

00582

17

UNAM  
POSGRADO



Facultad de Química

Coloides Cuánticos de Oro  
y su Autoensamblaje en  
Superredes

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

P R E S E N T A

M. en C. Claudia E. Gutiérrez Wing

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Miguel José Yacamán

Ciudad Universitaria, D. F.

2002

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## ***Resumen***

Los materiales nanoestructurados son de gran interés para el desarrollo de la ciencia actual, tanto por sus propiedades individuales como por el acoplamiento entre ellos. Sin embargo aún existen muchas limitantes para la utilización de estos materiales, tales como el no comprender su proceso de formación o el no conocer su estado fisicoquímico final. Este es el caso de coloides cuánticos metálicos, principalmente cuando presentan modificadores de superficie. Con el objeto de avanzar en esta área, se propuso para este trabajo de tesis el generar coloides cuánticos de oro estables ante coalescencia, y posteriormente autoensamblarlos para su formación en superredes

Se describe la relevancia de los coloides cuánticos metálicos individuales y en superredes, presentando una breve revisión de los métodos de síntesis informados en la literatura, y algunos de los trabajos más avanzados en el área de ordenamientos de nanopartículas

Se presentan los métodos experimentados para la obtención de coloides cuánticos de oro, resultando la reducción por transferencia de fase el método más favorable para generar partículas estables con tamaño en el intervalo de interés (1 a 10 nm), centradas en 1.6-2 nm.

Se analizó la estructura de las partículas por microscopía electrónica de transmisión; su estructura óptica por medio de espectroscopía ultravioleta-visible; y su estabilidad térmica utilizando termogravimetría y calentamiento *in situ* en el microscopio electrónico de transmisión. Se analizó también la superficie de las partículas por espectroscopía por pérdida de energía de electrones, espectroscopía de fotoelectrones y espectroscopía Auger.

Para la formación de superredes, la cristalización en vapores de disolvente proporcionó las mejores superredes en una, dos y tres dimensiones. Se analizó el proceso de formación de estas superredes y la estructura de los coloides en la superred.

Los resultados más importantes de esta tesis son: se determinó el mejor método para obtener coloides cuánticos de oro estables ante coalescencia, así como la concentración límite de tiol para la saturación de la superficie de las partículas coloidales; se determinó el efecto del tiol en la estructura de las partículas; se evidenció experimentalmente la posición del azufre en las partículas; se crecieron superredes en 1, 2 y 3 dimensiones con estas partículas, determinando la estructura de las mismas

Los resultados que se obtuvieron con esta tesis representan una aportación al desarrollo y entendimiento de estructuras y superestructuras basadas en coloides cuánticos de oro

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*Dedico este trabajo  
con todo cariño a mis padres,  
Horacio y Juventina†,  
ejemplo de fortaleza y de lucha.....  
.....¡Gracias por impulsarme a realizar mi deseo!*

*A mis hermanos*

*Tere, Ligia, Horacio, Héctor,  
Enrique, Fernando  
y Flor*

## *Agradecimientos*

Al Dr. Miguel José Yacamán, por su dirección, asesoría, impulso, apoyo, consejos y confianza brindados para el desarrollo de esta tesis doctoral y todo lo que este proceso implica.....Muchas Gracias!

A mi comité tutorial, Dra Gabriela Díaz y Dr. David Díaz, por sus valiosos comentarios y sugerencias durante la realización de esta tesis, que coadyuvaron al mejoramiento de la misma y de mi formación en este período doctoral.

Al Dr. José Reyes por su orientación y apoyo en el desarrollo de esta tesis.

A los sinodales, Dr. Anatoli Iatsimirski, Dr. David Romeu, Dr. Alfredo Gómez, Dr. José Saniger y Dr. Jesús Arenas, por la revisión e importantes observaciones realizadas a este trabajo.

Al Fís. Luis Rendón, Q. Carmen Vázquez, Dr. Antonio Díaz, Q. Leticia Carapia, Sr. Delfino Loaiza, por su apoyo técnico.

A Maria Eufemia Fernández, Patricia Santiago, Mario Pérez por su importante apoyo y amistad

A mis compañeros y amigos, Gilberto, Jesús, Raúl, Manuel, Demetrio, Ventura y Margarita..... gracias por sus comentarios y sugerencias.

Al Dr. Raúl Herrera, Dr. Leonel Cota, Dr. Wencel de la Cruz, Dr. Jorge Ascencio por sus comentarios y apoyo.

A Ana, por su apoyo incondicional e invaluable amistad y a todo el Departamento de Análisis Químicos del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

Al Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, donde se realizó la mayor parte de este trabajo.

A CONACYT por su apoyo por medio del proyecto “Coloides cuánticos y puntos cuánticos”

# ÍNDICE

Introducción	i
<b>CAPÍTULO I</b>	
I Antecedentes	1
I.1. Coloides cuánticos	1
I.2. Características y propiedades de partículas de dimensiones reducidas	3
I.2.1. Efectos de tamaño	5
I.2.2. Efectos de superficie	7
I.2.2.1. Propiedades ópticas de partículas pequeñas	8
I.3. Formación de coloides cuánticos	14
<b>CAPÍTULO II</b>	
II 1. Métodos de preparación de coloides cuánticos	16
II.1.1. Métodos de dispersión	16
II.1.2. Métodos de condensación	16
II.1.3. Preparación de coloides cuánticos metálicos y protección de superficie	17
II.1.4. Método de obtención de coloides cuánticos de oro por reacción química	19
II.2. Autoensamblaje de coloides cuánticos	21
II.2.1. Formación de cristales coloidales	22
II. 3. Hipótesis y Objetivos	26
<b>CAPÍTULO III</b>	
III Desarrollo Experimental	28
III.1. Preparación de coloides cuánticos	28
III.1.1. Reducción en solución acuosa	28
III.1.2. Reducción en microemulsión invertida	29
III.1.3. Reducción por transferencia de fase	30
III.2. Formación de superredes por autoensamblaje	31
III.2.1. Preparación de superredes por técnicas de Langmuir	31
III.2.2. Preparación de superredes por la técnica de cristalización en ambiente de vapores de disolvente	32

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

III.3. Caracterización de los coloides cuánticos	34
TEM, HRTEM, UV-VIS, XPS, AES, IR, TGA, EELS	

## **CAPÍTULO IV**

IV. Resultados y Discusión	37
IV.1. Síntesis de coloides cuánticos de oro	37
IV.1.1. Reducción en solución acuosa	37
IV.1.2. Reducción en	39
IV.1.3. Reducción por transferencia de fase	40
IV.1.3.1. Análisis de la interacción Au-S	48
IV.1.3.2. Espectroscopía de fotoelectrones	50
IV.1.3.3. Análisis de la estructura de las partículas obtenidas	52
IV.2. Análisis de las superredes por autoensamblaje de los coloides cuánticos de oro	57
IV.2.1. Análisis de las superredes obtenidas por técnicas de Langmuir	57
IV.2.2. Análisis de las superredes obtenidas por cristalización en ambiente de vapores de disolvente	59
IV.3. Caracterización de los coloides cuánticos	77
IV.3.1. Composición elemental y localización del protector de superficie	77
IV.3.2. Absorción óptica	82
IV.3.3. Efectos de la modificación de la cantidad de tiol	88
IV.3.4. Comportamiento térmico	91
IV.3.5. Análisis por espectroscopía infrarroja	93

## **CAPÍTULO V**

V.1 Conclusiones	95
V.2 Bibliografía	98
V.3 Apéndices	104



## *Introducción*

El estudio de partículas pequeñas ha sido un tema de gran interés en la investigación científica durante décadas (Faynman 1959, Schmid 1994). En particular, el campo de los materiales nanoestructurados se ha convertido en una de las áreas de la ciencia de mayor impacto mundial en la actualidad (Stix 2001, Whitesides 2001). La importancia de producir partículas con tamaño reducido se debe a la modificación en las propiedades de los materiales que tiene lugar, por una parte, por efecto del confinamiento cuántico de los electrones, esto es, los niveles energéticos se vuelven discretos en una partícula de tamaño en el intervalo de 1 a 10 nm aproximadamente (Perenboom 1981; Halperin 1986; Kimura 1992; Simon 1999); y por otra, por las características que se presentan en su superficie (José-Yacamán<sup>37</sup> 1998) en la que se encuentran gran parte de los átomos que constituyen al material.

Las nuevas propiedades que se han descubierto en estos materiales han abierto un magnífico panorama para el desarrollo de diversos campos de la ciencia y la tecnología, tales como la electrónica, la óptica, la medicina, y la catálisis. El impacto de estas propiedades se refleja en el mejoramiento de la transmisión de señales y almacenaje de información, reactividad de sistemas, fármacos, piezas mecánicas, sólo por mencionar algunos ejemplos.

Por otra parte, no sólo las partículas pequeñas aisladas presentan propiedades termodinámicas, físicas y químicas interesantes; el acoplamiento entre ellas da lugar a efectos interesantes y nuevas propiedades para el desarrollo de nuevos materiales (Wang 1998). Sin embargo, para poder utilizar estos sistemas novedosos, es necesario comprender, y con esto manipular, sus características fisicoquímicas y estructurales.

Diversas investigaciones en el área de materiales nanoestructurados incluyen estudios de estructura, propiedades electrónicas, termodinámicas, espectroscópicas y químicas de nanopartículas aisladas y de sus arreglos. Estos estudios han mostrado que las nanopartículas presentan un comportamiento físico y químico dependiente del tamaño, que difiere de aquel que presentan sus correspondientes materiales “macrocrystalinos”. Esto ha motivado a algunos investigadores a clasificar a tales agregados de materiales de dimensiones reducidas como un estado diferente de la materia (Luedtke y Landman 1996).

Existen diversos métodos para la obtención de nanopartículas, entre ellos, los empleados en el área de la química coloidal han resultado ser de los más favorables para el control del crecimiento de la partícula (Grätzel 1981, Whitesides 2001, Schmid 1994). Esto se logra por medio de modificadores de superficie, ya sea por efecto del mismo disolvente o bien por la utilización de otro tipo de moléculas. Los métodos coloidales permiten la obtención de nanopartículas dimensionalmente estables, dentro del intervalo de tamaño de 1 a 10 nm. En estos coloides de dimensiones reducidas es en donde se empiezan a hacer evidentes efectos cuánticos ausentes en materiales macrocristalinos, por lo que en este trabajo se denominarán coloides cuánticos.

Aunque los coloides de oro se han empleado desde la época medieval en diversas aplicaciones, como medicamentos, colorantes, ornamentos, etc., y su preparación ya ha sido informada anteriormente, en los últimos años se han descubierto diferentes propiedades, principalmente propiedades electrónicas y ópticas, en función del tamaño y de los agentes protectores de su superficie. Estos nuevos descubrimientos han conducido al desarrollo de numerosas investigaciones enfocadas al análisis detallado de dichos sistemas que permitan un conocimiento preciso de los mismos y con esto, un aprovechamiento óptimo de los resultados que de allí se obtengan. Un aspecto importante, es la comprensión del proceso de formación de tales partículas coloidales principalmente cuando la obtención involucra alguna etapa de pasivación de su superficie.

Una opción para la construcción de nuevos materiales es la obtención de arreglos de dichas partículas por medio de autoensamblaje, que involucra una autoorganización de nanopartículas de tamaño selecto, encapsuladas en una película orgánica que protege su superficie y que conduce a la formación de monocapas, bicapas, multicapas, películas delgadas y superredes. La obtención de superredes de partículas metálicas presenta la oportunidad de explorar fenómenos físicos cooperativos que se desarrollan al tener partículas pequeñas que interactúan entre sí y de construir y diseñar las propiedades electrónicas, ópticas, estructurales y magnéticas a escala nanométrica de este tipo de materiales. Diseñar el tamaño, composición de las partículas, la longitud de los espaciadores de éstas y la estructura electrónica de la matriz, puede ser útil para sintonizar los acoplamientos inter-partícula y entre los ensambles de partículas (Wang<sup>51</sup> 1998, Collier 1998, Murray 2000, Murray 2001). Por lo tanto, las propiedades macroscópicas de éstas se

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

determinan por las propiedades individuales de cada partícula y por el acoplamiento e interacción entre ellas (Wang<sup>68</sup> 1998).

La formación de superredes de nanopartículas de oro recubiertas con moléculas de tioles ha sido evidenciada por varios autores (Whetten 1996; Heat 1997; Andres 2000). En estas superredes, las nanopartículas toman las posiciones que tendrían los átomos o moléculas en un sólido cristalino convencional, creando arreglos ordenados con parámetros de red más grandes y modificables, determinados por la longitud del protector de superficie. Sin embargo, no se ha comprendido claramente el mecanismo que conduce a su obtención siguiendo patrones de autoensamblaje, y cómo se mantiene en equilibrio dicha estructura. Otro aspecto importante del que no hay suficiente información es el relacionado con la influencia que el medio de dispersión, la morfología de las partículas, y las moléculas de tiol tienen en la formación de las superredes por autoensamblaje y su estructura.

Para entender y optimizar el proceso de formación de las superredes de nanopartículas pasivadas, es necesario caracterizarlas utilizando diversas técnicas (HREM, TEM, XPS EELS, conductividad electrónica, absorción óptica, entre otras). Los resultados que se obtengan en esta etapa, permitirán formular y desarrollar métodos para el control y diseño de tales materiales autoensamblados y sus características operacionales.

En este trabajo de tesis se planteó la posibilidad de avanzar en la resolución de algunas de las incógnitas que hasta el momento se presentaban en esta área, motivo por el cual se estudiaron algunos de los procesos informados en la literatura, que potencialmente representaban una opción para la obtención de coloides cuánticos, analizando sus ventajas y desventajas.

Posteriormente, una vez seleccionado el método más apropiado, se procedió al análisis estructural de los coloides obtenidos así como su respuesta óptica en función de la saturación de su superficie y al tipo de protector de superficie analizado. Por último, se analizó la estabilidad térmica del material en estudio.

Los coloides con mejor estabilidad dimensional y con una distribución de tamaño dentro del intervalo de interés, se utilizaron para la formación de superredes por dos métodos diferentes: una técnica basada en el principio de Langmuir, y otra, en la cristalización en vapores de disolvente. Del mismo modo que en la etapa anterior, se analizó la estructura de

los coloides en la superred. Finalmente, con los resultados obtenidos, se propuso un mecanismo de formación de las superredes de coloides cuánticos.

La presentación escrita de este trabajo ha sido dividida en cinco capítulos. En el capítulo I en la parte de antecedentes se describe la importancia y características de los coloides cuánticos. En el capítulo II se presenta una breve revisión de los métodos de síntesis publicados en la literatura, señalando algunas de las ventajas y desventajas que cada uno presenta, así como algunos de los resultados más avanzados que se han informado en el área de arreglos ordenados de nanopartículas. Al final de este capítulo se hace el planteamiento del problema, los objetivos y las hipótesis, así como la justificación e importancia que tiene este trabajo.

En el capítulo III se describen los materiales y métodos empleados para la obtención de los coloides de oro así como de las superredes de los mismos (arreglos ordenados en tres dimensiones). En este punto se hace referencia al tipo de técnica que conduce a los resultados óptimos y el análisis por microscopía electrónica de transmisión (TEM) de la estructura final de tal arreglo, así como un análisis de la estructura de las partículas que lo conforman. Los resultados obtenidos, tanto de la síntesis, optimización del método seleccionado y análisis de los coloides cuánticos, así como de sus superredes, se muestran en el capítulo IV. Se incluyen algunas de las propiedades térmicas y de absorción óptica que presentan, para cuyo análisis se utilizaron técnicas de absorción en la región UV-visible, termogravimetría, y calentamiento *in situ* en el microscopio electrónico de transmisión. Adicionalmente, como parte del mismo capítulo, se presenta un análisis estructural de los coloides cuánticos obtenidos, utilizando técnicas de TEM y microscopía electrónica de alta resolución (HREM), así como un estudio superficial de las partículas coloidales, utilizando las técnicas de espectroscopía por pérdida de energía de electrones (EELS), espectroscopía de fotoelectrones (XPS) y espectroscopía Auger (AES).

Al final, en el capítulo V, se presentan las conclusiones a las que se ha llegado, la bibliografía utilizada y una sección de anexos en donde, además de presentar la producción científica alcanzada con el desarrollo de este trabajo, se desarrollan algunos temas de apoyo para la tesis como se indica en la sección correspondiente.

Los resultados más importantes que se obtuvieron con esta tesis son: a) se concluye que la técnica de reducción por transferencia de fase es uno de los métodos químicos más

apropiados para la obtención de coloides estables dimensionalmente y con tamaño dentro del intervalo de 1 a 10 nm; b) la determinación de la concentración límite en el proceso de reacción para la saturación de la superficie de las partículas coloidales con moléculas de tiol, monitoreando su respuesta de absorción en el UV-Vis; c) el análisis de la interacción Au-S en las partículas coloidales sintetizadas; d) la determinación del efecto del tiol en la estructura de las partículas; e) la evidencia experimental por primera vez, de la posición del azufre en las partículas coloidales de oro; e) el crecimiento de superredes de las partículas coloidales pasivadas con 1-dodecanotiol, por medio de la técnica de cristalización en vapor de disolvente; f) el análisis de la estructura de las superredes obtenidas.

Los resultados que se obtuvieron con esta tesis representan una aportación al desarrollo y entendimiento de estructuras y superestructuras basadas en coloides cuánticos de oro.

## ***CAPÍTULO I***

### ***Antecedentes***

## I. Antecedentes

### *I.1. Coloides cuánticos.*

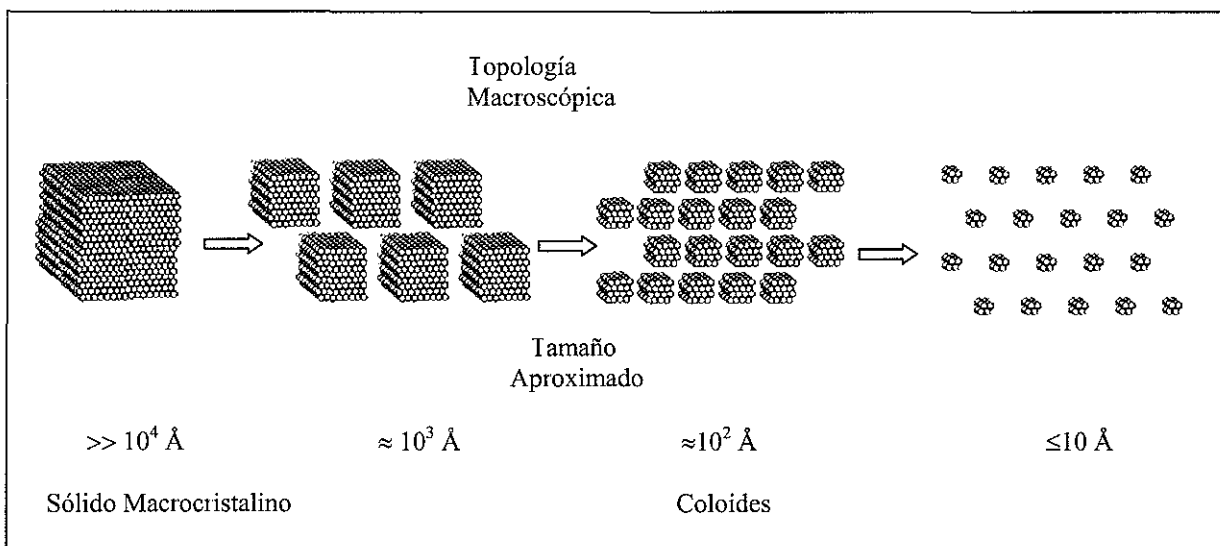
En el desarrollo de este trabajo se denominará coloides cuánticos a las nanopartículas obtenidas por métodos coloidales, con tamaño dentro del intervalo en el que los efectos cuánticos se hacen presentes. Estos efectos se deben principalmente a que los niveles de energía se vuelven discretos por el tamaño reducido del material (generalmente para dimensiones de 1 a 10 nm). Otras implicaciones del tamaño son los efectos de superficie, ya que gran parte de los átomos que conforman al material se encuentran en ella. Por ejemplo, se tienen resonancias de plasmón de superficie características de sistemas pequeños, que son diferentes a las observadas en el mismo material macrocristalino - sección I.2.2.1 de este capítulo- (Mulvaney 1996; Wilcoxon 1993). La reactividad y la temperatura de fusión también se ven modificadas (Wang<sup>69</sup> 1998); y así, han surgido diferentes características que aún se encuentran en estudio (José-Yacamán<sup>37</sup> 1998).

El término coloide se refiere a cualquier porción de materia sin importar composición química, estructura (cristalina o amorfa), forma geométrica o grado de condensación (sólido, líquido o gas), siempre sus dimensiones estén en el intervalo de  $1\text{nm} \geq d \geq 1\ \mu$ . Generalmente un coloide se encuentra suspendido en un medio dispersante, formando así los sistemas o dispersiones coloidales (Edwards 1992; Matijevic 1976, 992). En la figura I.1., se muestra una representación gráfica del orden de disminución de las dimensiones de los materiales hasta llegar al régimen de los coloides.

Existen diversos tipos de sistemas coloidales, que dependen del estado de agregación de las fases dispersa y dispersante. Así, se pueden identificar sistemas gas-líquido, gas-sólido, líquido-gas, líquido-líquido, sólido-líquido, sólido-sólido, y líquido-sólido, en donde el primer elemento de cada par representa el medio dispersante. De estos sistemas, el que resulta de interés para este trabajo es el líquido-sólido, ya que representa el tipo de sistema que se empleará para la obtención de los coloides cuánticos.

Algunas de las propiedades fundamentales de los sistemas coloidales líquido-sólido son (Pusey 1997):

- a) El movimiento Browniano es una característica dominante en estos sistemas, por lo que las partículas coloidales quedan suspendidas en solución, venciendo a la fuerza de gravedad.
- b) Los tiempos de relajación estructural en estos sistemas son largos. Después de una ligera perturbación, el sistema tarda aproximadamente  $10^{-2}$  segundos para regresar a su equilibrio mientras que un líquido molecular convencional tarda  $10^{-12}$  segundos aproximadamente
- c) La característica principal de la ciencia de coloides radica en la importancia de las diversas propiedades fisicoquímicas de los sistemas en estudio (Evans 1994). Los factores que contribuyen en mayor grado a la naturaleza de los sistemas coloidales son:
- ◆ Tamaño de partícula;
  - ◆ Forma de la partícula;
  - ◆ Grandes superficies específicas de las partículas (sup/vol);
  - ◆ Propiedades de superficie;
  - ◆ Interacciones partícula-partícula;
  - ◆ Interacciones partícula-disolvente.



*Figura 1.1.* Representación esquemática del orden de disminución de tamaño de un material (Edwards 1992, Schmid 1994)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



### *I.2. Características y propiedades de partículas de dimensiones reducidas.*

En un sólido metálico macrocristalino, los electrones de valencia ocupan numerosos estados de energía que pueden considerarse como cuasicontínuos, y son los responsables de las propiedades físicas de los metales. Si el mismo metal reduce su tamaño, transformándose en una partícula cuyo diámetro se encuentre dentro del intervalo de 1 a 10 nm, sus propiedades físicas se alteran dramáticamente, y sus niveles de energía se alejan del estado cuasicontínuo convirtiéndose en discretos. Es decir, el hecho de tener partículas metálicas de tamaños menores a 10 nm, significa que el volumen de movilidad de sus electrones estará restringido por las fronteras de la nanopartícula, como en el caso de un electrón en un pozo de potencial. Esto es lo que se conoce como punto cuántico o material de dimensión cero (Reed 1993; Schmid 1997). Resolviendo la ecuación de Schrödinger unidimensional para un electrón en un pozo de potencial (De la Peña 1991), se encuentra que los valores de energía corresponden a

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad (1.1)$$

$m$  = masa de la partícula

$\hbar$  = constante de Planck

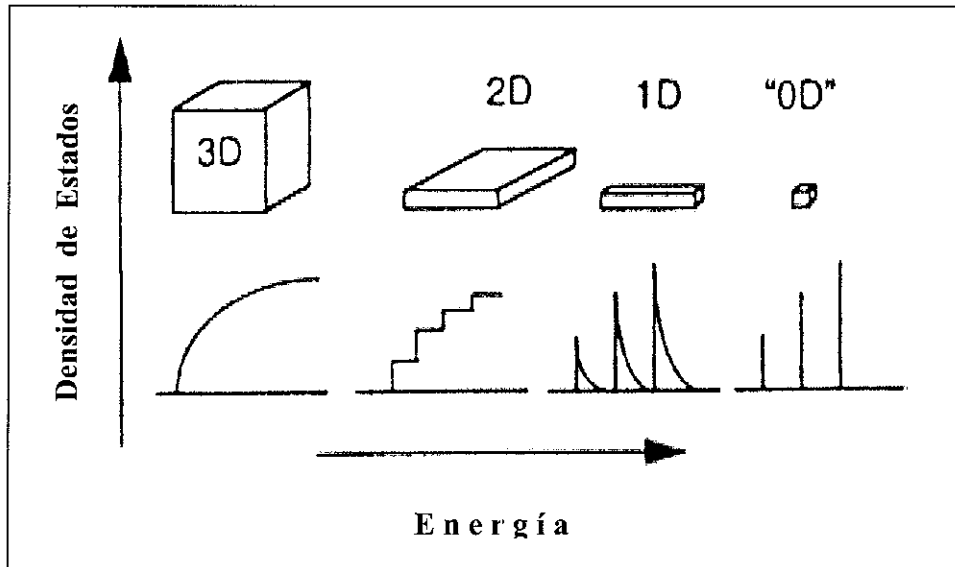
$E$  = energía del electrón atrapado en el pozo de potencial

$a$  = anchura del pozo

$n$  = número cuántico  $n$

Esto implica que, en este caso el espectro de energía es discreto. Este mismo razonamiento es aplicable al caso de coloides cuánticos de oro, en los que debido a las restricciones de tamaño, los niveles energéticos dejan de ser continuos, observando con esto los efectos cuánticos (para mayor detalle del problema del pozo de potencial en relación con los coloides cuánticos ver Apéndice I)

En la figura I.2 se observa la densidad de estados energéticos de un material en función de su tamaño, desde un sólido macrocristalino en tres dimensiones (3D), pasando por un material en dos dimensiones (2D), por ejemplo una monocapa o película delgada, y un sistema unidimensional (1D), tal como lo son los nanotubos y fibras, y finalmente los sistemas de dimensión cero o puntos cuánticos (Schmid 1997; Alivisatos 1996).



*Figura I.2. Densidad de estados en un material en función de su tamaño. Se observa que los niveles energéticos empiezan a ser discretos a medida que se reduce la dimensión del material (Alivisatos 1996)*

Para analizar cómo se distribuyen los electrones en una banda entre las energías cero y  $E_{\max}$ , se determina la densidad de estados  $dN(E)$ , que es el número de niveles de energía disponibles para los electrones (Cox 1987) en el intervalo  $dE$  para una partícula libre en un volumen  $V$  y se presenta en la ecuación 1.2 (Alonso 1986).

$$dN(E) = \frac{4\pi V (2m^3)^{1/2}}{h^3} E^{1/2} dE \quad (1.2)$$

Ya que el ancho de banda es independiente del número de electrones presentes en el material, al añadir más electrones, se añaden más estados. Por esto, en el sólido macrocristalino que tiene muchos electrones, se observa que la densidad de estados es

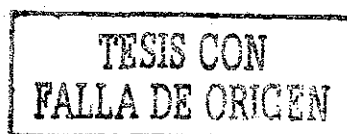
continua. En el caso de materiales bidimensionales, el número de niveles de energía disponibles comienza a reducirse, observándose que para ciertas energías la densidad de estados permanece constante, por lo que se observa una distribución en forma de escalón. Algo similar ocurre en el caso de materiales unidimensionales en el que debido a la reducción de la cantidad de electrones en el material, habrá menos estados disponibles, hasta que en el caso extremo de los puntos cuánticos, la reducción del número de electrones confinados en la partícula disminuye la densidad de estados, haciéndose nula para ciertas energías, por lo que sólo se observan niveles discretos de energía.

Esta modificación de propiedades hace a los materiales metálicos nanométricos con características interesantes y tecnológicamente importantes para aplicaciones en microelectrónica, fotónica, catálisis, biología, medicina, etc. (Schwerzel 1994; Sugimoto 2000).

### *1.2.1. Efectos de tamaño.*

En propiedades electrónicas y ópticas, son precisamente los efectos de tamaño de las nanopartículas los que reflejan la transición entre una molécula y un sólido macrocristalino. Se ha considerado que la banda de conducción electrónica en un material metálico es continua, hecho que se aplica para un material macroscópico. Sin embargo, en partículas metálicas pequeñas en donde el número de electrones de conducción es reducido, la banda de conducción se vuelve discreta y tiene importantes consecuencias a bajas temperaturas (Halperin 1986; Simon 1999), llegando a reducir su carácter metálico de conducción electrónica (Edwards 1992). Por este mismo efecto, las propiedades termodinámicas, tales como el calor específico, y la susceptibilidad magnética también se ven alteradas significativamente en relación con el mismo metal como sólido macrocristalino (Kimura 1992; Wang<sup>69</sup> 1998).

Con respecto a la capacidad calorífica, se conoce la relación  $C_p = \gamma T$  en donde  $\gamma$  depende de la densidad de estados del material. Por lo tanto, la capacidad calorífica se ve disminuida al reducir la densidad de estados del material como ocurre en el caso de los coloides cuánticos (Schmidt 1994)



También se puede mencionar el transporte controlado de electrones “single electrón tunneling” (Claeson 1998; Simon 1999; Andres 2000), ocasionado cuando los niveles energéticos en el material se hacen discretos, como se describió anteriormente.

El efecto del tamaño en propiedades electrónicas de la materia se ha estudiado desde hace más de veinticinco años en el área de la física del estado sólido por diversos investigadores. Kubo fue el primero en sobresaltar el carácter estadístico del efecto del tamaño cuántico (Halpering 1986; Kimura 1992). La idea esencial es que el espaciamiento entre los estados energéticos de conducción adyacentes se ve incrementado inversamente con el volumen de la partícula.

En un modelo de electrones libres la energía de Fermi ( $E_F$ ) depende únicamente de la densidad de electrones ( $n$ ),

$$E_F = \hbar^2 \left[ \frac{3\pi^2 n}{2m} \right]^{2/3} \quad (1.2)$$

Sin embargo, con partículas más pequeñas, hay menos electrones de conducción ( $N$ ), y así el número de estados electrónicos llenos a  $T=0$  también es más pequeño. Como todos los estados están llenos hasta  $E_F$  y esta es fija, entonces el espaciamiento energético  $\delta$  entre los estados se incrementa al reducir el volumen de la partícula  $V$  de acuerdo a

$$\delta \approx E_F/N \propto V^{-1} \quad (1.3)$$

Así, de manera más precisa, el espaciamiento de niveles promedio en el nivel de Fermi, está dado por el inverso de la densidad de estados  $D(E_F)$ , por lo que  $\delta$  se expresa como:

$$\delta = 1/D(E_F) = 4E_F/3N \quad (1.4)$$

Si el número de electrones es infinitamente grande (como el en caso de un sólido macrocristalino), la energía media de separación  $\delta$  tiende a cero. Lo que conduce al modelo de banda continua. Por otra parte, para partículas de 10 nm  $\delta$  está determinada exclusivamente por el tamaño de partícula. Esto implica que las energías de los electrones tendrán una secuencia de valores discretos (Halpering 1986, Kimura 1992).

### *1.2.2. Efectos de superficie*

Debido al tamaño de las nanopartículas coloidales, se tiene en ellas una área superficial por unidad de volumen y una energía libre superficial mayores que en el sólido macrocristalino. Es por ello que los efectos de superficie son de gran importancia (Myers 1991; Castellan 1996).

Tales partículas tienen una mayor energía libre, ya que los átomos de su superficie están menos “enlazados” que el resto de sus átomos, lo que modifica las propiedades de las partículas, tales como su temperatura de fusión, reactividad química, absorción óptica, entre otras (Castellan 1996).

Modificación de la temperatura de fusión. Gran parte de los átomos que forman a la partícula coloidal, a diferencia de un material sólido macrocristalino, se encuentran en la superficie, y a medida que se eleva la temperatura, se forma una capa líquida alrededor de la partícula, quedando poco material sólido en el seno de la partícula. Al elevar más la temperatura, el resto del material sólido que permanecía en el centro de la partícula termina de fundirse. El punto de fusión en partículas pequeñas se ve influenciado por ejemplo en platino, que de 1773°C para el sólido macrocristalino, cambia a 600°C al reducir sus dimensiones a 8 nm en promedio (Wang<sup>69</sup> 1998)

Modificación de la reactividad química. Los átomos en el seno de las partículas coloidales interactúan con todos los átomos vecinos en el interior, dejando pasivado cada átomo interno, es decir, la esfera de coordinación para cada átomo interno está completa. Sin embargo, los átomos superficiales de las partículas, solo interactúan con los átomos internos hacia el centro de la partícula y con los átomos adyacentes en la misma superficie, sin tener ninguna interacción hacia afuera de la partícula, quedando incompleta su esfera de coordinación. Esto es, los átomos en el seno de la partícula de empaquetamiento compacto interactúan con sus 12 vecinos más cercanos, mientras que los átomos en la superficie de la partícula tienen tres vecinos menos, por lo que tienen tres “enlaces” disponibles para interactuar (Israelachvili 1991, Myers 1991). Mientras más pequeña sea la partícula, habrá más átomos en la superficie con una esfera de coordinación insaturada, con una menor atracción hacia el centro de la partícula, lo que implica una mayor energía en la superficie

de ésta. Tal energía es lo que permite que haya mayor reactividad al reducir el tamaño de las partículas.

Por otra parte, los sistemas coloidales se han caracterizado por sus diversos colores debidos a la resonancia del plasmón de superficie, que ocurre a una frecuencia determinada cuando esta coincide con la frecuencia de oscilación de los electrones de conducción. La amplitud de la banda de absorción correspondiente a esta resonancia cuando el tamaño de las pequeñas partículas metálicas es reducido se asignó al confinamiento de los electrones. De hecho, estas pequeñas esferas metálicas y sus suspensiones son interesantes debido principalmente a estos dos factores: la resonancia del plasma de la superficie y el efecto del tamaño cuántico (Hache 1988).

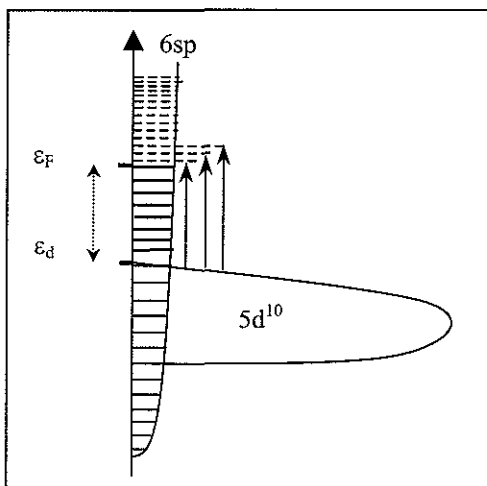
### ***1.2.2.1 Propiedades ópticas de partículas pequeñas.***

Las partículas metálicas pueden absorber luz a través de la excitación colectiva de los electrones de conducción. Esto es similar a las oscilaciones libres del gas electrónico en los metales, que son los llamados plasmones, y no pueden describirse en términos de la excitación de un solo electrón (Schmid 1994, Kreibig 1995). Esta excitación del plasmón en el gas electrónico confinado de las partículas esféricas, se detecta por una absorción en la región UV-visible y es la manifestación de las estructuras electrónicas de las partículas metálicas. Sin embargo, a medida que se disminuye el tamaño de partícula, estas absorciones se debilitan, se reduce su intensidad.

En algunos metales, entre ellos el oro, la absorción óptica se origina por dos diferentes tipos de transiciones electrónicas tal como se muestra en la figura I.3. (Alvarez 1997):

- a) Transiciones intrabanda, que son comunes en los metales, y que ocurren dentro de la banda de conducción. En el oro se deriva de los orbitales atómicos híbridos Au 6sp. La absorbancia es débil inicialmente, incrementándose proporcionalmente al cuadrado de la frecuencia hasta que llega al cuadrado de la frecuencia del plasmón de superficie. Este tipo de transiciones son las responsables de los colores de dispersiones de nanopartículas.
- b) Transiciones interbanda. En algunos metales como el oro, hay transiciones electrónicas que ocurren entre la banda  $5d^{10}$  y los estados desocupados más bajos de la banda de

conducción. Estas transiciones pueden modificar el espectro de absorción de las nanopartículas, incrementando la absorción hacia la región UV. Las primeras transiciones se inician en valores de energía equivalentes a la diferencia energética entre el punto más alto de la banda d y el nivel desocupado más bajo de la banda de conducción (por ejemplo el nivel de Fermi). El carácter dominante de la transición es del tipo  $d \rightarrow p$ , y es ésta la que origina la absorción intensa que define los colores de una superficie de oro (Greenwood 1989)



*Figura 1.3. Representación esquemática de la estructura de bandas del oro (energía de los orbitales vs. densidad de estados), indicando anchos de banda aproximados para el sólido macrocristalino y densidad de estados (curva). Los niveles discretos de energía se indican por líneas sólidas (quebradas) abajo (arriba) del nivel de Fermi ( $\epsilon_F$ ). Las flechas verticales indican las transiciones ópticas originadas desde el límite superior de la banda 5d ( $\epsilon_d$ ), terminando en cada uno de los primeros niveles desocupados de la banda de conducción 6sp (Schaaf 1997)*

Para el análisis del espectro óptico de partículas pequeñas enlazadas a protectores de superficie, se recurre a la teoría de Mie, sin embargo ésta requiere varias correcciones, como se describe a continuación, para poder ser aplicable al sistema que se analiza, ya que esta entre otros aspectos, no considera el efecto inducido por la presencia de moléculas modificadoras de la superficie (Alvarez 1997). La teoría de Mie describe la interacción de la radiación electromagnética con partículas pequeñas en solución muy diluida, en la que cada partícula actúa como centro atenuador de la radiación por medio de dos contribuciones: Dispersión y Absorción, que reducen la intensidad de la radiación incidente. Esta teoría clásica describe el espectro de absorción de pequeñas partículas esféricas diluidas relacionando el tamaño y las propiedades dieléctricas de la partícula comparadas con las del medio en el que están suspendidas, y estas son las únicas propiedades del material que se incluyen en el cálculo (Perenboom 1986, Schmid 1994). Estas partículas tienen un modo del plasmón de superficie bien definido cuya posición se ubica en la región visible de longitudes de onda, con un ancho que varía aproximadamente

de manera inversa con respecto al tamaño de la partícula y una intensidad proporcional a la concentración del metal. El máximo de absorción ( $\lambda_{\text{máx}}$ ) también depende de la forma de las partículas y de su proximidad de una con otra. Esta teoría es aplicable para partículas que no muestran efectos de tamaño cuántico, es decir, cuando el espectro de niveles electrónicos se hace discreto, es necesario considerar otras teorías cuánticas (Halpering 1986, Kreibig 1995). Los resultados de la teoría cuántica muestran que el modo del plasmón tiene la misma dependencia con el tamaño de la partícula, pero con menor intensidad, reducida por un factor de 2 aproximadamente (Halpering 1986). Adicionalmente, para sistemas de partículas muy pequeñas y con adsorbatos en su superficie es necesario hacer algunas correcciones a la teoría original de Mie, tales como modificaciones de las constantes dieléctricas del material, así como del efecto de modificadores de superficie (protectores de superficie y en su caso, los disolventes) en la densidad de electrones libres en las partículas, ya que estos factores inducen cambios en la absorción óptica característica del material (Linert 1993, Alvarez 1997).

Perenboom et al., presentan de manera simplificada la teoría de Mie, en donde el espectro teórico de la absorción de partículas esféricas diluidas se relaciona a su tamaño y a sus propiedades dieléctricas comparadas con el medio circundante. Los cálculos se basan en las constantes dieléctricas complejas de la partícula y del medio para determinar la atenuación de un haz de la luz después de pasar por el medio que tiene las partículas, en baja concentración, de manera que cada una de ellas resulta ser un centro dispersor independiente y que no existe dispersión múltiple. Así, la extinción del haz viene dada por:

$$I(z) = I_0 e^{-\gamma z} \quad (1.5)$$

$$\gamma = \frac{N}{V} C_{\text{ext}} = \frac{N}{V} (C_{\text{sca}} + C_{\text{abs}}) \quad (1.6)$$

en donde:

$I(z)$  = haz incidente a una distancia ( $z$ );

$\gamma$  = coeficiente de extinción

$N$  = número de centros dispersores

$V$  = volumen en donde se encuentran las partículas

$V_0$  = volumen de la partícula



$C_{sca}$  = sección transversal de dispersión

$C_{abs}$  = sección transversal de absorción

$C_{ext}$  = sección transversal de extinción de una partícula (se calcula por medio de la teoría de Mie.)

