3,5)	5.57
		(4,4)	4.15
(AgCu) ₉	-83765.12	(1,8)	4.28
		(2,7)	6.32
		(3,6)	6.65
		(4,5)	5.63

En la figura 4.4 se muestra la gráfica de las energías de fragmentación con los máximos (línea negra) y mínimos (línea azul) de cada estructura. Se puede observar que, como lo habíamos dicho con la segunda energía de fragmentación (figura 4.3), los clústers (AgCu)₄ y (AgCu)₈, corresponden a las estructuras más estables, al igual que el clúster (AgCu)₉, cuyas EF son

5.58, 5.80 y 6.65 eV, respectivamente, mientras que los menos estables son AgCu y (AgCu)₅ con valores de EF de 2.06 y 2.80 eV.

De acuerdo a lo expresado en los dos párrafos anteriores, se puede decir que como los canales de fragmentación correspondientes a los clústers con mayor valor de EF son (2,2), (2,6) y (3,6), respectivamente, como lo muestra la tabla 4.2, entonces, las estructuras (AgCu)₂ y (AgCu)₆ corresponden a dos de las más inestables como se puede observar en la figura 4.4 (con menores valores de EF).

Por otro lado, el canal de fragmentación con menor EF del clúster (AgCu)₅ (uno de los menores con EF), es (1,4), lo que demuestra una vez más que, con una gran facilidad de fragmentar la estructura (AgCu)₅, al mismo tiempo existe una gran probabilidad de obtener al clúster (AgCu)₄, confirmando de esta forma que este último corresponde a un ‘magic number clústers’.

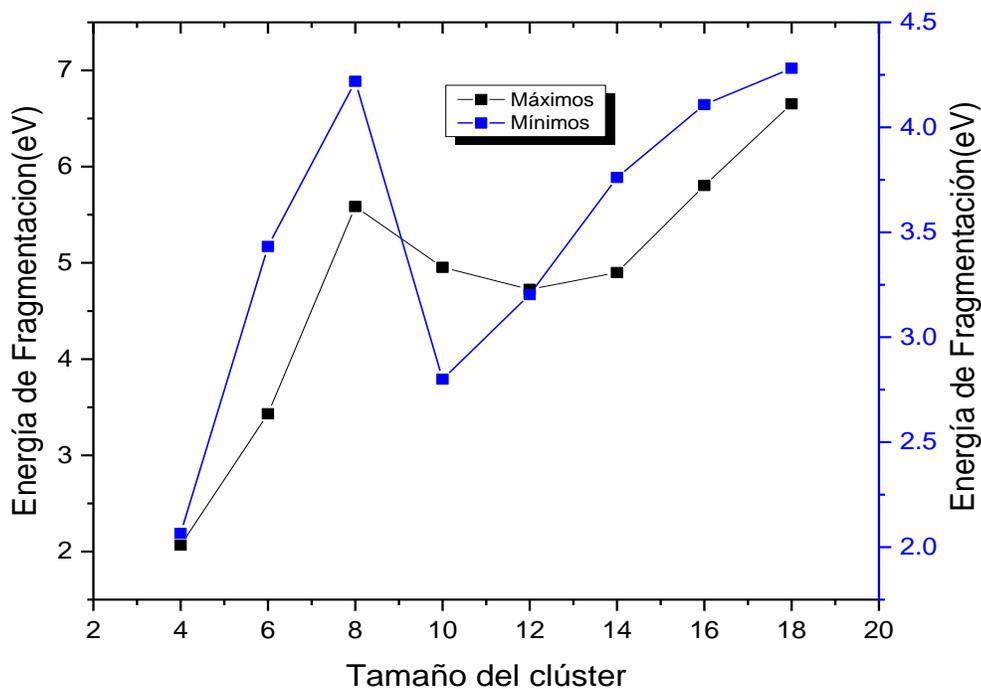


Figura 4.4. Energía de fragmentación en función del número de átomos.

Uno de los aspectos importantes describir son los modos de respiración radial RBM que corresponden a modos Raman ubicados a bajos números de onda. En la figura 4.5 se muestran los modos de respiración de las estructuras simuladas con el nivel de teoría de DFT y se

observa claramente que a medida que el número de átomos que conforman la estructura se hace mayor, los modos RBM alcanzan valores cada vez más pequeños. Los modos RBM corresponden a oscilaciones periódicas en los clústers, consecuencia del movimiento de los átomos que conforman la estructura alrededor de su posición de equilibrio en el estado fundamental. Por lo tanto, el hecho de que los átomos que conforman el metal en bulk permanezcan fijos en su posición de equilibrio es la causa de que los RBM desaparezcan.

La linealización de los RBM en la Figura X se hizo con el software *OriginPro 9.1*. Se ve claramente que los modos de respiración de los clústers $(AgCu)_n$ están en una región ubicada entre los modos de respiración correspondientes a los Ag_{2n} y Cu_{2n} , siendo los clústers de Ag_{2n} los que presentan menor intensidad. Si se asume un comportamiento lineal entre los modos RBM en relación al número de átomos que conforman el clúster, se espera que después de 54 átomos el modo RBM desaparezca.

En la tabla 4.3 se registran los valores de la energía de excitación de los primeros cuatro estados excitados de cada uno de los clústers, así como la probabilidad de ocurrencia (fuerza del oscilador) de cada uno. Se observa que la mayor probabilidad de obtener el primer estado excitado en los sistemas estudiados es para el clúster $(AgCu)_4$ con una probabilidad de 0.0129 correspondiente a una energía de excitación de 1.4917eV. Los dos primeros estados excitados correspondientes al clúster AgCu son prohibidos (fuerza del oscilador de 0.00), indicando que los valores de energía correspondiente a cada estado son aproximadamente iguales, que podría decirse que representan una constante en la superficie de energía potencial.

También se observa una tendencia de una menor energía de excitación en los cuatro estados excitados, para los sistemas de mayor número de átomos en comparación con los de menor tamaño, esto debido a que los electrones se encuentran confinados en regiones cuyas dimensiones están asociadas a su longitud de onda (del electrón), a diferencia de lo que ocurre cuando se encuentran en el material en bulk, donde se pueden mover libremente, de allí que se requiera una menor energía de excitación.

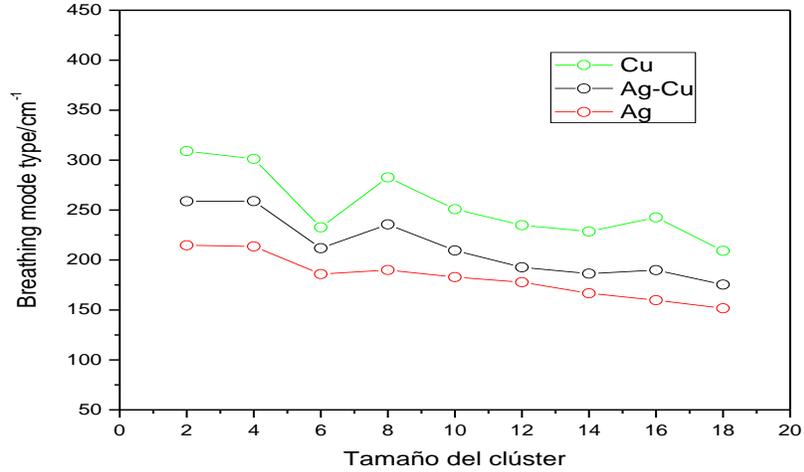


Figura 4.5. Modos de respiración radial de clústers de $(AgCu)_n$.

Tabla 4.3. Energías de excitación de los primero cuatro estados de excitación y sus correspondientes probabilidades de ocurrencia.

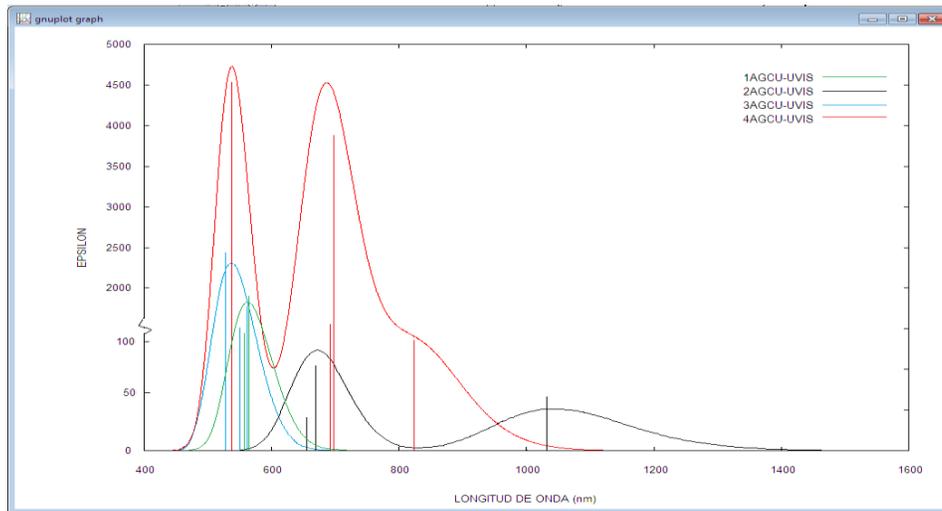
Estructuras: $(AgCu)_n$	Energía de excitación(eV)				Oscillator Strength			
	1	2	3	4	1	2	3	4
AgCu	2.0975	2.0976	2.1816	2.1993	0.0000	0.0000	0.0107	0.0031
$(AgCu)_2$	1.1870	1.8271	1.8329	1.9246	0.0004	0.0003	0.0005	0.0002
$(AgCu)_3$	2.1850	2.2387	2.3543	2.4700	0.0073	0.0034	0.0171	0.0003
$(AgCu)_4$	1.4917	1.8070	1.8158	2.3065	0.0129	0.0366	0.0099	0.0489
$(AgCu)_5$	1.1570	1.1841	1.5501	1.8004	0.0005	0.0005	0.0030	0.0006
$(AgCu)_6$	0.7170	1.0937	1.1396	1.1748	0.0001	0.0018	0.0006	0.0035
$(AgCu)_7$	0.9501	1.0380	1.3455	1.4827	0.0018	0.0003	0.0001	0.0025
$(AgCu)_8$	0.5693	0.9592	1.0665	1.2415	0.0002	0.0004	0.0030	0.0003
$(AgCu)_9$	0.3638	0.7668	0.9308	1.1477	0.0001	0.0012	0.0002	0.0011