$\gamma$  = Es proporcional al volumen de la partícula ( $V_0$ ) y al número de partículas por unidad de volumen ( $N/V$ ).

$$\gamma = 18 \pi \frac{N \varepsilon_m^{3/2}}{V \lambda_0} V_0 \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1.7)$$

en donde  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  es la función dieléctrica de la partícula, dependiente de la frecuencia

$\varepsilon_m$  = función dieléctrica del medio en el que se encuentran las partículas

$\lambda_0$  = longitud de onda del haz incidente

Dada la oscilación del plasma de la esfera metálica por la frecuencia  $\omega_R$ , cuando  $\varepsilon_1(\omega_R) = -2\varepsilon_m$ , (si  $\varepsilon_2$  es pequeña en el cálculo de  $\gamma$ ) se predice la existencia de una banda de absorción, y esta es la resonancia del plasmón, lo que conduce a los colores característicos de las dispersiones metálicas.

Un tratamiento similar ha sido reportado por Mulvaney (1996) y Alvarez (1997), quienes parten de la teoría de Mie y realizan las correcciones de tamaño en la constante dieléctrica de las partículas según la teoría de Drude, con el objeto de aproximarse a los resultados experimentales en la obtención del espectro de absorción de partículas metálicas pequeñas. En el caso de muchos metales, la región de absorción de la frecuencia del plasma en el sólido macrocristalino (en la región del UV-visible) está dominada por el comportamiento de electrones libres, y la respuesta dieléctrica se describe por el modelo de Drude, quien introduce correcciones a las constantes dieléctricas en función de la frecuencia y del número de electrones dentro del metal, y permite incluir la dependencia de la respuesta de absorción con el tamaño de la partícula. La ventaja del modelo de Drude es que permite que los cambios observados en el espectro de absorción, sean interpretados directamente por las propiedades del material. De acuerdo a esta teoría, las partes real e imaginaria de la función dieléctrica pueden escribirse como

$$\varepsilon_1 = \varepsilon^\infty - \omega_p^2 / (\omega^2 + \omega_d^2) \quad (1.8)$$

$$\varepsilon_2 = \omega_p^2 \omega_d / \omega (\omega^2 + \omega_d^2) \quad (1.9)$$

Donde  $\varepsilon^\infty$  es la constante dieléctrica del metal debida a transiciones interbanda (básicamente d $\rightarrow$ p), y  $\omega_p$  es la frecuencia de oscilación del plasma electrónico en el sólido macrocristalino.

$$\omega_p^2 = Ne^2 / m\varepsilon_0 \quad (1.10)$$

en términos de N, la concentración de electrones libres en el metal, y de m que es la masa efectiva del electrón;  $\varepsilon_0$  es la permitividad ( $8.85 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$ ).  $\omega_d$  es la frecuencia de relajación (o atenuación) y resulta de la frecuencia de las colisiones inelásticas (acoplamiento electrón-fonón, defectos, impurezas) de los electrones libres dentro del metal, y se relaciona al camino libre medio de los electrones de conducción ( $R_{\text{macro}}$ ) y a la velocidad de los electrones a la energía de Fermi ( $v_f$ ) por medio de

$$\omega_d = v_f / R_{\text{macro}} \quad (1.11)$$

Cuando el radio de la partícula (R) es más pequeño que el camino libre medio en el sólido metálico macrocristalino, los electrones son dispersados también por la superficie, y el camino libre medio ( $R_{\text{eff}}$ ) se vuelve dependiente del tamaño por medio de:

$$1/R_{\text{eff}} = 1/R + 1/R_{\text{macro}} \quad (1.12)$$

La expresión (1.11) puede interpretarse como una limitación de la trayectoria libre media de los electrones originada por las dimensiones de la partícula.

El parámetro que más afecta al valor de  $\omega_d$  es el tamaño de la partícula. De las ecuaciones 1.11 y 1.12, se observa que una disminución en el tamaño de la partícula conduce a un incremento en  $\omega_d$ , lo que origina un ensanchamiento de la banda de absorción y una disminución de la intensidad en el máximo de la misma.

Para obtener la función dieléctrica de las partículas, se hace la consideración de que la contribución interbanda se mantiene igual que en el material volumétrico, pero que las

contribuciones de los electrones libres en las partículas pequeñas utilizan  $\omega_d$  con la corrección del radio de la partícula, en lugar de  $\omega_d$  en el sólido volumétrico.

Otra modificación que se ha propuesto es el cálculo de la función dieléctrica con consideraciones cuánticas debidas a la discretización de la banda de conducción (Perenboom 1981, Wilcoxon 1993, Kreibig 1995, Alvarez 1997), lo que podría explicar el corrimiento del máximo de absorción y según la literatura, estos efectos cuánticos se presentan alrededor de los 3 nm (Alvarez 1997).

Aún con estas correcciones del cálculo teórico del espectro de absorción de partículas pequeñas, que permiten una mayor aproximación al espectro experimental, todavía no se ha logrado obtener el comportamiento exacto. Esto posiblemente se deba en parte a que hasta ahora ninguna teoría ha considerado la interacción de moléculas presentes en la superficie de las partículas (disolventes o protectores de superficie), que pueden perturbar el comportamiento electrónico de la superficie de las partículas; quizás esta consideración pueda hacer una aproximación más exacta para el análisis de las propiedades ópticas de partículas pequeñas.

Con el objeto de determinar de manera precisa los efectos de tamaño cuántico en la absorción óptica de partículas pequeñas, se han realizado numerosas investigaciones tanto teóricas como experimentales, algunas de las cuales han resultado contradictorias entre sí. A continuación se presentan algunos de los resultados que se han obtenido al respecto y las conclusiones a las que se ha llegado.

Linert et al (1993) reportan en uno de sus trabajos una investigación basada en sistemas de partículas de plata con  $\Gamma$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\phi\text{-SH}$  quimisorbido en su superficie, de donde han concluido que la banda del plasmón de superficie de un coloide metálico es susceptible a los cambios en la composición superficial de la partícula y a la presencia de adsorbatos; la presencia de  $\Gamma$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\phi\text{-SH}$ , sobre partículas de Ag disminuye la intensidad de la banda del plasma de superficie característica de la plata. De este análisis, concluyen que:

- 1.- La forma de la banda de absorción del plasmón puede deberse a un cambio en el índice de refracción del medio que rodea a las partículas, ó a un cambio en las propiedades dieléctricas de las partículas por efectos de quimisorción.
- 2.- Varios mecanismos se han propuesto para explicar la atenuación en la intensidad de la señal de absorción, una de ellas es que el adsorbato perturba las propiedades ópticas del

metal, incrementando  $\varepsilon_2$  (parte imaginaria de la constante dieléctrica).  $\varepsilon_2$  es inversamente proporcional a la vida media de las oscilaciones del plasma, esto implica que los adsorbatos acortan el tiempo de la vida de las oscilaciones del plasma. Hay acoplamiento de los plasmones con los fonones de la capa complejo (adsorbato-metal superficial), resultando transiciones poco intensas.

Del trabajo presentado por Wilcoxon 1993, en el que las partículas con tamaños de 2 a 40 nm se han preparado por diferentes métodos de síntesis, de manera cualitativa se reporta lo siguiente:

Para partículas esféricas la  $\lambda_{\text{máx}}$  de absorción se desplaza hacia longitudes de onda más pequeñas (corrimiento hacia el azul) a medida que el tamaño de partícula disminuye, siendo más evidente este efecto en partículas entre 5 y 2 nm; para las partículas pequeñas, el espectro de absorción cambia y el ancho medio puede no ser consistente con el uso de constantes ópticas del oro volumétrico, pues la mayoría de los átomos están en la superficie; finalmente, las teorías de tamaño cuántico predicen que el plasmón de resonancia debe hacerse considerablemente ancho a medida que el tamaño de partícula se reduce.

### ***I.3. Formación de coloides cuánticos.***

#### **Crecimiento cristalino**

El crecimiento de las partículas coloidales está determinado por su energía libre superficial. Así, la energía libre superficial de una partícula  $i$  con  $n_i$  moléculas y de área  $A_i$  consiste en un término del sólido macrocristalino ( $n_i \mu_p^\circ$ ) más un término superficial  $A_i \gamma_{ps}$ , donde  $\gamma_{ps}$  es la energía libre superficial partícula-solución y  $\mu_p^\circ$  es su potencial químico.

El cambio de energía libre  $\Delta G$  originado por tomar una molécula de la solución a una concentración  $C_i$  y añadirla a la partícula  $i$  es:

$$\Delta G_i = (\mu_p^\circ - \mu_i^\circ) - KT \ln C_i + \gamma_{ps} \Delta A_i \quad (1.13)$$

En el equilibrio local  $\Delta G_i = 0$ . El cambio de área  $\Delta A$  por añadir una molécula a la partícula depende del tamaño de la partícula. Su cálculo es sencillo. Para partículas esféricas de radio  $R_i$  el volumen es:

$$\frac{4}{3} \pi R_i^3 = n_i V_m \quad (1.14)$$

en donde  $V_m =$  volumen/molécula. Incrementando  $n_i$  por 1, hay un cambio en el radio por:

$$\Delta R_i \approx \frac{V_m}{A_i} \quad (1.15)$$

y el correspondiente cambio en área es:

$$\Delta A_i \approx \frac{2V_m}{R_i} \quad (1.16)$$

Por lo tanto, mientras más grande sea la partícula, más pequeño será el cambio de área y más pequeño el término de energía superficial en la ecuación  $\Delta G_i$  (Evans 1994).

En una dispersión que contiene partículas grandes y pequeñas, la concentración de soluto es mayor cerca de las partículas pequeñas y un flujo difusional del soluto va de las pequeñas a las grandes. Como resultado, las pequeñas reducen su tamaño y se disuelven, ocasionando un crecimiento en las grandes. Este efecto es conocido como envejecimiento o proceso de maduración de Ostwald (Evans 1994). Es decir, cuando se tienen partículas metálicas con diferentes tamaños en el intervalo nanométrico, queda en ellas una superficie con muy alta energía libre, lográndose sistemas inherentemente inestables en el que las partículas coalescerán de acuerdo al proceso de maduración de Ostwald.

Para evitar la coalescencia y lograr así la preparación de coloides cuánticos, se puede recurrir a diferentes técnicas de protección de superficie, como se describe en el punto II. 1.3., y así, con la presencia de un agente protector de superficie, la energía libre superficial en la partícula se ve afectada, ya sea por efecto estérico o por efecto de cargas, originando la interrupción del crecimiento cristalino.

## ***CAPÍTULO II***

***Métodos de Preparación:***

***Coloides Cuánticos y Autoensamblaje***

## **II.1. Métodos de preparación de coloides cuánticos**

Existen diversas técnicas para la obtención de coloides cuánticos, que en general pueden dividirse en dos grandes grupos: a) los métodos de dispersión y b) los métodos de condensación (Evans 1994; Matijevic 1992).

### ***II.1.1. Métodos de dispersión.***

**DISPERSIÓN:** Los materiales se encuentran en unidades gruesas, y se van convirtiendo en partículas finas, dispersas, adquiriendo tamaños coloidales. El método de dispersión mecánica produce partículas de tamaño limitado, porque las más pequeñas tienden a aglomerarse durante el proceso de molienda ya sea por la influencia de las fuerzas mecánicas involucradas o por su fuerza de atracción, resistiendo la redispersión en etapas subsecuentes. Otro método de dispersión consiste en el paso de un arco eléctrico entre dos placas de metal sumergidas en un líquido. Este proceso rasga partículas pequeñas de las superficies metálicas.

### ***II.1.2. Métodos de condensación.***

**CONDENSACIÓN:** Los métodos de condensación son los más utilizados y más versátiles que los de dispersión, ya que son las más favorables para lograr mayor grado de dispersión en soles (dispersión coloidal sólido en líquido) y, por lo tanto, para lograr menores tamaños de partícula. Los métodos de condensación consisten en la agregación de iones o moléculas para crear partículas coloidales, y dentro de ellas están las técnicas por reacción química, radiación, condensación de vapor, disolución y reprecipitación (Evans 1994).

Para el desarrollo de esta tesis se han seleccionado tres técnicas para la obtención de coloides cuánticos de oro, que corresponden a esta clasificación, y estas son reducción en solución acuosa (Turkevich 1951, Wilcoxon 1991), reducción en microemulsión (Wilcoxon 1991, Schwerzel 1994) y reducción por transferencia de fase (Brust 1994, Whetten 1996, Alvarez 1997). Todas estas por reacción química.

Durante la selección del método a utilizar se han seguido ciertos criterios que a continuación se mencionan.

- a) El método que se utilice debe conducir a la obtención de coloides cuánticos de oro con tamaño en el intervalo de interés (1 a 10 nm); con el propósito de obtener el menor tamaño posible, pues es donde son más evidentes los efectos cuánticos de tamaño.
- b) La distribución de tamaño de las partículas debe de ser angosta
- c) Dichos sistemas deben obtenerse fácilmente con la suficiente pureza para ser analizados, lo que influye directamente en la posibilidad de una futura aplicación.
- d) El producto que se obtenga debe poder manejarse (manipularse) como cualquier compuesto, pesarse, medirse.

### *II.1.3. Preparación de coloides cuánticos metálicos y protección de superficie.*

El oro es uno de los metales nobles más inertes ante la oxidación y corrosión, siendo adicionalmente un excelente conductor de la electricidad (Nuzzo 1983). Por esto, este metal se ha elegido como la base para el análisis de coloides cuánticos y de la formación de superredes por autoensamblaje; ha servido como modelo para entender algunos fenómenos básicos en el área de nanopartículas metálicas, tanto de síntesis como de análisis estructural y su comportamiento ante estímulos externos (Schaaff 1997). Los resultados de estos estudios podrán utilizarse para la síntesis y caracterización de otro tipo de partículas de diferentes materiales y su ordenamiento por autoensamblaje, aprovechando propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas, etc., según sea el caso de acuerdo al material empleado.

De la gran diversidad de métodos que se han reportado para la preparación de nanopartículas metálicas (Wilcoxon 1993, Fecht 1992, Hernández 1991, Turkevich 1951), las técnicas coloidales de condensación específicamente son las que permiten la obtención de partículas con cierto control dentro de un intervalo de tamaños, al determinar las condiciones fisicoquímicas del proceso elegido que conducen al crecimiento cristalino



(Brust 1994, Whetten 1996). Si las partículas se obtienen por estos métodos coloidales dentro del intervalo de tamaño en el que se observan propiedades cuánticas recibirán entonces el título de coloides cuánticos.

Las partículas en un medio líquido pueden permanecer suspendidas mientras sean lo suficientemente pequeñas de modo que la gravedad pueda ser compensada por la energía cinética (movimiento browniano); como consecuencia, la agregación de partículas por colisión se reducirá. En el caso de que se observe coalescencia, debe estabilizarse la superficie ya sea por estabilización de cargas o estabilización estérica. Este proceso de estabilización es lo que se llama pasivación. En el proceso de pasivación, lo que ocurre es que, los átomos superficiales, al no tener saturada su esfera de coordinación como en el caso de los átomos en el seno de la partícula, poseen la capacidad de reaccionar con otras moléculas con el fin de saturar su esfera de coordinación y aumentar su estabilidad energética. Existen diferentes procesos que se utilizan para pasivar o estabilizar energéticamente a la partícula para evitar la coalescencia. La manera más común es mediante repulsión electrostática que resulta de la carga en las partículas coloidales, reacciones ácido o base de la superficie o de alguna otra reacción química interfacial. De manera alternativa, se puede inducir la estabilidad estérica en una nanopartícula por la absorción de polímeros o por solvatación, ya sea con el uso de un surfactante o por la interacción con el disolvente (Evans 1994, Brust 1994, Wang 199.)

Algunas otras técnicas se han aplicado para estabilizar las nanopartículas, como es la preparación de vesículas de lípidos y bicapas (por ejemplo, formación de películas Langmuir-Blodgett) (Wang 1998). Otro método que se utiliza para la síntesis y estabilización de las nanopartículas son las microemulsiones invertidas, en las que las soluciones acuosas de los iones inorgánicos que contienen al material requerido para formar las nanopartículas se dispersan en soluciones no acuosas de un surfactante (Schmid 1994, Wilcoxon 1993, Schwerzel 1994).

Una manera muy particular de evitar el crecimiento y promover la estabilización contra la aglomeración es envolver a la partícula con una monocapa de especies orgánicas. Esto es lo que se llama protección de coloide. Un ejemplo son los tioles ( $\text{RSH}$ ,  $\text{R} = \text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$ ) (Schwerzel 1994, Andres 1996), que se enlazan fuertemente a la superficie de ciertos materiales, por ejemplo los compuestos organozufrados en solución o en vapor, pueden

depositarse en superficies de oro por medio de un proceso de quimisorción (Badia 1997, Nuzzo 1990), en el que hay un traslape de los orbitales electrónicos del azufre con los del oro (Clark 1974). Una de las técnicas de preparación de nanopartículas que se utiliza para este proceso de estabilización, es la reducción por transferencia de fase, en el que el ión metálico se transfiere a la fase en la que se encuentra un agente protector de superficie (moléculas de tiol) y se reduce en presencia de este (Brust 1994). Adicionalmente, estas moléculas protectoras de superficie, pueden cumplir la función de espaciadoras y uniones de ensamblaje durante la formación de superredes o cristales coloidales (Schmid 1997, Whetten 1996).

### ***II.1.4. Método de obtención de coloides cuánticos de oro por reacción química.***

- a) *Reducción en disolución acuosa* (Turkevich 1951). El pionero en el desarrollo de coloides en solución acuosa fue Faraday, quien logró la reducción de oro en solución acuosa a partir de fósforo blanco en éter dietílico, obteniendo soles con partículas en el intervalo de (20 a 150 Å) según se infiere ahora después de analizar las partículas obtenidas con esa técnica. Los primeros trabajos acerca de la preparación de oro coloidal se refieren a la reducción en fase acuosa del metal en estudio, obteniendo de acuerdo al método partículas desde 5 nm hasta 200 nm. Según informan estos trabajos, la reducción de Au<sup>III</sup> con citrato, hidrazina y LiBH<sub>4</sub> (Turkevich 1951, Wilcoxon 1993) permite obtener coloides cuánticos con tamaño de partícula en el intervalo de interés (1-10 nm) y para evitar la coalescencia entre éstas, se recurre a la estabilización de cargas con los mismos subproductos de la reacción. En este trabajo se sintetizaron partículas de oro por reducción del Au<sup>III</sup>. Se partió de una solución acuosa de HAuCl<sub>4</sub> utilizando diversos reductores como citrato de sodio, sulfato de hidrazina, e hidruro de boro y litio.
- b) *Reducción en microemulsión invertida* (Wilcoxon 1993, Schwerzel 1994). Esta técnica se utilizó debido a la factibilidad que se tiene de controlar el tamaño de partícula que se forma dentro de las micelas, al controlar el tamaño de estas, y la estabilización de la partícula la provee el mismo surfactante utilizado para formar la microemulsión. La

importancia de esta técnica, radica en que al realizarse la reacción de reducción dentro de las micelas de la microemulsión, que funcionan en este caso como pequeños reactores, se determina el tamaño de las partículas que se obtienen del metal reducido.

También en este trabajo se parte de una solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$  formando la microemulsión invertida con dioctilsulfosuccinato de sodio (AOT) como surfactante, en hexano. La reducción se realiza con hidruro de boro y sodio, en donde el tamaño de partícula será controlado por el tamaño de micela, y la coalescencia se evitará por el mismo efecto del surfactante que permitirá la protección de la superficie de la partícula.

c) Reducción por transferencia de fase (Brust 1994, Whetten 1996). El tamaño de las partículas se controla por la presencia de un agente protector de superficie en la etapa de reducción, al igual que la coalescencia de las mismas. Desde el inicio del desarrollo de este método por M. Brust, se han realizado numerosas modificaciones con el propósito de optimizarlo. Las características de las partículas que se han informado en la literatura, obtenidas por éste método de síntesis, se acercan a los objetivos que se plantean en esta tesis, tanto en tamaño, como en estabilidad dimensional.

Las reacciones de catálisis por transferencia de fase, como es el caso de este tipo de reducción, han sido muy utilizada en la síntesis orgánica para llevar a cabo reacciones en medios orgánicos cuando los reactantes están presentes en fase acuosa (Cunnane 1988). En el caso de oxidaciones y reducciones se ha considerado que el propósito de la catálisis por transferencia de fase es transferir las especies acuosas redox a la fase orgánica. En este trabajo de tesis es importante realizar la etapa de reducción en una fase orgánica, en presencia del agente protector de superficie, un tiol, el cual controlará el crecimiento de las partículas y a su vez evitará la coalescencia de las mismas.

Al igual que en los casos anteriores, se parte de una solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$ , y en un sistema de dos fases, por medio de un agente de transferencia de fase como el bromuro de tetraoctilamonio, un anfifilo, se transfiere el metal de interés a la fase orgánica, en donde se realizará la reducción en presencia de un protector de superficie que permitirá controlar la coalescencia y con esto el tamaño de partícula.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### *II.2. Autoensamblaje de coloides cuánticos.*

Debido a sus propiedades físicas y químicas, el uso de nanopartículas metálicas como puntos cuánticos por ejemplo en nanoelectrónica, demandan su ordenamiento regular en una, dos o tres dimensiones (1D, 2D, 3D). Se han intentado numerosos métodos para alcanzar estos ordenamientos, que en años anteriores habían pasado desapercibidos. Para poder existir en solución así como en estado sólido los coloides requieren de una capa protectora en su superficie. Así, se tiene en esta misma capa al espaciador que permitirá obtener arreglos ordenados de 1, 2 y 3 D (Wang 1998, Schmid 1997). Tal como se menciona anteriormente, las áreas de fotónica y microelectrónica serían favorecidas con el desarrollo de estos sistemas con estructuras unidimensionales como lo son los nanotubos, bidimensionales como monocapas y tridimensionales, que permitirían la transmisión selectiva de señales electrónicas.

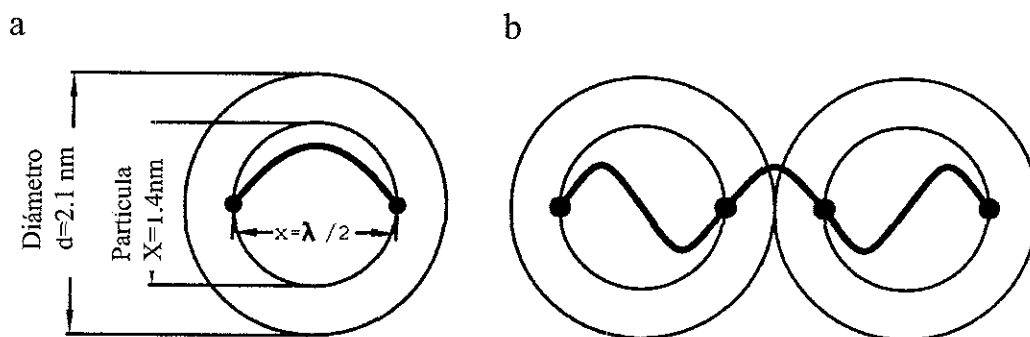
Las coloides cuánticos no sólo son interesantes por sus propiedades individuales, sino también por el acoplamiento entre ellas. Se ha informado recientemente que el acoplamiento entre una partícula y otra presenta fenómenos interesantes como lo es el transporte de electrones (Simon 1999).

Contrario a lo que se encuentra en un sólido macrocristalino en donde el fenómeno de conducción electrónica se realiza a través de estados continuos de energía, en el caso de un confinamiento cuántico el carácter metálico del material va disminuyendo, aproximándose al comportamiento de conducción de un material semiconductor o aislante; es decir, los estados energéticos de la nanopartícula se vuelven discretos. Algunas de las propiedades interesantes que se logran con el acoplamiento de nanopartículas (Schimid 1997) como en la figura II 1, separadas con espaciadores orgánicos son el efecto de bloqueo coulombiano (Yamaguchi 1998 ) y el de tunelaje controlado conocido como “single electron tunneling” (SET) (Claeson 1998 ), lo que implica una transmisión electrónica controlada a través de estos sistemas.

Como se mencionó en la sección anterior, si una partícula metálica posee un diámetro correspondiente a una longitud menor de 10 nm, que es mucho menor que algunas escalas de longitud características tales como la longitud de onda de De Broglie ( $\lambda=h/p$ , en donde  $h$ = constante de Plank, y  $p$ = momento) de un electrón a temperatura ambiente (Simon 1999,

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Schmid 1997), los electrones del material se encuentran confinados en una área que sólo permite el paso de electrones bajo ciertas condiciones.



**Figura II.1.** a) Nanopartícula metálica de tamaño dentro del intervalo de la longitud de onda de de Broglie ( $\lambda$ ), protegida con un material estabilizante. Se compara el diámetro de la nanopartícula con una onda plana unidimensional, y representa el estado basal de la nanopartícula. b) El estado excitado de dos nanopartículas vecinas permite el acoplamiento de funciones de onda (Schmid 1997)

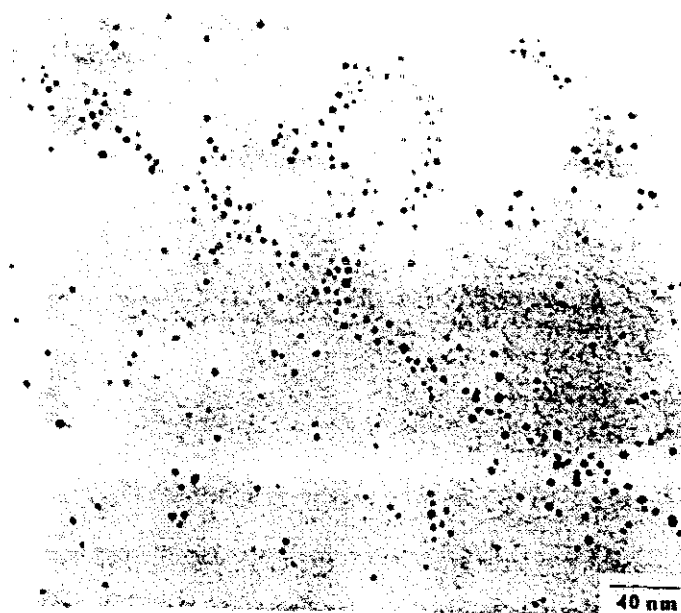
Si la separación entre las partículas es de aproximadamente 1 nm en 1, 2 ó 3 dimensiones, se permite el transporte controlado de cargas unitarias entre partículas vecinas. Este proceso de SET, ha sido reconocido como un concepto fundamental para la miniaturización en la electrónica (Simon 1999, Whitesides 2001). La ventaja de los arreglos de partículas pequeñas con respecto a los circuitos de litografía es que pueden utilizarse a temperatura ambiente y estos últimos requieren de enfriamiento a milikelvin (Simon 1999).

### **II.2.1. Formación de cristales coloidales.**

Existen algunas suspensiones de partículas coloidales idénticas en tamaño, forma e interacción, llamadas suspensiones monodispersas. En estas ocurre un fenómeno ausente en sistemas polidispersos, llamado cristalización coloidal (Murray 1995, Schmid 1994). Bajo condiciones apropiadas, los coloides se acomodan espontáneamente en estructuras periódicas, formando un sistema conocido como cristal coloidal. Estos cristales difieren de los atómicos o moleculares en que no poseen arreglos atómicos internos o moleculares idénticos.

En cristales coloidales de partículas esféricas o tendientes a la esfericidad, las estructuras cristalinas que se adoptan son idénticas a aquellas que se encuentran en cristales formados por átomos esféricos (con nubes electrónicas de simetría esférica) como son los gases nobles y los metales alcalinos. Existen algunos métodos para la formación de estas estructuras, de las cuales en este trabajo se utilizan las técnicas de Langmuir (Gaines 1985) y la cristalización en ambiente de vapores de disolvente (Gutiérrez-Wing 2000).

Entre los trabajos que ya han sido publicados, destacan los de Heat et al (1997) por ejemplo, que han empleado la técnica Langmuir de formación de películas, en la que se modifican los parámetros de presión y temperatura, utilizando como base nanopartículas de oro protegidas con 1-dodecanotiol. En sus trabajos informan la obtención de algunos pseudoarreglos de partículas lineales y circulares a los que ellos han llamado ordenamientos en una dimensión (figura II.2). Se puede observar que realmente no existe ninguna preferencia directa para el ordenamiento regular entre partícula y partícula, sino que más bien hay una orientación de grupos de partículas en una dirección.

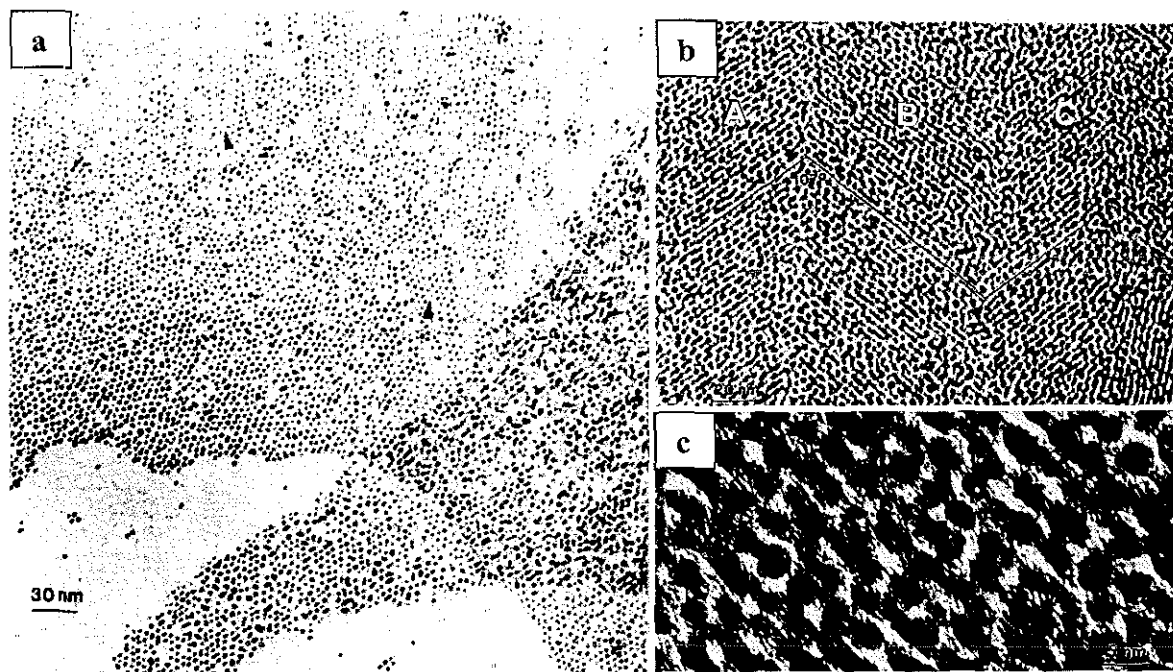


*Figura II.2. Imagen de un arreglo ordenado en una dimensión obtenido por la técnica de Langmuir (Heat 1997)*

Otra de las técnicas que se ha dado a conocer para la formación de ordenamientos en dos y tres dimensiones es la de cristalización lenta, en el que el sistema coloidal en estudio se

deposita sobre el sustrato elegido. Esta técnica se basa en que controlando el tiempo de evaporación del disolvente, o el secado de la muestra al adicionar más disolvente a medida que este se va volatizando, se permite que las partículas se acomoden de manera ordenada, logrando las superredes de nanopartículas en las que se presenta el proceso de interdigitación entre los tioles que protegen a la superficie de las mismas.

En la figura II.3 se presenta el trabajo de Wang et al. (1998), que es muy similar al de Whetten et al (1996), en el que se puede apreciar el tipo de ordenamientos para el caso de partículas de oro protegidas con 1-dodecanotiol, obtenidos con esta técnica de cristalización lenta. En la figura II.3a se muestra un ordenamiento en dos dimensiones, observando que dicho arreglo se presenta en un régimen de dominios, al igual que en el ordenamiento en tres dimensiones presentado en la figura II.3b, en el que los ordenamientos tienen zonas desordenadas intermedias. En la figura II.3c se presenta una ampliificación del ordenamiento en tres dimensiones, nótese que aún hay irregularidad en las posiciones de las partículas en el ordenamiento.



*Figura II.3. Se presenta en las imágenes el tipo de ordenamientos informados por Wang et al (1996), (a) en dos dimensiones y (b) en tres dimensiones, se marcan diferentes dominios A, B y C; (c) ampliificación de una zona de (b)*

Este es uno de los primeros trabajos que informan sobre la obtención de superredes por autoensamblaje a partir de una dispersión coloidal de partículas de oro pasivadas con tioles, en donde se han controlado las condiciones de interacción del disolvente para el autoensamblaje de las partículas.

Para en esta técnica no se detectan las condiciones experimentales del método que permitan modificar el tipo de estructura que se pueda obtener, excepto el tiempo de secado de la muestra.

En esta tesis se ha sistematizado un nuevo método de preparación de superredes, retomando algunas de las propuestas de Zanchet et al (1999). La técnica consiste en que, una vez que las partículas de coloides cuánticos han sido depositadas en el sustrato elegido, en este caso una rejilla de cobre para TEM recubierta de carbón, se les proporciona una atmósfera de vapor de algún disolvente, de manera que se pueda formar una pseudosolución gas-nanopartículas. Esta condición permitirá la interacción de las partículas con el vapor de disolvente a través del protector de superficie, confiriéndoles suficiente movilidad para que ellas mismas, por efectos electrostáticos busquen su configuración de mínima energía.

Con este proceso se pretende buscar un reordenamiento de las nanopartículas de oro protegidas una vez que ya han sido depositadas sobre un sustrato.



### **II.3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.**

En los últimos años, con el desarrollo de nuevas áreas en todos los campos del conocimiento, tanto en la ciencia básica como en la aplicada, han surgido nuevas propuestas basadas en materiales nanoestructurados que conducen al mejoramiento en el funcionamiento de equipos, tratamientos médicos, transmisión de señales y rendimiento de materiales, entre otros

Sin embargo, muchas de estas propuestas aún no se llevan a cabo y algunas otras, al no comprender detalladamente su proceso de formación y su estado fisicoquímico final no se pueden aplicar directamente en una nueva tecnología. Tal es el caso del aprovechamiento de coloides cuánticos metálicos, que como se presenta en los capítulos I y II, representan un desarrollo potencial de áreas como nanofotónica, nanoelectrónica, medicina, catálisis, entre otras, tanto por sus propiedades individuales como por el acoplamiento entre ellas. Con el objeto de avanzar en esta área, se ha propuesto para este trabajo de tesis el estudio de coloides cuánticos de oro y su formación en superredes por autoensamblaje, conducido por un objetivo general:

***“Generar coloides cuánticos de oro estables ante coalescencia, y posteriormente autoensamblarlos para su formación en superredes”***

Para lograr este objetivo, se plantearon las siguientes hipótesis:

- 1.- Las características de las partículas coloidales, como son tamaño, estabilidad, facilidad de manipulación, dependen del método utilizado para su preparación.
- 2.- La energía superficial de las partículas pequeñas es el factor determinante a controlar para la preparación de los cristales coloidales.

Una vez establecidas las hipótesis, se plantearon los siguientes objetivos específicos que nos conducirán a probar estas hipótesis.

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

## **CAPITULO II**

---

- 1.- Obtener diferentes sistemas coloidales estables de oro con tamaños de partícula en el intervalo de 1 a 10 nm aproximadamente.
- 2.- Realizar un estudio estructural de las nanopartículas de oro.
- 3.- Establecer un método para el crecimiento de cristales coloidales por autoensamblaje de las nanopartículas coloidales.
- 4.- Determinar los parámetros experimentales que conducen a la formación de cristales coloidales de oro.

*CAPÍTULO III*

*Desarrollo Experimental*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III. Desarrollo Experimental

Se describe el procedimiento experimental utilizado para el logro de los objetivos de esta tesis. En la primera parte se detallan las técnicas empleadas para la obtención de coloides cuánticos de oro. Debido a que las dos primeras técnicas analizadas no resultaron favorables para el objetivo de este trabajo, no se presentan con gran detalle, enfocando el estudio principalmente al procedimiento de preparación vía reducción por transferencia de fase, que es el que proporcionó los mejores resultados. Posteriormente se describen las técnicas de autoensamblaje de coloides cuánticos desarrolladas para la preparación de superredes. Por último, se presentan las técnicas utilizadas para el análisis de los coloides cuánticos.

#### *III.1. Preparación de coloides cuánticos.*

##### *III.1.1.Reducción en solución acuosa.*

Materiales:

- Solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4$   $2.54 \times 10^{-3}$  M. ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  al 99.9+% de Aldrich Chem Co ).
- Reductor seleccionado: a) solución de citrato de sodio 0.068M (citrato de sodio dihidratado al 99+%Aldrich Chem Co ), b) solución de sulfato de hidracina 0.1537M ( $\text{H}_2\text{NNH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  99+% Fisher Sci.) pH=1, c) hidruro de boro y litio 0.25 M ( $\text{LiBH}_4$  95% Aldrich Chem.Co.).
- Agua desionizada (marca HYCEL, conductividad 1.0  $\mu\text{mho/cm}$ , pH 6).
- Los reactivos se utilizaron tal como se recibieron. Las soluciones fueron preparadas en el momento de realizar los experimentos.

Procedimiento:

Se tomaron como base los procedimientos descritos por Turkevich (1951) y Wilcoxon (1993). Con agitación constante y vigorosa, se añade 1 ml de la solución de  $\text{HAuCl}_4$  a 20 ml de agua desionizada. A este sistema, una vez homogéneo a la vista, agregar 0.1 ml del

reductor seleccionado. Mantener en estas condiciones el tiempo estipulado (modificando los tiempos de reacción desde 30 minutos hasta 4 horas de reacción). Otro de los parámetros que se modificó fue la temperatura, desde 18° C hasta 100° C. Se toma una muestra de la dispersión resultante para ser analizada por TEM y posteriormente por HREM.

### ***III.1.2. Reducción en microemulsión invertida.***

Materiales:

- Surfactante: Dioctilsulfosuccinato de sodio (AOT) (98% Aldrich Chem Co.)
- Solución acuosa de HAuCl<sub>4</sub> 0.01M (HAuCl<sub>4</sub> 3H<sub>2</sub>O 99.9+% Aldrich Chem Co.)
- Reductor: Hidruro de boro y sodio como reductor 0.025M (NaBH<sub>4</sub> 99% Aldrich Chem Co.)
- Hexano (C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> 95+% grado espectrofotométrico Aldrich Chem Co.)
- Agua desionizada (marca HYCEL, conductividad 1.0 μmho/cm, pH 6)

Procedimiento:

Para el desarrollo de esta síntesis se tomaron como base los métodos de Wilcoxon (1993) y Schwerzel (1994). Con agitación constante y vigorosa, a temperatura ambiente, se forma la microemulsión con hexano como fase dispersora y la solución de HAuCl<sub>4</sub> como fase dispersa. Se añade el reductor disuelto en agua manteniendo la agitación. La adición de la solución del metal así como de la solución del reductor se realiza tomando como base del sistema una  $\omega = 6$  a 13 ( $\omega =$  relación molar agua/surfactante), y una relación molar 16:1 de reductor:oro. Después de determinado tiempo de reacción (modificado desde 1 hasta 4 horas), se procede a purificar el material evaporando el disolvente y el producto se lavó con etanol (se observa que un lavado extensivo arrastra al surfactante, provocando la coalescencia de las partículas). De aquí se vuelve a disolver el producto en hexano, de donde se toma una muestra para su análisis por TEM y posteriormente por HREM.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### III.1.3. Reducción por transferencia de fase.