4.1.2. Espectros de Absorción UV-VIS

El espectro de absorción es una representación gráfica que indica la cantidad de luz absorbida (ϵ , coeficiente de extinción molar) a diferentes valores de longitud de onda (λ). Generalmente, para caracterizar las bandas donde se presentan las diferentes longitudes de onda de absorción, se suelen ubicar los electrones en orbitales moleculares y considerar la absorción de luz como una transición uni-electrónica entre orbitales. De esta manera, en la figura 4.6 se representan los espectros de absorción de cada uno de los clústers, donde el ancho de las bandas corresponden a una convolución de las líneas espectrales, con perfil gaussiano y, las líneas verticales representan los valores de las energías de excitación que dan lugar a las transiciones electrónicas correspondientes a cada uno de los cuatro estados excitados de las estructuras. En el caso de del clúster AgCu (ver Figura 4.6:a)), solo aparecen dos líneas debido a que la fuerza del oscilador para los dos primeros estados excitados es cero (0.000); en esta gráfica (Figura 4.6:a)), se observa que el clúster cuyas transiciones electrónicas presentan mayor probabilidad, son las correspondientes a la estructura (AgCu)₄, siendo la de mayor probabilidad la del cuarto estado excitado con un valor de la fuerza del oscilador de 0.0489, cuya energía de excitación es de 2.3065eV.

En la Figura 4.6:b), se nota una tendencia bien definida entre la relación del número de átomos que conforman al clúster con respecto a la energía de excitación. Se ve reflejado que a medida que aumenta el número de átomos en las estructuras, las longitudes de onda de la energía de excitación se desplazan hacia regiones de menor energía. Esto posiblemente se deba a la mayor libertad de movimiento que tienen los electrones de valencia en las estructuras de mayor numero de átomos, por lo que la fuerza con que están ligados al sistema es menor, lo que implica una menor energía de excitación para ser excitados.

a)



b)

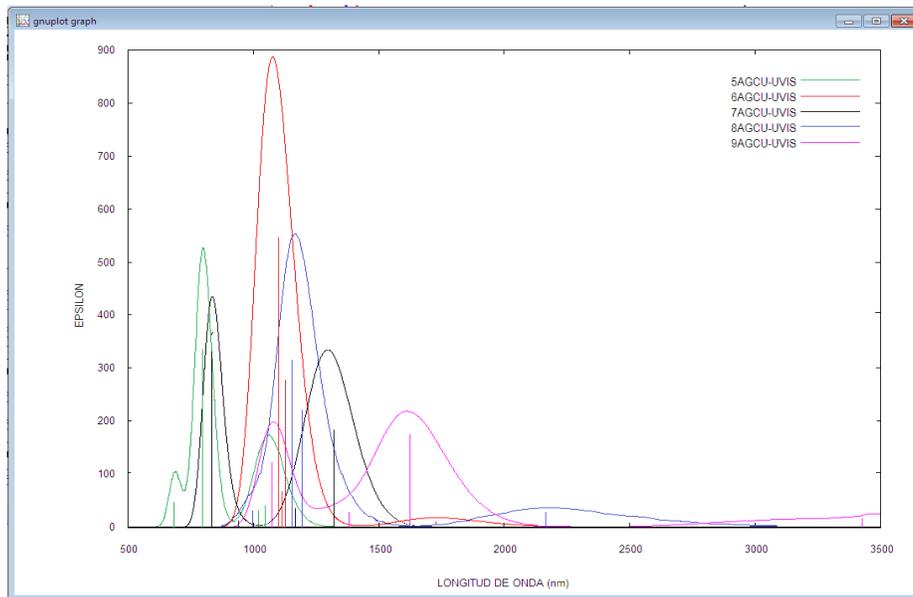


Figura 4.6. Espectro de absorción UV-VIS de clústers de $(AgCu)_n$: a) $1 \leq n \leq 4$, b) $5 \leq n \leq 9$.

4.2. Resultados experimentales

En este capítulo se presenta toda la información correspondiente al proceso de síntesis de las NPs bimetálicas de AgCu, así como el proceso de preparación de cada muestra para su respectiva medición. Los resultados obtenidos a través de cada una de las técnicas de caracterización (Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Espectroscopia de Ultravioleta-Visible y Espectroscopia Raman), son registrados en sus respectivas gráficas, que se discuten posteriormente. Las gráficas correspondientes a la espectroscopia UV-Vis y espectroscopia Raman fueron obtenidas mediante el uso del programa ORIGIN 9.1.

Después de la síntesis de nanopartículas fueron obtenidas dos soluciones coloidales, que se diferencian principalmente por un paso invertido en el proceso de síntesis. En la figura 4.7a se observa la solución que contiene a nanopartículas bimetálicas de tipo coreshell con una leve tonalidad verde. Esta fue generada a partir de considerar primero la solución precursora del ion Ag^+ en el proceso de síntesis. En la figura 4.7b se observa la solución coloidal con una leve tonalidad azul que contiene nanopartículas monometálicas enlazadas, resultado de considerar primeramente la solución precursora del ion Cu^{2+} . Suponemos que la diferencia del color de las muestras se debe al orden en que fueron combinados los precursores metálicos.

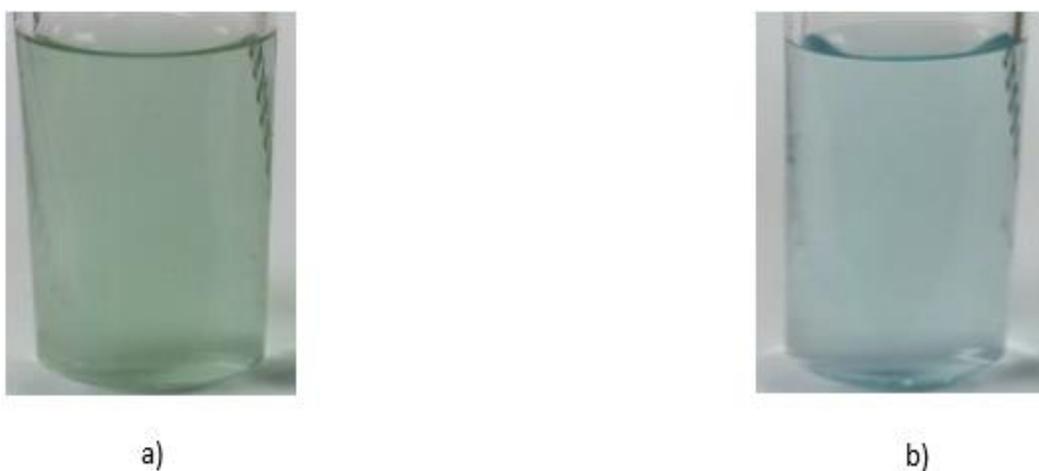


Figura 4.7. Nanopartículas bimetálicas: a) AgCu tipo coreshell y b) Monometálicas enlazadas (linked monometallic)- janus.

4.2.1. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las muestras analizadas en TEM arrojaron en ambos procesos de síntesis, nanopartículas del orden de 20 nm. En la figura 4.7b se observan nanopartículas bimetálicas de tipo coreshell con forma elipsoidal. Estas tienen el núcleo desplazado del centro. Se observan dos tonalidades “negro y gris”; suponemos que la tonalidad negra corresponde a un núcleo de plata, debido a que la plata presenta un mejor contraste en imágenes TEM, esto por su mayor densidad atómica en comparación con el cobre. La tonalidad gris suponemos es originada por nanopartículas de cobre o con alta presencia de cobre. Estos resultados concuerdan con el proceso de síntesis, donde primero son sintetizadas nanopartículas de plata formando el núcleo en una primera etapa de crecimiento. Debido a que posteriormente es incorporado el cobre, este tiende a formar fácilmente la coraza en la nanopartícula bimetálica, como se observa en la figura 4.8b.

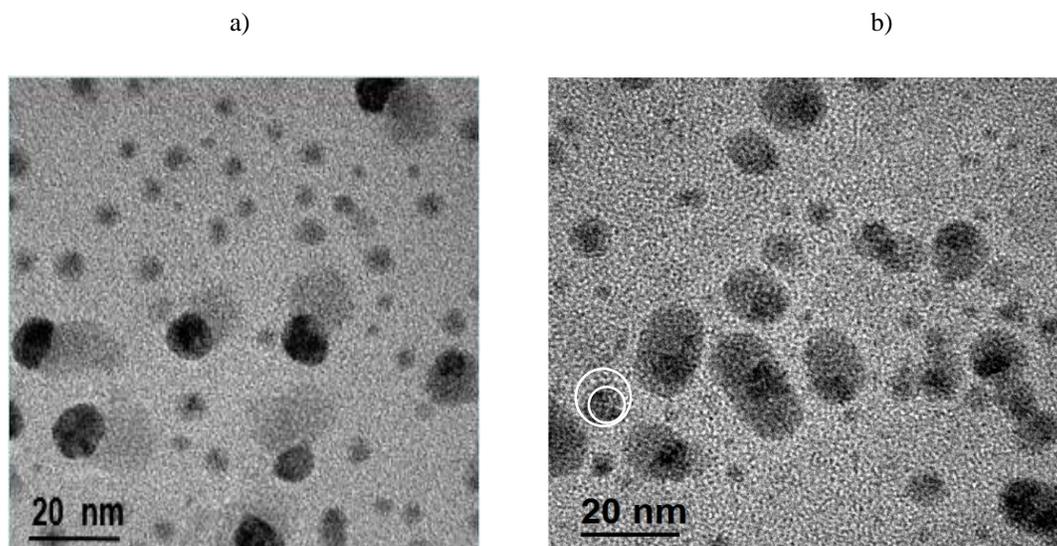


Figura 4.8. Imagen TEM de nanopartículas bimetálicas: a) AgCu tipo janus b) AgCu tipo coreshell.