Materiales:

- Solución acuosa de  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  0.1M ( $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  99.9+% Aldrich Chem Co )
- Reductor: Solución acuosa de  $\text{NaBH}_4$  0.25M ( $\text{NaBH}_4$  99%, punto de fusión: 400°C, de Aldrich Chem Co.)
- Anfifilo para transferencia de fase: Bromuro de tetraoctil amonio (TNOB) ( $(\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}$  98%, punto de fusión: 97-99°C, de Aldrich Chem Co )
- n-alquiltioles : 1-hexanotiol, con C=6 (95%, punto de fusión: -81); 1-octanotiol, con C=8 (98.5%); 1-decanotiol, con C=10 (96%, punto de fusión: -26°C); 1-dodecanotiol, con C=12 (98+%); 1-hexadecanotiol, con C=16 (92%, punto de fusión: 18-20°C).
- Etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  99.9% Aldrich Chem Co. )
- Tolueno ( $\text{C}_7\text{H}_{13}$  99.8% grado HPLC Aldrich Chem Co.)
- Agua desionizada utilizada para las soluciones de  $\text{HAuCl}_4$  y  $\text{NaBH}_4$  (marca HYCEL, conductividad 10  $\mu\text{mho/cm}$ , pH 6)

Procedimiento:

Esta síntesis se realizó a partir del método descrito por Brust et al 1994. A temperatura ambiente y con agitación constante y vigorosa (600 rpm aproximadamente) durante toda la reacción, se disuelven 0.5475 g de TNOB en 20 ml de tolueno. Se añaden 2 ml de la solución de  $\text{HAuCl}_4$  manteniendo al sistema bajo las mismas condiciones (5 moléculas de TNOB por cada átomo de oro). Se observa un cambio de coloración de amarillo a rojizo. Después de una hora, se adicionan 0.3 ml del tiol seleccionado\* (6 moléculas de tiol por cada átomo de oro, 6S:1Au), entonces la coloración desaparece, obteniéndose un sistema transparente. Con goteo lento se van incorporando 6.25 ml de la solución del reductor, con lo que se va desarrollando una coloración café oscura en el sistema de reacción (12 moléculas de  $\text{NaBH}_4$  por cada átomo de oro). Se mantiene el sistema en estas condiciones hasta transcurridas tres horas de reacción\*\*.

Para purificar el material, se toma la fase orgánica y se precipita el producto en 200 ml de etanol a  $-12^{\circ}\text{C}$ . Se filtra el precipitado y se disuelve en tolueno. Se repite 2 veces más el proceso de purificación. Se obtiene al final una solución en tolueno de las partículas de oro protegidas con tiol de longitud de cadena de carbono seleccionada. De esta última se toma una muestra para ser analizada por TEM y posteriormente por HREM

\* Se modificó el tipo de protector de superficie, utilizando tioles con diferentes longitudes de hidrocarburo desde  $C = 6$  hasta  $C = 16$ . Esto se hizo con el objeto de optimizar la obtención y estabilidad de los sistemas. En este caso se realizó la protección de superficie por efectos estéricos, por lo que se analizó el tamaño de longitud de cadena para determinar la longitud de cadena que proporcionó la mejor protección, observando las características de producto de síntesis con cada tiol. Se ha seleccionado la familia de los tioles debido a que el azufre es un elemento de gran afinidad con el oro, por lo que las uniones que se puedan formar entre ambos elementos permitirá la obtención de sistemas más estables. La energía promedio del enlace  $\text{Au-S} = 418 \pm \text{KJ/mol}$ .

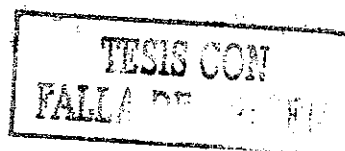
\*\* Estas fueron las condiciones óptimas de reacción, en las que se logró obtener el sistema con las características deseadas. Sin embargo, para llegar a esto, se consideraron diferentes excesos de reactivos en relación a la concentración del metal de interés, ya que existen diferentes propuestas para el mecanismo de reacción, de los cuales ninguno ha sido comprobado.

### **III.2. Formación de Superredes por Autoensamblaje**

Para la preparación de las superredes se tomó como base el sistema de coloides cuánticos de oro enlazados a 1-dodecanotiol, que fue la muestra con las mejores características de estabilidad dimensional y distribución de tamaño de partícula.

#### ***III.2.1. Preparación de superredes por técnicas de Langmuir.***

Material:



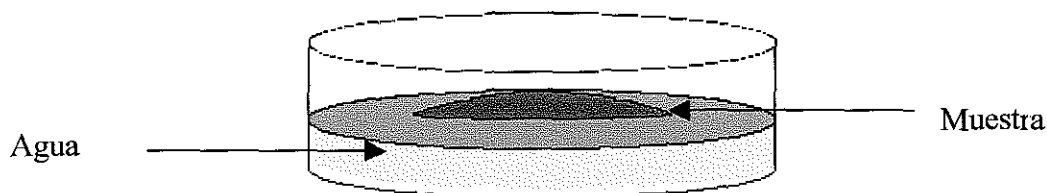
## CAPITULO III

---

- Solución en tolueno de nanopartículas de Au protegidas con tiol
- Agua desionizada (marca HYCEL, conductividad 1.0  $\mu\text{mho/cm}$ , pH 6)
- Caja petri
- Rejillas de cobre de 300 mesh para TEM recubiertas de carbón, marca SPI

### Procedimiento:

A temperatura ambiente, se tomaron 2 gotas de la solución en tolueno de los coloides de oro protegidos con 1-dodecanotiol (6S:1Au) con una concentración de 2 mg/ml, y se colocaron en una caja petri de 10 cm de diámetro con agua desionizada, como se indica en la figura III.1, tapando posteriormente la caja para realizar una evaporación lenta del tolueno de la muestra. Una vez formada la película que flota en el agua se tomó una muestra para ser analizada por TEM.



*Figura III.1. Sistema utilizado para el ordenamiento de nanopartículas por la técnica de Langmuir.*

### ***III.2.2. Preparación de superredes por la técnica de Cristalización en Ambiente de Vapores de Disolvente***

#### Material:

- Solución de nanopartículas de Au protegidas con tiol en tolueno, concentración de 2 mg/ml.
- Tolueno (99.8% grado HPLC Aldrich Chem Co.)
- Pesafiltro de 50 X 70 mm
- Rejillas de cobre de 300 mesh para TEM recubiertas de carbón, marca SPI
- Horno de vacío de temperatura controlada marca Scorpion.
- Termómetro

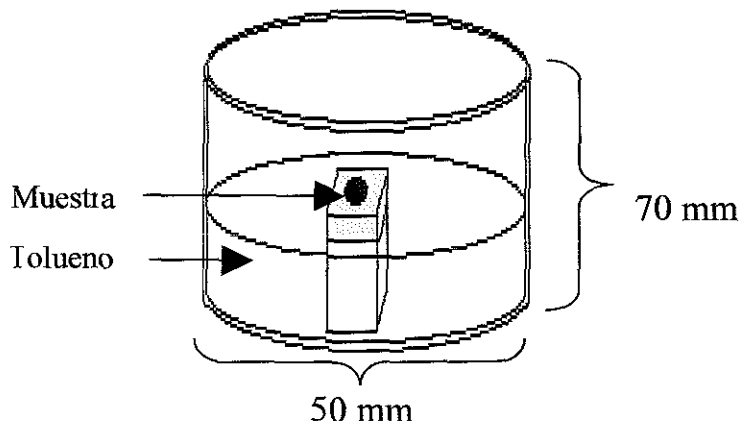


Procedimiento:

Este segundo método es la cristalización en atmósfera de vapores de disolvente, en este caso, de tolueno. Se basa en el principio de que al incrementar la temperatura del sistema, se modifica la saturación de la atmósfera por vapores de disolvente dentro de la cámara en la que se encuentra la muestra seca en estudio, así la energía cinética de los sistemas partícula-tiol aumenta y con esto también la densidad de partículas en regiones localizadas, induciendo a una autoorganización de las mismas hacia configuraciones de menor energía que en el estado inicial. A este tipo de configuraciones les llamaremos superredes de las nanopartículas protegidas con tiol por mecanismos de autoensamblaje.

La técnica consiste en colocar la muestra de nanopartículas, en este caso de oro en solución de tolueno, sobre una rejilla de cobre para TEM, recubierta con carbón. Esta se coloca sobre un soporte que posteriormente es introducido dentro de un cristalizador de 70 X 50 mm al que previamente se le añadieron 20 ml de tolueno, y después se cierra con tapa de vidrio (ver figura III.2). Se introduce todo este sistema dentro de un horno de vacío de temperatura controlada.

Para estudiar el tipo de ordenamientos por autoensamblaje, el efecto de la temperatura y el tiempo de experimentación, se analizó el sistema bajo diferentes condiciones de temperatura (de 5 a 75°C), modificando el tiempo de residencia en la cámara desde algunas horas hasta días. Esta variación de condiciones propició directamente un cambio en la saturación de la atmósfera con los vapores del tolueno por una variación en la presión de vapor del mismo bajo las condiciones mencionadas.



**Figura III.2.** Sistema utilizado para el ordenamiento de nanopartículas por la técnica de cristalización en atmósfera de vapor de disolvente, en este caso de tolueno específicamente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### *III.3. Caracterización de los Coloides Cuánticos*

Para la caracterización de los Coloides Cuánticos se utilizaron las siguientes Técnicas:

- a) Microscopía Electrónica de Transmisión Convencional (TEM): Con ésta se determinó el tamaño, dispersión y estabilización de las partículas, tanto independientes como en las superredes formadas por autoensamblaje. Otro análisis realizado en este equipo, fue el comportamiento térmico de las muestras in situ, para determinar la estabilidad térmica de las mismas. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de Transmisión marca JEOL modelo JEM 2010 con un voltaje de aceleración de 200 KV, y resolución punto a punto de 2.3 Å, equipado con platina de calentamiento.
  
- b) Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HREM): Esta técnica permitió la determinación de la estructura de las nanopartículas tanto de manera independiente como en la superred. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL modelo 4000EX, con un voltaje de aceleración de 400kV y resolución punto a punto de 1.7 Å
  
- c) Espectroscopía por Pérdida de Energía de Electrones (EELS). Con el propósito de determinar la composición elemental de las partículas coloidales y asegurar la localización del agente protector de superficie, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión de emisión de campo, modelo FEG 2010, equipado con un filtro de imagen marca GATAN, que permite el mapeo elemental sobre la muestra en estudio.
  
- d) Espectrometría UV-Vis (UV-Vis): Las partículas en solución fueron analizadas en un espectrofotómetro UV-Vis marca UNICAM modelo UV4-200, con el software Vision 3.4 de Unicam Limited, con lo que se determinó la respuesta de absorción óptica de las partículas en solución.
  
- e) Análisis Térmogravimétrico (TGA): Utilizado para determinar la estabilidad térmica de las muestras y en conjunto con los resultados de TEM, se corrobora la temperatura de

coalescencia de las nanopartículas. El equipo utilizado fue un analizador térmico marca TA Instruments, modelo TGA 51

- f) Espectrometría Infrarroja (IR): Técnica empleada para determinar la composición final de las muestras. El espectrofotómetro empleado fue un Nicolet NEXUS 670, con el software OMNIC E.S.P., versión 5.2a
  
- g) Espectroscopía de Fotoelectrones (XPS) y Auger (AES): Con esta técnica se pudo determinar la composición elemental de los sistemas de partículas protegidas en su superficie con tioles, analizando de manera simultánea las diferentes especies de oro presentes en el sistema. Los equipos utilizados fueron, un espectrómetro de fotoelectrones marca RIBER CAMECA MAC-3 y un Scanning Auger Microprobe SAM PHI590 (Physical Electronics). El procesamiento de datos, incluida la deconvolución de las gráficas de XPS, se realizó con el programa Microcal Origin 5.
  
- h) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). Empleada para la observación y análisis elemental de los residuos de los análisis termogravimétricos, con el objeto de verificar la asignación del tiol al producto volatilizado durante la descomposición térmica de las nanopartículas de coloides cuánticos de oro protegidos con 1-dodecanotiol. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido marca Philips, modelo XL-30, equipado con una sonda de Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X marca EDAX.

#### Preparación de muestras:

Las muestras analizadas por TEM, HREM y EELS, se prepararon colocando una gota de la muestra en solución, sobre una rejilla de microscopía con las siguientes características: Rejillas de cobre de 300 mesh recubierta con carbón. Una vez que se ha evaporado completamente el disolvente, la muestra está lista para ser analizada.

Para el análisis por Espectroscopía UV-Vis, se prepararon las muestras en tolueno, con una concentración de 2mg/ml. Se modificó la lectura en el equipo desde el disolvente puro,

añadiendo muestra aumentando así la concentración de las partículas hasta alcanzar la saturación de la señal.

Con el objeto de determinar la concentración óptima de saturación de la superficie de las partículas con el agente protector de superficie, se realizó el monitoreo de las muestras obtenidas al modificar la cantidad de tiol (protector de superficie) durante la segunda etapa de preparación de los coloides cuánticos. Así, se analizaron las muestras obtenidas al utilizar las siguientes relaciones de S:Au durante la síntesis, 6S:1Au, 5S:1Au, 4S:1Au, 3.5S:1Au, 3S:1Au, 2S:1Au, 1S:1Au.

El análisis de la composición de las muestras por IR, se realizó utilizando el modo de reflectancia difusa, en el que la muestra se mezcló con KBr grado espectroscópico, haciendo el análisis en la región del IR desde 400 hasta 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

Para el análisis por AUGER y XPS se prepararon las muestras utilizando el principio de la formación de películas de Langmuir, a partir de una solución de partículas pasivadas con 1-dodecanotiol en tolueno. Se añadió al agua, una cantidad de la solución de coloides cuánticos en tolueno para que flotara, permitiendo que se evaporara totalmente el disolvente hasta que se formara la película de material. Posteriormente se depositó la película formada en soportes de aluminio y se procedió al análisis.

El análisis por TGA se realizó precipitando con etanol al coloide cuántico, de una solución de tolueno. El análisis de los residuos de TGA por SEM, se realizó adhiriendo una porción del residuo sobre cinta de carbón.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## *CAPÍTULO IV*

### *Resultados y Discusión*

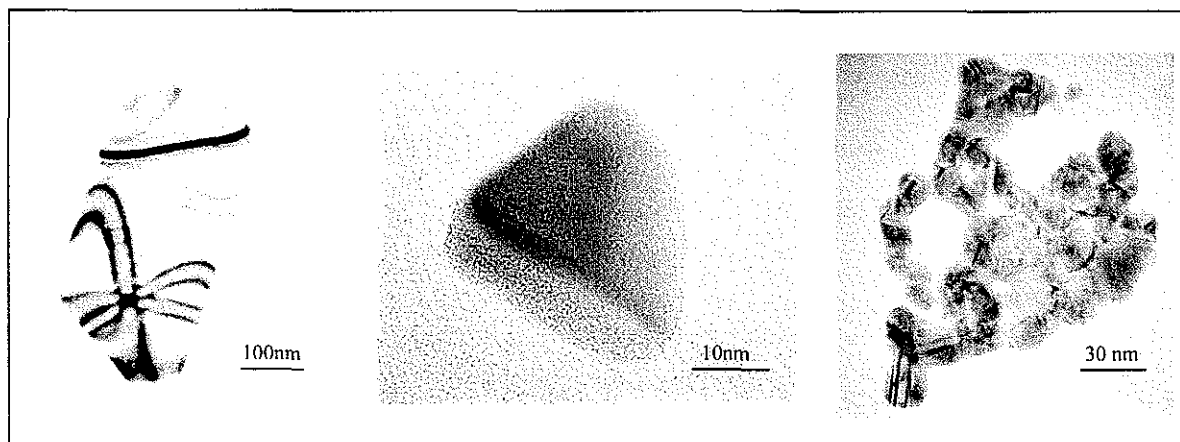
## **IV. Resultados y Discusión.**

### ***IV.1. Síntesis de Coloides Cuánticos de Oro.***

Se presentan los resultados de los tres métodos coloidales seleccionados para la obtención de partículas de oro con el tamaño de interés, entre 1 y 10 nm, en donde es posible observar efectos cuánticos, y que adicionalmente tengan la posibilidad de autoensamblarse para formar superredes. Se analiza principalmente el tercer método de preparación de coloides cuánticos de oro, el de reducción con transferencia de fase, que resultó ser el proceso más favorable para lograr los objetivos planteados para el desarrollo de esta tesis.

#### ***IV.1.1 Reducción en Solución Acuosa.***

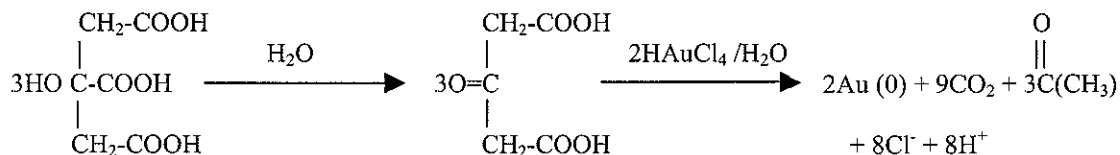
En el primer método de reducción en fase acuosa, se obtuvieron dispersiones coloidales de color rosa, rojo y morado, con partículas muy grandes y aglomerados de ellas, como se pudo determinar por TEM y HREM. La distribución de tamaño de partícula resultó dispersa e inhomogénea, en donde las dimensiones de las partículas iban desde 2 nm hasta 100 nm algunas con geometría bien definida, como triángulos, hexágonos, pentágonos y esferas, mientras que otras sólo mostraban formas irregulares, algunas como producto de una aglomeración y coalescencia entre ellas (fig. IV.1).



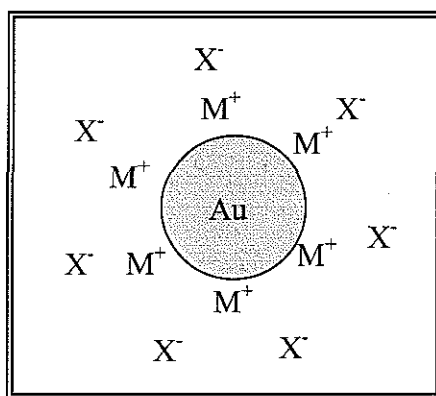
*Figura IV.1. Diferente estructura de algunas partículas de oro obtenidas por el método de reducción en solución acuosa*

En el proceso de reducción del metal con citrato de sodio, se tiene una etapa intermedia de transformación del reductor, que se ha nombrado como la etapa de inducción, en la que el

citrato se transforma a dicarboxilato de acetona (producto de oxidación del citrato) para reducir finalmente al metal (Kuyper 1933, Turkevich 1951). Los intermediarios y productos de la reacción no han sido reportados, pero de los experimentos realizados con ácido cítrico, se propone la siguiente reacción:

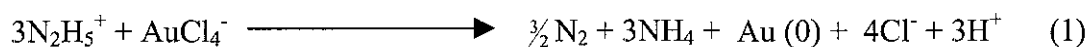


Para el producto final se propone la siguiente configuración de la figura IV.2, en la que la partícula de oro queda rodeada por una doble capa eléctrica con los subproductos de la reacción



**Figura IV. 2.** Representación gráfica de la estructura final de una partícula de coloides cuánticos de oro estabilizada por cargas electrostáticas de los subproductos de la reacción de reducción en solución acuosa.  $M^+$  y  $X^-$  corresponden a los iones adsorbidos y contraiones que estabilizan a la partícula ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Au}^+$ , etc)

Para la reducción con hidrazina (1) en medio ácido y borohidruro (2) respectivamente, se proponen las siguientes reacciones:

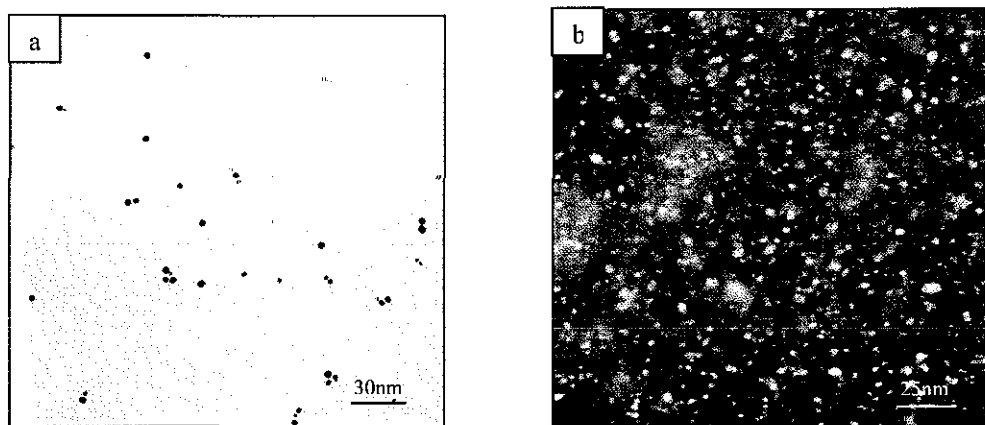


En ambas, la estructura final es la misma que se propone en la figura IV.1.2, también estabilizada por cargas electrostáticas con los subproductos finales de la reacción.

Este método, aún modificando condiciones de reacción como concentración de metal y reductor, de tiempo y temperatura, no funcionó para el objetivo planteado, por lo que se suspendió su investigación.

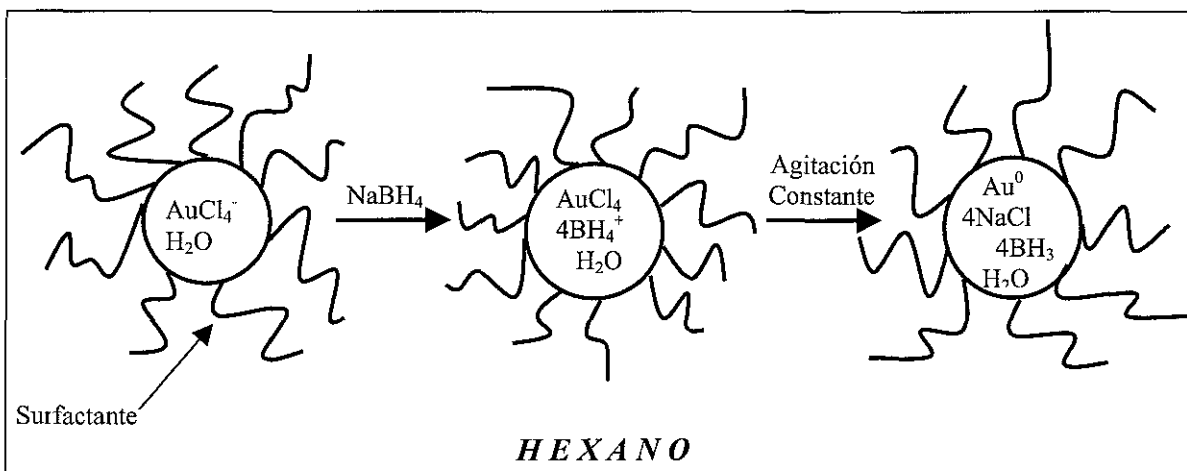
#### **IV.1.2 Reducción en microemulsión.**

Aunque de la literatura se sabe que este proceso es muy susceptible a variaciones en la solución, ya que las moléculas anfífilicas se asocian física y no químicamente cambiando el tamaño y forma de agregación en respuesta a variaciones en temperatura, pH, sales, etc. en la solución, con este segundo método basado en microemulsiones los resultados obtenidos fueron mejores que con el primero. Con este proceso se obtuvieron partículas con tamaños entre 2 y 10 nm, como lo demuestran imágenes de TEM (figura IV.3) en donde se advierte la presencia de partículas de tamaño más uniforme y más pequeño que las obtenidas con el primer método (fig. IV 1). Sin embargo, el proceso de purificación es muy delicado, pues la eliminación del surfactante debe ser parcial procurando que queden adheridas algunas cadenas del mismo a la superficie de la partícula para evitar aglomeración y coalescencia. Esto significa que el producto obtenido tendrá una gran cantidad de impurezas, que se pueden observar como zonas claras nebulosas en la imagen de campo oscuro que se muestra en la figura IV.3b, y que hacen difícil el análisis por microscopía del material así como su uso y aprovechamiento de propiedades.



**Figura IV.3.** Coloides cuánticos de oro obtenidos con el método de microemulsión invertida (a) Campo claro de sistema con AOT como tensoactivo (b) Campo oscuro de una muestra obtenida también por microemulsiones invertidas.





*Figura IV. 4. Representación gráfica de la formación de partículas dentro de una micela de una microemulsión*

El mecanismo de formación de las nanopartículas de coloides cuánticos de oro por microemulsión se presenta en la figura IV.4. Se observa que el tamaño de las mismas viene determinado por el tamaño de las micelas, que a su vez se determina por la relación agua/surfactante ( $\omega$ ) establecida desde el principio de la reacción.

De esta representación gráfica del sistema se observa que la estabilización de las partículas lo proporciona el mismo surfactante que ha formado a las micelas, sin que haya un enlace químico entre éste y el metal que forma a la partícula. Esto implica que con una purificación exhaustiva del sistema para eliminar subproductos de la reacción se provocaría la coalescencia de las nanopartículas, perdiéndose por completo el objetivo del método de síntesis.

#### ***IV.1.3. Reducción con Transferencia de Fase.***

Se han propuesto diversos mecanismos de reacción para este tipo de síntesis dentro de los cuales hay tres versiones principales (Brust 1994, Gonsalves 1997 y Templeton 2000), y aunque ninguno de estos mecanismos concuerdan completamente con los resultados aquí obtenidos, se verá que el propuesto por Gonsalves y por Templeton son los que más se aproxima a los resultados que se han obtenido en esta tesis. En la figura IV.5. se presenta un esquema general del proceso de preparación de los coloides cuánticos hasta la etapa previa a la purificación según el mecanismo de Brust y Gonsalves.

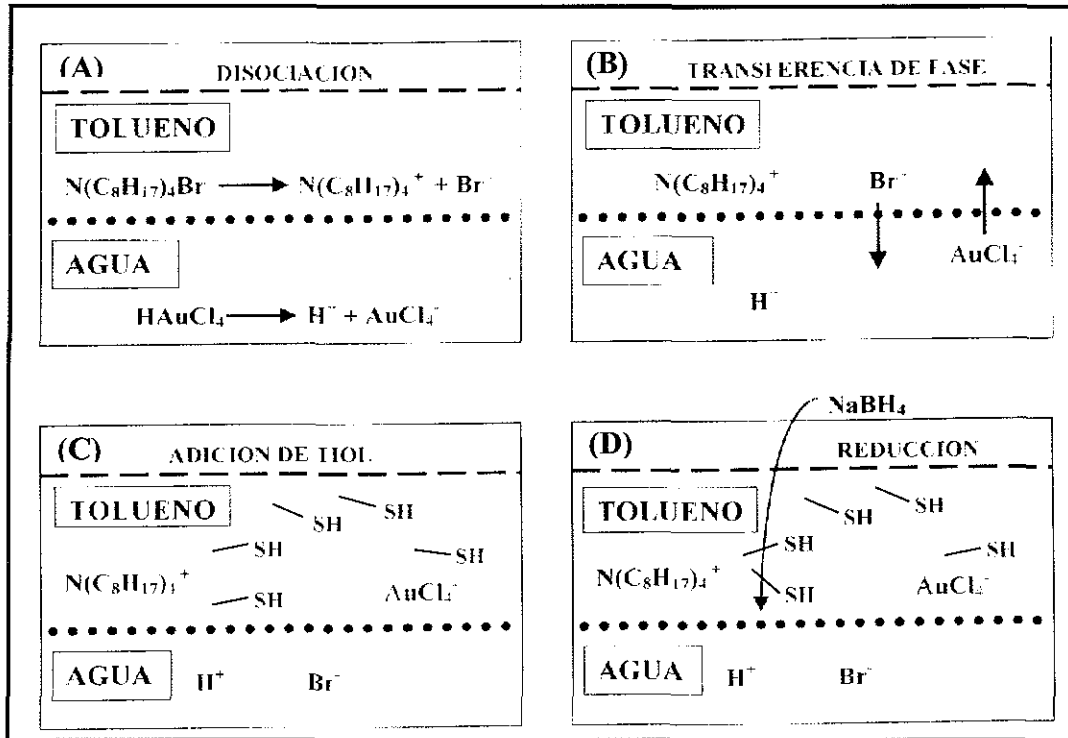


Figura IV.5. Proceso de preparación de coloides cuánticos de oro pasivados por el mecanismo de reducción por transferencia de fase, hasta la etapa anterior a la purificación. Esto coincide con los mecanismos propuestos por Brust y Gonsalves hasta esta etapa.

El mecanismo de reacción propuesto por Brust et al. (1994), y que corresponde al primer trabajo reportado en la literatura con esta metodología, se presenta en la figura IV.6. Este propone en la etapa final la obtención de partículas rodeadas por 1-dodecanotiol, en donde aún se conserva el H original de la molécula de tiol. Esto implica que no hay ningún enlace fuerte entre la partícula de oro y el protector de superficie.

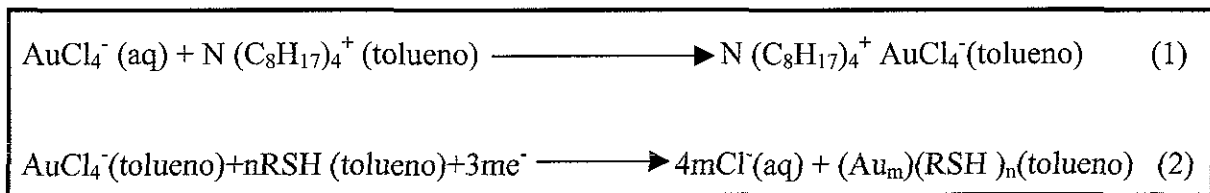
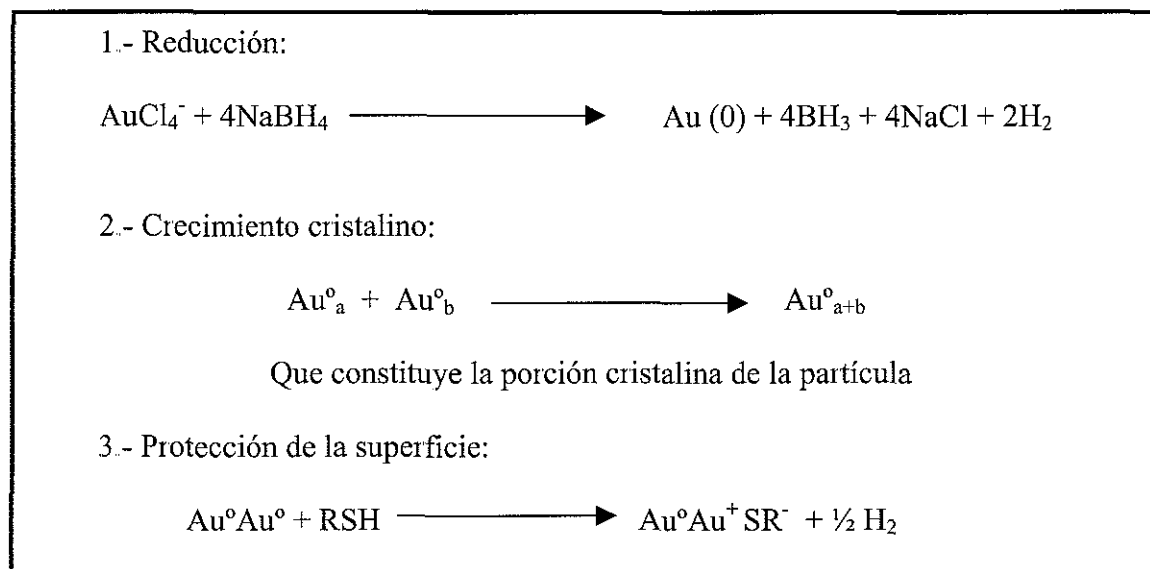


Figura IV.6. Reacción propuesta por Brust et al 1994. Nótese que en la interacción Au-tiol, se conserva el Hidrógeno, hecho que no concuerda con los resultados observados ni los cálculos realizados. La fuente de electrones proviene del NaBH<sub>4</sub> utilizado como reductor.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El segundo mecanismo que se reporta es el del trabajo desarrollado por Gonsalves et al., se presenta en la figura IV.7. Esta propuesta consta de dos etapas esenciales para la formación de las partículas de coloides cuánticos de oro, protegidas con 1-dodecanotiol,



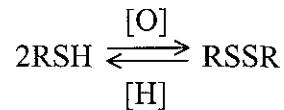
*Figura IV. 7.. Mecanismo de formación de los coloides cuánticos propuesto por Gonsalves et al , en donde se muestran las dos reacciones de competencia que se llevan a cabo durante la formación de las nanopartículas de oro*

Estos dos mecanismos tienen gran semejanza hasta antes de la protección de superficie de las partículas de coloides cuánticos: la diferencia únicamente radica en el tipo de interacción que cada método reporta, entre la partícula final y las moléculas de tiol que la protegen. De acuerdo a las imágenes de las partículas de coloides cuánticos obtenidas por HREM y a los cálculos realizados sobre la interacción entre las moléculas de tiol y las partículas de oro, resulta improbable la obtención del producto final como lo propone Brust, con el hidrógeno original del tiol enlazado aún al azufre, pues debe haber un enlace fuerte entre Au y S para que el producto final sea estable como lo indican las evidencias experimentales que se presentan en esta tesis, en la sesión IV.1.3.1. En el siguiente capítulo se presenta una breve discusión acerca de la necesidad de que exista un enlace fuerte entre las moléculas de tiol y las partículas de coloides cuánticos de oro. Debido a esto, el sistema propuesto por Gonsalves, que sugiere una interacción más fuerte, podría ser más factible. En la Figura IV.8 se presenta el mecanismo que reporta Templeton et al, basado en discusiones previas de Alvarez et al (1997) y Whetten et al (1996), que es completamente

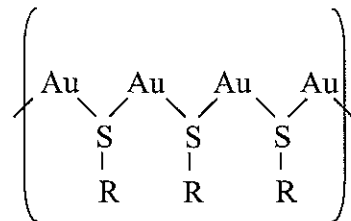
diferente de los dos que se presentan en la figura IV.6. y IV.7; sin embargo, tampoco se conoce con precisión. Este mecanismo propone una primera etapa en la que se forma un “polímero” en el que el azufre del tiol funciona como el puente de enlace entre los átomos de oro (Alvarez et al 1997), hecho que podría explicar el cambio de coloración del sistema de reacción observado experimentalmente. Esta primera etapa del mecanismo se encuentra fundamentada en las reacciones de mercapturos de Au<sup>+1</sup> (Bailar 1975), en donde



La presencia de grupos disulfuro en la fase orgánica es poco probable, ya que este medio es ácido, lo que desplaza el equilibrio de la siguiente reacción hacia la izquierda (Solomons 1979):



La reducción del Au<sup>+3</sup> se realiza en la interfase y con el medio acuoso que es básico (pH=9), el producto formado puede estar desprotonado resultando en la especie AuSR y con éste producto organoazufrado de oro es posible formar oligómeros (AuSR)<sub>n</sub>, n es el número de unidades repetitivas, con la siguiente estructura

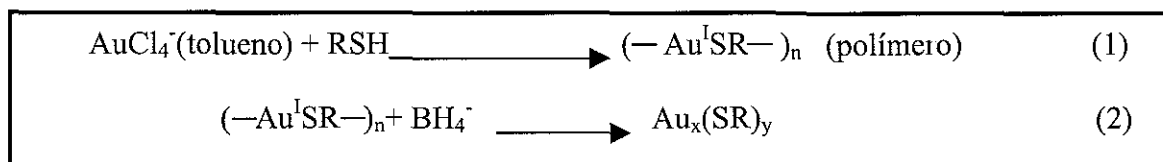


Esta estructura se ha informado en la literatura con la conformación de oligómeros cíclicos (Wilkinson 1987) por ejemplo.

Posteriormente, se procede a la reducción del Au<sup>+1</sup> en el complejo (AuSR)<sub>n</sub> con la adición del reductor (NaBH<sub>4</sub>), reacción que se ha dado a conocer anteriormente (Yonezawa 1997), lo que provoca la formación del centro metálico Au<sup>0</sup> con el protector de superficie alrededor. Se ha mencionado que las especies reductoras pueden ser BH<sub>4</sub><sup>-</sup> ó BH<sub>3</sub>OH<sup>-</sup>, que es un intermediario de la hidrólisis del BH<sub>4</sub><sup>-</sup> (Bard 1974) (ver apéndice III). Según cálculos

realizados\* para la determinación de dureza en relación con la reactividad de ambas especies, se han determinado valores de 9.88 eV para  $\text{BH}_4^-$  y 8.06 eV para  $\text{BH}_3\text{OH}^-$ . Esto indica, según la teoría de Pearson (Atkins 1991), que  $\text{BH}_3\text{OH}^-$  es menos duro, y por lo tanto más reactivo, sobre todo con el oro que también es una especie blanda.

Lo que no explica claramente, es la formación de las partículas con el  $\text{Au}^0$  y cómo es que se forma el producto final en su etapa de pasivación, con un centro metálico y una superficie protegida con 1-dodecanotiol. Posiblemente en esta etapa podría seguirse el mecanismo propuesto por Gonsalves anteriormente descrito, en el que se llevan a cabo las dos reacciones de competencia, una de crecimiento de la partícula y la otra de pasivación.



*Figura IV.8 Reacción para la formación de coloides cuánticos de oro, propuesta por Templeton et al. Obsérvese que la reducción del oro inicia desde la formación del enlace Au-tiol*

Aunque ninguno de los tres mecanismos está comprobado ni es claro su procedimiento, Templeton (2000) y Alvarez 1997 explican el comportamiento observado al añadir al agente pasivante y Gonsalves reporta un razonamiento que explica la formación de la partícula pasivada con moléculas de tiol. Esta propuesta explica la formación de las partículas por medio de un proceso de competencia en el que finalmente, por efectos cinéticos, se forma un centro metálico, compuesto por átomos de oro, y una superficie cubierta por moléculas de tiol.

Con el método por transferencia de fase, empleado para la preparación de coloides cuánticos de oro, se obtuvo el producto con características muy cercanas a las que se buscaban en este trabajo: producto con muy pocas impurezas y con una distribución de tamaño cerrada dentro el intervalo de interés (fig. IV.9 a y b). Otra gran ventaja de este método es que no se requiere ninguna condición extrema de temperatura ni de procesamiento. Para la determinación de la distribución de tamaño de partícula, se digitalizaron imágenes de cada experimento por medio de un sistema de digitalización de imágenes marca Photometrics PCI Model 2, de Precision Digital Imaging System, y posteriormente se analizaron dichas imágenes por medio del programa Analysis 3.0 de Soft Imaging System. El análisis estadístico se realizó con 1000 partículas.

Del grupo de tioles utilizados para la protección de superficie, los mejores resultados en cuanto a estabilidad dimensional y distribución de tamaño se obtuvieron con 1-dodecanotiol ( $C = 12$ ), con una media de 1.6 nm y una desviación estándar de 0.54, y con 1-hexadecanotiol ( $C = 16$ ), con una media de 1.88 nm y una desviación estándar de 0.41, como se puede observar en las imágenes obtenidas por TEM y HREM que corresponden a las figuras IV.10a y IV.10b respectivamente.

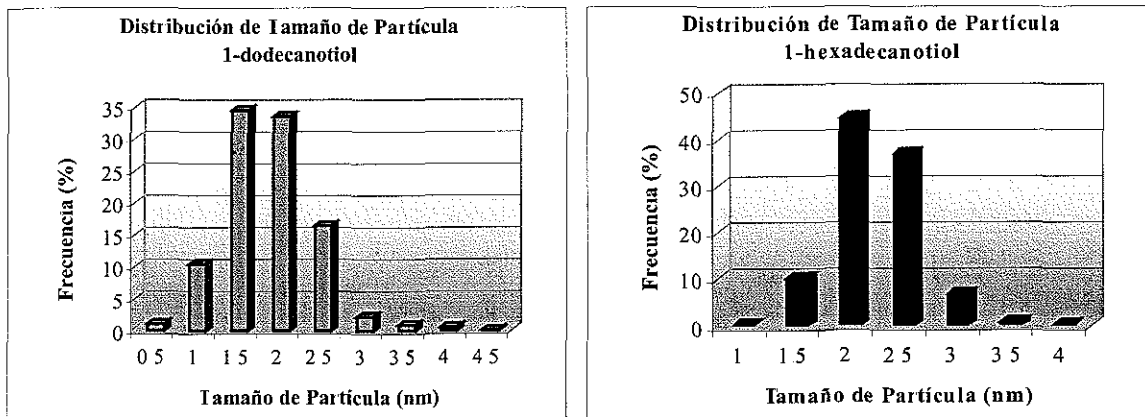


Figura IV. 9. Gráficas que muestran que la distribución de tamaños se ha logrado dentro del intervalo de interés. (a) Tamaños de partículas protegidas con tiol de  $C=12$  (b) Tamaños de partículas protegidas con tiol de  $C=16$ .

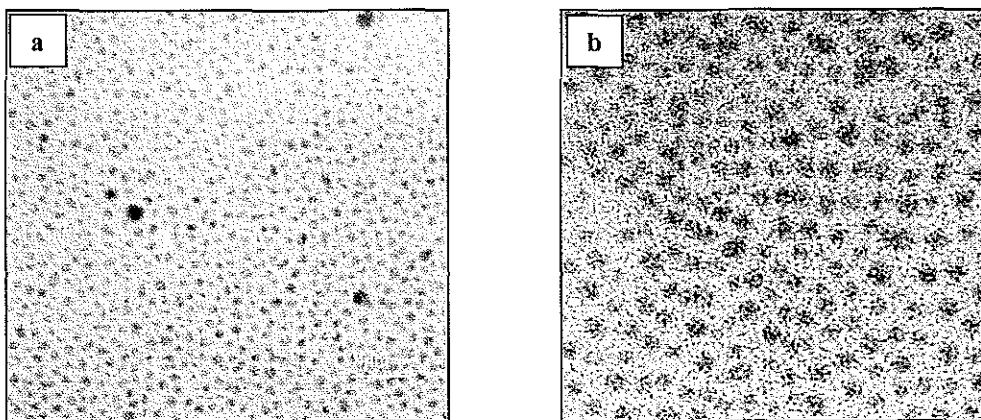
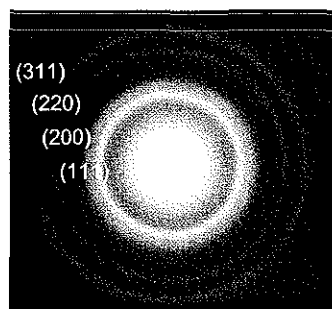


Figura IV. 10 Nanopartículas de oro obtenidas por el método de reducción con transferencia de fase. (a) Nanopartículas protegidas con tiol de  $C=12$  (b) Nanopartículas protegidas con tiol de  $C=16$ .

Estos resultados se lograron con las condiciones óptimas de reacción, sin embargo, se hicieron algunas modificaciones al método original propuesto por Brust et al 1994. La primera modificación que se realizó fue la cantidad de agente protector de superficie que se adicionó, pues siguiendo el procedimiento de Brust en el que aproximadamente se utiliza

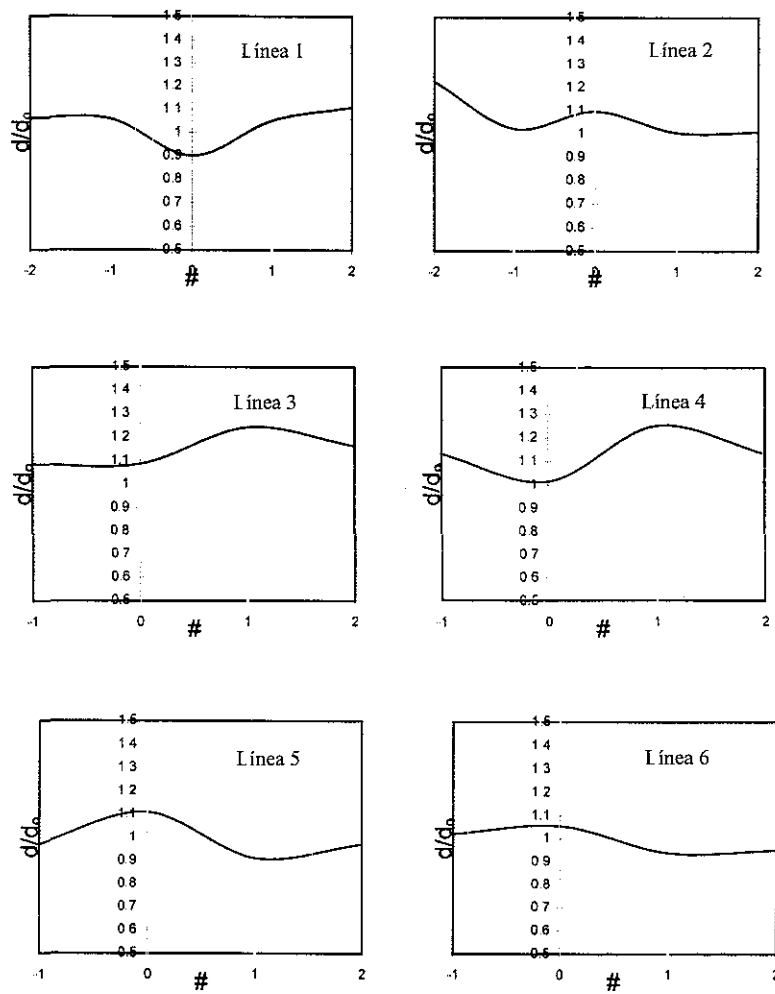
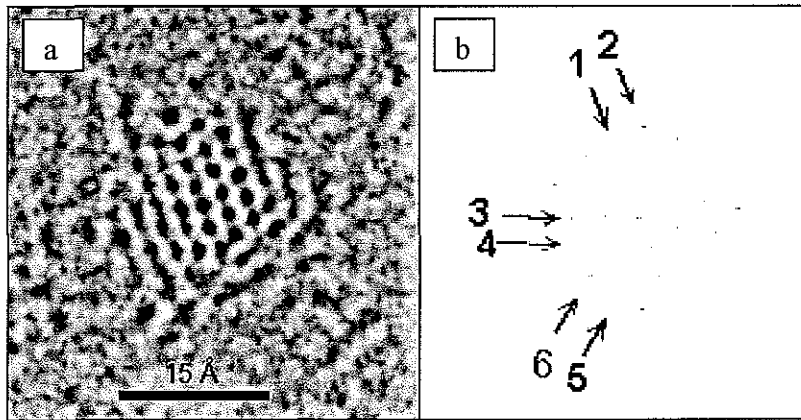
1S:1Au, es decir, una molécula de tiol por cada átomo de oro adicionando todo el reductor al mismo tiempo, no fue posible obtener los coloides cuánticos que se buscaban, no hubo la suficiente protección de la superficie y se obtuvieron partículas pequeñas pero con poca estabilidad dimensional, pues durante la observación de las muestras en el TEM, las partículas coalescieron, por lo que para analizar las partículas producidas se tomaron las imágenes con poco tiempo de observación, antes de que este fenómeno se presentara. Alvarez et al (1997) proponen una relación 3S:1Au en esta reacción. Por esto, se decidió incrementar la cantidad de tiol utilizada, en una proporción 6S:1Au, para tratar de asegurar la saturación de la superficie de las partículas y con esto, la estabilización de la partícula en las primeras etapas de crecimiento. Posteriormente, como se discute en el capítulo de caracterización, se modificó la cantidad de 1-dodecanotiol para optimizar la reacción y conocer la cantidad requerida de este protector de superficie para lograr la mejor pasivación utilizando la técnica de espectrofotometría UV-Vis.

En la figura IV 11 se presenta el patrón de difracción de la muestra de la figura IV.10 correspondiente a partículas pequeñas de oro pasivadas con 1-dodecanotiol. El patrón muestra las principales reflexiones del oro, pertenecientes a los planos (111), (200), (220) y (311), cuyas distancias interplanares son 2.355 Å, 2.039 Å, 1.442 Å, 1.230 Å respectivamente.



*Figura IV.11. Patrón de difracción de electrones de la muestra de coloides cuánticos de oro presentada en la figura IV 10a. La distribución de tamaño de la muestra está centrada en 1.6 nm*

Un análisis de las partículas por medio de HREM, demuestra que las partículas obtenidas muestran una distorsión del 5 al 6% aproximadamente, en algunas ocasiones presentando expansión de la red cristalina y en otras compresión. En la figura IV.12 se presenta el análisis realizado a una partícula de 1.5 nm aproximadamente.



**Figura IV.12.** Análisis de la distorsión de una partícula pequeña a) Imagen de HREM de la partícula b) Centros de las posiciones de las columnas atómicas. La distorsión está medida con respecto al valor  $d_0$  del sólido macrocristalino El origen del eje X representa la parte central de la partícula Nótese como la deformación en algunos casos es compresiva y en otros es expansiva



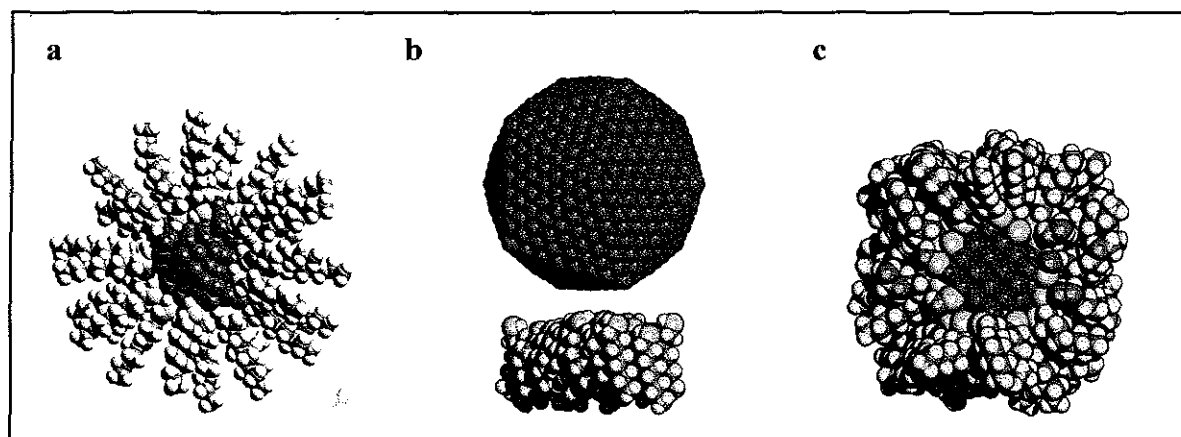
### *IV.1.3.1. Análisis de la Interacción Au-S.*

Del análisis del sistema Au-tiol con respecto a la necesidad de que exista un enlace fuerte entre el oro superficial de las partículas y el azufre proveniente del tiol (Au-S), se realizaron una serie de cálculos en el grupo de Innovación Tecnológica del ININ, estudiando la posibilidad de formación de dicho sistema con un enlace fuerte y sin él. Para este análisis se utilizó el paquete Cerius<sup>2</sup> con la aplicación de un potencial universal para llevar a cabo la relajación energética de los sistemas modelados.

El primer caso analizado fue un sistema en el que existe una interacción muy débil entre el azufre del tiol y la superficie de la partícula, dando libertad de movimiento a todos los átomos para que el sistema encuentre su configuración de mínima energía. Como se presenta en la figura IV.11a, hay una gran repulsión en los puntos donde hacen contacto las cadenas del tiol con la partícula, ocasionando grandes deformaciones que eventualmente producirán la pérdida de la estructura cristalina de la partícula, hasta la formación de una estructura amorfa.

En el segundo caso, los átomos de la partícula se mantienen fijos, dando libertad a las moléculas de tiol con una orientación fija del azufre hacia la partícula, y una interacción débil S-Au. El resultado es que estas moléculas de tiol tienden a agruparse entre ellas con una repulsión hacia la partícula (figura IV.11b), creando un sistema bastante inhomogéneo, en donde la superficie de las partículas no se cubre, por lo que en este caso el fenómeno de coalescencia se haría presente rápidamente en las condiciones de obtención del proceso por transferencia de fase.

El tercer caso analizado (figura IV.11c), fue el de proponer un enlace fuerte Au-S dándole libertad a todos los átomos. Los resultados obtenidos indican la presencia de una partícula que conserva su estructura cristalina, aunque como se reporta en la literatura (Yacamán 1998), es de esperarse una ligera distorsión del 5% aproximadamente, cuando la superficie de la partícula se encuentra protegida por las moléculas de tiol.



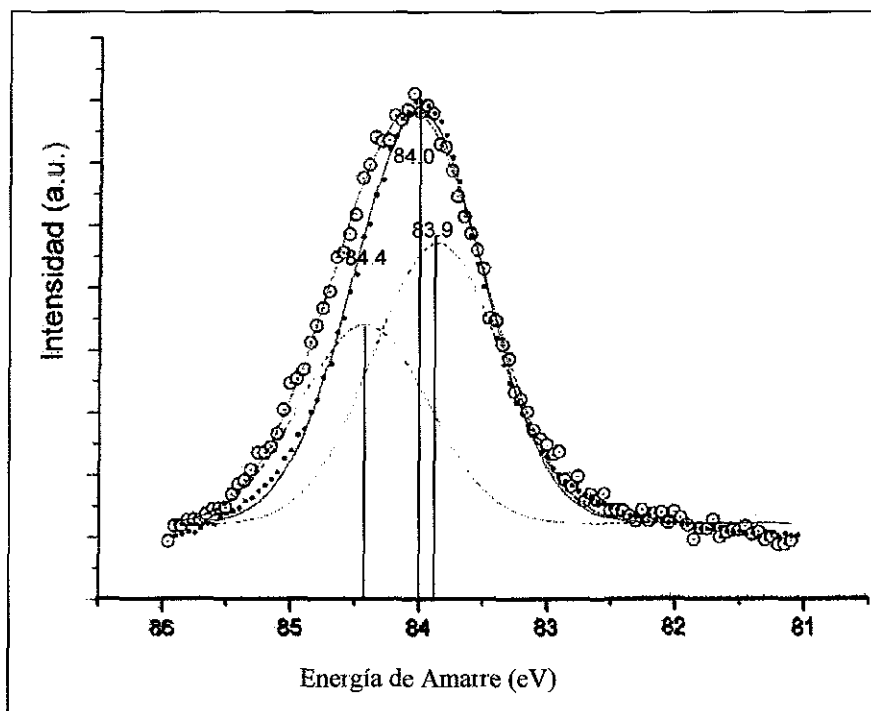
*Figura IV.11. Representación gráfica de sistemas simulados de sistemas nanopartícula de oro-1-dodecanotiol. a) y b) partículas en donde no hay ninguna interacción fuerte Au-S, c) Modelo obtenido al simular enlace fuerte Au-S.*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## IV.1.3.2. Espectroscopía de Fotoelectrones

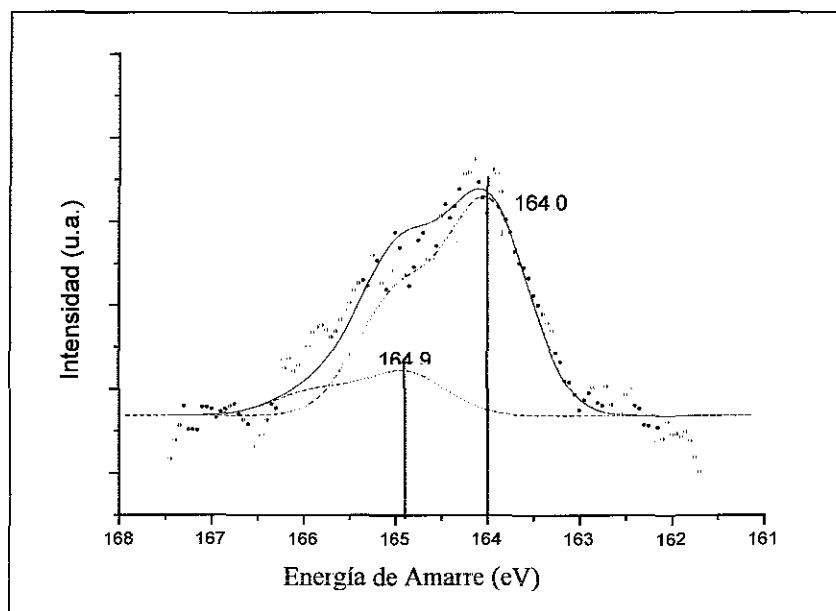
La espectroscopía de fotoelectrones (XPS) permite conocer la composición elemental de la superficie de una muestra así como el estado químico en el que se encuentran los átomos de la superficie (Apéndice II). Por esto, se utilizó esta técnica para analizar a los coloides cuánticos de oro y tratar de definir y entender el estado de la partícula de oro con respecto al protector de superficie, con lo que se ha podido establecer que en las muestras de partículas protegidas con 1-dodecanotiol se tiene:

- a) Átomos de oro bajo dos ambientes químicos diferentes. En la gráfica mostrada en la figura IV.12 se presenta la señal de oro  $4f_{7/2}$  de la muestra, representada por ( $\odot$ ), junto con un patrón de oro puro utilizado para calibrar la señal (—). La deconvolución de la curva experimental se presenta por dos curvas quebradas: la primera, y de mayor intensidad, está centrada en 83.9 eV y puede atribuirse a la interacción Au-Au dentro de la partícula; la segunda, con un corrimiento de 0.5 eV aproximadamente, puede asignarse a la interacción Au-S, a átomos de oro que interactúan con los átomos de azufre de los tioles que rodean a la partícula.



**Figura IV.12.** Análisis de la señal  $4f_{7/2}$  de oro obtenida por XPS. La curva roja corresponde al patrón de oro, la curva de  $\odot$  corresponde al resultado experimental de las muestras de nanopartículas de oro protegidas con 1-dodecanotiol, y las dos curvas quebradas (---) corresponden al ajuste de la gaussiana experimental ( $\odot$ ).

b) Átomos de azufre bajo dos ambientes químicos diferentes. Para el caso del azufre se analizó la señal de 2p<sub>3/2</sub> ubicada en 164 eV, y aunque la señal es menos intensa que para el oro y no está muy bien definida, como se observa en la figura IV.13, también pueden diferenciarse dos curvas, que corresponden a átomos de azufre bajo dos ambientes químicos diferentes: para los que se propone un ambiente debido a la interacción con el carbono propio del tiol S-C, y otro ambiente proporcionado por la interacción con los átomos de oro de las nanopartículas S-Au.



*Figura IV.13. Espectro de XPS de azufre de una muestra de coloides cuánticos de oro protegidos con 1-dodecanotiol. Los puntos corresponden a los datos experimentales, mientras que las dos curvas quebradas son la deconvolución de la línea roja, que es el ajuste de los datos experimentales.*

La Teoría de Koopman establece que la energía de ionización (EI) es aproximadamente igual al negativo de la energía del orbital ( $\epsilon$ ):

$$EI \approx -\epsilon$$

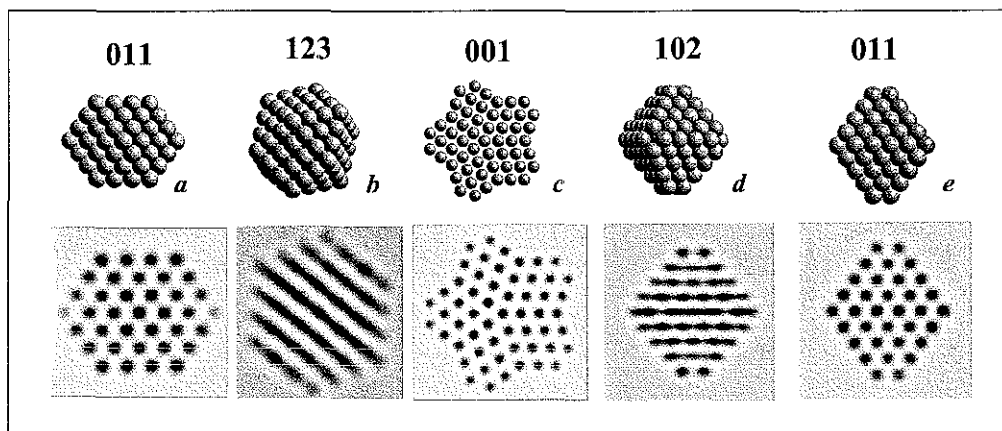
a señal de energía de enlace de los electrones que se obtiene de XPS, tiene para Au<sup>0</sup> un valor de 84.0 eV, mientras que para Au<sup>I</sup> esta energía puede incrementar en un intervalo desde 84.3 hasta 84.9 eV dependiendo del tipo de ligante. Lo mismo ocurre para Au<sup>III</sup> en el

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

que la energía de enlace se desplaza aún más hacia mayores energías teniendo un valor de 85.9 eV. Este fenómeno se explica por el hecho de que al tener menos electrones que apantallen la carga nuclear que permanece constante, la atracción de los electrones de los diferentes orbitales hacia el núcleo, es mayor, por lo que se requiere más energía para liberarse

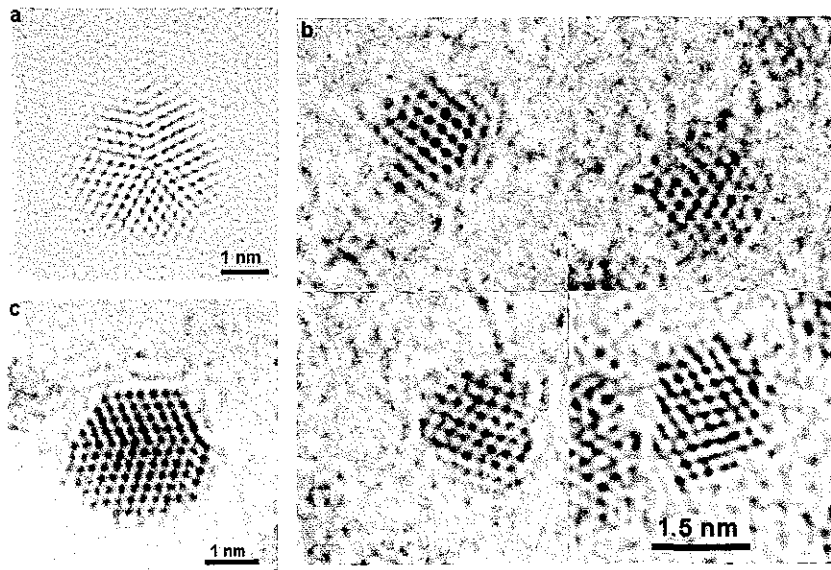
**IV.1.3.3. Análisis de la estructura de las partículas obtenidas.**

Con apoyo en un catálogo de imágenes de HREM de partículas construidas por simulación (Ascencio et al 1998), se realizó el análisis estructural de las partículas obtenidas. En la figura IV.14 se presenta un ejemplo del catálogo de imágenes construidas a partir de partículas simuladas.

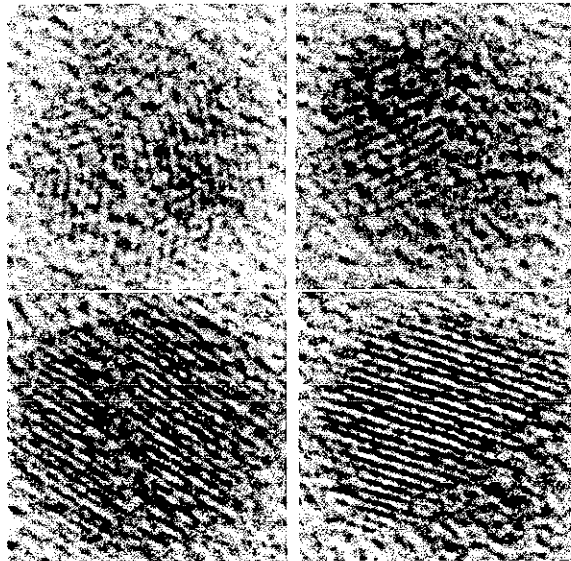


*Figura IV.14. Modelos de partículas con su imagen de HREM simulada. a y b) cubooctaedro; c)Decaedro de Marks; d y e) Octaedro truncado (Ascencio et al 1998).*

De este análisis, se ha observado que las más pequeñas ( $1\text{nm} \leq d \leq 3\text{ nm}$ ) muestran formas geométricas bien definidas, principalmente del tipo fcc, además de algunos decaedros de Marks e icosaedros (figura IV 15). Las partículas de aproximadamente 5 nm, sean estas fcc o icosaedrales, todas tienden a la esfericidad (figura IV.16).



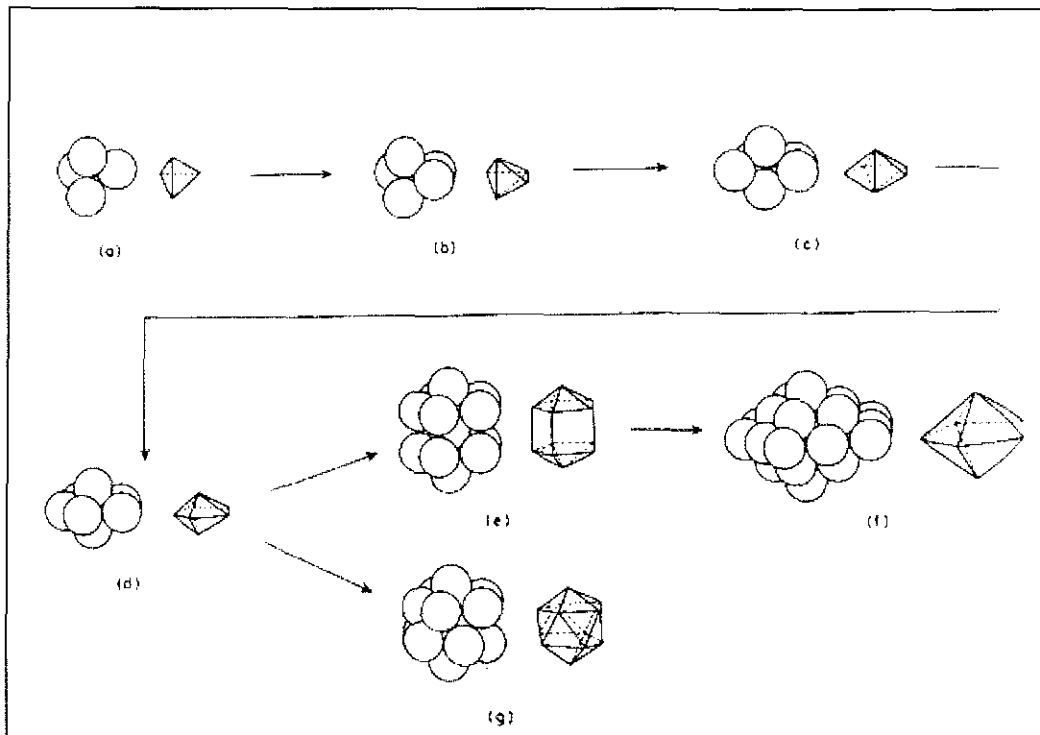
*Figura IV.15. Partículas de dimensiones de 1 a 3 nm aproximadamente, con formas geométricas bien definidas*



*Figura IV.16. Se observa en las imágenes que las partículas con tamaño aproximado de 5 nm tienden a la esfericidad.*

El mecanismo general de crecimiento cristalino obedece a un patrón de formación de tetraedros (Romeu 1988), en donde la estructura inicial se forma a partir de cuatro átomos, como se puede apreciar en la figura IV.17a. La posición del siguiente átomo que se incorpora a la partícula, corresponde a un vértice, formando así otro tetraedro que tiene como base una de las caras de la estructura tetraédrica original.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



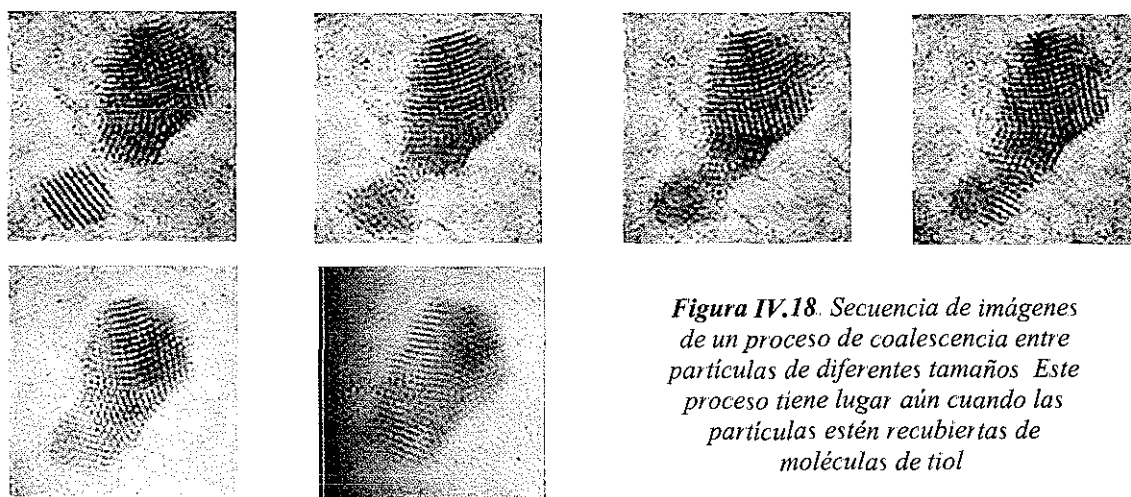
**Figura IV.17.** Secuencia de crecimiento y transformación de una partícula fcc hacia un decaedro y un icosaedro (Schmid 1994)

Este mecanismo continúa hasta que la partícula posee aproximadamente 1000 átomos (lo que corresponde a un tamaño aproximado de 3 nm). Las estructuras que se obtienen para dichas partículas son fcc (cubooctaedros, cubooctaedros truncados), decaedros e icosaedros. Un efecto interesante es la transformación tendiente a lograr estructuras de menor energía, de partículas fcc a icosaedrales y decaedrales, como se observa en la figura IV 17. Sin embargo en esta dimensión es frecuente todavía observar en mayor proporción partículas del tipo fcc, todavía se retienen las estructuras formadas en las primeras etapas de crecimiento de la partícula.

Partículas arriba de 3 nm y hasta aproximadamente 6 nm tienden a minimizar su energía al ir aumentando su dimensión; es decir, se minimiza su superficie haciéndose más esférica: los vértices de las partículas tienden a desaparecer. Todavía en esta dimensión los átomos que conforman a las partículas pueden reordenarse tanto en el centro como en la superficie, buscando estructuras de menor energía como las icosaedrales; sin embargo, también se observan las estructuras del tipo fcc y las llamadas disclinaciones, responsables de la formación de partículas decaedrales.

A medida que sigue creciendo la partícula, se incrementa también la dificultad de volver a organizar a los átomos que la conforman. Ya no será energéticamente favorable la reorganización de todos los átomos de la partícula. Al aumentar el volumen en relación con la superficie, la energía superficial se modifica en menor medida, los mismos átomos superficiales sentirán en mayor proporción la atracción hacia el centro del cristal en formación. Los nuevos átomos que se incorporan a la nanopartícula, tienden sólo a replicar las caras que les sirven de base, reconstruyendo solamente la superficie, creciendo más rápidamente las caras más estables (111) como lo predice el crecimiento cristalino (Wang 1988). Así, para el oro, se obtiene su estructura bien conocida, que es la cúbica centrada en las caras.

Adicionalmente, otro factor que influye en la geometría de las partículas es el protector superficial de las partículas, quien parece inducir un efecto isotrópico en la estructura final de las partículas, marcando cierta tendencia a hacerlas más esféricas; caso que no se presenta en las partículas obtenidas por otros métodos, como los de evaporación, que aún con estos tamaños, es común obtener partículas bien facetadas como octaedros, cubooctaedros, cubooctaedros truncados.



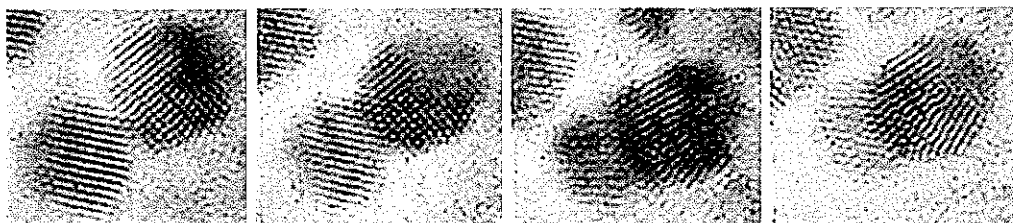
*Figura IV.18. Secuencia de imágenes de un proceso de coalescencia entre partículas de diferentes tamaños. Este proceso tiene lugar aún cuando las partículas estén recubiertas de moléculas de tiol.*

En el mismo caso de estas partículas grandes se tiene además otro mecanismo de crecimiento de la estructura, y este es la adición de partículas pequeñas a las grandes (figura IV.18), siguiendo el fenómeno de Ostwald, aun cuando las partículas estén pasivadas con



moléculas de tiol, pues la barrera energética que proporcionan los protectores de superficie no son suficientes en las condiciones de observación en el TEM. En este caso, se formarán partículas con maclas.

Sin embargo, cuando partículas del mismo tamaño recubiertas con moléculas de tiol se acercan unas a otras, no se detectan los fenómenos de coalescencia, sólo se observa un traslape entre ellas, como se ve en la figura IV.19



*Figura IV.19. Secuencia de imágenes en donde se puede apreciar a dos partículas de aproximadamente el mismo tamaño enlazadas a moléculas de tiol, No se presentan efectos de coalescencia como en el caso de la figura IV.18*

La diferencia entre los dos casos comentados de las imágenes IV.18 y IV.19, puede explicarse en términos de energía en partículas de diferente tamaño. En el caso en el que se presenta la coalescencia, hay una diferencia energética entre las dos partículas participantes ocasionada por la diferencia en el número de átomos en cada una de ellas, predominando la fuerza atractiva de van der Waals sobre la repulsiva, ya no es suficiente la barrera energética que proporcionan las moléculas de 1-dodecanotiol, y precisamente por esta diferencia energética entre ambas partículas, es por lo que se produce un reordenamiento de material entre los dos sistemas. Este efecto se hace más evidente al proporcionar una pequeña cantidad de energía, tal como sucede con el haz de electrones dentro del microscopio electrónico de transmisión.

### **IV.2. Análisis de las superredes por autoensamblaje de los coloides cuánticos de oro.**

Se presentan los resultados obtenidos por los dos métodos analizados para la formación de superredes por autoensamblaje de nanopartículas de oro protegidas con 1-dodecanotiol. Asimismo, se analizan las estructuras de las superredes obtenidas así como de las partículas que las conforman. Finalmente se propone un mecanismo de formación de superredes por autoensamblaje utilizando el método de cristalización en vapores de disolvente, que resultó el más eficiente.

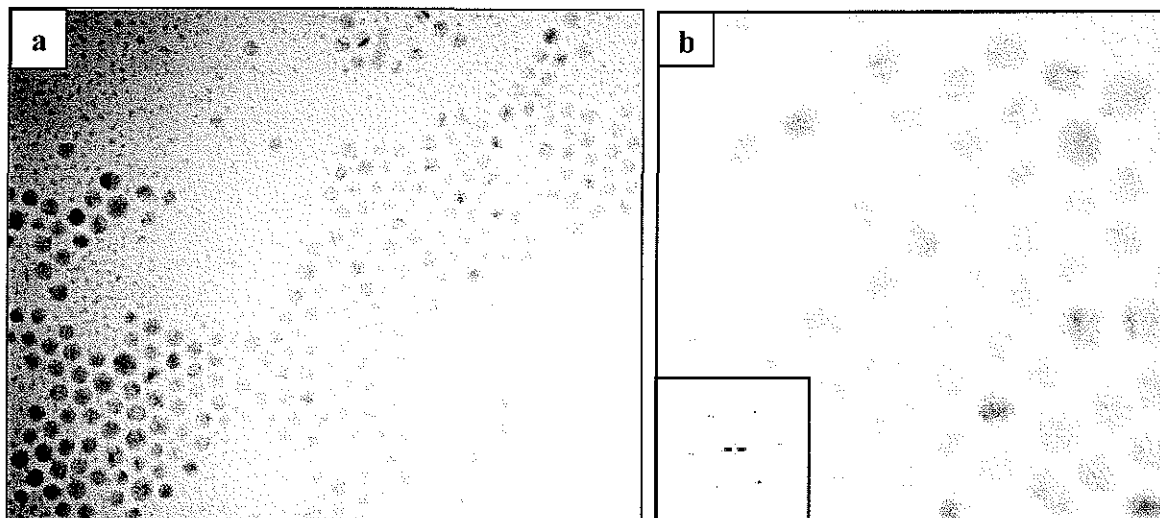
#### **IV.2.1 Análisis de las superredes obtenidas por técnicas de Langmuir.**

Utilizando el principio de la técnica de Langmuir (Gaines 1985; Evans 1994) para la preparación de películas, se ha adaptado un primer método para producir arreglos ordenados de las nanopartículas protegidas con 1-dodecanotiol. En este caso no se ha aplicado presión al sistema. Basado únicamente en el carácter hidrofóbico de la cadena hidrocarbonada de los tioles, con el objeto de formar una película de coloides cuánticos, se ha colocado una muestra de solución en tolueno de las nanopartículas de oro protegidas con tiol sobre el agua, que siendo un líquido polar, repele al hidrocarburo que protege a las partículas. El proceso de obtención fue el siguiente: A temperatura ambiente, se tomaron dos gotas de la solución de las nanopartículas de oro protegidas con 1-dodecanotiol en tolueno con una concentración de 2 mg/ml, y se colocaron en una caja petri de 10 cm de diámetro con agua desionizada, tapando posteriormente la caja para realizar una evaporación lenta del tolueno de la muestra, permitiendo a las nanopartículas ordenarse en un arreglo compacto de menor energía que en el caso de la colocación aleatoria de las partículas provocado por un secado rápido. Una vez formada la película que flota en el agua se tomó una muestra para ser analizada por TEM.

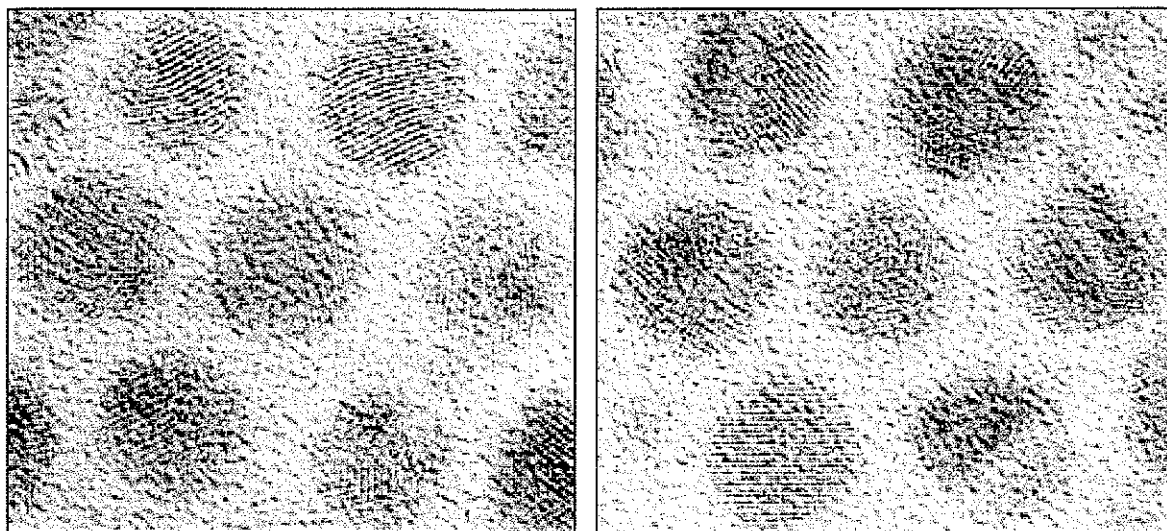
El resultado obtenido fue la formación en dominios de ordenamientos de las nanopartículas en dos dimensiones únicamente, como se observa en la figura IV 20a. Con respecto a la estructura de los ordenamientos, como se puede observar en la FFT (Transformada Rápida de Fourier) de la imagen de TEM, mostrada en el recuadros de la figura IV 20b, el ordenamiento corresponde a una estructura compacta.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En relación con la estructura de las partículas que conforman los ordenamientos, estas tienen dimensiones de 5 nm aproximadamente, con una marcada tendencia a ser redondas y a presentar maclas (twins) sencillas o múltiples. En la figura IV.21 se muestra una ampliación del ordenamiento de IV 20, en donde se puede observar la estructura interna de las partículas que conforman al ordenamiento.



*Figura IV.20. a) Imagen general del ordenamiento de nanopartículas de oro obtenido por técnicas de Langmuir b) Sección de (a) en donde se muestra la FFT indicando que este ordenamiento corresponde a una estructura compacta en 2D*



*Figura IV.21. Amplificación de una región de la imagen presentada en la figura IV 20a Se observa en las imágenes que las partículas presentan una marcada tendencia a ser redondas.*

TESIS CON  
FALTA DE ORIGEN

### ***IV.2.2. Análisis de las superredes obtenidas por cristalización en atmósfera de vapores de disolvente.***

Este segundo método de cristalización en atmósfera de vapores de tolueno, se basa en el principio de que al incrementar la temperatura del sistema se modifica la saturación de la atmósfera por los vapores del disolvente dentro de la cámara en la que se encuentra la muestra seca en estudio. Así, la energía cinética de los sistemas partícula-tiol aumenta con las colisiones de las moléculas del disolvente, y con esto también la densidad de partículas en regiones localizadas, induciendo a una autoorganización de las mismas hacia configuraciones de menor energía que en el estado inicial. A este tipo de configuraciones les llamaremos superredes de coloides cuánticos, enlazados a moléculas de tiol, por mecanismos de autoensamblaje. La técnica consiste en colocar la muestra de nanopartículas dispersadas en tolueno, sobre una rejilla de cobre para TEM, recubierta con carbono. Esta se coloca sobre un soporte que posteriormente es introducido dentro de un cristizador de 70 X 50 mm al que previamente se le añadieron 20 ml de tolueno, y después se cierra con una tapa de vidrio (ver figura II.2). Se introduce todo el sistema dentro de un horno de vacío de temperatura controlada.