La clasificación de las nanopartículas fue obtenida con el programa DigitalMicrograph. Se obtuvieron dos planos cristalinos para cada una de las NPs en mención. Para el caso de las NPsCu se encontraron las distancias interplanares de 1.996 y 1.883 Å, correspondiente al plano (111) y al plano (002), respectivamente. Las cuales pertenecen a un sistema de estructura cúbica de NPsCu, de grupo espacial Fm-3m y número de grupo espacial 225. Para el caso de las NPsAg se determinaron las distancias interplanares de 2.344 y 2.033 Å,

correspondiente al plano (111) y al plano (200) respectivamente, los cuales pertenecen a un sistema de estructura cúbica de las NPsAg, de grupo espacial Fm-3m y número de grupo espacial 225. En la figura 4.9 se puede observar que las clasificaciones de las NPs se realizaron sobre las regiones de tonalidad negra para el caso de las NPsAg, y en las regiones de tonalidad gris para las NPsCu, confirmando así la obtención de NPs bimetálicas tipo coreshell y janus (ver figura 4.8).

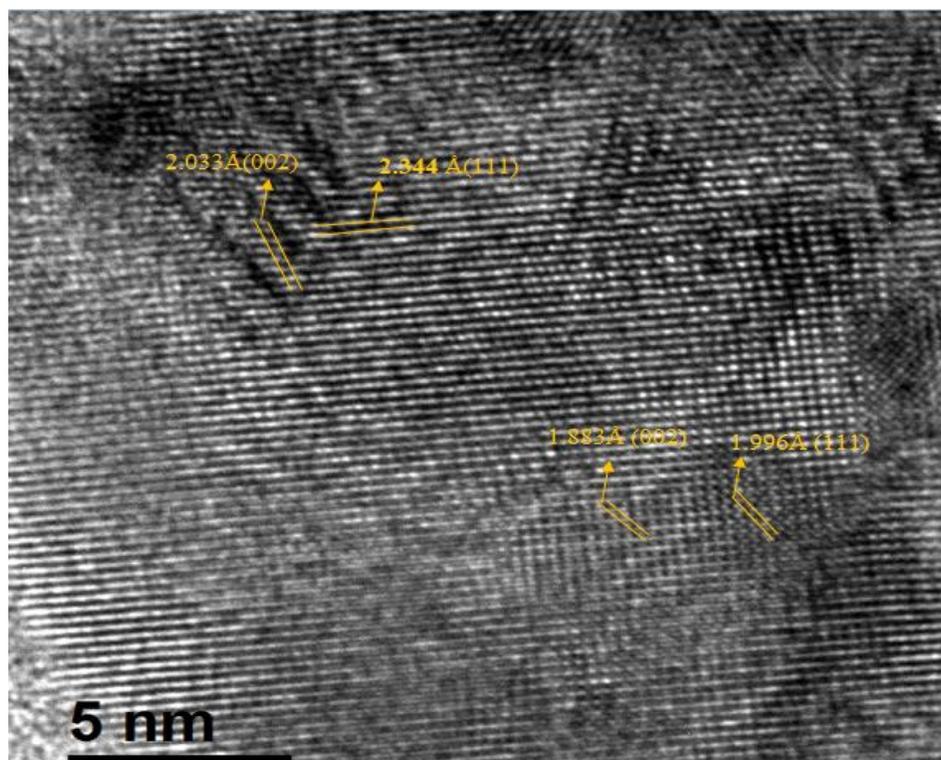


Figura 4.9. Estructuras cristalinas de NPsAg y NPsCu.

La figura 4.10 muestra la composición química por EDS de las muestras analizadas (Figura 4.8). En ambas se observa la presencia de la plata y cobre respectivamente, confirmando una vez más que las nanopartículas obtenidas están conformadas por estos dos metales. La presencia del Níquel y Carbono corresponden a la rejilla y el recubrimiento de estas, respectivamente. Los otros elementos que aparecen en figura, corresponden a componentes de la planta *Opuntia ficus-indica*.

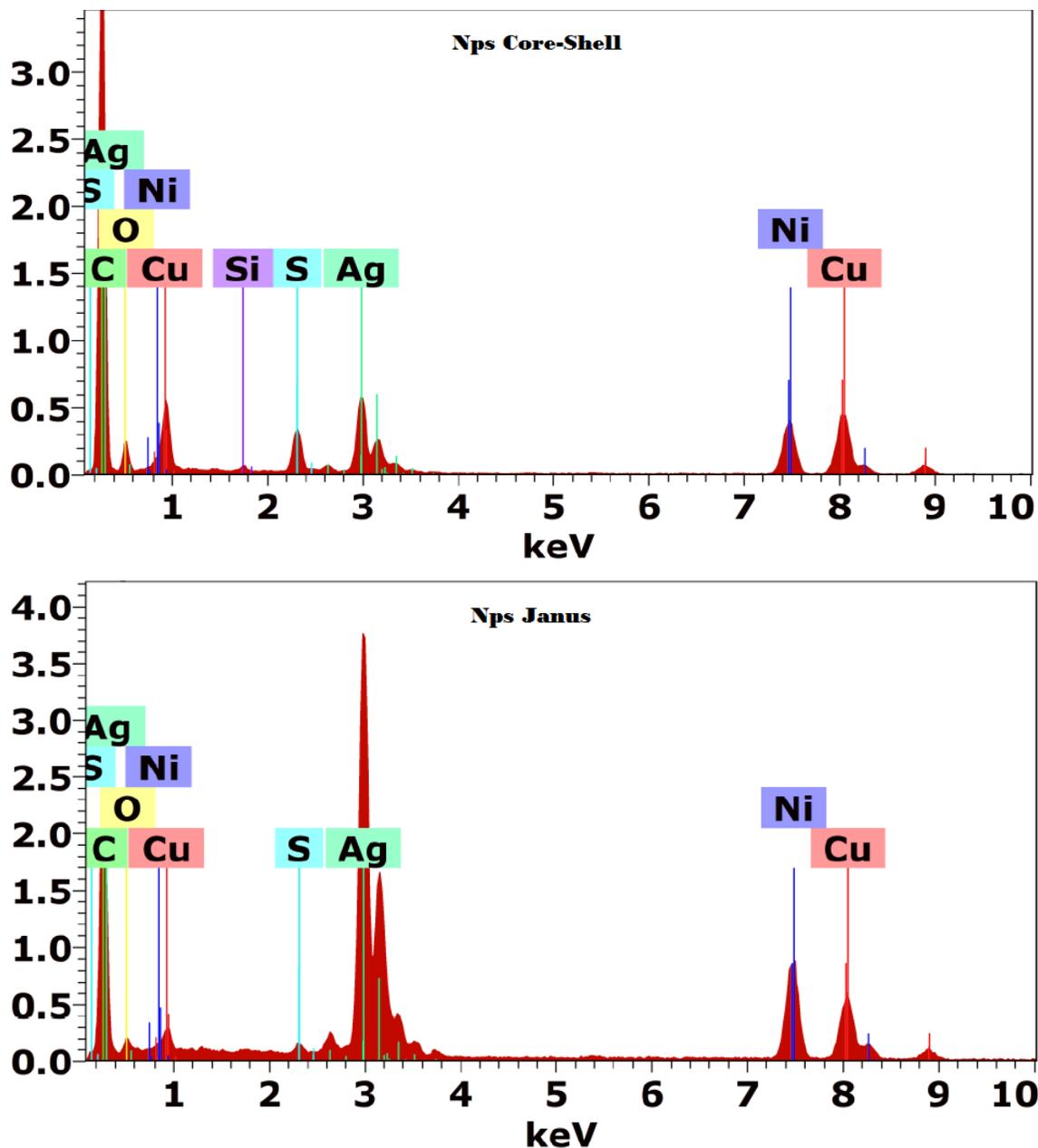


Figura 4.10. Composición química por EDS mostrando la presencia de Ag y Cu en las muestras.