Para estudiar el tipo de ordenamientos por autoensamblaje, el efecto de la temperatura y el tiempo de experimentación, se analizó el sistema bajo diferentes condiciones de temperatura (de 5 a 75°C), modificando el tiempo de residencia en la cámara, desde algunas horas hasta días. Esta variación de condiciones propició directamente un cambio en la saturación de la atmósfera con los vapores de tolueno por una variación en la presión de vapor del mismo bajo las condiciones mencionadas.

De estos experimentos se determinó que las mejores condiciones de temperatura y tiempo de exposición de la muestra en vapores de tolueno para la obtención de superredes tridimensionales son 55°C durante 36 horas. Sin embargo, durante las variaciones de tiempo y temperatura, fue posible obtener diferentes ordenamientos en superredes.

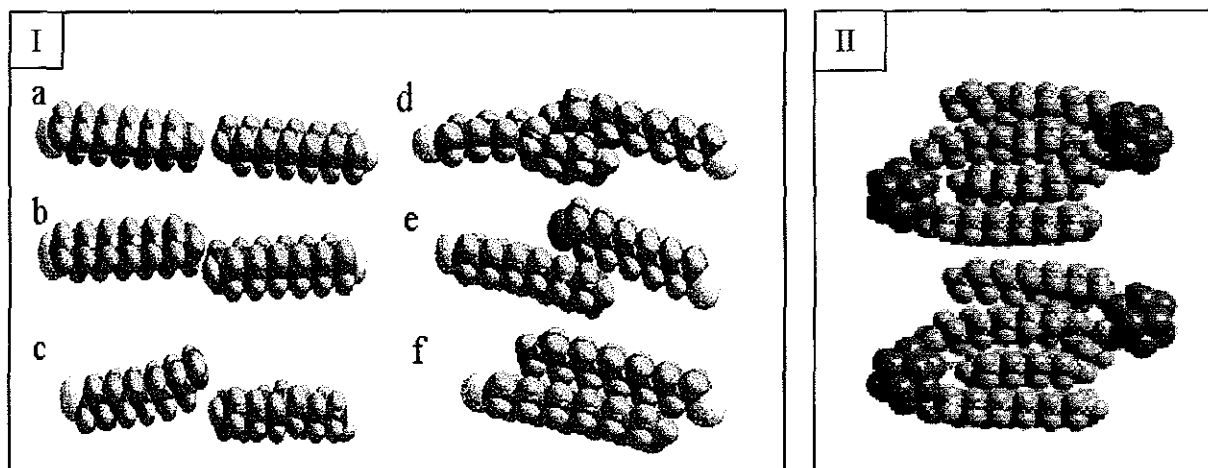
Se realizaron diferentes experimentos que auxiliaron en el entendimiento de la formación y crecimiento de estas superredes como base para la formación de cristales coloidales, observando que a menores temperaturas pero durante el mismo tiempo (15°C y 40°C) o a

diferentes tiempos y la misma temperatura se determinaron estructuras diferentes a las de los ordenamientos tridimensionales finales.

Así pues, de estos resultados se propone que uno de los mecanismos de formación de estas superredes tridimensionales es el siguiente:

Al colocar la muestra sobre el soporte, que en este caso fue una rejilla de cobre recubierta con carbono, y permitir la volatilización del tolueno, los coloides cuánticos enlazados a moléculas de tiol quedan depositados sobre dicho soporte, interactuando con éste por medio de fuerzas de atracción de van der Waals. En esta etapa de la preparación de superredes, las partículas han perdido movilidad, y están “ancladas” a la superficie del soporte de carbono. De aquí, a cierta temperatura, la muestra se pone en contacto con el vapor de algún disolvente que disuelva a las moléculas de tiol superficial de las partículas, permitiendo movilidad a la muestra para que estas estructuras puedan acomodarse de manera que alcancen una posición estructural de mínima energía. Las moléculas del vapor del disolvente interactúan con la cadena de hidrocarburo de los tioles, difundiendo también entre los intersticios de la muestra. Esta, al estar compuesta de pequeñas partículas, facilita la formación de un pseudo sistema coloidal sólido-vapor, en el que se puede presentar un movimiento browniano. La ruta seguida por las partículas al adquirir cierta libertad de movimiento se ve afectada por las fuerzas de van der Waals entre las partículas metálicas, lo que las induce a atraerse unas a otras con una fuerza que depende del material, y es equivalente a 1.95 eV para la atracción Au-Au (constante de Hamaker), además de la longitud de la cadena de tiol, fuerzas de van der Waals entre estas últimas, y del tamaño de la partícula (Collier 1998). Sin embargo, al estar protegida la nanopartícula metálica por una barrera de tioles de 12 carbonos, se ve interrumpido el fenómeno de coalescencia anulando el efecto de maduración de Ostwald hasta cierto punto, este acercamiento ocasiona una interacción entre las cadenas de tiol. Estas cadenas hidrocarbonadas, al acercarse unas a otras y tener libertad de movimiento, y que también tienen una interacción tipo van der Waals, de mayor fuerza que la de las partículas de oro, conducen a una atracción entre ellas. De esta interacción se puede observar el fenómeno conocido como interdigitación, en el que las cadenas de hidrocarburo de los tioles se entrelazan unas con otras, como se presenta en la simulación de la figura IV.22. Esta interacción van der Waals entre las cadenas es la que hace posible crear estructuras estables de superredes. Esta

simulación fue creada en el paquete Cerius<sup>2</sup>, con una optimización energética basada en la teoría de funcionales de densidad.

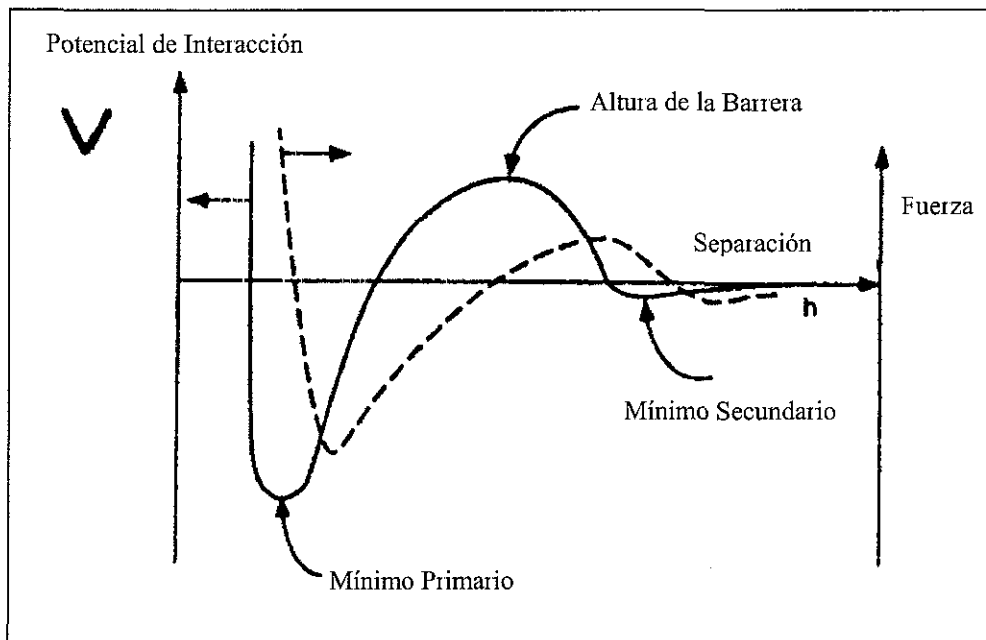


*Figura IV.22. Mecanismo de interacción entre tioles propuesto para el proceso de autoensamblaje de las nanopartículas protegidas con tiol. I) Interdigitación entre tioles (cadena hidrocarbonada en color azul y azufre en amarillo). II) Proceso de autoensamblaje de nanopartículas de oro (color verde) con dos tioles*

Sin embargo, una vez logrado el acercamiento entre partículas, a cierta distancia, esta fuerza de atracción se vuelve repulsiva, debido a que las cadenas de hidrocarburo ya se encuentran muy cercanas. En este punto, la entropía local entre partícula y partícula disminuye, aunque la energía total del sistema alcanza un estado metaestable.

En la figura IV 23 se muestra una gráfica en donde se representa el potencial de interacción entre dos partículas con la superficie pasivada que se acercan. Se observan dos mínimos en la curva de potencial, un mínimo primario a separaciones pequeñas, y otro mínimo secundario a separaciones más grandes. Una barrera de potencial separa a los dos mínimos. Si el sistema alcanza al mínimo primario, se presenta el fenómeno de coalescencia típico, que es un proceso irreversible. Sin embargo, el mínimo secundario, puede ser lo suficientemente profundo como para mantener a las partículas próximas sin que haya coalescencia. Si la barrera de energía excede por mucho  $kT$  ( $k$ = cte de Boltzman;  $T$ = temperatura en grados Kelvin), el mínimo primario se vuelve inaccesible para el sistema, volviéndose estable. Cuando la barrera es sólo del orden de  $kT$ , es posible observar un acercamiento rápido. Para efecto de mantener unida y estable a la superred de nanopartículas, se ha considerado la interacción del tipo van der Waals entre las cadenas de tiol, en donde las dimensiones de la cadena determinan el grado de la fuerza. Así, el efecto neto de estas moléculas de tiol que se han adsorbido, puede verse simplemente como un

incremento de la distancia de acercamiento máximo entre las partículas. Esta distancia debilita el papel de la fuerza de van der Waals de las partículas, evitando con esto su coalescencia.



**Figura IV.23.** Representación teórica de la curva de potencial en donde se muestran dos mínimos, uno primario presente a distancias pequeñas, y uno secundario a distancias más grandes. Si el máximo es lo suficientemente alto, sirve como barrera para la coalescencia de las partículas. Generalmente, el mínimo primario es tan profundo, que una vez que las partículas han caído ahí, la asociación se vuelve irreversible. La línea quebrada muestra la fuerza, que es cero en el mínimo secundario, en el máximo de la barrera y en el mínimo primario (también tiende a cero cuando las separaciones son muy grandes). (Evans 1994)

Recientemente Collier et al 1998 han empleado la teoría de Hamaker para explicar las condiciones de atracción de nanopartículas metálicas con modificadores de superficie. La Teoría de Hamaker presenta un formalismo para el cálculo de las fuerzas de dispersión entre dos esferas de volumen finito en función de la separación de estas esferas. Según esta teoría, el potencial atractivo viene dado por:

$$V(D) = \frac{-A_H}{12} \left\langle \frac{R}{D \left[ 1 + D / 2(R_A + R_B) \right]} + \frac{1}{1 + D / R + D^2 / 4R_A R_B} + 2 \ln \left( \frac{D \left[ 1 + D / 2(R_A + R_B) \right]}{R \left[ 1 + D / R + D^2 / 4R_A R_B \right]} \right) \right\rangle$$

En donde,

$A_H$  es la constante de Hamaker y depende del material;  $R_A$  y  $R_B$  son los radios de dos partículas A y B;  $R$  es el radio reducido entre las dos partículas; y  $D$  es la separación entre las partículas.

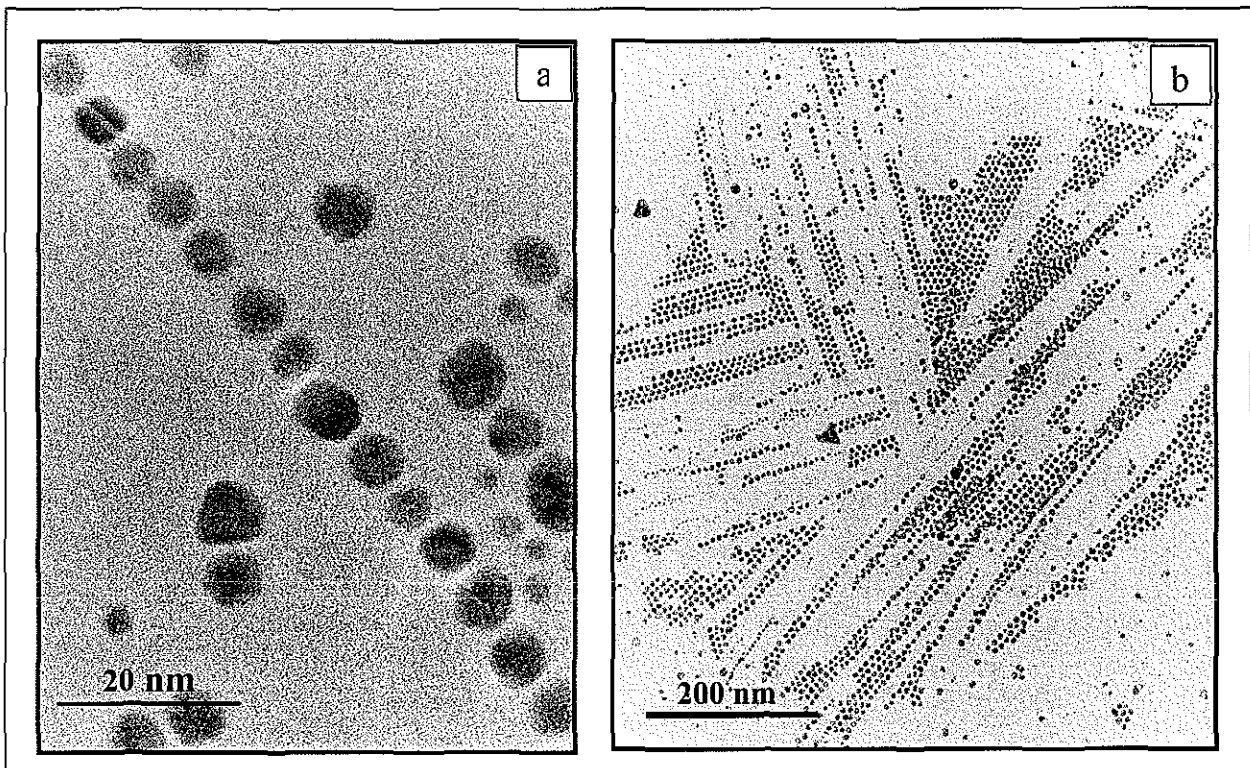
De esta ecuación se observan dos tipos de comportamiento, uno cuando  $D \gg R$  y otro cuando  $D \ll R$ . Cuando la separación entre las partículas es muy grande,  $V(D)$  se asemeja al potencial atractivo de van der Waals que es proporcional a  $D^{-6}$ . Para separaciones pequeñas entre partículas,  $V(D)$  es proporcional a  $D^{-1}$ . Esto implicaría que en el caso de muestras en donde las nanopartículas se encuentren aisladas o muy espaciadas, a distancias mucho más grandes que su tamaño, la fuerza que conduce la atracción entre estas será débil, y por consecuencia, la formación de las superredes será poco probable o muy lenta. En muestras de nanopartículas en donde éstas se encuentren cercanas unas a otras, a una distancia pequeña en relación con su tamaño, la atracción entre ellas será mayor, facilitando así la formación de superredes.

De acuerdo a los arreglos observados por TEM, se propone en este trabajo un mecanismo en varias etapas para la formación de superredes, una vez que se ha depositado a los coloides cuánticos de oro pasivados con 1-dodecanotiol, y se han sometido a vapor de tolueno. a) En una primera etapa del crecimiento de la superred se presenta la tendencia a formar una estructura metaestable unidimensional en la que las partículas están separadas por la interdigitación de los tioles que protegen su superficie como se presenta en la figura IV 24a siendo posible su traslación hacia configuraciones de menor energía como se indica en la imagen de la figura IV 24b. En IV 24a, a pesar de la diferencia de tamaños de partícula en el arreglo unidimensional, el espaciamiento promedio es de  $1.2 \pm 0.6$  nm, lo que concuerda con la longitud promedio de la molécula de 1-dodecanotiol que es 1.5 nm.

Para la formación de estructuras unidimensionales, debido a que las partículas buscarán unirse por la atracción del centro metálico, a través de un mecanismo de mínima energía y por efecto de la polarización de las mismas partículas metálicas, la posición más estable será aquella en la que las partículas estén más alejadas sobre el eje de la estructura unidimensional. Este efecto ha sido explicado en el caso de la formación de cadenas de partículas durante el proceso de aglomeración, cuando a las partículas de oro se les ha forzado a coalescer al modificar el medio eléctrico en el que se encuentran (Schmid 1994). La explicación es que como resultado de la carga residual en las partículas, una vez que se



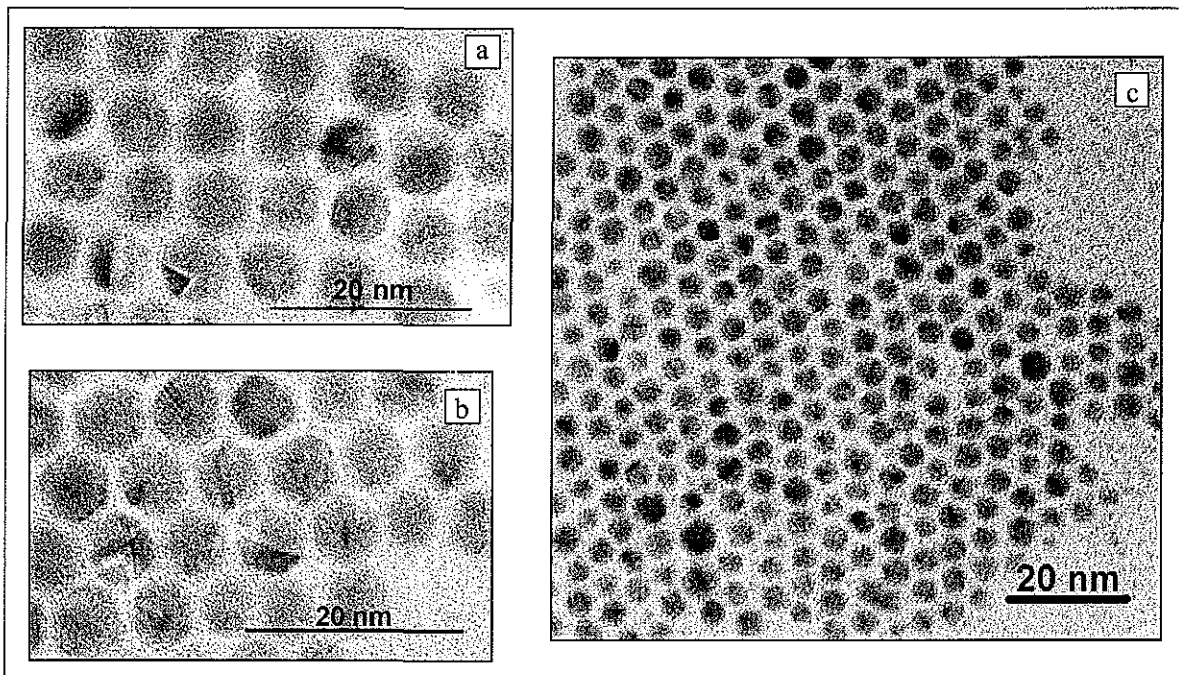
han unido dos de ellas, la energía potencial final resulta ser menor en las puntas que a lo largo de la estructura, por lo que las partículas se establecen en esos sitios de mínima repulsión. Este efecto ha sido demostrado también en medios orgánicos, en donde los efectos electrostáticos normalmente no se consideran importantes, sin embargo, existe la evidencia de la presencia de cargas sobre superficies inorgánicas, incluyendo metales en contacto con fases orgánicas tales como disolventes o polímeros. Este razonamiento puede ser aplicado para entender la formación de este tipo de estructuras unidimensionales (Schmid 1994).



*Figura IV.24. a) Estructura unidimensional obtenida por la técnica de cristalización en atmósfera de vapor de tolueno b) Inicio de la agregación de estas estructuras*

b) En la segunda etapa de crecimiento, una vez que se forman las estructuras unidimensionales y si es que las condiciones termodinámicas son apropiadas (es decir, si el sistema adquiere la energía suficiente para conducirse hacia una configuración energéticamente más estable por la exposición a vapores de tolueno) las estructuras unidimensionales o cadenas tienden a unirse formando arreglos bidimensionales casi cuadrados, como se observa en la imagen IV.25a. Continuando el proceso de exposición a

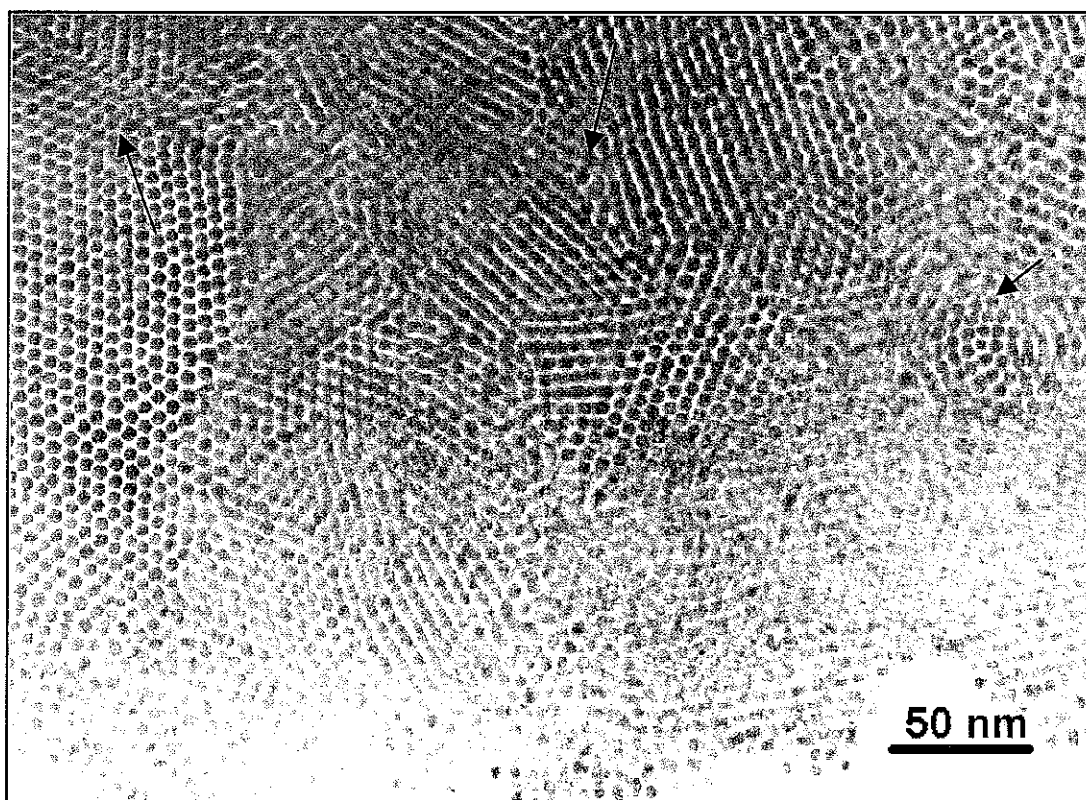
los vapores de tolueno, llegan a acomodarse formando redes compactas bidimensionales (figura IV.25b).



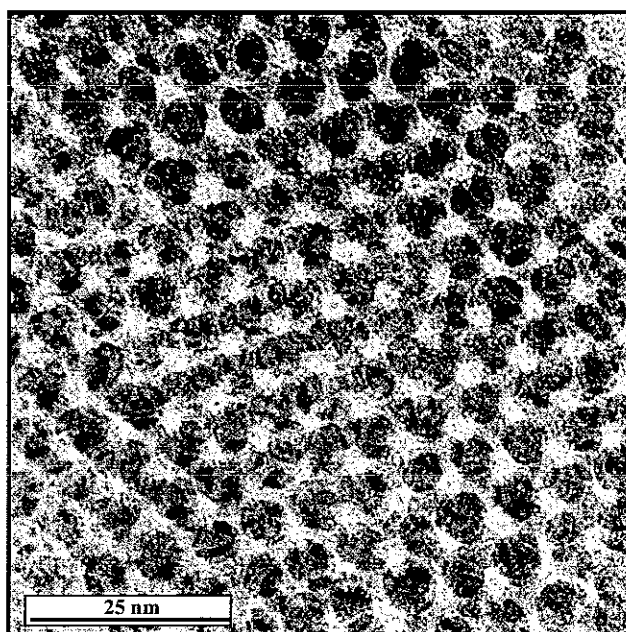
*Figura IV.25 Segunda etapa de crecimiento de las superredes: formación de arreglos bidimensionales*  
*a) Agregación de cadenas de la primera etapa de crecimiento, formando arreglos casi cuadrados.*  
*b) Compactación de la estructura; c) Mayor superficie de ordenamiento en dos dimensiones con el mismo tipo de empaquetamiento compacto de (b)*

En la figura IV 25c, se presenta una región de ordenamiento en dos dimensiones, en donde se puede apreciar este tipo de empaquetamiento compacto en mayores superficies.

c) En una etapa final, si se continúan las condiciones termodinámicas favorables, las partículas que mantenían un pseudo movimiento browniano se colocan en una segunda o tercera capa sobre la hexagonal compacta de base, ubicándose en las posiciones de mínima energía, preferentemente sobre los huecos de las capas inferiores. A mayores tiempos de exposición las partículas tienden a ordenarse para la formación de superredes tridimensionales policristalinas. En las figuras IV.26 y IV 27 se presentan dos tipos de ordenamientos tridimensionales logrados en condiciones óptimas de 36 horas de exposición a vapores de tolueno a una temperatura de 55°C. Se observan en la imagen de la figura IV.26 los diferentes dominios logrados bajo estas condiciones, así como otros defectos.



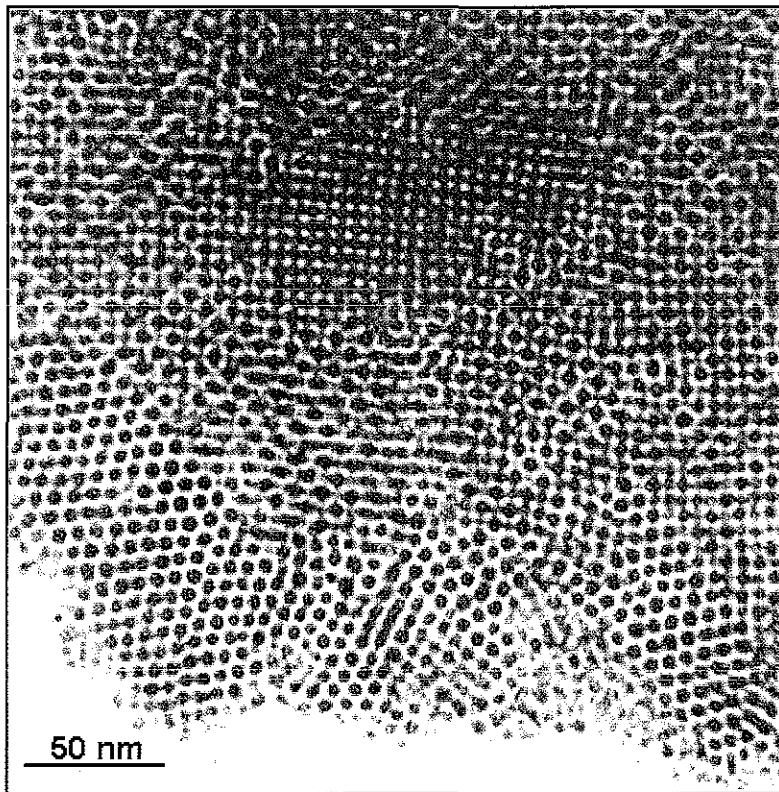
*Figura IV.26. Superred de coloides cuánticos de oro protegidos con 1-dodecanotiol obtenida bajo exposición a vapores de tolueno durante 36 hrs a 55°C. Se observa en la imagen la presencia de diferentes dominios así como otros defectos indicados con flechas*



*Figura IV.27. Otro tipo de ordenamiento en una superred obtenida bajo las mismas condiciones de la muestra presentada en la imagen de la figura IV.26.*

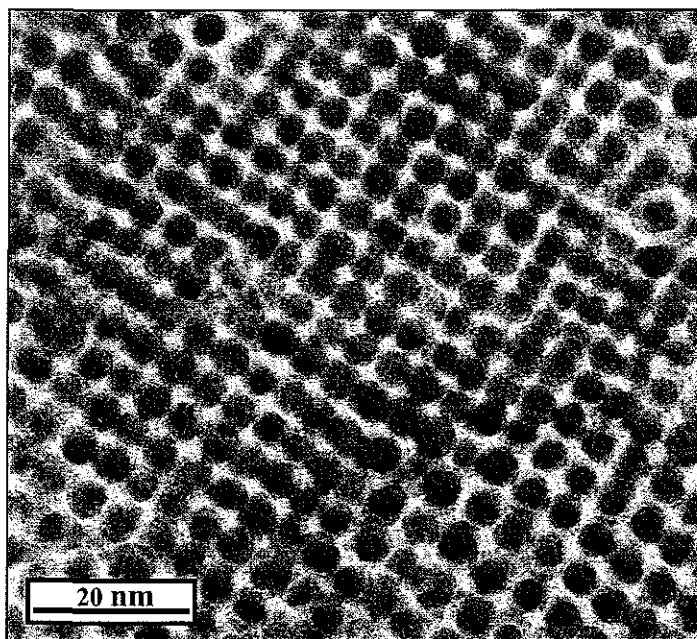
Superredes Cúbicas

Un resultado interesante observado fue que, si en una etapa intermedia, después de haber sometido al material a una primera etapa de ordenamiento, se modifican las condiciones de experimentación descendiendo a temperatura ambiente, y por consecuencia suspendiendo la atmósfera de disolvente, pasado un período igual de tiempo se continúa con el proceso, la estructura base que se forma es una red cúbica en promedio, indicando que es posible obtener superredes de estructura metaestable como en el caso de la figura IV.28. Este ordenamiento fue obtenido bajo el mismo tiempo de exposición a los vapores de tolueno pero bajo el siguiente régimen de temperatura: 6 horas a 55°C, 15 horas a temperatura ambiente, 8 horas de calentamiento a 55°C y nuevamente 7 horas a temperatura ambiente. Bajo estas condiciones se obtuvieron superredes casi cúbicas, y al igual que en el caso de redes hexagonales, en este tipo de ordenamiento también se pueden distinguir diferentes dominios



*Figura IV.28 Superred obtenida en la tercera etapa de ordenamiento de los coloides cuánticos de oro, con el mismo procedimiento utilizado para la obtención de la superred mostrada en la figura IV.27, pero con un ciclo de enfriamiento a temperatura ambiente*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



*Figura IV.29. Sección de una superred cúbica (en promedio), en donde se puede observar la orientación de un cristal del tipo fcc en la orientación [001]*

En la figura IV.29 se presenta un superred del tipo fcc con una orientación [001]. Se ha concluido que el tipo de superred es fcc debido a que: a) el tipo de proyección de esta última imagen, presenta una serie de puntos blancos (de los huecos) y negros (de las partículas) alternados, y que son característicos de la proyección en (001) de una estructura del tipo fcc; b) el arreglo tridimensional de estructura compacta (como la observada en los bordes del ordenamiento en la figura IV.28) y los defectos de deslizamiento de sus planos sólo es posible observarse en estructuras hcp y fcc, y hcp no muestra estructuras cuadradas como las observadas en nuestro caso. Por lo tanto, haciendo el análisis de las imágenes obtenidas se propone que la estructura que se observa corresponde, únicamente en promedio, a una fcc (figura IV.30), en la dirección de observación [001], en donde los distancias promedio entre partículas son las siguientes,  $10.63 \pm 0.15$  nm para los planos  $(1\bar{1}0)$  y  $(110)$  y 7.4 nm para los planos  $(100)$  y  $(010)$ . Los ángulos entre planos es de  $89^\circ$  en promedio. Sin embargo, en regiones locales pueden apreciarse variaciones bastante pronunciadas con respecto a estos valores, como se analiza en la figura IV.31.

Se han hecho mediciones entre partícula y partícula de las superredes con arreglos cuadrados, determinando que hay variaciones en espaciamiento entre partículas y en los

ángulos entre los “planos” del arreglo, como se observa en el análisis de una sección de la superred presentada en la figura IV.31.

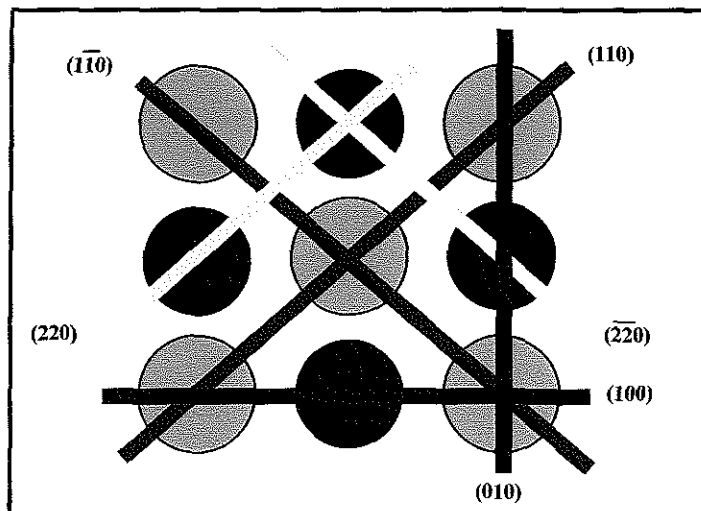


Figura IV.30. Sistema cúbico en la orientación [001].

Algunos de los trabajos que se han enfocado al establecimiento del tipo de red son de Luedtke (1996) en el campo teórico, y Whetten (1999) en el área experimental.

Luedtke (1996) ha determinado que los tipos de superred que se pueden obtener con nanopartículas de oro pasivadas con 1-dodecanotiol, son del tipo hcp y fcc. La mayoría de las partículas que deben conformar este tipo de arreglos tienen maclas, son más redondas que las fcc octaedrales sin maclas, con caras principalmente del tipo (111), en donde las moléculas de tiol tienden a enlazarse, y son estas las que proveen la estabilidad a la superred.

Por otro lado, Whetten hace un análisis de superredes, basado en difracción de rayos X. Basado en sus datos, introduce el parámetro adimensional  $\chi$  mediante el cual asigna diferentes tipos de estructura cristalina y que depende del espesor del tiol “corona”(L) y el tamaño de la partícula metálica (D),

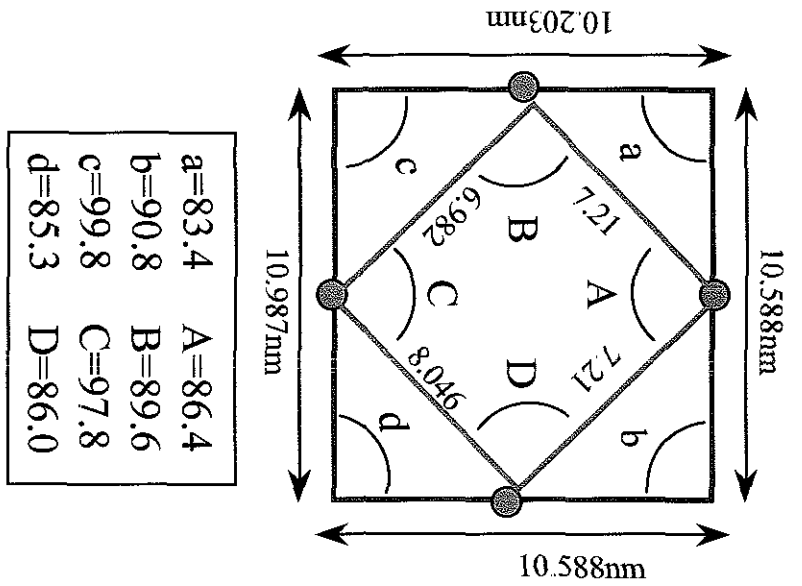
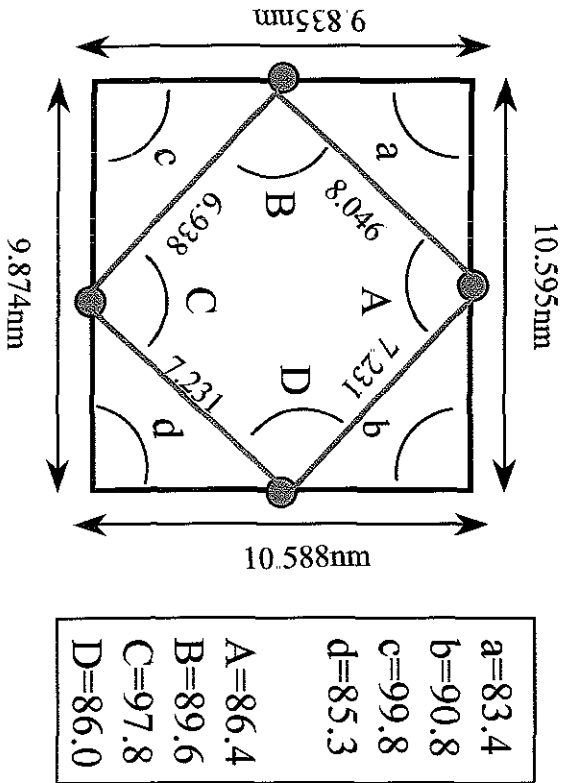
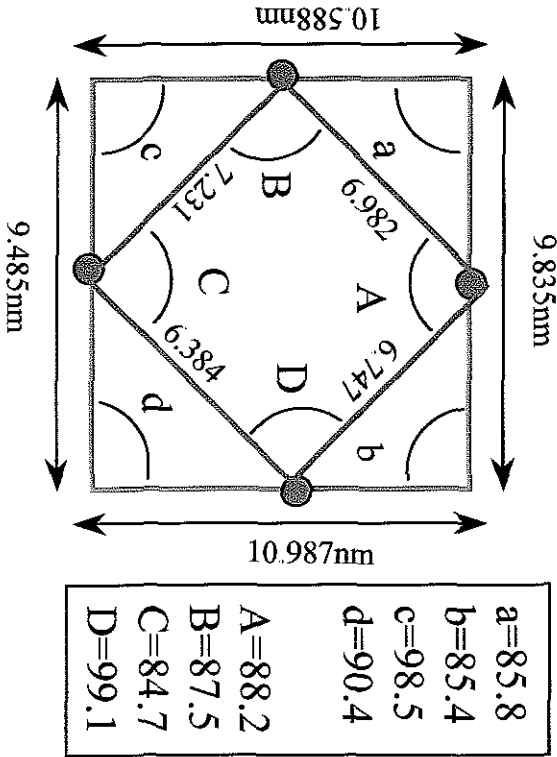
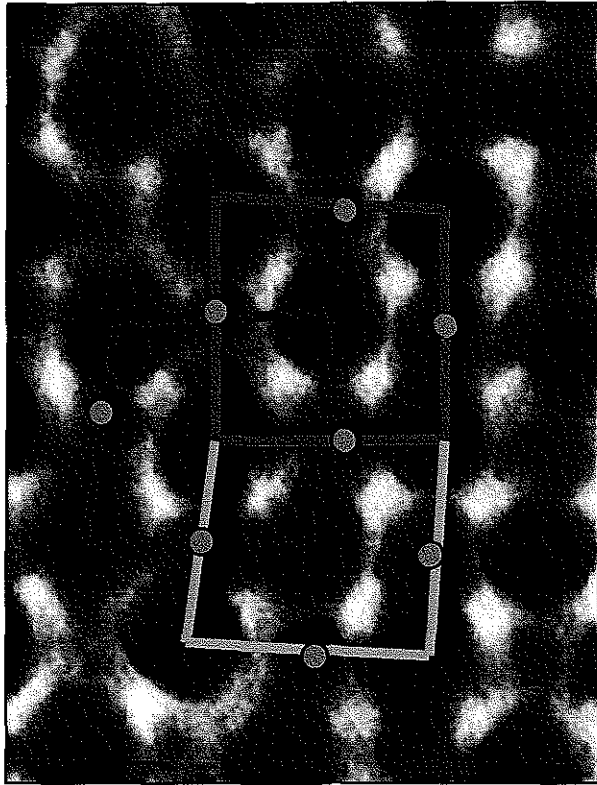
$$\chi = \frac{2L}{D_{particula}}$$

Este parámetro expresa el tamaño relativo entre la corona y el tamaño de partícula.