En la figura 4.11 se muestra un histograma en el que se representa la población de las NPs de la figura 4.8, en función de sus respectivos tamaños. Se observa que la mayor población de NPs en el proceso de síntesis en ambas muestras, son de 5nm, por lo que aquí sugerimos al extracto de la planta *Opuntia Ficus-Indica* (Nopal), como agente reductor y estabilizador de NPs que pueden ser consideradas puntos cuánticos (NPs con dimensiones entre 0-10nm). Al realizar el mismo proceso de síntesis e intercambiando el orden de las soluciones

precursoras (es decir iniciando con la solución precursora del ion Cu^{2+} y posteriormente la solución de Ag^+) se obtuvieron nanopartículas bimetálicas de tipo enlace monometálico, *NPsAg-link-NPsCu* (comúnmente llamadas Janus), como se observa en la figura 4.8a. En esta imagen se observan varias nubes grises correspondientes a *NPsCu*, cada una en contacto con una partícula con alto contraste correspondiente a una *NPsAg*. Sin embargo partículas muy pequeñas son observadas en ambas imágenes algunas del orden de 2 nm, en estas se observan diminutos puntos negros en su interior. Posiblemente esto signifique una etapa temprana de crecimiento de nanopartículas bimetálicas (coreshell) representada por pequeños clústers de tipo Ag_nCu_m , constituidos de manera aleatoria. Esto puede dar lugar a la formación de diversas estructuras estables de menor tamaño, posiblemente como el $\text{Ag}_{32}\text{Cu}_6$ [129]. Debido al alto contenido de ácido ascórbico en el extracto de la planta *Ofi* suponemos que los grupos carboxílicos presentes en el extracto son uno de los principales responsables del proceso de reducción [45]. Aunque sin duda el extracto de la planta tiene diversos tipos de almidones, vitaminas y proteínas que pueden favorecer a este proceso [46]. Adicionalmente el extracto contiene glucosa que puede llegar a actuar como catalizador en el proceso de síntesis [47]. Aquí suponemos que la diferencia del color de las soluciones mostradas en la figura 4.7 se debe al orden de síntesis, y las diferencias de las imágenes TEM (que deberían corresponder a estructuras Core Shell con núcleos de Ag y Cu, respectivamente, figura 4.8), se deba al tiempo con que fueron combinadas ambas soluciones; en la figura 4.7a el tiempo que se tardó en agregar el segundo precursor $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, fue de una hora, mientras que en la figura 4.7b fue de 30min, lo que supone que el crecimiento de las NPs Ag se prolongó hasta tal punto de alcanzar una estabilidad (figura 4.7a), por lo que al agregar la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, el cobre las pudo recubrir formando estructuras Core Shell. Sin embargo, la imagen TEM (figura 4.8b) muestra una estructura de NPs monometálicas enlazadas, lo que nos permite suponer que 40min de agitación de la solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ no fue suficiente para que las NPs de Cu alcanzaran una estabilidad; por ende, al momento de agregar la solución de AgNO_3 se seguían formando aun *NPsCu*, de ahí que haya resultado una estructura de NPs monometálicas enlazadas en vez de una Core Shell como en la figura 4.8b.

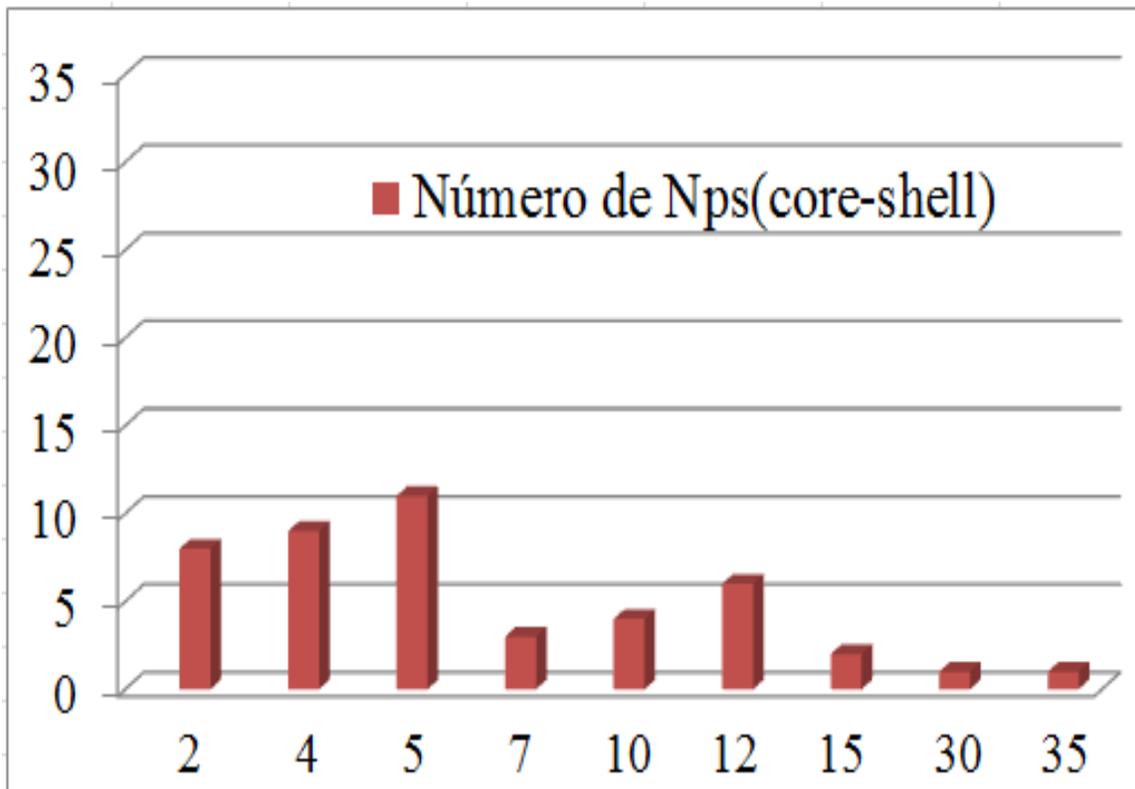
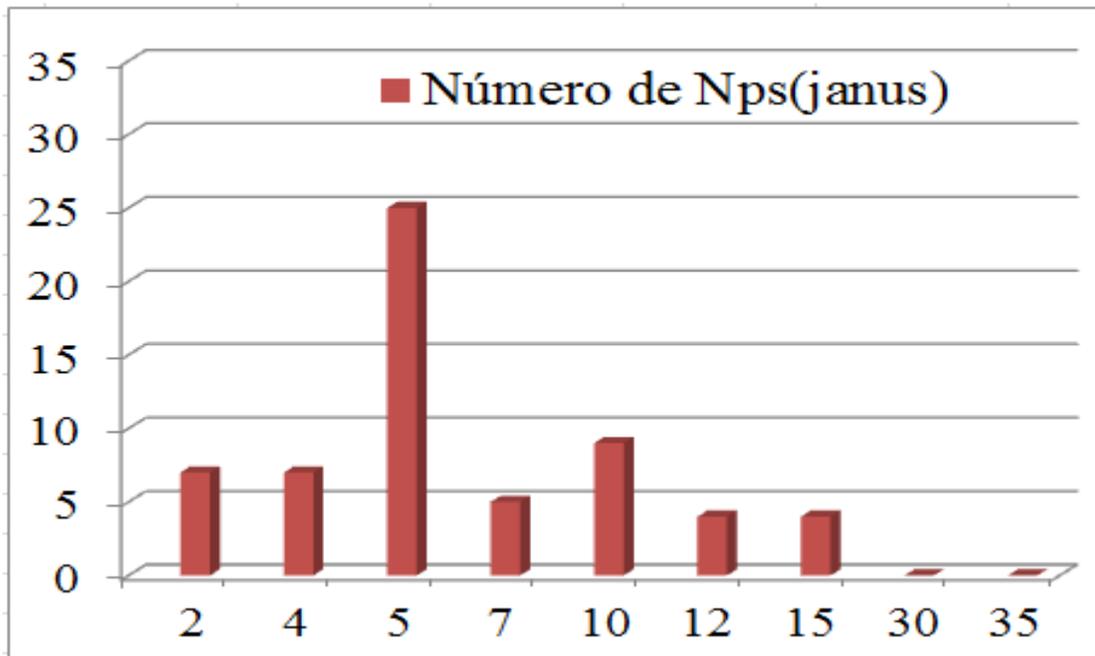


Figura. 4.11. Población de NPs de AgCu en función de su tamaño.

4.2.2. Absorción Óptica (UV-VIS)

La figura 4.12 muestra el espectro UV-Vis del extracto de la planta *ofi* con una banda de absorción centrada en 270 nm.

Las figuras 4.13 y 4.14 muestran el espectro UV-Vis de las NPsAg y NPsCu respectivamente, las cuales se encontraban en muestras coloidales. La figura 4.13 presenta una banda de absorción con un pico ubicado en 393 nm asociado a la resonancia del plasmón de superficie de NPsAg. Valodkar reporta una banda de absorción centrada en 416 nm para el plasmón de superficie de las NPsAg [130], que presenta un pequeño corrimiento hacia una longitud de onda mayor en comparación a la posición del pico de absorción de nuestras NPsAg obtenidas (Figura 4.12). Por otra parte, la figura 4.14 que muestra el UV-Vis de las NPsCu presenta una banda centrada en 548 nm que corresponde al plasmón de superficie para las NPsCu. Autores reportan bandas en 543 y 560 nm para el plasmón de NPsCu en muestras coloidales [131,132]. Para las mediciones del espectro UV-Vis de las figuras 4.13 y 4.14 se tomó el nopal como referencia, con el objetivo de que solo aparecieran las bandas de absorción asociadas a las NPsAg y NPsCu respectivamente.

La figura 4.15 muestra el espectro UV-VIS de dos muestras coloidales de NPs bimetálicas de AgCu. El espectro del extracto de nopal se tomó como referencia, con la intención de que solo aparecieran las bandas asociadas a los materiales objeto de estudio. Si se mezclaran físicamente las NPs de los metales puros en la misma solución, se esperaría ver las dos bandas de absorción asociadas a la resonancia del plasmón de superficie SPR correspondiente a cada uno de los metales, sin embargo, solo se observa una para ambas muestras, por lo que suponemos, se debe a nanoaleaciones de plata y cobre. Para el caso de las partículas de AgCu tipo coreshell una banda centrada en 440 nm (figura 4.15a) fue detectada; esta banda corresponde al plasmón de superficie en nanoaleaciones de Ag-Cu tipo coreshell en muestras coloidales [133] correspondiendo con lo obtenido en la imagen TEM en la figura 4.8a. Por otro lado, una banda de absorción centrada en 500 nm, después de la síntesis de nanopartículas monometálicas enlazadas (de tipo Janus [134]) fue detectada como se observa en la figura 4.15b. Otros autores muestran una banda de absorción centrada aproximadamente en 505 nm asignada a nanopartículas con aleaciones de Ag y Cu, obtenidas al emplear la misma concentración [130].