En este trabajo, se hizo un análisis de las superredes basado en esta relación, de donde se obtuvieron valores del parámetro  $\chi$  desde 0.52 hasta 0.96. De acuerdo al trabajo de Whetten, el valor máximo debería corresponder a una superred del tipo HCP, sin embargo,

hay que recordar los resultados obtenidos por difracción de rayos X son un promedio de toda la muestra, y en el caso de este trabajo, el análisis se realizó por HREM, que es más sensible a los cambios de apilamiento y de este se obtuvo una red del tipo fcc. Por otro lado, en esta tesis, manteniendo el valor de  $\chi$  constante, se obtuvieron arreglos desde 1 dimensión hasta 3 dimensiones. Estos resultados indican que quizás habría que modificar el diagrama propuesto por Whetten ampliando en intervalo en el que se pueden obtener estructuras del tipo fcc.

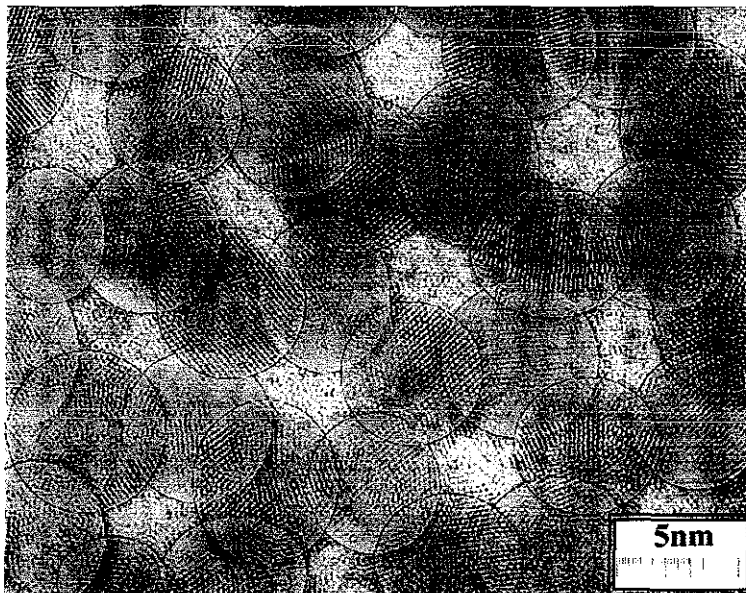
Figura IV.31. Análisis de una sección local de la superred con estructura promedio fcc.



TESIS CON FALLA DE ORIGEN



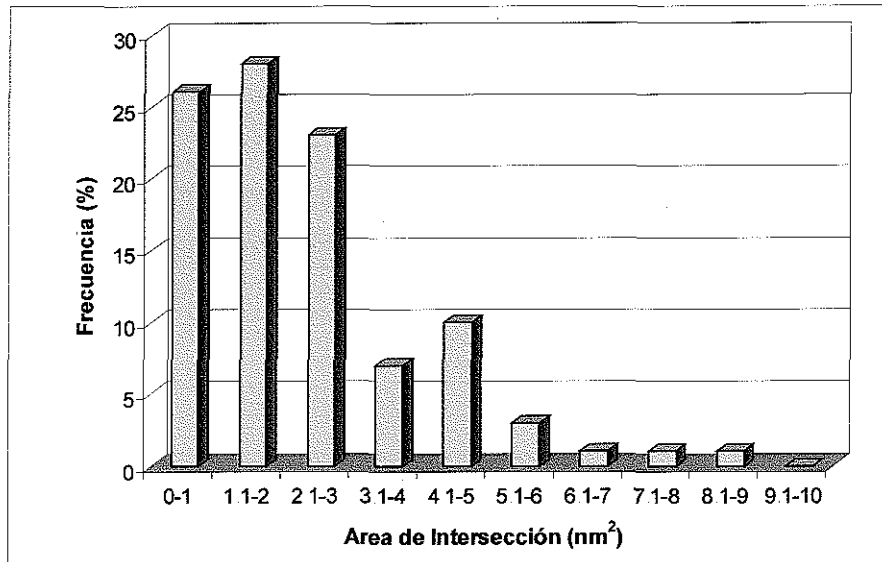
Como se puede observar en la figura IV.31, las mediciones registradas entre distancias y ángulos no son iguales en todas las regiones, y esto se explica por el carácter suave que le confieren las cadenas de tiol a las partículas. Es decir, los centros duros de las partículas de oro están protegidos en su superficie por un material que puede tener cierta movilidad, compactarse o expandirse a diferencia de su centro, por lo que las posiciones de estas partículas de coloides cuánticos no siempre se encontraran simétricamente en una estructura. Para estudiar con mayor detalle este efecto, se hizo el análisis de una región de una superred que se presenta en la figura IV.32. En esta figura se puede observar que el traslape entre áreas no es constante, y aunque hay una ligera variación en el tamaño de partícula, la mayor contribución a esta diferencia en áreas de traslape proviene de la variación en la posición de las partículas en la superred con respecto a la posición que tendría una red perfecta HCP (empaquetamiento hexagonal compacto). De hecho, en un apilamiento regular del tipo HCP, se esperaría que fueran iguales todas las áreas de traslape. Este análisis corrobora nuevamente el carácter suave de estas superestructuras.



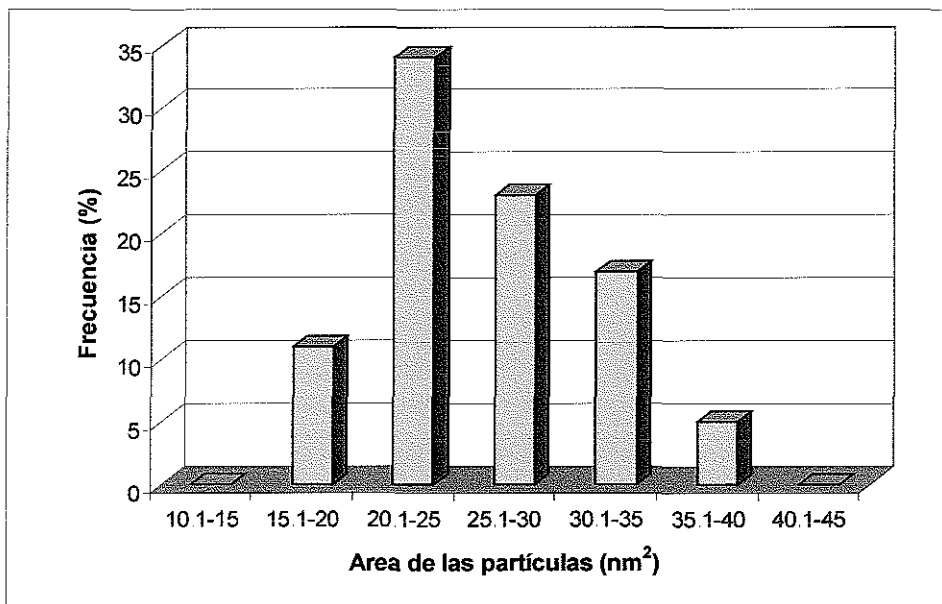
*Figura IV.32 Sección de una superred de coloides cuánticos de oro protegidos con 1-dodecanotiol*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la figura IV.33 se presenta el análisis del área de traslape, que se puede relacionar con el área total (figura IV.34) de las partículas que conforman la superred.

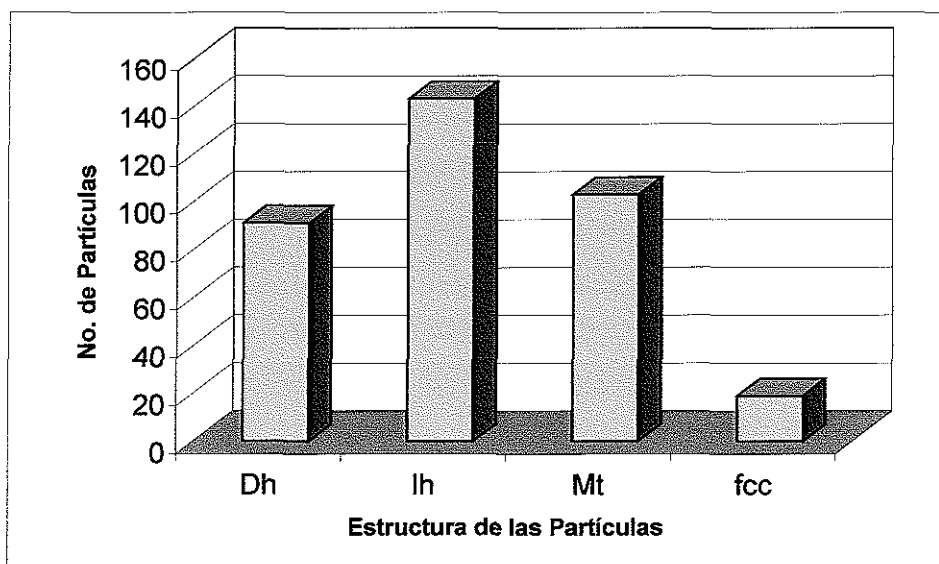


**Figura IV.33.** Histograma de distribución de áreas de traslape entre las partículas que conforman la superred de la figura IV.32.



**Figura IV.34.** Histograma de distribución de áreas de las partículas que conforman la red de la imagen IV.32. Se observa una ligera variación en las áreas, sin embargo, la mayoría de ellas están situadas entre 20 y 25 nm<sup>2</sup>.

TESIS CON  
FALLA DE COPIEN

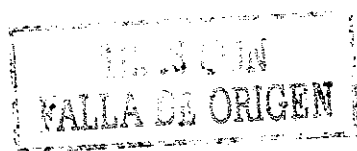


*Figura IV.35. Histograma de distribución de estructuras presentes en la superestructura tridimensional en dos capas de la figura IV.32*

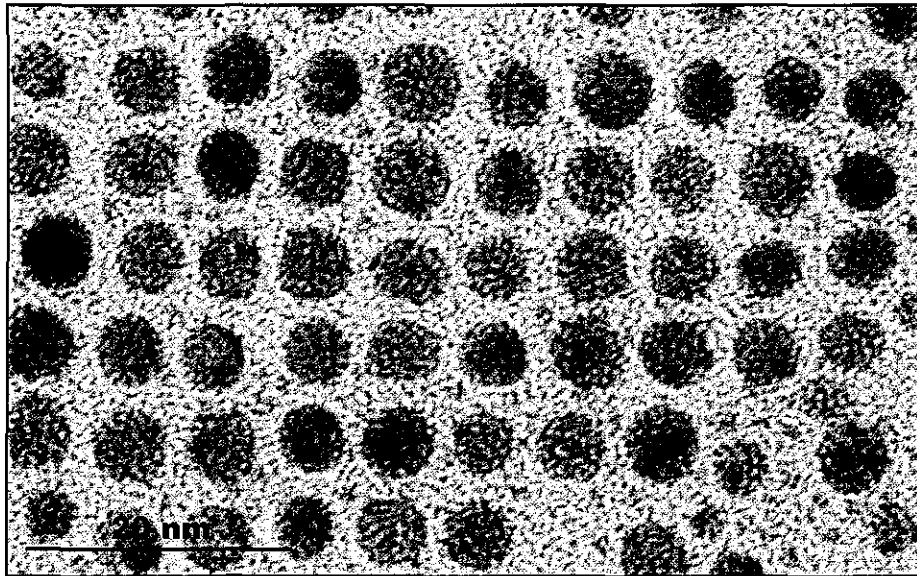
El análisis se realizó sobre una imagen de una superred, digitalizada con el sistema Photometrics PCI Model 2 de Precision Digital Imaging System; se procesó la imagen con el programa Corel Draw V.9 de Corel Corp. Limited, y se hizo el análisis de tamaños con el programa Analysis 3.0 de Soft Imaging System. La estadística se basa en un muestreo de 100 partículas.

Como se muestra en la gráfica de la figura IV.35, las estructuras de las partículas presentes en la superestructura corresponden a partículas con maclas (twins); decaedros (Dh), Icosaedros (lh), Partículas con maclas “twinned” con simetría diferente de 5 (Mt), y partículas del tipo fcc. Las partículas con maclas se encuentran con mayor frecuencia, y tienden a ser más redondas que las partículas octaedrales sin maclas. El análisis se realizó sobre 350 partículas. Sin embargo, el único efecto que se presenta con la variación de estructura que pudiera existir en los coloides cuánticos de oro protegidos con 1-dodecanotiol, en donde el tamaño de partícula de la mayoría de las partículas oscila entre los 4 y 5 nm, es el grado de compactación de la superred, hecho que viene influenciado por el carácter suave de estas superestructuras. Bajo estas condiciones, se esperaría tener superredes con una estructura fcc como lo han reportado Luedtke y Landman (1996).

Este efecto en la estructura “cristalina casi cúbica” de la superred posiblemente pueda atribuirse a los ciclos térmicos a los que se sometió al sistema, conduciendo a

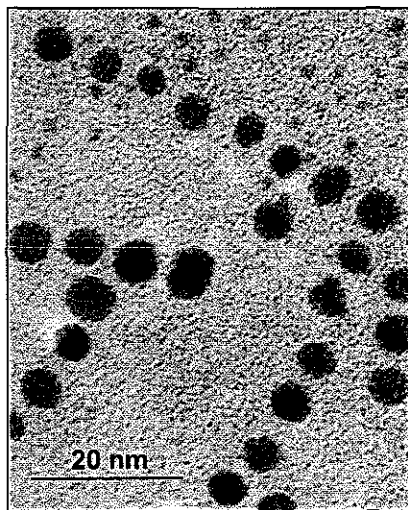


ordenamientos “*metaestables*”. Con la finalidad de estudiar dicho fenómeno, se experimentaron condiciones de exposición a los vapores de tolueno en donde la saturación fuera menor, por lo que se disminuyó la temperatura de experimentación a 40°C, manteniendo el tiempo de exposición constante, y con esto conducir a que la energía cinética adquirida por el sistema de nanopartículas fuera menor.



*Figura IV.36. Ordenamiento casi cuadrado en dos dimensiones de nanopartículas de oro, obtenido a menor saturación de la atmósfera con vapor de tolueno a 40°C por 36 horas. Efecto que también se observó a 55°C durante 24 horas.*

El resultado obtenido fue la formación de superredes casi cuadradas que se presentan en la imagen de la figura IV.36, mismo efecto que se observó a 55 °C a 24 horas de exposición.



*Figura IV.37. Estructuras con tendencia a ordenamiento unidimensional obtenidas bajo exposición a menor saturación de vapor de tolueno a 40° durante 20 hrs. Mismo efecto que se observa a 15°C durante 48 hrs.*

Reduciendo el tiempo de exposición a 20 horas a la misma temperatura de 40 °C, se observó la tendencia hacia la formación de las estructuras unidimensionales fenómeno que también se pudo determinar al descender la temperatura hasta los 15°C a 48 horas de exposición. (figura IV.37).

Como se ha mostrado en esta sección de cristalización en vapores de disolvente, fue posible producir superredes de las partículas de coloides cuánticos pasivadas con 1-dodecanotiol, en donde el tamaño de los cristales varía entre 500 y 1300 nm. Estos ordenamientos contienen varios dominios de 100 nm en promedio. El número máximo de capas de partículas en las superredes que se ha podido diferenciar de las imágenes de HREM es 4, y se han podido distinguir con base en las diferencias de contraste en el defasamiento de una capa con respecto a las otras. Si embargo, eso no implica que necesariamente ese sea el número máximo real, pues por las limitaciones de la técnica, esto es lo más que se ha podido observar.

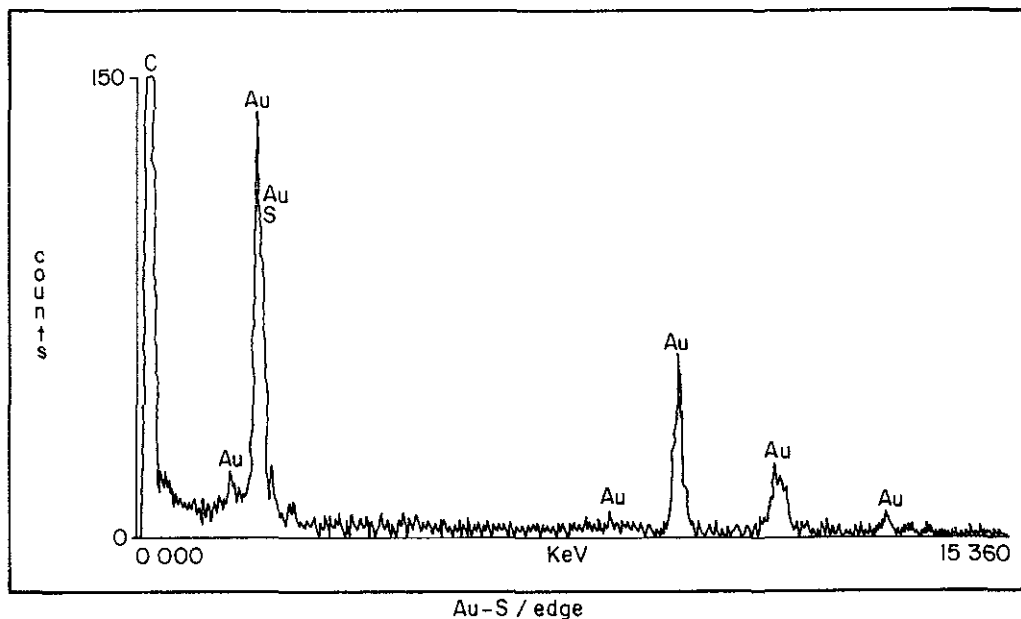
Las condiciones experimentales determinantes para la preparación de superredes por medio de esta técnica de cristalización en vapores de disolvente son temperatura, atmósfera y tiempo de exposición. Y como se mencionó anteriormente, la contribución principal de la energía de estabilización de la superred entre las partículas proviene de la interacción entre las moléculas de tiol, siendo menor la participación de la interacción entre los centros duros de oro. Esto parece indicar el carácter suave que se observó en diferentes estructuras que se prepararon bajo condiciones idénticas.

## IV.3. Caracterización de los coloides cuánticos.

## IV.3.1. Composición elemental y localización del protector de superficie.

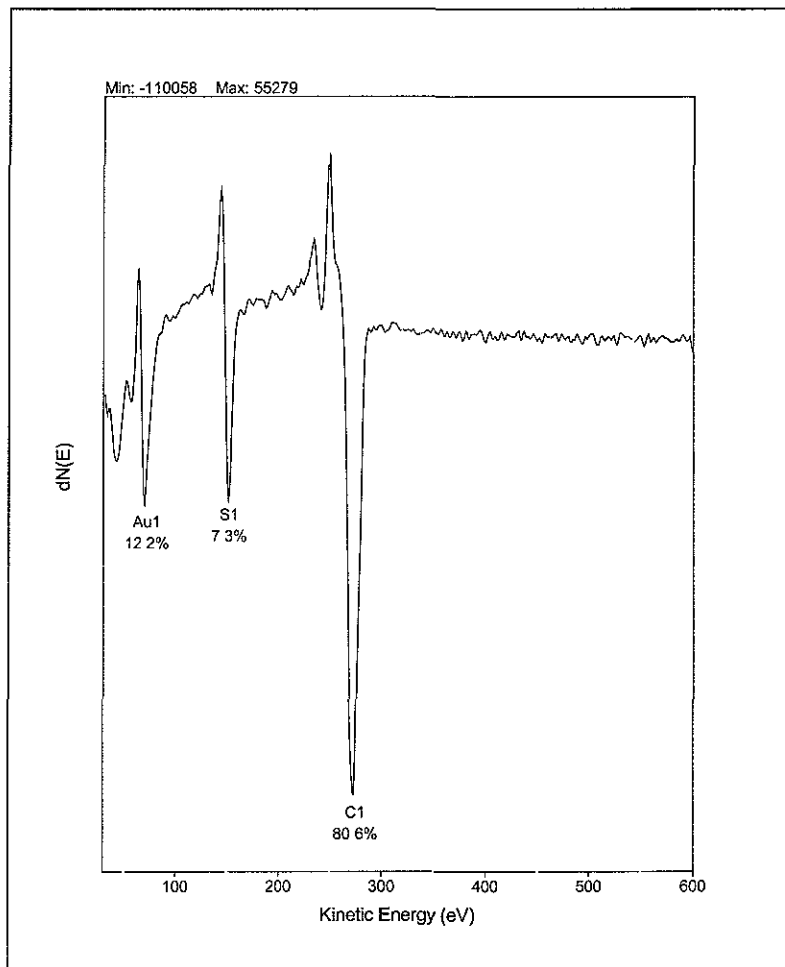
Además de analizar el tamaño y estructura de los coloides cuánticos sintetizados como entidades individuales y como constituyentes de las superredes, tal como se reportó en las dos secciones anteriores de este capítulo, se realizaron una serie de análisis para determinar la composición elemental de las partículas de coloides cuánticos en estudio así como la ubicación de cada elemento en el sistema partícula-tiol. Las técnicas utilizadas para hacer estos análisis fueron EDS, AES, EELS, y espectroscopía infrarroja.

Se utilizaron dos técnicas diferentes para la determinación de la composición elemental, una de ellas fue la de EDS, y el resultado se presenta en la figura IV.38, en donde se puede observar que el espectro muestra la presencia de Au, C y S en el sistema. Debido a las limitaciones de la técnica no es posible detectar la presencia del hidrógeno en el sistema, sin embargo, es posible inferir su presencia con los resultados obtenidos por espectroscopía infrarroja como se observa más adelante, en la figura IV.57.



**Figura IV.38** Espectro de EDS de una muestra de partículas de coloides cuánticos de oro enlazados a 1-dodecanotiol, en donde se muestra que los elementos que la constituyen son Au, C y S

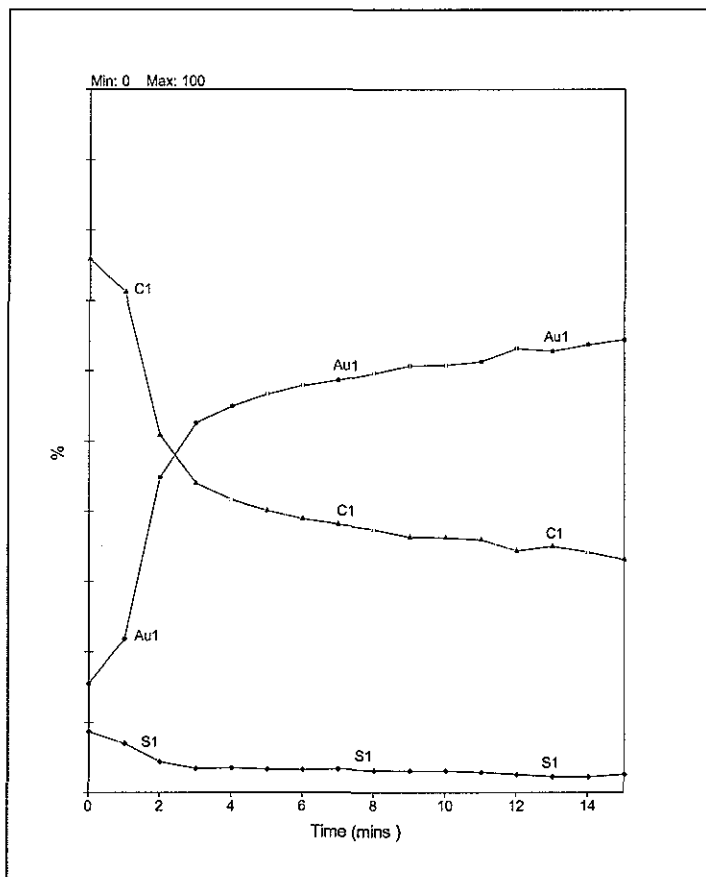
La segunda técnica utilizada fue Espectroscopía de Electrones Auger (AES), con la que se obtuvo el mismo resultado. También se detectaron Au, S y C como los elementos químicos que constituyen a las partículas de coloides cuánticos. Un espectro típico de este análisis se presenta en la figura IV.39. Un aspecto importante de este análisis es que, contrario a lo que pudiera esperarse en esta técnica de análisis de superficies, no se ha detectado la presencia de contaminantes adsorbidos, o elementos diferentes a los que se han planteado como constituyentes del sistema. Esto es un indicativo de la pureza que se tiene en los sistemas que se han producido.



*Figura IV.39. Espectro de AES de una muestra de coloides cuánticos de oro enlazados a 1-dodecanotiol. Se muestra en la gráfica la presencia de únicamente 3 elementos Au, S y C.*

Por otra parte, esta técnica permitió conocer la distribución de sus componentes (C, S y Au) en el sistema, mediante un experimento de decapado con argón. En la figura IV.40 se

presenta un espectro representativo de este análisis, en donde se observa que a medida que avanza el desgaste de la muestra, la concentración de C y S va en descenso, mientras que el porcentaje de Au se incrementa. Esto permite corroborar que el tiol únicamente se localiza en la superficie de la partícula.

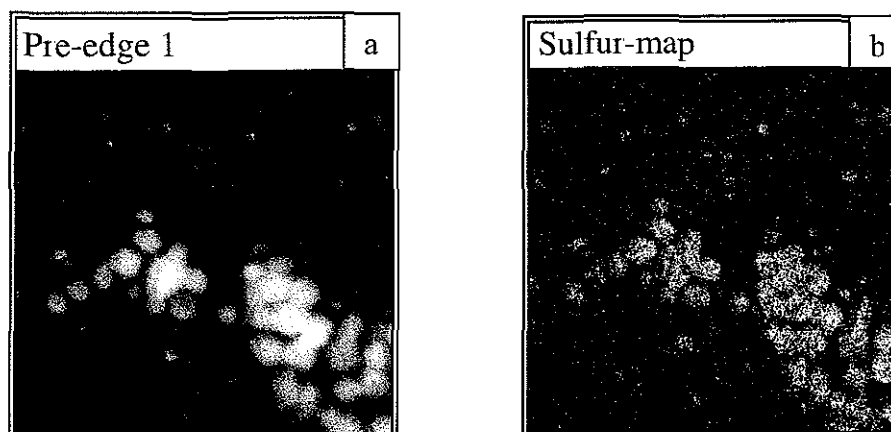


**Figura IV.40.** Perfil de composición obtenido por espectroscopía Auger resultante del desgaste con argón de una muestra de nanopartículas de oro protegidas con 1-dodecanotiol. Se observa la evolución de la composición elemental conforme avanza el desgaste de la muestra.

Se utilizó la técnica de EELS acoplada a la microscopía electrónica de transmisión para obtener la imagen de las partículas de oro pasivadas con tiol y ubicar así al azufre en el sistema. La imagen de la figura IV 41 (a) indica la ubicación de las partículas de coloides cuánticos de oro; y en IV 41 (b) se observa la imagen construida con la señal de EELS proveniente del azufre. De estas imágenes se deduce que la localización del azufre del 1-dodecanotiol coincide con la posición en la que se encuentra la partícula de oro.



La caracterización por EELS, AES y HREM de las nanopartículas de oro en estudio confirma que éstas están protegidas en su superficie por las moléculas de 1-dodecanotiol.



*Figura IV.41. Análisis del azufre por EELS en las las nanopartículas de oro protegidas por 1-dodecanotiol (a) Ubicación de las partículas; (b) Imagen construida con la energía filtrada, en donde se observa que el azufre del tiol se encuentra en la misma posición en que se localizan las partículas de oro*

Con el objeto de conocer cual es la proporción en la que se encuentra el azufre en relación con el oro superficial de las partículas, se realizaron varias cuantificaciones de los elementos componentes en distintas zonas de algunas muestras utilizando la espectroscopía Auger. Así se logró la determinación de la proporción aproximada de tioles con respecto a cada oro superficial como se muestra en las tablas 1(a) y 1(b). Se observa que, en promedio, la relación Au:S superficial en las partículas tiende a una proporción de 2:1. Este es un resultado muy importante para el conocimiento y aplicación de estos sistemas, ya que teniendo una instauración en la superficie hay sitios susceptibles a reaccionar ya sea químicamente o ante estímulos externos, además coincide de manera muy cercana a los valores reportados en los trabajos de Luedtke y Landman (1996).

*Tabla IV.1. Determinación de la concentración elemental de partículas del sistema coloidal, utilizando espectroscopía Auger. Se presenta el análisis de dos muestras diferentes. Se reporta la concentración de Au, S, y C así como su proporción relativa.*

<b>(a) Muestra 1 (concentración en porcentaje atómico)</b>					
Zona	Au	S	Au:S	C:S	C
Autiol B1	12.2	7.3	1.67	11.04	80.6
Autiol B2	15.2	9.2	1.65	8.22	75.7
Autiol B3	19.3	8.7	2.21	8.27	72.0
Autiol B4	18.0	9.4	1.91	7.73	72.7
Autiol B5	12.5	7.2	1.73	11.15	80.3
Autiol B6	10.5	8.7	1.2	9.28	80.8
Autiol B7*	14.1	8.2	1.71	9.47	77.7
Promedio			1.72		

\*Barrido de área

<b>(b) Muestra 2 (concentración en porcentaje atómico)</b>					
Zona	Au	S	Au:S	C:S	C
Autiol 1	15.0	6.9	2.17	10.52	74.4
Autiol 2	11.8	6.7	1.76	12.16	81.5
Autiol 3	11.8	7.5	1.573	10.76	80.7
Autiol 4	20.3	9.2	2.20	7.65	70.4
Autiol 5*	13.2	5.8	2.275	12.64	75.9
Promedio			1.9946		

\* Barrido de área

Sin embargo, hay una ligera diferencia entre las dos muestras analizadas: la muestra 1 corresponde al producto de la reacción al utilizar durante la síntesis una proporción de 1Au:6tioles, donde se observa que la proporción Au:S es ligeramente menor que 2:1, con un promedio de 1.72 y una desviación estándar de 0.30; y la segunda muestra, en donde se utilizó durante la síntesis una proporción de 1Au:1tiol corresponde en promedio a una proporción de 2:1 y ligeramente mayor, con un promedio de 1.99 y una desviación estándar de 0.30. Aunque la diferencia es muy pequeña, puede ocasionar algunas variaciones en las propiedades de cada sistema. Este mismo resultado corresponde perfectamente a lo observado por espectroscopía UV-VIS, como se menciona a continuación. Otra propiedad muy importante y característica de estos sistemas, fue su respuesta ante la radiación UV-Vis

### IV. 3. 2. Absorción óptica

Se analizó la respuesta de absorción óptica del sistema de coloides cuánticos en tolueno, modificando desde el proceso de síntesis la cantidad de tiol presente en el medio de reacción, esto con la finalidad de modificar la saturación de la superficie de las partículas con el agente protector de superficie. Este efecto a su vez, permitió determinar el punto de saturación de las partículas, monitoreado por la respuesta de la absorción permitida en el espectro electromagnético en cuestión.

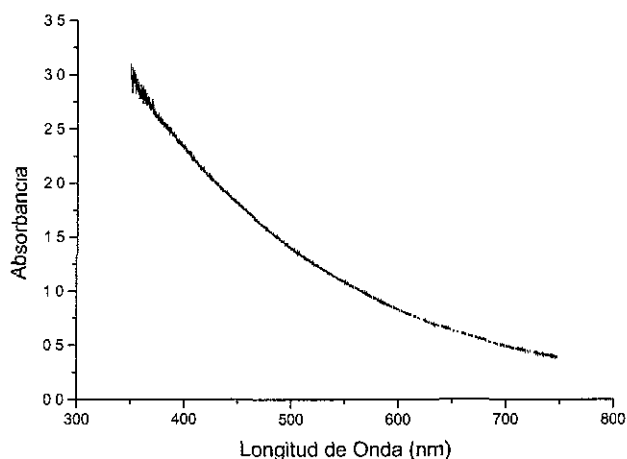
Se realizaron una serie de experimentos para determinar la absorción óptica de las nanopartículas protegidas por tiol, misma que se ha atribuido a la resonancia del plasmón de superficie (Halperin 1986; Wilcoxon 1991; Mulvaney 1996). Los experimentos consistieron en modificar la cantidad de tiol, que es el agente protector de superficie, con respecto a la concentración de oro presente en el sistema de reacción durante la segunda etapa del proceso de reducción por transferencia de fase de acuerdo con las relaciones presentadas en la tabla IV.2. Los resultados presentados están basados en coloides cuánticos de oro enlazados a 1-dodecanotiol, ya que fue el protector de superficie que proporcionó las muestras con las mejores características de tamaño y estabilidad dimensional.

*Tabla IV.2. Relación de 1-dodecanotiol (S) con respecto a oro (Au) utilizados durante la reacción de transferencia de fase para la obtención de coloides cuánticos de oro.*

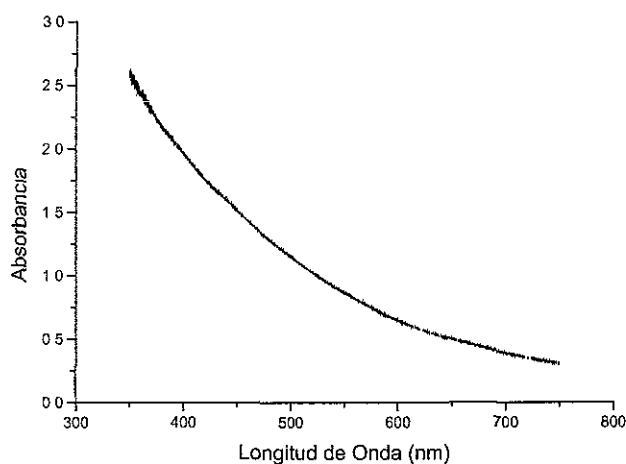
Relación S: Au	Muestra
6S:1Au	A
5S:1Au	B
4S:1Au	C
3.5S:1Au	D
3S:1Au	E
2S:1Au	F
1S:1Au	G

Con este experimento se pretendió modificar la saturación con tioles de la superficie de las partículas, y de acuerdo con los resultados que se obtuvieron en los experimentos de absorción por espectroscopía UV- Vis, se propone que se está realizando una menor saturación de la superficie.

Se estableció el siguiente parámetro para llevar a cabo la reacción: Inicialmente, el método óptimo de lograr las partículas fue adicionar un exceso del compuesto de tiol, 6:1, con respecto al oro, con lo que se infiere que la saturación de las partículas con el compuesto azufrado fue bastante elevado ya que no fue posible detectar la resonancia del plasmón de superficie (figura. IV.42).



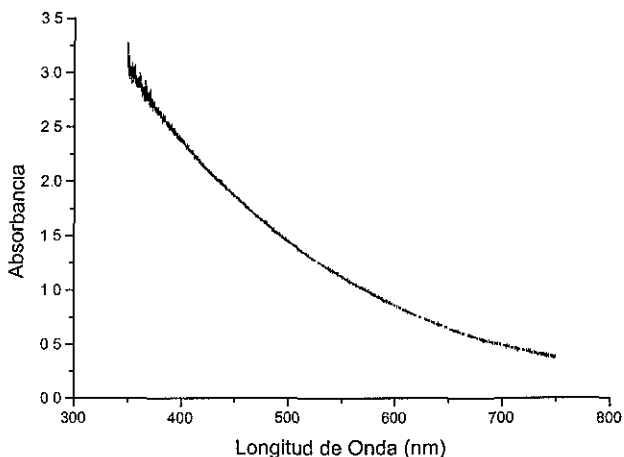
*Figura IV.42. Absorción óptica (UV-Vis) de coloides cuánticos de oro de la muestra A*



*Figura IV.43. Absorción óptica (UV-Vis) de coloides cuánticos de oro de la muestra B.*

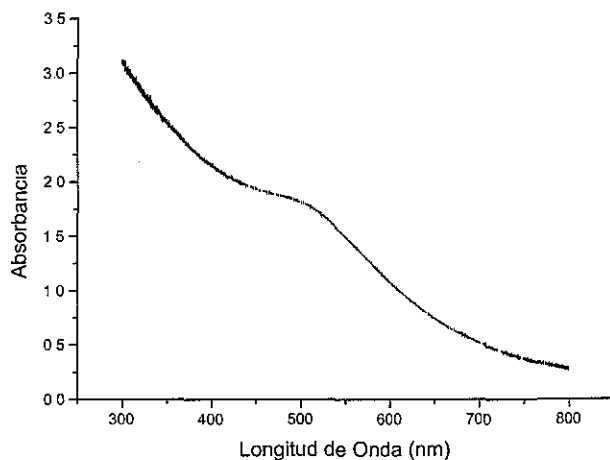
Se disminuyó la concentración de 1-dodecanotiol para lograr una proporción 5S:1Au (muestra B), y aún así no se logró detectar ningún cambio que indicara la absorción óptica

del sistema como lo muestra la figura IV.43. Lo mismo ocurrió al utilizar una proporción 4S:1Au (muestra C) como se observa en el espectro de la figura IV.44.



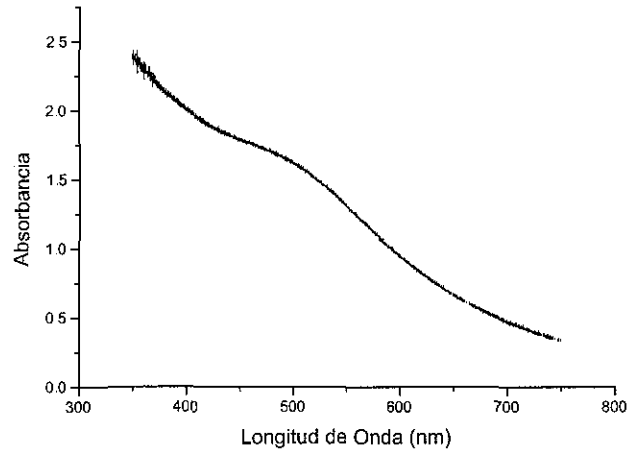
*Figura IV.44. Absorción óptica (UV-Vis) de coloides cuánticos de oro de la muestra C*

Posteriormente se disminuyó la cantidad de tiol al 50% de la concentración original, con lo que se tendría un exceso de 3:1 (muestra E) con respecto al mismo oro, condiciones en las que ya fue posible lograr una detección de la respuesta del sistema frente a la radiación UV-Vis (figura. IV.45).

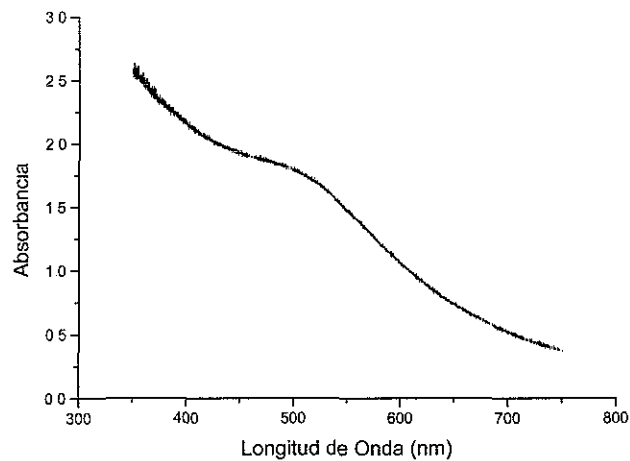


*Figura IV.45. Absorción óptica (UV-Vis) de coloides cuánticos de oro de la muestra E*

Asimismo, se logró detectar la respuesta del sistema Au/tiol al adicionar el tiol en una relación 2:1 para la muestra F (figura IV.46), y en una relación 1:1 para la muestra G (figura IV.47).



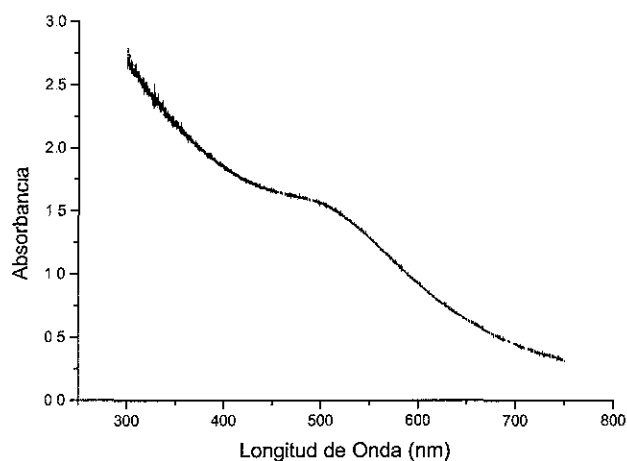
*Figura IV.46. Absorción óptica (UV-Vis) de coloides cuánticos de oro de la muestra F.*



*Figura IV.47. Absorción óptica (UV-Vis) de coloides cuánticos de oro de la muestra G.*

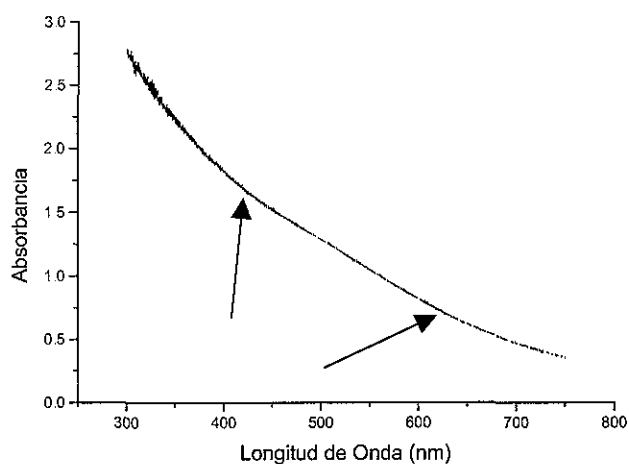
Un análisis adicional que se realizó, fue añadir a la muestra E, que ya presentaba una señal de absorción, una cantidad adicional de 1-dodecanotiol (C12) (0.2 ml de 1-dodecanotiol en 0.5 ml de solución problema), para descartar que la presencia de un excedente de tiol en la solución estuviera interfiriendo en la absorción de la muestra en los casos anteriores, en

donde no se logró detectar respuesta. De este experimento se infiere que el exceso de tior en la solución no interfiere con la señal de absorción, pues aún después del exceso se siguió detectando la absorción de la muestra (figura IV.48).



**Figura IV.48.** Absorción óptica (UV-Vis) de coloides cuánticos de oro de la muestra E, con un exceso adicional de tior.

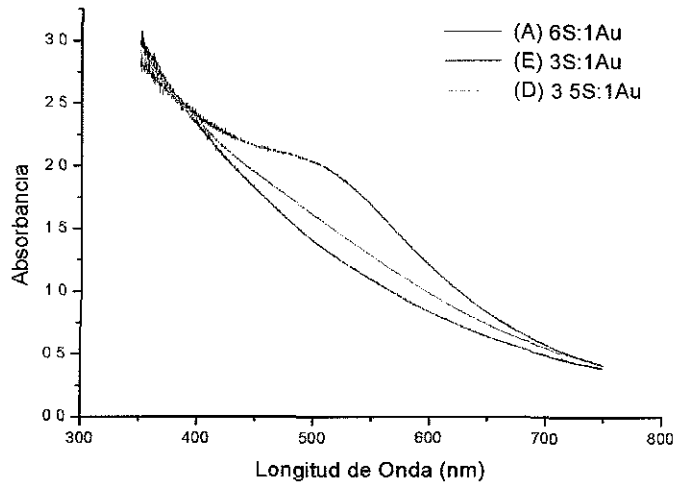
De este análisis, se ha determinado que la absorción característica debida a la resonancia del plasmón de superficie corresponde a una banda ancha que se extiende desde los 450 nm aproximadamente, hasta los 600 nm para el caso en que se utilizó tior con 12 carbonos, con un máximo situado en los 510 nm aproximadamente.



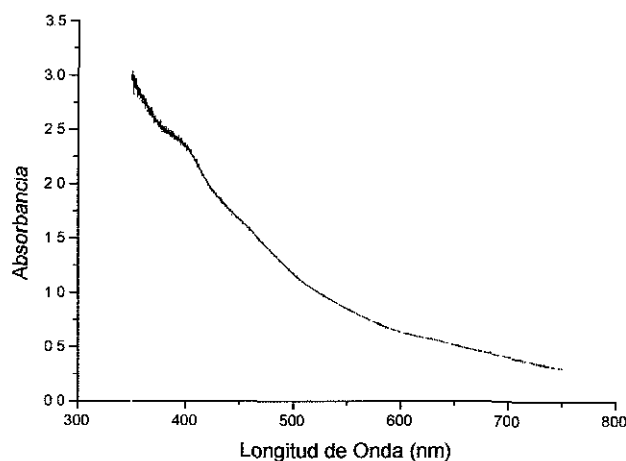
**Figura IV.49.** Absorción óptica (UV-Vis) de la muestra D. Las flechas indican un ligero cambio en la curva de absorción con respecto a los dos sistemas anteriores

Se trató de determinar cuál es el límite de tiol que se requiere para saturar la superficie de las partículas modificando la proporción S:Au, monitoreando a la vez la respuesta óptica del sistema. De este análisis se determinó que el límite de saturación detectable por espectrofotometría UV-Vis, se logró al utilizar una proporción de 3.5S:1Au durante la segunda etapa de preparación de coloides cuánticos de oro, como se presenta en la figura IV.49, y que se identifica como muestra D.

En la figura IV.50 se presentan de manera comparativa las curvas de absorción de las muestras A, D y E que representan los cambios más significativos.



**Figura IV.50.** Curvas de absorción de las muestras A , D y E, que representan los cambios más significativos en el comportamiento óptico de las muestras según la cantidad de tiol utilizada en la síntesis.



**Figura IV.51.** Absorción óptica (UV-Vis) de coloides cuánticos de oro de la muestra H.



Se analizaron también las soluciones de las muestras de oro enlazadas a 1-hexadecanotiol (C16) identificada como muestra H, en donde se detectó como respuesta de absorción del sistema una banda situada entre los 380 y los 420 nm (figura IV.51).

El corrimiento en la señal de absorción óptica del sistema C=16 con respecto a C=12 puede atribuirse a la diferencia en la densidad electrónica que se presenta en la superficie de las partículas, inducida por las diferentes longitudes de cadena de hidrocarburo de cada tipo de tiol. Se sabe que los grupos -R, en donde  $R=CH_3-(CH_2)_n-$ , son grupos electrodonadores, por lo cual se esperaría que el efecto electrodonador aumente proporcionalmente a la longitud de cadena de hidrocarburo. Esto significaría que las partículas protegidas con C16 tuvieran una densidad electrónica mayor en su superficie, en una superficie similar al de las partículas recubiertas con C12, como lo indican las gráficas de las figuras IV.52b y d. Este hecho se corrobora al determinar por DFT la carga sobre el azufre de C12 y C16, que es de  $-0.0216$  eV y  $-0.0468$ eV respectivamente y una densidad electrónica de  $6.0216$  y  $6.0468$  respectivamente. Este aumento en la densidad electrónica afecta las propiedades electrónicas de la partícula metálica, modificación que se ve reflejada en la frecuencia de oscilación plasmónica como se observa en la ecuación 1.10. Esto permite observar el efecto de moléculas modificadoras de superficie en las partículas pequeñas, y en este caso, C16 ocasionó el corrimiento de la señal hacia el azul.

#### ***IV.3.3 Efecto de la modificación en la cantidad de tiol utilizado en la reacción, sobre el tamaño de partícula.***

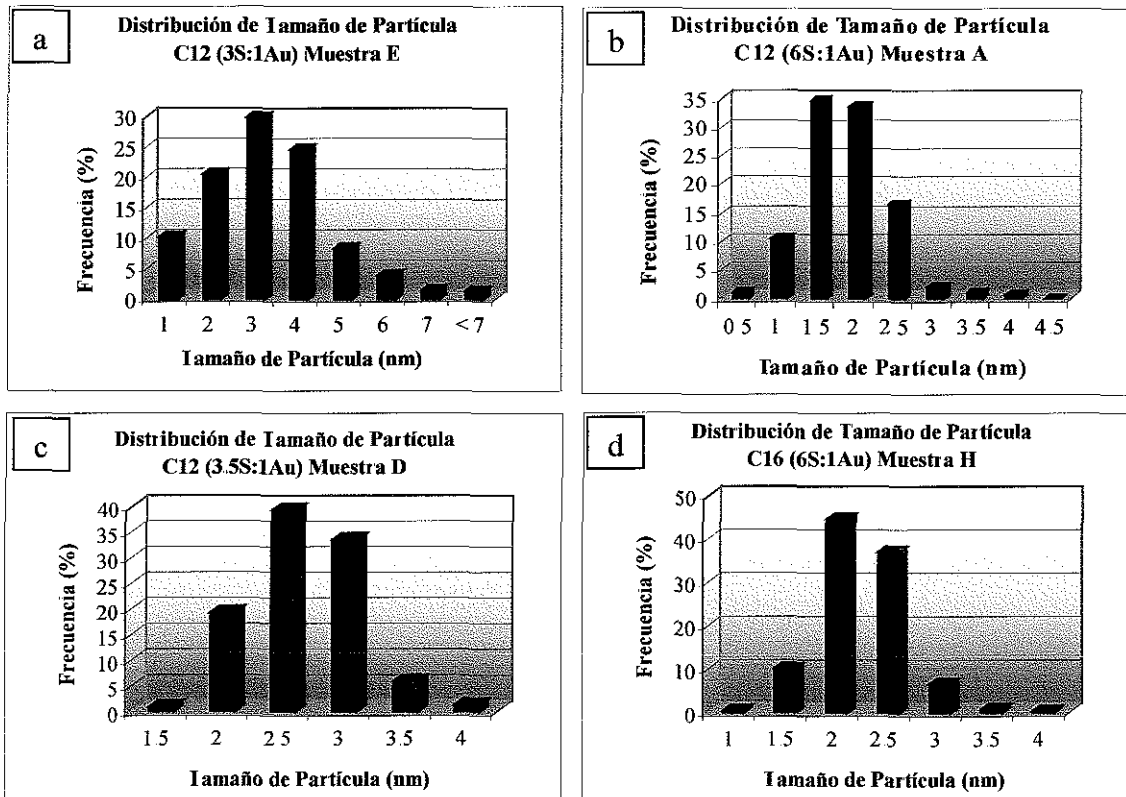
La reducción de tiol en un 50% en la síntesis, es decir una relación 3:1 S/Au como en el caso de la muestra E, ha ocasionado el incremento en un nanómetro en la distribución de tamaño promedio de las partículas (figura IV.52a) con una media ( $\bar{X}$ ) de 2.79 y desviación estándar (SD) de 1.7. Para el caso de C12, muestra A (figura IV.52b) y C16, muestra H (figura IV.52d), en donde la relación S:Au utilizada durante la síntesis fue 6:1, la distribución de tamaños es muy similar,  $\bar{X} = 1.6$  y  $1.88$  respectivamente, con  $SD = 0.54$  y  $0.41$  respectivamente. Para la muestra D, 3 S:1 Au,  $\bar{X}$  es 2.5 con una  $SD = 0.54$ . La estadística de las partículas se ha realizado sobre muestras de 1000 partículas. De la muestra A, que ha resultado tener las características más aproximadas a los objetivos de

## CAPITULO IV

esta tesis, se pueden obtener algunos datos de su dispersión, como se muestra en la tabla IV. Detalles del cálculo en la sección V.3, apéndice IV.

**Tabla IV. 3. Características aproximadas para la muestra A.**

Concentración Átomos / ml	Concentración Partículas / ml	Superficie total/ml (m <sup>2</sup> )	Relación Superficie/Volumen	% átomos en la superficie
$5.3506 \times 10^{18}$	$4.3944 \times 10^{16}$	0.284 m <sup>2</sup>	1.5631	60.985%



**Figura IV.52. Histograma de distribución de Tamaño de Partícula de las muestras referentes a la tabla IV 2 (a) Muestra E; (b) Muestra A; (c) Muestra D; (d) Muestra H.**

Con el fin de conocer experimentalmente la  $\lambda_{\text{máx}}$  de absorción característica para un sistema de partículas de oro sin la influencia de un agente protector de superficie, se realizó la síntesis de los coloides siguiendo el mismo método de reducción por transferencia de fase, sólo que en la segunda etapa ya no se utilizó el protector de superficie que se añadía antes de la reducción. Así, se logró observar una respuesta de absorción óptica del sistema con una curva todavía ligeramente ancha pero más definida que en los casos anteriores en los que sí se utilizó el tiol, y está centrada en los 530 nm aproximadamente. En la figura IV.53 se presenta su espectro. Es interesante saber que este resultado corresponde a la misma respuesta óptica característica del oro.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

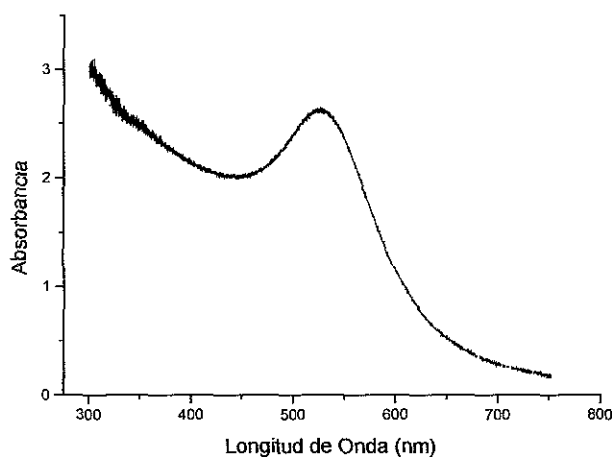


Figura IV.53. Espectro de UV-Vis de una muestra de coloides cuánticos de oro, sintetizados sin aplicar ningún protector de superficie

Otro efecto interesante, que ya pudiera esperarse, es que las partículas son también mucho más grandes que las pasivadas, su intervalo de distribución de tamaños se extiende desde 2 hasta los 23 nm aproximadamente, con una media situada en 6.63 nm y desviación estandar de 2.7, como se presenta en la gráfica de la figura IV.54.

Sin embargo, estas partículas que aún son pequeñas, están protegidas débilmente ante coalescencia debido a una doble capa eléctrica que proviene de los subproductos de la reacción, como por ejemplo  $\text{Cl}^-$  y  $\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_4^+$  quedando un sistema similar al presentado en la figura IV.2.

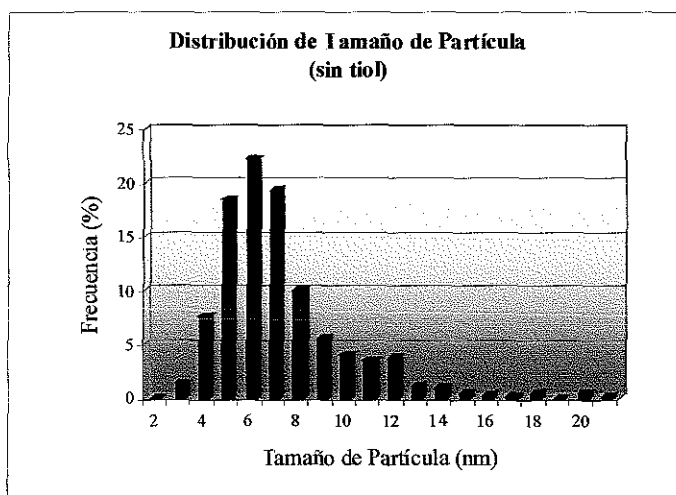


Figura IV.54. Distribución de tamaño de partícula de una muestra sintetizada sin tiol.

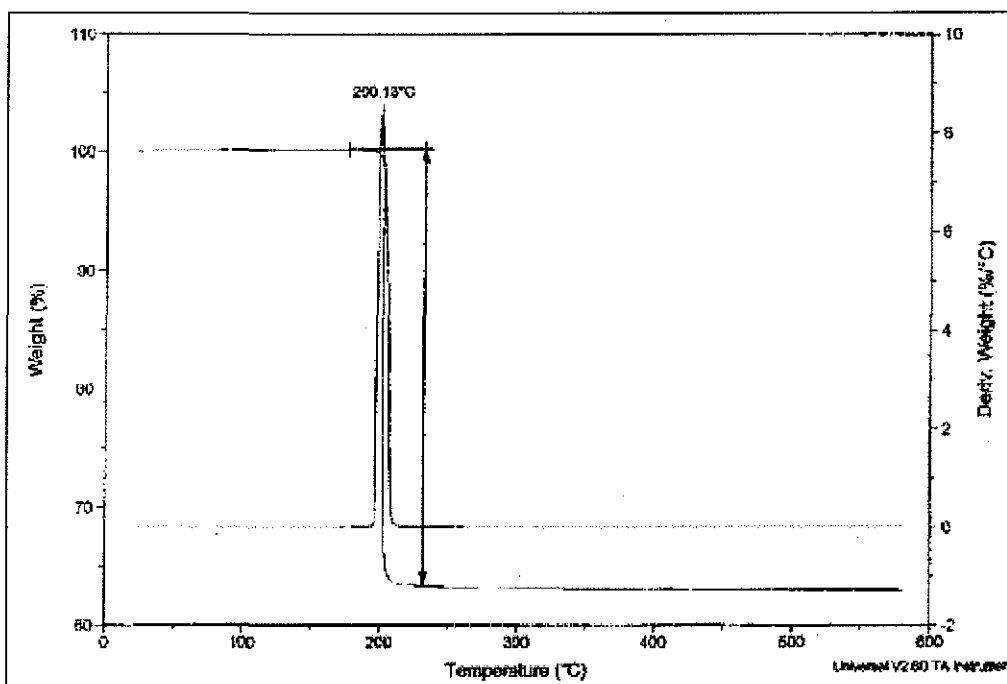
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

De todos estos análisis de absorción óptica, puede deducirse que las variaciones en la forma y longitud de onda de absorción óptica son el resultado de dos factores principalmente, el primero, es el efecto del protector de superficie, que posiblemente sea el responsable de la disminución de la señal de las curvas de absorción, además del efecto de tamaño de las partículas, y el segundo, el debido también a efectos cuánticos, que provoca el corrimiento de la longitud de onda de absorción por motivos de confinamiento cuántico de los electrones como se describe en la sección I.2.2.1. El ensanchamiento viene dado por efectos de tamaño cuántico posiblemente, como se expone en la misma sección del capítulo I, sin embargo, este ensanchamiento aún se encuentra en estudio, pues se ha atribuido también a algunos otros factores como la presencia de adsorbatos (Linnert 1993, Mulvaney 1996).

### **IV.3.3. Comportamiento térmico**

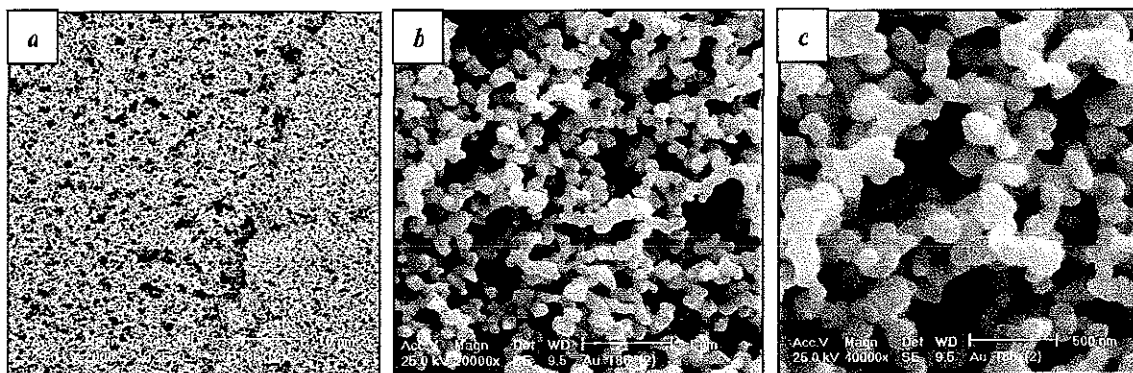
Otra propiedad analizada en coloides cuánticos de oro fue su estabilidad térmica. Así como se muestra en el termograma de la figura IV.55, obtenido en el modo de alta resolución en atmósfera de nitrógeno, con un calentamiento de 50°C/min, la temperatura de descomposición por pérdida de peso se registra alrededor de los 200°C. En la figura IV.56 se presentan imágenes de SEM del residuo del análisis termogravimétrico (TGA) después de un calentamiento a 650°C.

Esta temperatura de descomposición alrededor de 200°C corresponde también a la temperatura en la que por calentamiento in situ en el TEM, se observó el inicio de la coalescencia de las partículas. Se infiere que esta coalescencia fue conducida por efecto de la temperatura una vez que la barrera que protegía a las partículas se eliminó, permitiendo la agregación de una partícula con otra. Debido a que este análisis por TEM se realizó en vacío, es de esperarse que la estabilidad térmica se modifique en estas condiciones, y efectivamente, alrededor de los 180°C se registró una desgasificación de la muestra, que pudiera deberse al inicio de la volatilización del 1-dodecanotiol, y posterior a este efecto, la coalescencia.

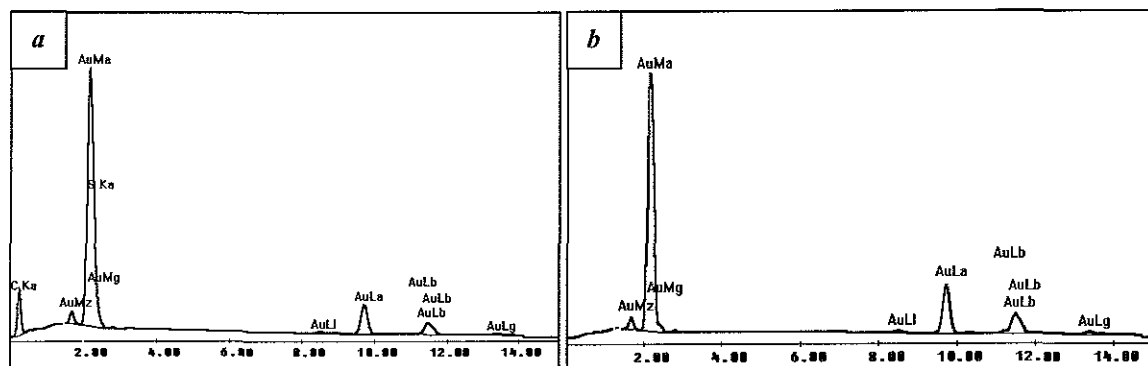


**Figura IV.55.** Termograma de una muestra de partículas de coloides cuánticos enlazados a 1-dodecanotiol. El TGA se realizó bajo el modo de alta resolución en atmósfera de Nitrógeno. Se observa que la descomposición por pérdida de peso se inició alrededor de los 200°C

En el mismo SEM se realizó un análisis elemental por EDS al residuo de TGA, en donde se pudo corroborar que el tiol que rodeaba a las partículas fue el material que se perdió durante el calentamiento de la muestra, pues el único elemento detectado en este análisis fue el oro, como se puede observar en el espectro de EDS de la figura IV.57 a y b, antes y después del tratamiento térmico respectivamente.



**Figura IV.56.** Imágenes por microscopía de barrido (SEM) del residuo de TGA de una muestra de partículas de coloides cuánticos de oro enlazados a 1-dodecanotiol, después del análisis en atmósfera de nitrógeno hasta los 650°C. Se muestra una secuencia de ampliaciones en donde la escala señalada corresponde a a) 10 micras (imagen a 2000X), (b) 1 micra (imagen a 20000X), (c) 500 nm (imagen a 40000X)



*Figura IV.57. Espectro de EDS de una muestra de nanopartículas de coloides cuánticos de oro enlazados a 1-dodecanotiol: (a) antes del TGA; (b) residuo de TGA.*

#### IV. 3. 4. Análisis por espectroscopía infrarroja.

Se realizó el análisis de los componentes de los coloides cuánticos de oro enlazados a 1-dodecanotiol en un soporte de KBr grado espectroscópico, por medio de espectroscopía infrarroja en el intervalo del IR medio, obteniéndose principalmente las bandas correspondientes al tiol presentes en el sistema, como se observa del espectro en la figura IV.58, casi todas estas pertenecen a enlaces del tipo C-H alifáticos, sin embargo, no es posible detectar ninguna banda del tipo S-H en la frecuencia de  $2575\text{ cm}^{-1}$ , por lo que se puede inferir que el sistema en estudio ha perdido ese grupo, orientando al azufre a un enlace del tipo S-Au. Este enlace oro-azufre se ubica en la región del IR medio, sin embargo es de muy baja intensidad, por lo que es difícil detectarlo por ésta técnica. En la figura IV.59 se muestra el espectro de IR de tiol puro.

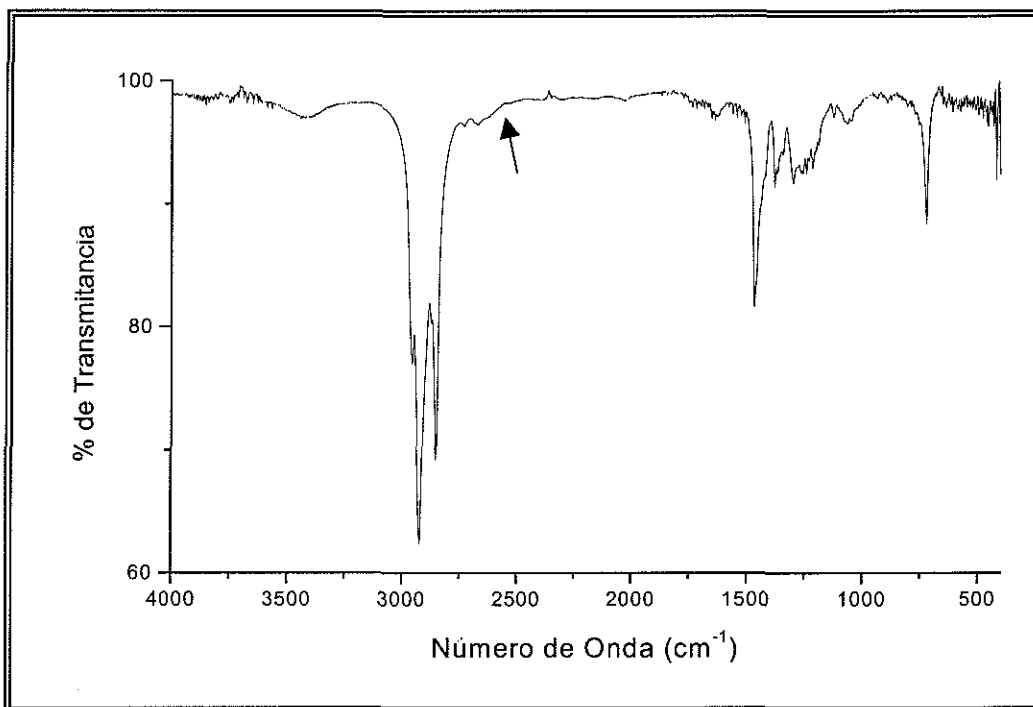


Figura IV.58. Espectro de IR, en la región del Infrarrojo Medio, de una muestra de coloides cuánticos de oro protegidos con 1-dodecanotiol en KBr. Nótese la ausencia de la banda correspondiente al enlace S-H.

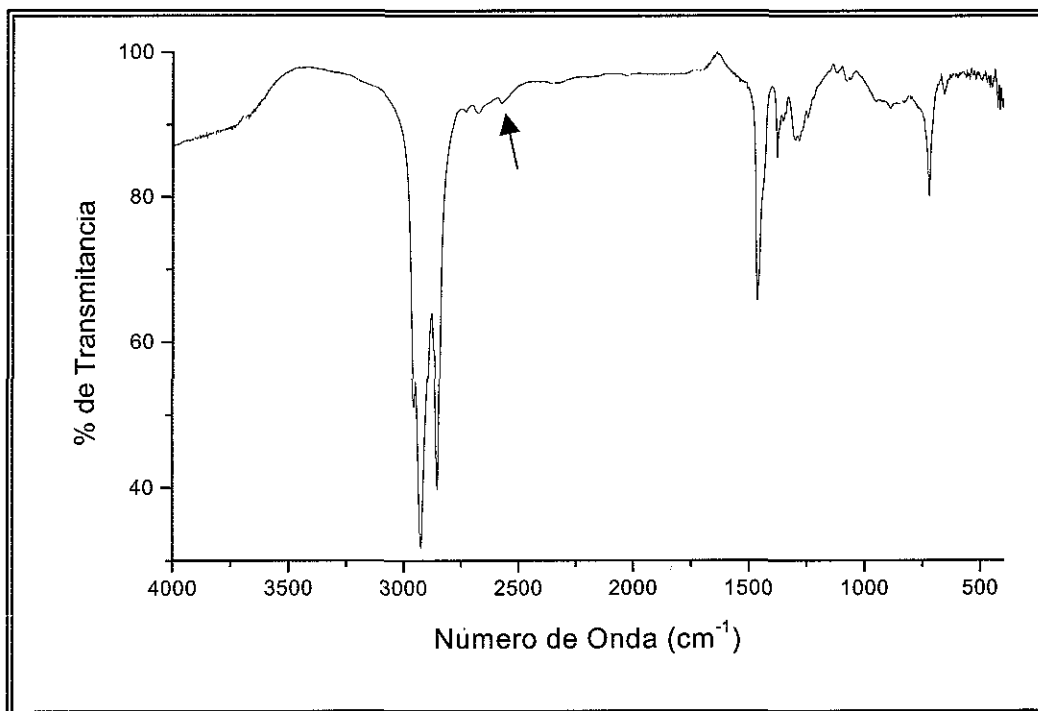


Figura IV.59. Espectro de IR, en la región del Infrarrojo Medio, de 1-dodecanotiol en KBr. Obsérvese la banda en  $2575\text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, que corresponde al enlace S-H

## ***CAPÍTULO V***

***Conclusiones, Bibliografía y Apéndices***



### V. 1. CONCLUSIONES.

Se han cumplido los objetivos planteados en este trabajo de tesis, obteniendo resultados que representan un avance en el área de la nanociencia y la nanotecnología. Con respecto a la síntesis de coloides cuánticos, se comprueba lo establecido en la primera hipótesis, observando que efectivamente las características de las partículas coloidales como tamaño, estructura, estabilidad, manejo y como consecuencia su aplicación, dependen totalmente del método de síntesis empleado, sin embargo, un factor importante que conviene considerar al determinar el método de síntesis, es la relativa rapidez y sencillez con las que se obtiene el producto final.

1 - De los métodos empleados, la reducción por transferencia de fase es la técnica más apropiada para la obtención de nanopartículas dentro del intervalo de tamaño de los coloides cuánticos, estables dimensionalmente. Se hizo una modificación al método original reportado para la reducción de oro por transferencia de fase, incrementando la proporción original de tiol con respecto al oro presente en el sistema de reacción, para lograr una mejor pasivación de la superficie de las partículas.

2.- Se comprobó experimentalmente que la longitud de cadena de las moléculas de tiol (protector de superficie) fue determinante para lograr partículas pequeñas, dimensionalmente estables, ya que en los casos de cadenas cortas (6, 8 y 10 C) la barrera de protección estérica no fue suficiente para evitar la coalescencia, siendo los tioles de 12 carbonos los que proporcionaron los mejores resultados de distribución de tamaño y estabilidad.

3 - A partir del análisis de la respuesta óptica en el UV-Vis, se encontró que utilizando una relación 3 5S:1Au durante la síntesis de los coloides cuánticos, hay indicios de una absorción óptica y como consecuencia, una insaturación de la superficie con el tiol, por lo que para reducir la insaturación de la superficie de las partículas de oro con 1-dodecanotiol se debe utilizar una cantidad de protector de superficie mayor que esta proporción, como se observó en el caso de sistemas sintetizados con 4S:1Au.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

4.- Se determinó la respuesta del plasmón de superficie de las partículas, la cual se vio influenciada en su posición e intensidad por los efectos cuánticos de las mismas, así como por la presencia del agente protector de superficie.

5.- De la caracterización de las partículas pasivadas con 1-dodecanotiol, se evidencia experimentalmente la posición del azufre sobre la superficie partículas de oro.

6.- De estas partículas protegidas con 1-dodecanotiol, se observó que aunque las partículas conservan una estructura cristalina definida (cubooctaedros, icosaedros y decaedros), las partículas presentaron una tendencia a ser redondas al alcanzar tamaños de aproximadamente 5 nm, lo que se atribuye a un efecto isotrópico ocasionado en su superficie por la presencia del tiol.

Con respecto a la segunda hipótesis planteada, se concluye que el control de la energía superficial con el protector de superficie adecuado, y dependiendo de las características de éste, es posible lograr el autoensamblaje de las partículas para la formación de superredes.

1.- De las dos técnicas analizadas para la formación de superredes, la de cristalización en vapor de disolvente resultó ser la más efectiva, en la que los parámetros determinantes para lograr tales superredes, fueron temperatura y tiempo de residencia en vapor de disolvente dentro de la cámara. La modificación en tiempo y temperatura durante el procesamiento conduce a la obtención de diferentes tipos de superred.

2.- De las superredes obtenidas por la técnica de cristalización en vapor de tolueno, se pudo establecer que la regularidad en “parámetros de red” de los cristales coloidales difiere de la de los cristales atómicos o moleculares, pues la barrera espaciadora entre partículas proporcionada por la cadena de los tioles, que es la fuerza dominante para la interacción entre partículas en una superred, confiere un carácter suave a las superredes que se formen.

3 - A pesar de la variación en los “parámetros de red” de las superredes tridimensionales analizadas por TEM y HREM, se propone que el tipo de red que se ha obtenido corresponde en promedio a una estructura cristalina de tipo fcc.

Aun cuando se han cumplido los objetivos de la tesis y se han hecho importantes aportaciones para el desarrollo de la ciencia básica y aplicada de los sistemas nanoestructurados, aún queda una gran gama de estudios y análisis pendientes por realizar, relacionados con el tema que aquí se desarrolló.

Algunas propuestas para la continuación de este estudio son:

1 - Analizar las propiedades de conducción electrónica en superredes en una, dos y tres dimensiones, basadas en coloides cuánticos de oro, como las del tipo de las que se obtuvieron en este trabajo;

2.- Aplicar estos mismos materiales para la elaboración directa de un dispositivo óptico o electrónico, ya sean filtros, transmisores de señales selectas, diodos, transistores, entre otros; o bien como marcadores biológicos o materiales catalíticos;

3.- Optimizar la estructura de las superredes tridimensionales que se obtienen por el método de cristalización en vapores de disolvente, con el objeto de producir cristales coloidales sin defectos y sin esa variedad de dominios y estructuras en las partículas que las constituyen. Esto induciría a una mayor eficiencia en la respuesta de señales ópticas o eléctricas de estos sistemas;

4.- Formar materiales compuestos basados en estos sistemas, aprovechando y manipulando las propiedades de tamaño y superficie hacia diferentes aplicaciones.

## V.2. BIBLIOGRAFIA

1. Alivisatos A. P.; (1996) "Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots", *Science*, Vol. 271 p. 933-936.
2. Alvarez M., Khoury J., Schaaff T., Shafiqullin M., Vezmar I., Whetten R.; (1997) "Optical Absorption Spectra Nanocrystal Gold Molecules", *J. Phys. Chem.* Vol. 101 p. 3706-3712.
3. Andres R., Bielefeld J, Henderson J, Janes D, Kolagunta V., Kubiak C., Mahoney W., Osifchin R.; (1996) "Self-assembly of a two-dimensional superlattice of molecularly linked metal clusters", *Science* Vol. 273 p. 1690-1692.
4. Andres R, Datta S., Janes D., Kubiak C., Reifengerger R.; (2000) Handbook of Nanostructured Materials and Nanotechnology Vol. 3 p.179-231.
5. Antelman M.S., Harris F J, (1982) "Encycopedia of chemical electrode potential".
6. Ascencio J. A., Gutiérrez Wing C., Espinosa M. E., Marín M., Tehuacanero S., Zorrilla C., José-Yacamán M., (1998) "Structure Determination of small particles by HREM imaging: theory and experiment" *Surf. Sci* Vol. 396 p. 349-368.
7. Atkins P.W ; (1991) "Quanta" Oxford University Press.
8. a) Badia A., Demers L., Dickinson L., Morin F. G , Lennox R. B., Reven L ; (1997) "Gold-sulfur interactions in alkylthiol selfassembled monolayers formed on gold nanoparticles studied by solid state NMR" *J. Am.Chem.Soc.* Vol. 119 p.11104-11015.  
b) A. Badia, L. Cuccia, L. Demers, F. Morin, B. Lennox; (1997) "Structure and Dynamics in alkanethiolate monolayers self-assembled on gold nanoparticles: A DSC, FT-IR and deuterium NMR study" *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 119 p. 2682-2692.
9. Bailar, J. C., Emeléus, H. J., Nyholm R., Trotman A. F., Dickerson, (1975) "Comprehensive Inorganic Chemistry" Vol. III, Pergamon Press.
10. Bard A. (1974) "Encyclopedia of the Electrochemistry of the Elements", Vol. II, Marcel Dekker Inc.
11. Briggs D., Seah M. P.; (1995) Practical Surface Analysis, Vol. 1, Edit. John Wiley and Sons.
12. Brust M., Walker M., Bethell D., Schiffrin D. J., Whyman R.; (1994) " Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two phase liquid-liquid system" *J. Chem Soc , Chem. Comm.* p.801-802
13. Castellan G. W., (1986) Fisicoquímica, Addison-Wesley Iberoamérica

14. Cleason T., Delsing P., Walhgren P., (1998) "Single Electron Tunneling in Small Tunnel Junctions" *International Centennial Symposium on the Electron Ed. By A. Kirkland and P. Brown*, p. 96- 106.
15. Collier C. P., Vossmeier T., Heat J. R., (1998) "Nanocrystal superlattices" *Annu Rev. Phys. Chem.*; Vol. 49 p.371-404.
16. Cox P. A. (1987) *The electronic structure and chemistry of solids*, Oxford Univ. Press.
17. Cunnane V. J., Schiffrin D. J., Beltrán C., Geblewicz G., Solomon I., (1988) "The role of phase transfer catalyst in two phase redox reactions" *J. Of Electroanalytical Chemistry*, Vol 247 p. 203-214.
18. Chang, R., Química, (1999) 6ta. Ed. McGraw Hill Interamericana Editores p 317
19. Myers D., (1991) *Surfaces, Interfaces and Colloids: Principles and Applications*, VCH Publishers Inc.
20. De la Peña L.; (1991) *Introducción a la Mecanica Cuántica*; Fondo de Cultura Económica p. 64-65
21. Edwards P.P., (1992) "Probing the nature of divided metals" *MRS Symp Proc.*, Vol. 272 p. 311-328.
22. Evans D. F., (1994) *Wennerstrôm H., The Colloidal Domain*, VCH Publishers Inc.
23. Fecht H. J., (1992) "Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition" *Nanostructured Mat* , Vol. 1 p. 125-130.
24. Gaines G. L., (1985) "On the history of Langmuir-Blodgett films" *Thin Solid Films*, Vol. 99 p ix-xiii
25. Gonsalves K. E., Carlson G., Ascencio Gutiérrez J., MRS Fall Meeting, FF5.14 Boston (1997); Gonsalves K., Universidad de Connecticut, E. U. A., Conferencista Invitado dentro del Ciclo de Seminarios de Ciencia de Materiales, "Nanocomposites via chemical routes" ININ 1997.
26. Greenwood, N. N., Earnshaw A., (1989) "Chemistry of the elements" Pergamon Press.
27. Grätzel M.; (1981) "Photoinduced water splitting in heterogeneous solution" ; *Photochemical sonversion and storage of solar energy*, Academic Press.
28. Gutiérrez-Wing C., Santiago P., Ascencio J. A., Camacho A., José-Yacamán M., (2000) "Self-assembling of gold nanoparticles in one, two, and three dimensions" *J. Of Appl Phys. A Materials Science and Processing*, Vol 70 p.1-7

29. Gutiérrez-Wing C.; Ascencio J. A., Pérez M., Marín-Almazo M., José-Yacamán M.; (1999) "On the structure and formation of self-assembled lattices of gold nanoparticles" *J. Cluster Sci* Vol. 9 No.4 p.529-545.
30. Hache F., Ricard D., Flytzanis C., Kreibig U., (1988) "The optical Kerr effect in small metal particles and metal colloids: The case of gold" *Appl. Phys.A*, Vol. 47 p. 347-357.
31. Halperin W. P., (1986) "Quantum size effects in metal particles" *Rev. Of Modern Physics* , Vol. 58 No.3, p. 533-606.
32. Heat J., Knobler C., Leff D.; (1997) "Pressure/temperature phase diagrams and superlattices of organically functionalized metal nanocrystal monolayers: the influence of particle size, size distribution, and surface passivant" *J Phys. Chem B* Vol. 101 p.189-197.
33. Hernández R., Díaz G., Vázquez A., Reyes-Gasga J., José-Yacamán M., (1991) "Structural study of gold single crystals produced by colloidal methods" *Langmuir*, Vol. 7 No. p. 1546-1549.
34. Israelachvili J.N.; (1991) "Intermolecular and surface forces" Academic Press p.317-319.
35. Janes D. B., Kolagunta V. R., Osifchin R. G., Bielefeld J. D., Andres R. P., Henderson J. I Kubiak C. P., (1995) "*Superlattices and Microstructures*", Vol. 18 No. 4 p.275-282.
36. José-Yacamán M., Tehuacanero S., Zorrilla C., Ascencio J. A., Gómez A.; (1998) "Experimental measurements of distortions in nanosized gold particles" *Nanostructured Materials* Vol. 10 No. 1 p.1-10.
37. José-Yacamán M.; (1998) "The role of nanosized particles. A frontier in modern materials science from nanoelectronics to environmental problems" *Metallurgical and Materials Transactions A*, Vol.29Ap.713-725.
38. Kimura K., (1992) "Shape and size effect on ultrafine metallic particles" *MRS Symp. Proc* , Vol. 272 p. 193-202.
39. Kreibig U., Vollmer M.; (1995) "Optical properties of metal clusters" Springer-Verlag.
40. Kuyper A. C. (1933) "The oxidation of citric acid" *J of Am. Chem. Soc.* Vol.55 p.1722-1727.