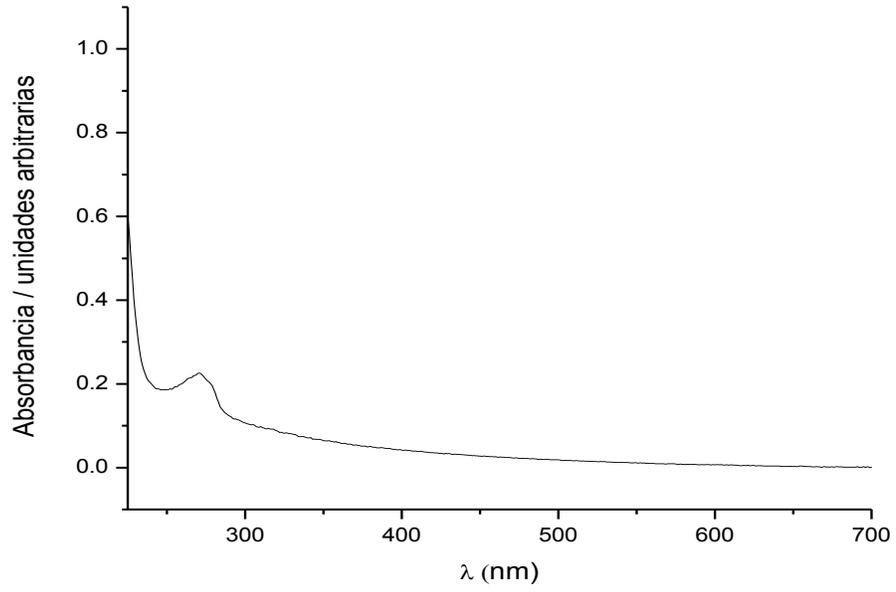


Figura 4.12. Absorción óptica del extracto de *Ofi*.

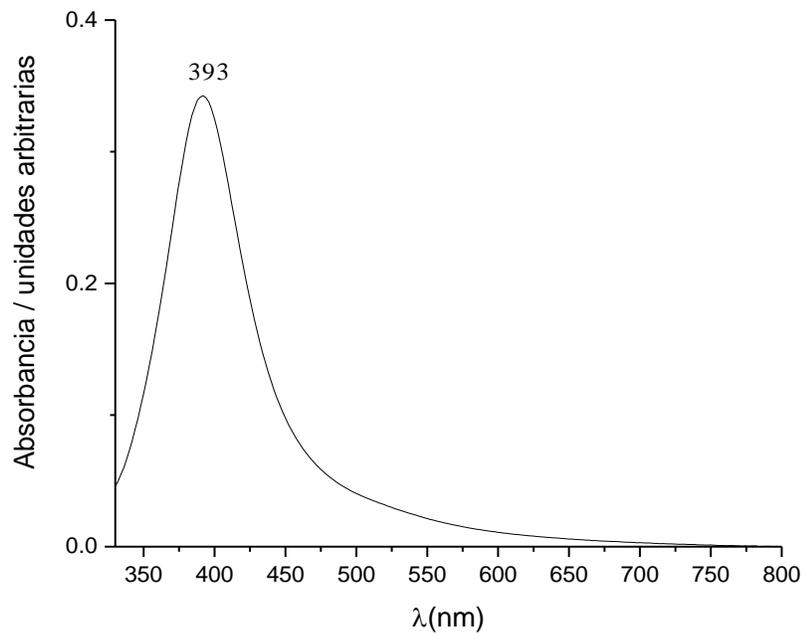


Figura 4.13. Absorción óptica de nanopartículas de Ag.

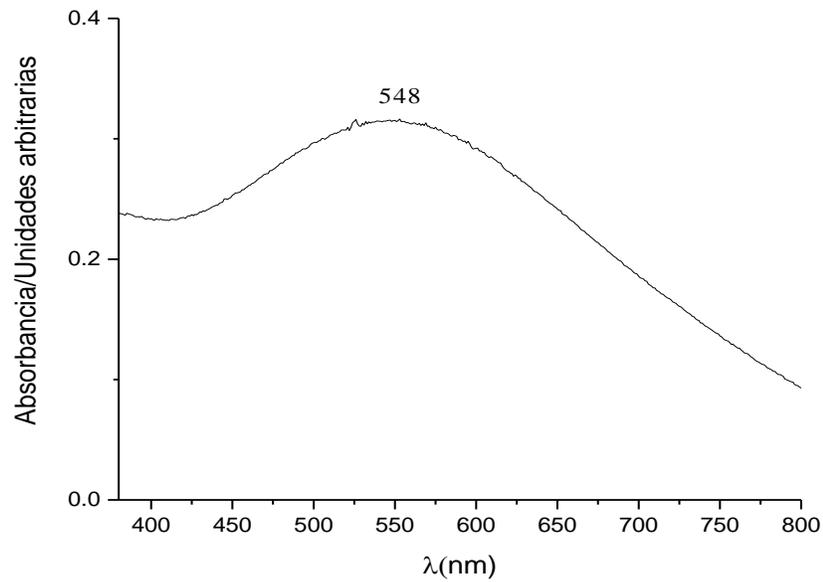


Figura 4.14. Absorción óptica de nanopartículas de Cu.

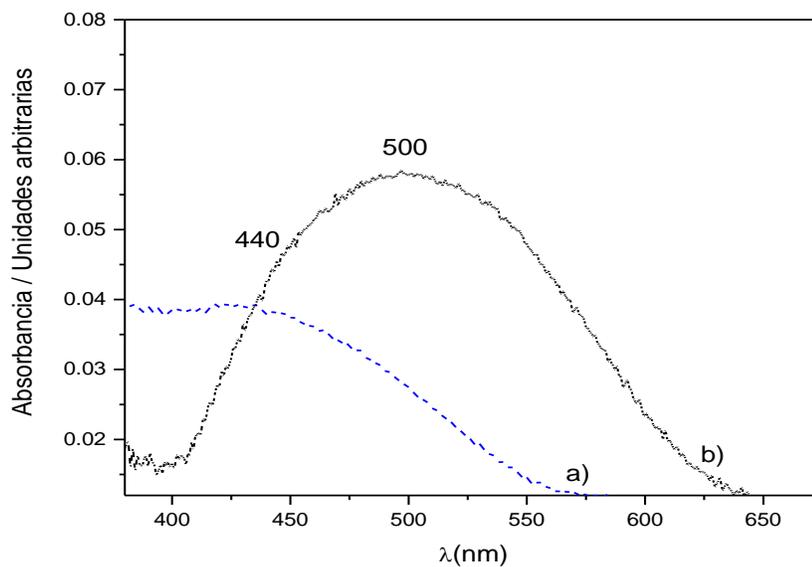


Figura 4.15. Absorción óptica de nanopartículas bimetálicas AgCu: a) Tipo core-shell y b) Monometálicas enlazadas (Janus).

4.2.3. Espectroscopia Raman

Las propiedades vibracionales fueron analizadas en las muestras mediante espectroscopia Raman. El espectro Raman muestra una banda de gran amplitud centrada en 275 cm^{-1} después de ambos procesos de síntesis (figura 4.16). El espectro Raman mostrado representa un

promedio de 100 mediciones. Para las muestras con nanopartículas tipo Janus se observa una única banda con una amplitud comprendida entre $250\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, como se observa en la figura 4.16a. Para las muestras que contienen nanopartículas de tipo Core-Shell, se observan adicionalmente dos hombros, uno entre $200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ y otro ubicado aproximadamente entre $310\text{-}350\text{ cm}^{-1}$. Suponemos que estas bandas puedan estar asociadas a una diversidad de pequeños tamaños de clústers de tipo Ag_nCu_m . Este tipo de partículas pudieran llegar a ser representadas experimentalmente en este trabajo como las pequeñas partículas que se observan en la figura 4.8a (esquina superior derecha) y figura 4.8b (parte central superior). Evidentemente los metales en bulto no presentan bandas Raman, pero cuando el material se encuentra dimensionalmente confinado en pocos nanómetros, este puede llegar a presentar propiedades vibracionales cuantificables por espectroscopia Raman [135,136].

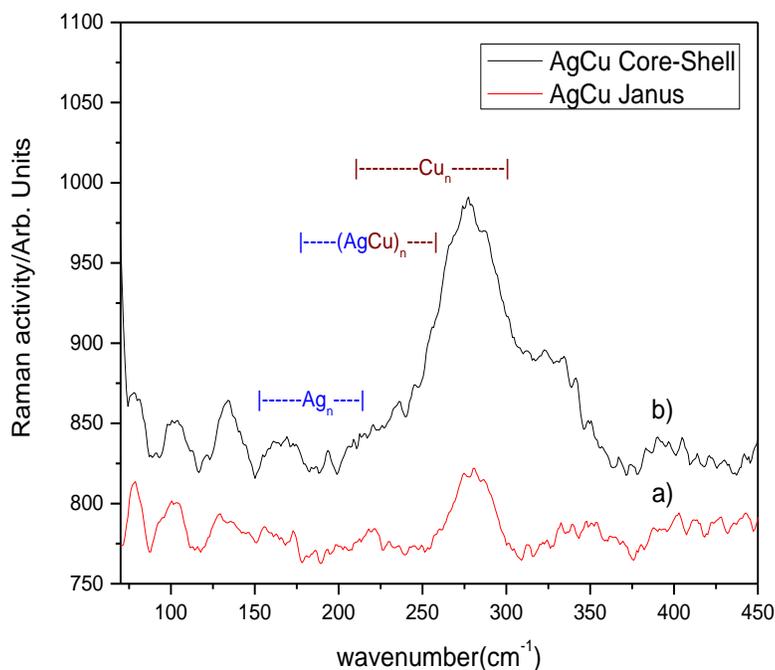


Figura 4.16. Espectro Raman de nanopartículas bimetálicas AgCu: a) Tipo coreshell y b) Monometálicas enlazadas (Janus).

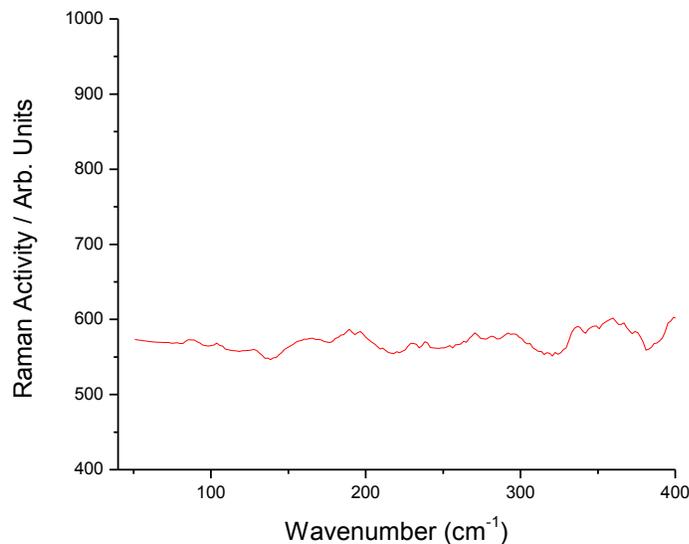


Figura 4.17. Espectro Raman del extracto de *Ofi*.

Una manera de intentar entender dicho comportamiento, es empleando teorías que consideran una adecuada modelación de la interacción atómica, como la DFT. Esta teoría considera funciones base que describen a los electrones y núcleos de los átomos, así como sus interacciones mediante pseudopotenciales. Resultados recientes muestran un gran avance en la correlación vibracional y estructural en diversos clústers y nanopartículas empleando este nivel de teoría. [135,136].

Debido a esto, en este trabajo consideramos el estudio de las propiedades vibracionales en pequeños clústers de Ag y Cu (Ag_{2n} y Cu_{2n}) y casos de interacción de Ag-Cu (clústers tipo nanoaleación $(\text{AgCu})_n$ con $n=1-9$) después de encontrar la configuración estructural de mínima energía local, como se observa en la figura 4.5. Todos los cálculos vibracionales arrojaron frecuencias positivas, indicando un estado mínimo de energía local. En cada espectro vibracional predicho, un modo de mayor intensidad relativa resulta evidente para $n \geq 2$. Este modo es de tipo “breathing” y en general presenta un corrimiento hacia menores números de onda cuando el tamaño de cada clúster es incrementado. Para $n=1$ son estudiados los modos de estiramiento de los dímeros Ag_2 , Cu_2 y el enlace Ag-Cu, ubicándose en 214.6, 309 y 258.8 cm^{-1} , respectivamente. La evolución o comportamiento del modo de tipo respiración cuando el número de átomos es incrementado en cada clúster, se observa en la figura 4.5.

CAPÍTULO 5.

CONCLUSIONES, APORTES Y TRABAJO FUTURO.

5.1. Conclusiones

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos teórica y experimentalmente en este trabajo de investigación, podemos concluir lo siguiente:

- El extracto de la planta *Opuntia ficus-indica* es un buen agente reductor para la obtención de nanopartículas bimetálicas de plata y cobre.
- Las NPs obtenidas corresponden a estructuras coreshell y janus de los metales Ag y Cu.
- Se determinaron las distancias interplanares de las NPs_{Cu} y NPs_{Ag} con fase cúbica Fm-3m y número de grupo espacial 225.
- El tamaño de las nanopartículas obtenidas oscila entre los 2-35 nm, predominando mayormente las que presentaron un diámetro de 5 nm.
- Los espectros de absorción obtenidos para los dos tipos de NPs sintetizadas, correspondieron a nanoaleaciones de plata y cobre, con bandas centradas en picos de 440 nm para el caso de las estructuras coreshell y 500 nm para las de tipo Janus. Ambas bandas concuerdan con las reportadas en la literatura.
- Se determinó una banda Raman de 275 cm^{-1} presente en las estructuras coreshell y Janus respectivamente. Se observaron dos hombros, uno entre $200\text{-}250\text{ cm}^{-1}$ y otro ubicado aproximadamente entre $310\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ para las NPs coreshell. Para las muestras con nanopartículas tipo Janus se observa una única banda con una amplitud comprendida entre $250\text{-}300\text{ cm}^{-1}$.
- Además, con el paquete computacional Gaussian 09, mediante la ruta de cálculo SCF-DFT/LSDA/LANL2DZ se determinó que los clústers $(\text{AgCu})_4$ y $(\text{AgCu})_8$, corresponden a las estructuras más estables (magic number clústers), al igual que el clúster $(\text{AgCu})_9$, cuyas energías de fragmentación (EF) son 5.58, 5.80 y 6.65 eV, respectivamente; mientras que los menos estables son AgCu y $(\text{AgCu})_5$ con valores de EF de 2.06 y 2.80 eV.
- La actividad Raman de los clústers $(\text{AgCu})_n$ se encuentra en una región intermedia a las actividades Raman de los clústers Ag_{2n} (cota inferior) y Cu_{2n} (cota superior).

Mediante la ruta de cálculo (TD-SCF)-DFT/LSDA/LANL2DZ se determinó que el clúster cuyas transiciones electrónicas presentan mayor probabilidad, son las correspondientes a la estructura (AgCu)₄, siendo la de mayor probabilidad la del cuarto estado excitado con un valor de la fuerza del oscilador de 0.0489, cuya energía de excitación es de 2.3065eV.

- También se observó que a medida que aumenta el número de átomos que conforman los clústers, las longitudes de onda de la energía de excitación se desplazan hacia regiones de menor energía.

5.2. Aportes

Artículo Aceptado:

- ✓ Breathing Raman modes in Ag₂S nanoparticles obtained from F9 zeolite matrix

Chemical Physics Volume 463, 16 December 2015, Pages 106–110.

Artículos en revision:

- ✓ Radial Breathing Modes in Silver Selenide Quantum Dots. *Materials Letters*.
- ✓ Instant Synthesis of Gold Nanoparticles at Room Temperature. *Physica E*
- ✓ Green Synthesis of Ag-Cu Nanoalloys using *Opuntia ficus-indica*. *Chemical Physics*

Artículo enviado:

- ✓ Vibrational properties of AuNp obtained by Green synthesis. *Physica E*

5.3. Trabajo futuro.

- Utilizar el proceso de síntesis verde utilizando extracto de nopal para la obtención de diferentes tipos de NPs bimetálicas.
- Determinar a través de este proceso de síntesis el comportamiento vibracional de nanoaleaciones de diferentes metales.
- Comparar los espectros Raman de NPs de Ag, Cu y AgCu.
- Aplicar nanopartículas bimetálicas de AgCu obtenidas mediante el proceso de síntesis utilizado e este trabajo a diferentes tipos de bacterias (E. Coli, Salmonella) y determinar el efecto bactericida de estas.
- Estudiar el efecto SERS de las NPs obtenidas cambiando adecuadamente la molaridad en el proceso de síntesis.
- Estudiar propiedades vibracionales de otro tipo de NPs bimetálicas mediante el paquete computacional Gaussian 09.

Referencias Bibliográficas.

- [1]. Palmberg C., Dernis H. Miguét C. Nanotechnology: an overview based on indicators and statistics. París, Francia. 2009.
- [2]. M. Tan, G. Wang, Z. Ye and J. Yuan, *J. Lumin.*, 117, 2006, 20–28.
- [3]. H. Y. Lee, Z. Li, K. Chen, A. R. Hsu, C. Xu, J. Xie, S. Sun and X. Chen, *J. Nucl. Med.*, 49,2008, 1371–1379.
- [4]. D. Pissuwan, S. M.Valenzuela and M. B. Cortie, *Trends Biotechnol.*, 24, 2006, 62–67.
- [5]. S. Panigrahi, S. Kundu, S. Ghosh, S. Nath and T. Pal, *J. Nanopart. Res.*, 6, 2004, 411–414.
- [6]. Vo-Dinh, T., Nanobiosensor, *Journal of cellular Biochemistry*, 2002.
- [7]. C. D. Medley, J. E. Smith, Z. Tang, Y. Wu, S. Bamrungsap and W. Tan, *Anal. Chem.*, 80, 2008, 1067–1072.
- [8]. E Larios-Rodriguez, C Rangel-Ayon, S J Castillo, G Zavala and R Herrera-Urbina, (2011).
- [9]. Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. J. *Chem. Soc.-Chem. Commun.* 1994, 801.
- [10]. Lansdown AB Silver. I, 2002
- [11]. S. Kothaus, B. H. Gunther, R. Hang and H. Schafer, *IEEE Trans.Compon., Packag., Manuf. Technol., Part A*, 20, 1997, 15–20.
- [12]. T. Klaus-Joerger, R. Joerger, E. Olsson and C. G. Granqvist, *Trends Biotechnol.*, 19, 2001, 15–20.
- [13]. C. Krishnaraj, E. G. Jagan, S. Rajasekar, P. Selvakumar, P. T. Kalaichelvan and N. Mohan, *Colloids Surf., B*, 76, 2010, 50–56.
- [14]. E. K. Elumalai, T. N. V. K. V. Prasad, J. Hemachandran, S. Viviyana Therasa, T. Thirumalai and E. David, *J. Pharm. Sci. Res*, 2, 2010, 549–554.
- [15]. C. C. E. de Información del Cobre, *Las nuevas aplicaciones del Cobre*, 2008
- [16]. M. R. M. Antonio Millán Jiménez, *Enfermedad de Wilson., Hepatología y Nutrición Pediátrica SEGHP-AEP*.
- [17]. C. J. Serrano, *Aspectos Nutricionales y Toxicológicos de algunos elementos minerales: Cobre, Hierro, Manganeso y Zinc*.

- [18]. Pinchuk AO, Schatz GC, Reinholdt A, Kreibig U *Nanotechnology Research Journal*, 1, 2007, 1–72.
- [19]. Kreibig U, Springer, Berlin, Vollmer M (1995).
- [20]. Link S, El-Sayed MA, *J Phys Chem, B* 103, 1999, 8410.
- [21]. Treguer M, de Cointet C, Remita H, Khatouri J, Mostafavi M, Amblard J, Belloni J *J Phys Chem B* 102, 1998, 4310.
- [22]. W. C. W. Chan and S. Nie, *Science*, 281, 1998, 2016–8.
- [23]. Gaudry M, Lerme J, Cottancin E, Pellarin M, Vialle JL, Broyer M, Prevel B, Treilleux M, Melinon P, *Phy Rev B.*, 64, 2001, 085407.
- [24]. L.R. Hirsch, R.J. Stafford, J.A. Bankson, S.R. Sershen, B. Rivera, R.E. Price, J.D. Hazle, N.J. Halas, J.L. West, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 100, 2003, 13549–13554.
- [25]. Chen D-H, Chen C-J, *J Mater Chem.*, 12, 2002, 1557.
- [26]. Jafarkhani P1, Torkamany MJ, Dadras S, Chehrghani A, Sabbaghzadeh J., 23, 2011 235703.
- [27]. Zhixiang Zheng et al, *Mater. Res.*, 2014, Express 1 045408.
- [28]. Sebastian Grade, Jörg Eberhard, Jurij Jakobi, Andreas Winkel, Meike Stiesch, Stephan Barcikowski *Gold Bulletin*, 47, 2014, Issue 1-2, 83-93.
- [29]. N. Mat Zaina, A.G.F. Stapleya, G. Shamaa, *Carbohydrate Polymers.*, 112, 2014, 195–202.
- [30]. B. Ankamwar, C. Damle, A. Ahmad and M. Sastry, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 5, 2005, 1665–1671.
- [31]. J. Huang, Q. Li, D. Sun, Y. Lu, Y. Su, X. Yang, H. Wang, Y. Wang, W. Shao, H. Ning, J. Hong and C. Chen, *Nanotechnology.*, 18(105), 2007, , 104.
- [32]. S. P. Chandran, M. Chaudhary, R. Pasricha, A. Ahmad and M. Sastry, *Biotechnol. Prog.*, 22, 2006, 577–83.
- [33]. S. S. Shankar, A. Rai, A. Ahmad and M. Sastry, *J. Colloid Interface Sci.*, 275, 2004, 496–502.
- [34]. J. Y. Song and B. S. Kim, *Korean J. Chem. Eng.*, 25, 2008, 808–811.
- [35]. S. P. Dubey, M. Lahtinen, H. Särkkä and M. Sillanpää, *Colloids Surf., B.*, 80, 2010, 26–33.
- [36]. S. P. Dubey, M. Lahtinen and M. Sillanpää, *Process Biochem.*, 45, 2010, 1065–71.

- [37]. A. D. Dwivedi and K. Gopal, *Colloids Surf., A.*, 369, 2010, 27–33.
- [38]. D. Philip, *Phys. E.*, 42, 2010, 1417–1424.
- [39]. P. S. Schabes-Retchkiman, G. Canizal, R. Herrera-Becerra, C. Zorrilla, H. B. Liu and J. Ascencio, *Opt. Mater.*, 29, 2006, 95–99.
- [40]. Ramón A.B. Álvarez, M. Cortez-Valadez, R. Britto-Hurtado, L. Oscar Neira Bueno, N.S. Flores-Lopez, A.R. Hernández-Martínez, R. Gámez-Corrales, R. Vargas-Ortiz, J.-G. Bocarando-Chacon, H. Arizpe-Chavez, M. Flores-Acosta, 2014.
- [41]. J.-G. Bocarando-Chacon, M. Cortez-Valadez, D. Vargas-Vazquez, F. Rodríguez Melgarejo, M. Flores-Acosta, P.G. Mani-Gonzalez, E. Leon., 2014.
- [42]. Victor Sanchez-Mendieta and Alfredo Rafael Vilchis-Nestor., February 2012
- [43]. A. Rico-Moctezuma, A. R. Vilchis-Nestor, V. Sánchez-Mendieta, M. Avalos-Borja, M. A. Camacho-López., 2010.
- [44]. M. Cortez-Valadez, J-G. Bocarando-Chacon, A.R. Hernández-Martínez, R. Britto Hurtado, Ramón A. Alvarez B., J.F. Roman-Zamorano, J. Flores-Valenzuela, R. Gámez-Corrales and M. Flores-Acosta, *Nanoscience and Nanotechnology Letters.*, 2014.
- [45]. YOOSAF, Karuvath, *The Journal of Physical Chemistry C.*, 111, 2007, no 34, 12839-12847.
- [46]. Sawaya, W. N., Khatchadourian, H. A., Safi, W. M., & AL-MUHAMMAD, H. M, *International Journal of Food Science & Technology*, 18(2), 1983, 183-193.
- [47]. Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J. N., Hayashi, S., Domen, K., & Hara, M, *Nature.*, 438(7065), 2005, 178-178.
- [48]. Reimer L, *Transmission Electron Microscopy*, 2nd edición, Springer-Verlag, (1989)
- [49]. S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.*, 58, 1980, 1200-1211.
- [50]. P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 82, 1985, 270-83.
- [51]. M. Cortez-Valadez, F. Rodríguez Melgarejo, M. Flores-Acosta, J. F. Román-Zamorano, A. Vargas-Ortiz, R. Ramírez-Bon, *Chem. Lett.*, 42, 2013, 422-423
- [52]. M. Cortez-Valadez, A. Vargas-Ortiz, L. Rojas-Blanco, H. Arizpe-Chávez, M. Flores-Acosta, R. Ramírez-Bon, *Physical E.*, 53, 2013, 146–149.
- [53]. Schmid G. *Nanoparticles, from theory to applications*, Wilvy-VCH (2004).
- [54]. <http://www.elmundo.es/elmundo/2011/06/16/nanotecnologia/1308212180.html>
- [55]. Guozhong Cao, Imperial College Press., 2004.

- [56]. Luis Liz- Marzan, , *Materials Today.*, 2004, 26-31
- [57].Turkevich, J.P. et al. *Disc Of the Faraday Society.*, 11, 1951, 55-57
- [58]. Palmberg C., Dernis H. Miguet C. *Nanotechnology*, París, Francia. 2009
- [59]. H. Singh Nalwa, Academic Press., 2002.
- [60]. Borovitskaya, E. y Shur, M. “Quantum Dots”, World Scientific., 2002.
- [61]. Wang A., Liu J., Lin S. D., Lin T., Mou C., *J. Catal.*, 233, 2005, 186.
- [62]. Liu J. H., Wang A. Q., Lin H. P., Mou C. Y., *J. Phys Chem., B* 109 ,2005, 40.
- [63]. Kondarides D. I., Verykios X. E., *J. Catal*, 158, 1996, 363.
- [64]. Rao C.N. R., Müller A, Cheetham A.K. *The Chemistry of nanomaterials (Ed 1 and 2).* 2004.
- [65]. Schmid G. *Nanoparticles. From theory to application.* Weinheim: Wiley-VCH. 2004
- [66]. González-Hernández, J., Pérez-Robles, J. F., Ruiz, F., & Martínez, J. R, *Superficies y Vacío*, 11, 2000, 1-16.
- [67]. Bustamante, A., Osorio, A., González, J. C., Carhuancho, M., Salas, N., De los Santos, L.,... & Díaz, A. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química.*, 7(2), 2014, 3-8.
- [68]. Pérez-Hernández, R., Arenas-Alatorre, J., Mendoza-Anaya, D., Gómez-Cortés, A., & Díaz, G, *Revista mexicana de física.*, 50(SUPLEMENTO 1), 2004, 80-84.
- [69]. Arias, A. I. O. (2005). Nuevas propiedades físicas de materiales nanoestructurados. *Ing. Rev. Acad*, 9(3), 39-46.
- [70]. Olvera, M. D. L. L., Maldonado, A., Asomoza, R., & Asomoza, M. (1999). Propiedades físicas de películas delgadas de CuInS₂ obtenidas mediante la técnica de rocío químico. *Superficies y vacío*, 8, 109-113.
- [71]García, E., Martínez, R., Osendi, M. I., & Miranzo, P. (2001). Método del “Pulso Láser” para la medida de la difusividad térmica en materiales cerámicos. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 40(4), 289-294.
- [72]. Wan, X.; Liu, L. y Jacobson, A. “Electrochemicalhydrothermal synthesis and structural characterization of Zn₂(OH)VO₄”. En: *Z. anorg. Allg. Chem.* N.º 624. 1998. pp. 1.977-1.981.
- [73]. Wan, X.; Liu, L.; Jacobson, A. y Ross, K. “Electrochemical-hydrothermal synthesis and structural characterization of [N(CH₃)₄]₂[Co(H₂O)₄V₁₂O₂₈]”. En: *J. Mater. Chem.* N.º 9. 1999. pp. 859-861.

- [74]. Azim A, Davood Z, Ali F, Mohammad RM, Dariush N, Shahram T, Majid M, Nasim B, Am J Appl Sci., 6, 2009 ,691–695.
- [75]. Tapan KS, Andrey LR. Nonspherical noble metal nanoparticles: colloidchemical synthesis and morphology control. Adv Mater., 21, 2009, 1–24.
- [76]. Ingle, A.; Gade, A.; Pierrat, S.; Sönnichsen, C.; Rai, M. Curr. Nanosci., 4, 2008, 141-144.
- [77]. Anamika Mubayi, Sanjukta Chatterji, Prashant M. Rai, Geeta Watal, Advanced Materials Letters., 2012
- [78]. Pantelis Kouvaris, Andreas Delimitis, Vassilis Zaspalis, Dimitrios Papadopoulos, Sofia A. Tsipas, Nikolaos Michailidis. Elsevier.,2012.
- [79]. Prashar U K ,Saxena P S and Srivatsava A, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures,4(1), 2009 159-166.
- [80]. S.S. Shankar, A. Rai, B. Ankamwar, A. Singh, A. Ahmad, M. Sastry, Nature Materials., 3, 2004, 482
- [81]. S.Mann, Nature., 365, 1993, 499 - 505.
- [82]. Mukherjee P, Senapati S, Mandal D, Ahmad A, Khan MI, Kumar R, Sastry M. J Nanotechnol ., 5, 2005.
- [83]. Mohanpuria, P.R., K.N. & Yadav, S.K, Journal of Nanoparticle Research., 10, 507-517.
- [84]. Kavita Vishwakarma, Suman Jha. Thesis: National Institute of Technology Rourkela.
- [85]. Ingle, A.; Gade, A.; Pierrat, S.; Sönnichsen, C.; Rai, M. Curr. Nanosci., 4, 2008, 141-144.
- [86]. Beveridge, T.J.; Murray, R.G.E. Site of metal deposition in the cell wall of *Bacillus subtilis*. J. Bacteriol., 141, 1980, 876-887.
- [87]. Joerger, R.; Klaus, T.; Granqvist, C.G, Adv. Mater., 12, 2000, 407-409.
- [88]. Nair, B.; Pradeep, T, Cryst. Growth Des., 2, 2002, 293-298.
- [89]. Samadi, N.; Golkaran, D.; Eslamifar, A.; Jamalifar. H.; Fazeli, M.R.; Mohseni, F.A, J. Biomed. Nanotechnol., 5(3), 2009, 247-253.
- [90]. Labrenz, M.; Druschel, G.K.; Thomsen, E.T.; Gilbert, B.; Welch, S.A.; Kemner, K.M.; Logan, G.A.; Summons, R.E; Stasio, G.D.; Bond, P.L.; Lai, B.; Kelly, S.D.; Banfield, J.F, Science., 290, 2000, 1744-1747.

- [91]. Kowshik, M.; Deshmukh, N.; Vogel, W.; Urban, J.; Kulkarni, S.K.; Paknikar, K.M, *Biotechnol. Bioeng.*, 78, 2002, 583-588.
- [92]. Bansal, V.; Rautaray, D.; Bharde, A.; Ahire, K.; Sanyal, A.; Ahmad, A.; Sastry, M, J. *Mater. Chem.*, 15, 2005, 2583-2589 .
- [93]. Song, J.Y.J., H.K. & Kim, B.S, *Process Biochemistry.*, 44, 2009, 1133-1138.
- [94]. J. L. Gardea-Torresdey, J. G. Parsons, E. Gomez, J. Peralta-Videa, H. E. Troiani, P. Santiago and M. Jose-Yacaman, *Nano Letters.*, 2, 2002 ,4.
- [95]. Sonia Domínguez Domínguez, Tesis doctoral, Universidad de Alicante, España, 2011.
- [96]. David B. Willians, C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy*, 2009 Springer Science + Busin Phyess Media, Inc.
- [97]. O. C. Wells, *Scanning Electron Microscopy*, McGraw-Hill, New York. 1974
- [98] C. W. Oatley, *The Scanning Electron Microscope*, Cambridge University Press, Cambridge. 1972.
- [99]. Siegbahn K., Introductory Talk at the Int. Conf. on Beta and Gamma Radioactivity, Amsterdam, 1952; *Physica* 18, 1043 (1952).
- [100]. Crist V. *Handbook of monochromatic XPS spectra. Volume 1. The elements and native oxides.* XPS International Inc. Caifornia, 1999
- [101]. R.L. McCreery, *Raman Spectroscopy for Chemical Analysis*, John Wiley & Sons, UK, 2000.
- [102]. M.J. Pelletier (Ed.), *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*, Blackwell Science, UK, 1999.
- [103]. *Raman Spectroscopy of Nanomaterials: How Spectra Relate to Disorder, Particle Size and Mechanical Properties.* Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2 rue Henry Dunant, 94320 Thiais, France. 2007
- [104]. M.J. Pelletier (Ed.), *Analytical Applications of Raman Spectroscopy*, Blackwell Science, UK, 1999
- [105]. E.I. Solomon and A.B.P. lever, editors. *Inorganic Electronic Structure and Spectroscopy*, volume I. John Wiley and Sons. NY 1999
- [106]. R.G. Schlecht, H.K. Bo'ckelmann, *Phys. Rev. Lett.* 31 1973
- [107]. J. Zuo, C. Xu, L. Zhang, B. Xu, R. Wu, *J. Raman Spectrosc.*, 32, 2001.

- [108]. B. Schreder, C. Dem, M. Schmitt, A. Materny, W. Kiefer, U. Winkler, E. Umbach, J. Raman Spectrosc. 34, 2003.
- [109]. S. Hayashi, H. Kanamori, Phys. Rev. B 26, 1982, 7079.
- [110]. Adabache A, Silva M, Galván R. El microscopio electrónico de barrido: Un instrumento útil para la ciencia. UAA 2003.
- [111]. Daniel A. Cruz, Miriam C. Rodríguez, Juan M. López, Virginia M. Herrera, Alejandro G. Orive, Alberto H. Creus. Metallic Nanoparticles and Surface Plasmons: A Deep Relationship. 2012...
- [112] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles J. Phys. Chem. B. 103 1999 4212-4217
- [113] Cecilia Noguez. Surface Plasmons on Metal Nanoparticles: The Influence of Shape and Physical Environment. J. Phys. Chem. C 2007, 111, 3806-3819
- [114]. Brundle R, Evans C, Wilson S. Encyclopedia of Materials Characterization. Butterworth-Heinemann. USA. 1992. Pag 120-134
- [115]. M. Cortez-Valadez, M. Florez-Acosta, R. Ramirez-Bon. Tesis: Síntesis, caracterización y simulación de clústers metálicos en zeolita. Febrero 2014
- [116]. M. A. Garcia, IMDEA Nanociencia., 2011.
- [117]. A. Beer, Annal. Phys. Chem. 86, 1852, 78–88.
- [118]. M. Díaz Peña, química y mecánica cuántica, 1979.
- [119]. MAROTO, Emilio y Ferrer, Juan. Cálculos computacionales (teóricos) de estructuras moleculares. Alicante, curso 2006-2007. p. 1-10.
- [120]. LÓPEZ C., Rafael; ROJAS, Mercedes y OLEA, Oscar. La Química Cuántica y el Premio Nobel. En: Ciencia Ergo Sum. Universidad autónoma del estado de México. Julio 1999. Vol. 6. No. 2. p.1-8.
- [121]. L.H.Tjomas, Proc.Camb. Phil.Soc. 23, 542 (1927) 22.
- [122]. E. Fermi, Rend. Accad.Lincei. 6, 602 (1927) 22.
- [123]. Keeyung Lee., Journal of the Korean Physical Society., 45, 2004, 2.
- [124]. W. R. Wadt, P. J. Hay, J. Chem. Phys., 82, 1985, 270 + 284 + 299
- [125]. S. H. Vosko, L. Wilk, y M. Nusair, Can. J. Phys., 58, 1980, 1200.
- [126]. D. M. Ceperley y B. J. Alder, Phys. Rev. Lett., 45, 1980, 566.

- [127]. Cotton, F. A, *Inorg. Chem.*, 3 (9), 1964, 1217- 1220.
- [128]. B.K. Rao, S.N. Khanna and P. Jena. *Phase Transition.*, 1990. 24-26.
- [129]. N. Zhang, F.Y. Chen and X.Q. Wu *Scientific Reports* 5, 2015, 1-5.
- [130]. VALODKAR, Mayur, et al, *Materials Research Bulletin.*, vol. 46, no 3, 2011, 384-389.
- [131]. M. Cortez-Valadez, J-G. Bocarando-Chacon, A.R. Hernández-Martínez, R. Britto Hurtado, Ramón A. Alvarez B., J.F. Roman-Zamorano, J. Flores-Valenzuela, R. Gámez-Corrales, H. Arizpe-Chávez and M. Flores-Acosta.
- [132]. J.C. Cheang-Wong, A. Oliver, L. Rodríguez-Fernández, J. Arenas-Alatorre, O. Peña, and A. Crespo-Sosa. *Revista Mexicana de Física S* **53** (5) 49–54
- [133]. Zhang, J., Liu, H., Wang, Z., & Ming, N. *Journal of Solid State Chemistry*, 180(4), 2007, 1291-1297.
- [134]. LATTUADA, Marco; HATTON, T. Alan, *Nano Today.*, vol. 6, no 3, 2011, 286-308.
- [135]. K. A. Bosnick, T. L. Haslett, S. Fedrigo, M. Moskovits, W-T. Chan and R. Fournier, *J. Chem. Phys.* 111, 1999, 8867.
- [136]. W. Fa. and J Dong, *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 12, 2012, 2498-2503.