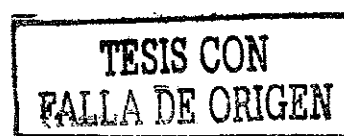
41. Linnert T., Mulvaney P., Henglein A.; (1993) "Surface chemistry of colloidal silver: Surface plasmon damping by chemisorbed I, SH<sup>-</sup> and C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>S<sup>-</sup>" *J. Phys. Chem.*, Vol.97 p.679-682.
42. Luedke W. D., Landman U.; (1996) "Structure, dynamics and thermodynamics of passivated gold nanocrystallites and their assemblies" *J. Of Phys. Chem.*, Vol 100 No. 32 p. 13323-13329.
43. Matijevic E.; (1976) *Surface and Colloid Science*, Vol 8, John Wiley & Sons Inc.
44. Matijevic E.; (1992) *McGraw Hill Encyclopedia of Science and Technology*, Vol. 4 p 147-148.
45. Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D., (1993) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Perkin Elmer Corporation.
46. Mulvaney P.; (1996) "Surface plasmon spectroscopy of nanosized metal particles" *Langmuir*, Vol. 12 p.788-800.
47. Murray Ch. A., Grier D. G., (1995) "Colloidal crystals" *American Scientist*, Vol. 83 p. 238-245.
48. Murray C.B., Kagan C.R., Bawendi M.G., (2000) "Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies" *Annu. Rev. Mater. Sci.*, Vol.30 p 545-610.
49. Murray, C.B, Sun Sh., Gaschler W., Doyle H., Betley T.A., Kagan C.R., (2001) "Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices" *IBM J. of Res. and Dev.*, Vol 45 No. 1. p.47-56
50. Nuzzo R., L. Dubois, D. Allara; (1990) "Fundamental studies of microscopic wetting on organic surfaces 1. Formation and structural characterization of a self consistent series of polifunctional organic monolayers" *J Am Chem Soc* Vol. 112 p. 558-569.
51. Nuzzo R.G; Allara D.L., (1983) "Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces" *J. Am. Chem. Soc.* Vol. 105 No.13 p 4481-4483
52. Perenboom J.A., Wyder P., Meier F.; (1981) "Electronic properties of small metallic particles" *Phys Reports en Phys. Lett* Vol.78 No.2 p. 173-292.
53. Pusey P.N, Wilson C. K.; (1997) "The physics of Complex Fluids" [www.ph.ed.ac.uk/courseinfo/postgrad/html/node8.html](http://www.ph.ed.ac.uk/courseinfo/postgrad/html/node8.html)
54. Reed M.; (1993) "Quantum dots" *Scientific American*, Vol. Enero p.98-103.



55. Romeu D., (1988) "Crecimiento cuasicristalino" *Rev. Mex. de Física*, Vol 34 No.3 p.395-406.
56. Sanderson R.I., (1967) "Inorganic Chemistry" Reinhold Publishing Corporation.
57. Schaaff T. G., Shafigullin M. N., Khoury J. T., Vezmar I., Whetten R. L., Cullen W. G., First P. N., Gutiérrez-Wing C., Ascencio J., J. Yacamán M., (1997) "Isolation of smaller nanocrystal Au molecules: Robust quantum effects in optical spectra" *Phys. Chem. Lett.* Vol. 101 No. 40 p. 7885-7891.
58. Schmid G., (1994) *Clusters and Colloids*, VCH Publishers Inc.
59. Schmid G., Chi L. F., (1998) "Metal clusters and colloids" *Adv. Mat.* Vol. 10 no. 7 p. 515-526.
60. Schmid G., Hornyak G. L.; (1997) "Metal clusters- new perspectives in future nanoelectronics" *Current Opinion in Solid State and Mat. Sci.*, Vol. 2 p. 204-212.
61. Schwerzel R. E., (1994) "Capped colloidal quantum dot semi-conductors: New opportunities for the design of materials with tailored optical and electronic properties" *Naval Research Rev.*, Vol. 4 p. 24-29.
62. Simon U.; (1999) *On the Possibility of Single Electronics Based on Ligand Stabilized Metal Clusters* Ed. by P. Braunstein, L.A. Oro, P. R. Reithby; VCH-J. Wiley p. 1342-1363.
63. Stix G.; (2001) "Nanotécnica, la nueva ingeniería"; *Investigación y Ciencia* Vol. Noviembre.
64. Sugimoto T.; (2000) *Fine Particles: Synthesis, Characterization and Growth Mechanisms*; Surface Science Series Vol 9.
65. Templeton A.C., Welfing W.P., Murray R.W.; (2000) "Monolayer protected cluster molecules" *Acc. Of Chem. Res.*, Vol. 33 No. 1 p.27-36
66. Thomas J. M., (1988) "Colloidal metals: past, present and future" *Pure and Appl. Chem.*, Vol. 60 No. 10 p. 1517-1528.
67. Turkevich J., P. Stevenson. C., Hillier J.; (1951) "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold" *Disc. Of the Faraday Society*, Vol.11 p.55-57.
68. Wang Z. L., (1998) "Structural analysis of self-assembling nanocrystal superlattices" *Adv. Mat.*, Vol. 10 No. 1 p. 13-29
69. Wang Z. L., (1998) "Shape transformation and surface melting of nanocrystals", *J. Phys. Chem B*, p. 6145-6151.



70. Whetten R., J. Khoury T., Alvarez M., Murthy S., Vezmar I., Wang Z. L., Stephens P. W., Cleveland C. L., Luedtke W. D., Landman U.; (1996) "Nanocrystal gold molecules" *Adv. Mat.*, Vol. 8, No 5, p. 428-433.
71. Whetten R., Shafigullin, M.N., Khoury J. T., Schaaff T.G., Vezmar I., Alvarez M., Wilkinson A.; (1999) "Crystal structures of molecular gold nanocrystal arrays" *Acc. Chem. Res.* Vol. 37 p.397-406.
72. Whitesides G. M., Love, J. Ch.; (2001) "Nanotécnica y sus procesos de fabricación" *Investigación y Ciencia*, Vol. Noviembre.
73. Wilcoxon J. P., Williamson R. L., Baughman R., (1991) "Optical properties of gold colloids formed in inverse micelles" *J Chem Phys.*, Vol. 98 No. 12, p. 9933-9950.
74. Wilkinson G. (1987) "Comprehensive Coordination Chemistry" Vol. IV, Pergamon Press.
75. Yamaguchi F., Huang D. H., Yamamoto Y., (1998) "Observation of Coulomb blockade in a single atomic junction" *International Centennial Symposium on the Electron Ed. By A. Kirkland and P. Brown*, p 631-638.
76. Yonezawa T., Sutoh M., Kunitake T.; (1997) Practical preparation of size-controlled gold nanoparticles in water" *Chem. Lett.* P 619-620.
77. Zanchet D., Moreno M. S., Ugarte D., (1999) "Anomalous packing in thin nanoparticle supercrystals" *Phys. Rev. Lett.*, Vol 82 No. 26 p. 5277-5280.



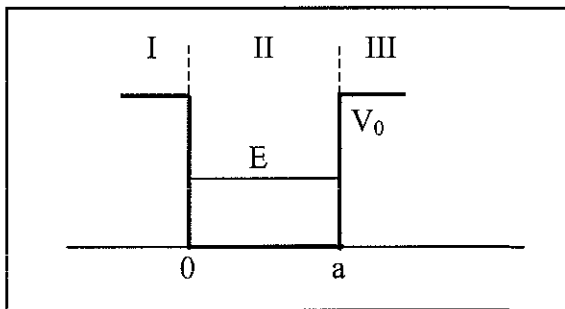
V.3. Apéndices

Apéndice I

*El pozo de potencial unidimensional y los coloides cuánticos.*

La ecuación A1.1. es la ecuación de Schrödinger unidimensional para un electrón en un pozo de potencial en el que se han fijado las fronteras (0) y (a), como se representa en la figura AI.1 (De la Peña 1991) Esta representación puede aplicarse por lo tanto al caso de un electrón en una partícula metálica del sistema de coloides cuánticos, en el que las fronteras de la partícula son las mismas que las representadas por las paredes de un pozo de potencial.

Este principio se aplica al fenómeno de transporte de un electrón de una partícula a otra, en la que al aplicar la energía específica que permita la transmisión por tunelaje de un electrón, se registrará una conducción electrónica en el sistema. Esto es ya la base para la construcción de un dispositivo electrónico, tal como un diodo o un transistor.



*Figura AI.1 Pozo rectangular infinito E es la energía de la partícula atrapada, que es menor que la altura del pozo y (a) es la anchura del pozo*

Para que los electrones estén atrapados, la energía del electrón (E) debe ser  $0 < E < V_0$ . Así, de acuerdo a la figura AI.1, el potencial (V) está dado por:

$$V = 0 \quad \text{si } x \in (0, a)$$

$$V = V_0 \quad \text{si } x \notin (0, a)$$

Para el análisis de este sistema, se aplica la ecuación de Schrödinger unidimensional, que es

$$\varphi'' + \frac{2m}{\hbar^2} (E - V) \varphi = 0 \tag{A1.1}$$

en donde  $\varphi$  = función de onda estacionaria

$\varphi''$  = segunda derivada de  $\varphi$  respecto de  $x$

$m$  = masa de la partícula

$\hbar$  = constante de Planck

$E$  = Energía del electrón atrapada en el pozo de potencial

$V$  = Potencial del pozo

Debido a que las condiciones de potencial son distintas en cada una de las tres regiones presentadas en la figura A1.1, se analiza cada región por separado. Por la misma razón, se introducen los parámetros  $k$  y  $q$ , ambos positivos, y están dados por:

$$k^2 = \frac{2m}{\hbar^2} E, \quad q^2 = \frac{2m}{\hbar^2} (V_0 - E) \quad 0 < E < V_0 \quad (A1.2)$$

Así, en la

Región I ( $x \leq 0$ ):

$$\varphi''_I - q^2 \varphi_I = 0 \quad \varphi_I = A_1 e^{-qx} + B_1 e^{qx}$$

Región II ( $0 < x < a$ ):

$$\varphi''_{II} - k^2 \varphi_{II} = 0 \quad \varphi_{II} = A_2 \sin kx + B_2 \cos kx$$

Región III ( $x \geq a$ ):

$$\varphi''_{III} - q^2 \varphi_{III} = 0 \quad \varphi_{III} = A_3 e^{q(x-a)} + B_3 e^{-q(x-a)} \quad (A1.3a)$$

En cada caso se ha señalado la solución general. Como  $\varphi_I$  está definida para  $x < 0$ , no es acotada si  $A_1 \neq 0$ ; por lo que se debe tomar  $A_1 = 0$ ; del mismo modo,  $A_3 = 0$  para que  $\varphi_{III}$  sea acotada. Se obtiene entonces que:

$$\begin{aligned} \varphi_I &= B_1 e^{qx} && \text{para } x \leq 0 \\ \varphi_{II} &= A_2 \sin kx + B_2 \cos kx && \text{para } 0 < x < a \\ \varphi_{III} &= B_3 e^{-q(x-a)} && \text{para } x \geq a \end{aligned} \quad (A1.3b)$$

Ahora, es necesario asegurar la continuidad de  $\varphi$  y  $\varphi'$  en  $x = 0$  y  $x = a$ , por lo que:

$$\varphi_I(0) = \varphi_{II}(0); \quad \varphi_{II}(a) = \varphi_{III}(a) \quad (A1.4)$$

$$\varphi'_I(0) = \varphi'_{II}(0); \quad \varphi'_{II}(a) = \varphi'_{III}(a) \quad (A1.5)$$

Después de algunas consideraciones de continuidad y acotamiento, tomando el caso en el que  $V_0 \rightarrow \infty$  y  $q$  es infinita,  $\varphi_{II}$  y  $\varphi_{III}$  son ambas nulas. Así, la función de onda queda entonces concentrada en el pozo

$$\begin{aligned} \varphi &= 0 \text{ cuando } x < 0 \\ \varphi &= \varphi_{II} \text{ cuando } 0 < x < a \\ \varphi &= 0 \text{ cuando } x > a \end{aligned} \quad (A1.6)$$

Las condiciones de continuidad de  $\varphi$  ahora se reducen a:

$$\varphi_{II}(0) = B_2 = 0 \quad \text{y} \quad \varphi_{II}(a) = A_2 \sin ka + B_2 \cos ka = 0 \quad (A1.7)$$

De la primera,  $\varphi_{II}$  se reduce a  $\varphi_{II} = A_2 \sin kx$ , por lo que  $A_2 \neq 0$ ; y de la segunda condición se obtiene que  $k$  debe ser tal, que cumpla con  $\sin ka = 0$ , por lo que  $k$  sólo puede tomar los valores :

$$k = \frac{n\pi}{a}, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (A1.8)$$

Sustituyendo este resultado en la ec. A1.2, se encuentran los valores de la energía:

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} n^2 \quad (A1.9)$$

Con esto se confirma que el espectro de energía es discreto para estados ligados (cuando  $E < V$ ). Este mismo razonamiento es aplicable al caso de partículas de coloides cuánticos de oro, en las que debido a las restricciones de tamaño, se observa una discretización de niveles energéticos, y con esto, los efectos cuánticos

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*Apéndice II*

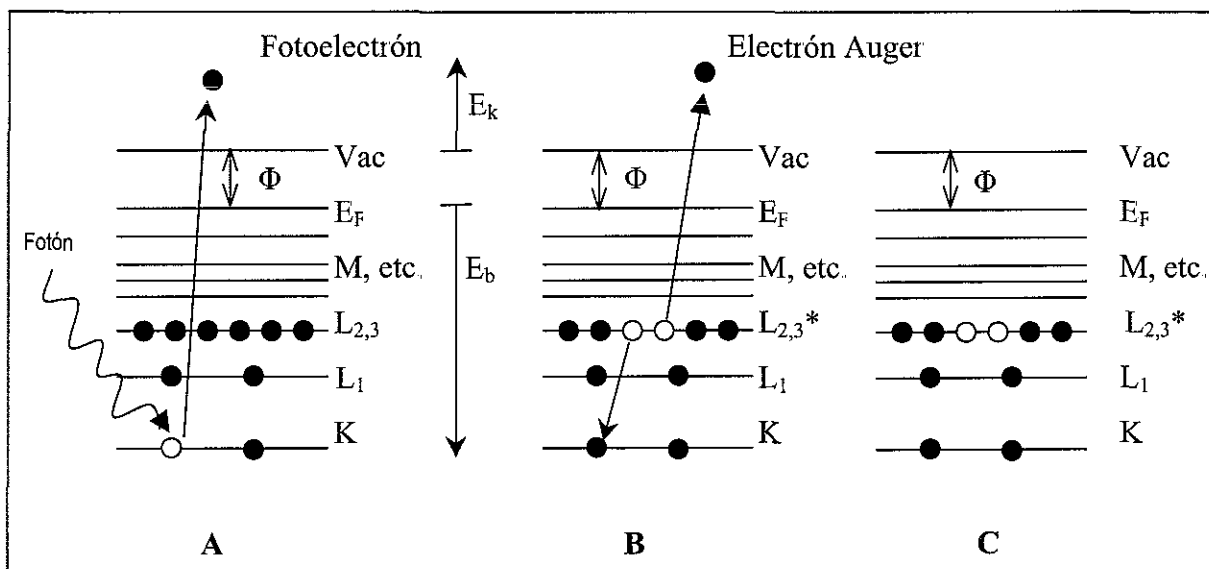
*Espectroscopía de Fotoelectrones y Espectroscopía de Electrones Auger.*

La espectroscopía de fotoelectrones (XPS) es una técnica de análisis de superficies que permite determinar la composición química elemental y el estado químico (estado de oxidación, tipos de enlace y elementos con los que se coordina) de los elementos que forman a las primeras capas atómicas de una muestra.

Esta técnica se basa en el fenómeno fotoeléctrico y consiste en analizar la energía de los electrones que emite una muestra al ser irradiada con un haz de rayos-X (figura AII.1). Generalmente se utiliza como fuente de rayos-X a las emisiones  $K\alpha$  del aluminio (1486.6eV) o  $K\alpha$  del Mg (1253.6eV) y el análisis debe realizarse a alto vacío. Los electrones emitidos tienen una energía cinética dada por:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi_s$$

En donde  $E_k$  es la energía cinética del electrón emitido,  $h\nu$  es la energía del fotón incidente,  $E_b$  es la energía de enlace del orbital atómico de donde se originó el electrón emitido (energía necesaria para que este electrón llegue al nivel de Fermi) y  $\Phi_s$  es la función trabajo del espectrofotómetro (energía necesaria para que los electrones puedan ser analizados en el espectrofotómetro).



*Figura AII.1. Proceso de emisión XPS para un átomo modelo. A) El fotón entrante origina la salida del fotoelectrón, B) Proceso de relajación para el átomo modelo, resultando la emisión del electrón Auger  $KL_2L_3$ , C) Estado final con dos vacancias electrónicas.*

La energía de enlace corresponde a la diferencia en energía entre el estado inicial y el estado final después de que el electrón ha salido del átomo, y se calcula del espectro experimental. Debido a que hay diferentes posibles estados finales de los iones de cada tipo de átomo, hay una correspondiente variedad de energías cinéticas de los electrones emitidos. Por lo que hay diferentes probabilidades o secciones transversales para llegar a cada estado final. En la figura AII.2 se muestran las energías de enlace relativas y las secciones transversales de ionización para un átomo. El nivel de Fermi corresponde a una energía de enlace cero, y la profundidad por debajo del nivel de Fermi en la figura indica la energía de enlace del electrón emitido. La longitud de las líneas indica las probabilidades relativas de los diferentes procesos de ionización. Debido a la ionización, los niveles p, d y f se dividen en dos, dejando vacancias en los niveles  $p_{1/2}$ ,  $p_{3/2}$ ,  $d_{3/2}$ ,  $d_{5/2}$ ,  $f_{5/2}$  y  $f_{7/2}$ .

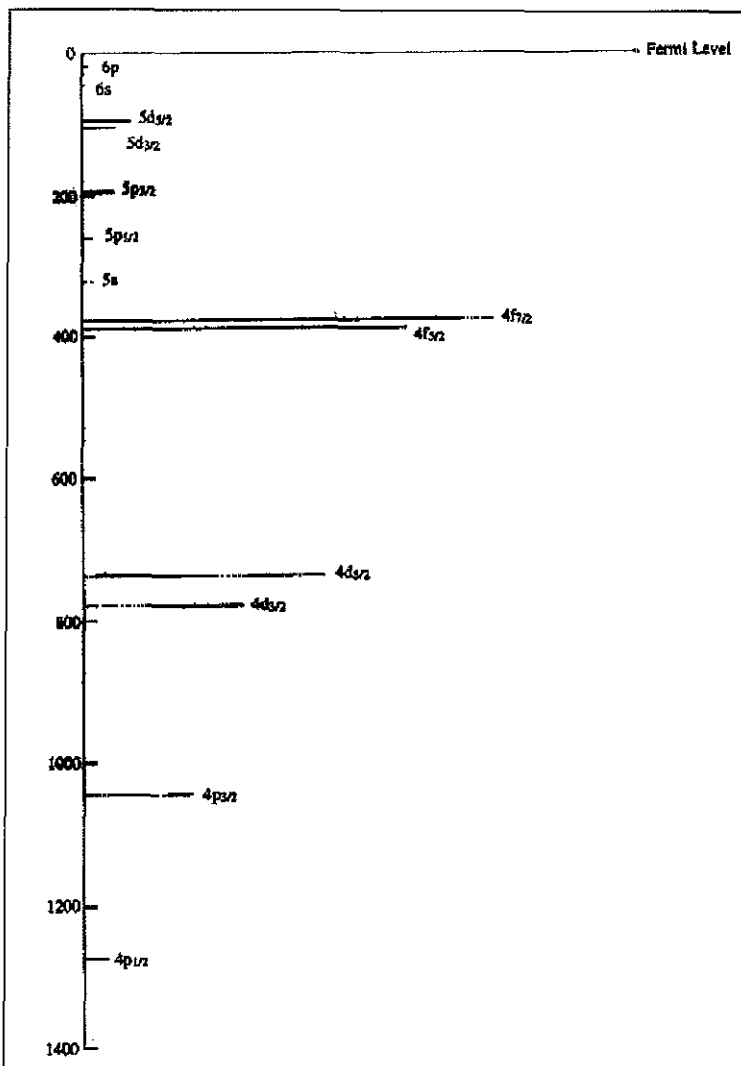


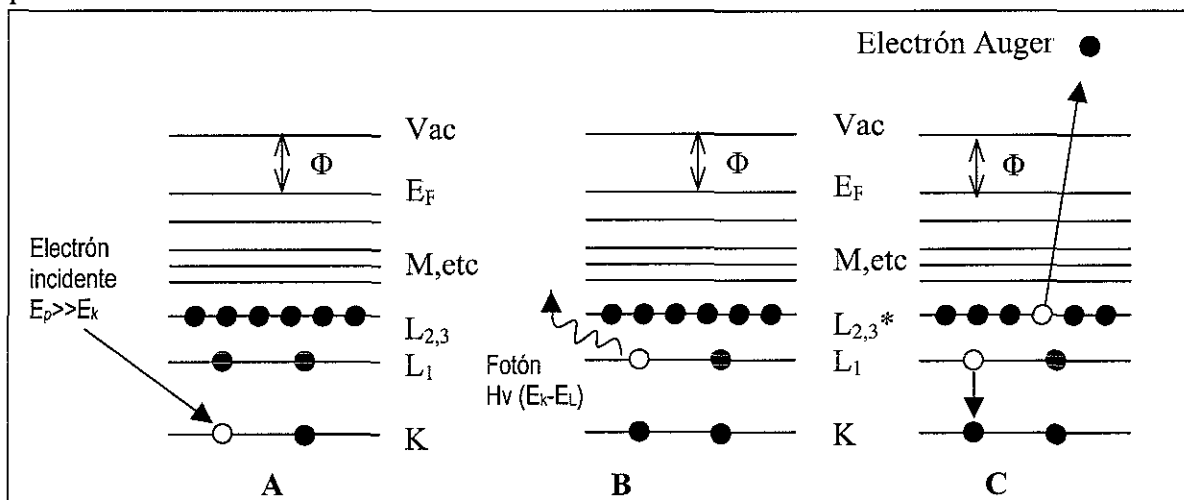
Figura AII.2. Secciones transversales de ionización y energías de enlace relativas para U. La energía de enlace es proporcional a la distancia por debajo de la línea que indica el nivel de Fermi, y la sección transversal de ionización es proporcional a la longitud de la línea

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Debido a que cada elemento tiene energías de enlace específicas, XPS se puede utilizar para identificar y determinar la concentración de elementos en la superficie. Las variaciones que se detecten en las energías de enlace de los elementos se conocen como corrimientos químicos y dependen de la manera en la que el elemento está químicamente enlazado a su ambiente (estado de oxidación y tipo de ligandos por ejemplo).

Basándose en el ancho de los picos obtenidos en los espectros de XPS (que son curvas gaussianas), es posible detectar los corrimientos químicos haciendo la deconvolución de las señales.

La espectroscopía de electrones Auger se realiza a través de la liberación de un electrón (el electrón Auger) haciendo incidir electrones sobre la muestra. En la figura AIII.3 se muestra un ejemplo del proceso. En (A) de la misma figura, se observa que el electrón que incide sobre la muestra ioniza la capa K, y debe tener una energía mayor que la energía de enlace  $E_k$  de un electrón en K. Después de que se crea una vacancia en K, el átomo se relaja llenando el hueco mediante la transición de otro nivel, en este caso  $L_1$ . Como resultado de esa transición, la diferencia de energía ( $E_k - E_L$ ) se vuelve accesible como un exceso de energía cinética, y este exceso de energía puede ser utilizado por el átomo de dos maneras. Puede aparecer como un fotón característico de rayos-X a esa energía (Figura AIII.3 B), o puede ser donada a otro electrón en ese mismo nivel de energía, o a uno más externo, donde se expulsa al segundo electrón, y esta es la emisión Auger (Figura AIII.3 C) que resulta ser preferente sobre la emisión fotónica.



**Figura AIII. 3.** Diagrama de una emisión Auger. A) Ionización del nivel K por un electrón incidente cuya energía debe ser mayor que  $E_k$  de un electrón en K. El hueco en K se llena por un electrón en  $L_1$ , liberando energía ( $E_k - E_L$ ) que puede liberarse como un fotón con energía  $h\nu = (E_k - E_L)$  o puede darse a otro electrón, en este caso a uno de  $L_{2,3}$ .

<sup>a</sup>Nomenclatura: Estados espectroscópicos de un electrón que gira en una órbita alrededor del núcleo atómico. Debido a que un electrón es una partícula cargada, su órbita alrededor del núcleo induce un campo magnético cuya intensidad y dirección dependen de la velocidad del electrón y del radio de la órbita respectivamente. Estas dos cantidades pueden caracterizarse por un momento angular, llamado momento angular orbital, el cual está cuantizado ya que el electrón sólo puede viajar en ciertos orbitales discretos. El número cuántico característico es  $l$ , y  $l$  puede tomar valores de 0, 1, 2, 3, 4,...

Otra propiedad del electrón en su órbita es el espín electrónico (positivo o negativo), que también induce a un campo magnético con un momento de espín asociado, y se caracteriza por el número cuántico de espín  $s$ , y puede tomar valores de  $\pm 1/2$ . Por lo tanto, el momento angular electrónico total es una combinación del momento angular orbital y de espín, y esta es la suma vectorial de los dos momentos, conocida como el acoplamiento  $j$ . Para un electrón, el momento angular total se caracteriza por el número cuántico  $j$ , e donde  $j = l + s$ . Obviamente  $j$  puede tomar valores de  $1/2, 3/2, 5/2$ , etc. Para llegar al momento angular total para todo el átomo, entonces se debe hacer una suma sobre todos los átomos, obteniendo finalmente un momento angular atómico total con un número cuántico asociado  $J$ , en donde  $J = \sum j$ . Esta sumatoria se conoce acoplamiento  $j$ - $j$ , y se basa en el número cuántico principal  $n$ , y en los números cuánticos electrónicos  $l$  y  $j$ .

En rayos X, los estados con  $n = 1, 2, 3, \dots$  se designan como K, L, M, ...respectivamente, mientras que los estados con varias combinaciones de  $l$  y  $j$  tienen subíndices convencionales 1, 2, 3,...

La nomenclatura espectroscópica es equivalente a la de rayos-X, y está relacionada a los diferentes números cuánticos. Primero se coloca el número cuántico principal  $n$ , enseguida los valores de  $l = 1, 2, 3, \dots$  que se designan por s, p, d, f, ... respectivamente, y finalmente se colocan como subíndices los valores de  $j$ . Así, un estado  $L_3$  según la nomenclatura de rayos-X, con  $n = 2, l = 1$  y  $j = 3/2$ , se escribiría como  $2p_{3/2}$  en la notación espectroscópica.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



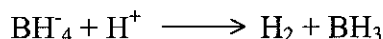
*Apéndice III*

*Reacciones del Borohidruro de sodio*

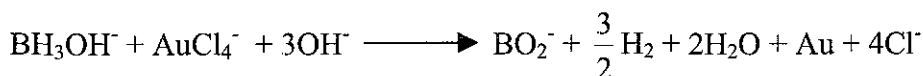
El borohidruro de sodio es un sólido estable en aire seco hasta 300°C. Forma un fundido dihidratado a 36-37°C, y sus soluciones acuosas se descomponen lentamente a menos que estas se estabilicen a pH superiores a 9 por una sustancia alcalina. Las soluciones acuosas se descomponen rápidamente por ebullición o acidificación. En solución tiene un pH=9. Los borohidruros de sodio y litio son solubles en varios disolventes. La disolución de estos borohidruros en agua es posible con una hidrólisis muy lenta, porque la hidrólisis se inhibe por la formación del hidróxido formado inicialmente (Sanderson 1967):



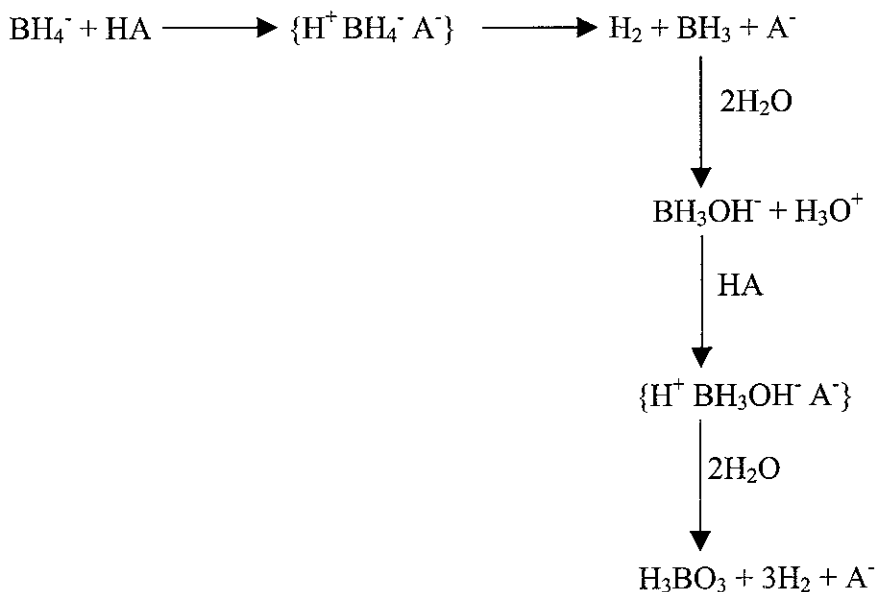
En solución ácida se hidrolizan rápidamente, el paso inicial de la hidrólisis es



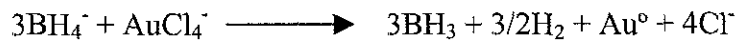
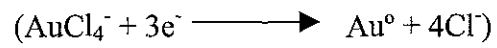
Según Bard, 1974, la reacción debe proceder de la siguiente manera:



En medio ácido:



Reducción de oro con borohidruro de sodio (igual para el borohidruro de litio)



*Apéndice IV*

*Dispersión de la muestra A: aproximación a cubooctaedro*

Experimentalmente se obtuvieron en promedio 45 mg de muestra durante la síntesis de los coloides cuánticos. La cantidad de Au adicionada inicialmente al sistema de reacción fue de 39.392 mg. Si se considera que la reacción procedió al 100%, entonces:

45 mg de muestra equivalen a 39.392 mg Au y 5.608 mg de 1-dodecanotiol.

La concentración de la muestra empleada para el análisis fue de 2 mg/ml, y corresponde a 1.75 mg de Au y 0.2492 mg de 1-dodecanotiol por ml.

P.M. Au = 196.96

No de Avogadro =  $6.022 \times 10^{23}$

Moles de Au = gramos de muestra / P.M. =  $0.00175 \text{ g Au} / 196.96 = 0.000008885 \text{ moles Au}$

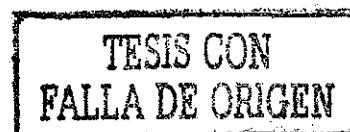
No. de átomos = (No. de Moles) (No. Avogadro) =  $(0.000008885 \text{ mol})(6.022 \times 10^{23} \text{ part/mol})$   
 $= 5.3506 \times 10^{18} \text{ átomos}$

Tamaño partícula (nm)	No. total átomos	Átomos superficie	Átomos seno part.	% partículas	Átomos sup. tot. ( $\times 10^{15}$ )	Átomos seno tot. ( $\times 10^{15}$ )	Rel. sup/vol
0.5768	13	12	1	1.077	53.1932	4.43277	12
1.1536	55	42	13	18.42	752.625	232.955	3.23077
1.7304	147	92	55	43.56	1458.68	872.039	1.67273
2.3071	309	162	147	29.72	833.696	756.502	1.10204
2.8839	561	252	309	5.06	121.616	149.124	0.81553
3.4609	923	362	561	1.35	28.3298	43.9033	0.64528
4.0376	1415	492	923	0.703	13.0788	24.536	0.53304
4.6144	2057	642	1415	0.11	1.83694	4.04872	0.45371
Total					3263.06	2087.54	1.5631
				100%	60.985%	39.015%	

Tomando como base una muestra de 2 mg/ml:

$$\begin{aligned} \text{Area superficial} &= \text{átomos superficiales} / \text{densidad superficial} \\ &= 3.26306 \times 10^{18} \text{ (átomos)} / 1.15 \times 10^{19} \text{ (átomos/m}^2\text{)} \\ 2 \text{ mg} &= 0.284 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

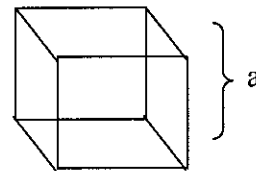
Por lo tanto, 1 g de muestra =  $142 \text{ m}^2$



*Aproximación a una esfera*

Una dispersión de partículas de oro con 1-dodecanotiol (C12) en tolueno, con una concentración de 2 mg/ml. En la página anterior se determinó que el número de átomos en esta dispersión es de  $5.3506 \times 10^{18}$  átomos. Calcular: % de átomos en la superficie del cluster; superficie total en  $m^2$ , Relación superficie/volumen

Para una estructura fcc:  $4r = a\sqrt{2}$   
 $a = 4r / \sqrt{2}$



a) Volumen de una celda unitaria:  $V_c = (4r / \sqrt{2})^3$

Para el oro  $r = 144 \text{ pm} = 0.144 \text{ nm}$

$$a = 4r / \sqrt{2} = \frac{4(0.144)}{\sqrt{2}} = \frac{0.576}{\sqrt{2}} = 0.4073 \text{ nm} = 4.073 \text{ \AA}$$

$$V_c = 0.06756 \text{ nm}^3 = 67.56 \text{ \AA}^3$$

b) Volumen de una partícula esférica de X nm de diámetro:  $V_p = \frac{4}{3} \pi r^3$

El número de celdas por partícula es =  $V_p/V_c$

El número de átomos por celda es = 4 átomos

c) El número de átomos por partícula es =  $(V_p/V_c) (4)$

La superficie de la partícula es  $S_p = 4\pi r^2$

La superficie de celda es  $S_c = a^2 = 0.4073^2 = 0.166 \text{ nm}^2$

El número de superficies de celda por superficie de partícula es =  $S_p / 0.166$

El número de átomos por superficie de celda es = 2 átomos

d) El número de átomos por superficie de partícula es =  $(S_p/0.166) (2)$

## CAPITULO V

e) La superficie total en  $m^2 = \text{No. total de átomos superficiales} / \rho_s$ , en donde ( $\rho_s$ ) es la densidad atómica superficial.

$$\rho_s = 2 \text{ átomos superficiales} / 0.166 \text{ nm}^2 \text{ (superficie en la 100)} = 12.05 \text{ átomos} / \text{nm}^2$$

$$\rho_s = (12.05 \frac{\text{átomos}}{\text{nm}^2}) (\frac{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2}{1 \text{ m}^2}) = 1.205 \times 10^{19} \text{ átomos/m}^2$$

$$\rho_s \text{ (tablas)} = 1.15 \times 10^{19} \text{ átomos} / \text{m}^2$$

f) Relación superficie/volumen total = átomos superficiales/átomos en el seno de la partícula

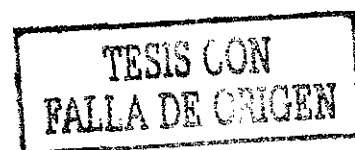
De estos cálculos se obtuvieron los siguientes resultados basados en la gráfica de distribución de tamaños mostrada en la figura IV.51.b, correspondiente al sistema óptimo de reacción con C12:

Tamaño part. (nm)	% part	No. total átomos ( $\times 10^{15}$ )	Átomos por part	No. de Part. ( $\times 10^{15}$ )	Átomos Sup. por part	Átomos Seno part	Átomos sup. tot ( $\times 10^{15}$ )	Átomos seno tot. ( $\times 10^{15}$ )	Rel sup/vol
0.5	1.08	57.7865	3.88	14.9	9.46	-5.59	141.11	-83.32*	12*
1.0	10.45	559.138	31.00	18.0	37.85	-6.85	682.69	-123.55*	3.23077
1.5	34.57	1849.70	104.62	17.7	85.16	19.46	1505.61	344.09	1.67273
2.0	33.6	1797.80	248.00	7.25	151.40	96.60	1097.53	700.27	1.10204
2.5	16.48	881.779	484.38	1.82	236.57	247.82	430.65	451.13	0.81553
3.0	2.21	118.248	837.01	0.14	340.65	496.36	48.125	70.12	0.64528
3.5	0.91	48.6905	1329.15	0.037	463.67	865.48	16.985	31.70	0.53304
4.0	0.59	31.5685	1984.03	0.016	605.61	1378.42	9.63	21.93	0.45371
4.5	0.11	5.88566	2824.92	0.0021	766.47	2058.45	1.60	4.288	
Total							3110.13	1623.55	1.917
							65.7%	34.3%	

\* Debido a que para partículas más pequeñas no es aplicable la aproximación a una esfera, se han eliminado las dos primeras columnas en donde el error es apreciable. Por lo tanto, el cálculo del porcentaje de átomos en la superficie y en el seno de las partículas se ha hecho con base a  $4.73368 \times 10^{18}$  átomos.

$$\text{El área superficial que se cubren con 2 mg de muestra es} = 3.11013 \times 10^{18} / 1.15 \times 10^{19} \\ = 0.27 \text{ m}^2$$

1 gramo cubre  $135.22 \text{ m}^2$



*Apéndice V**Lista de abreviaturas*

0D	Cero dimensión
1D	Una dimensión
2D	Dos dimensiones
3D	Tres dimensiones
Å	Angstroms
AES	Espectroscopía de Electrones Auger
AOI	Diocilsulfosuccinato de sodio
C10	1-decanotiol
C12	1-dodecanotiol
C16	1-hexadecanotiol
C6	1-hexanotiol
C8	1-octanotiol
DFT	Teoría de funcionales de densidad
EELS	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones
$E_F$	Energía de Fermi
HREM	Microscopía de transmisión de alta resolución
IR	Infrarrojo
nm	Nanómetros
SEM	Microscopía electrónica de barrido
SET	Tunelaje de un electrón
TEM	Microscopía electrónica de transmisión
TGA	Análisis termogravimétrico
TNOB	Bromuro de tetraoctilamonio
UV	Ultravioleta
Vis	Visible
XPS	Espectroscopía de fotoelectrones

*Apéndice VI*

*Productividad científica generada por este trabajo de tesis doctoral*

**Artículos**

- a) C. Gutiérrez-Wing, J. A. Ascencio, M. Pérez-Alvarez, M. Marín-Almazo, M. José-Yacamán;  
ON THE STRUCTURE AND FORMATION OF SELF-ASSEMBLED LATTICES OF GOLD NANOPARTICLES.  
Journal of Cluster Science , Vol 09 No.4, p. 529-545 (1999).
- b) C. Gutiérrez-Wing, P. Santiago, A. Camacho, J. A. Ascencio, M. José-Yacamán  
SELF-ASEMBLING OF GOLD NANOPARTICLES IN ONE, TWO AND THREE DIMENSIONS.  
J. of Applied Physics A, 70 p 237-243, (2000).
- c) C. Gutiérrez-Wing, P. Santiago, J. A. Ascencio, M. José-Yacamán.  
PASSIVATED METAL SUPERLATTICES SELF-ASSEMBLED AROUND A FULLERENE ONION  
Revista de la Sociedad Mexicana de Física, No. 6 Vol. 46, (2000).
- d) C. Gutiérrez-Wing, J. A. Ascencio, W. De la Cruz, L. Cota, M. José-Yacamán.  
OBSERVATION OF SULFUR ON THE SURFACE OF GIANT AUROTHIOL CLUSTERS  
J. of Nanoscience and Nanotechnology, Vol 2, p. 101-105 (2002).

**Memorias en Congreso**

**I. Memorias con arbitraje**

- International Kumming Symposium on Microscopy, Kumming, China del 2 al 5 de julio del 2000. Tema: "Synthesis and characterization of quantum dot superlattices", Autores: M. José-Yacamán, C. Gutiérrez-Wing, P. Santiago, J. Ascencio y A. Camacho.
- VI Congreso Interamericano de Microscopía Electrónica, Veracruz, Ver. Del 7 al 11 de octubre del 2001. Tema: "Elemental chemical analysis of gold nanoparticles passivated with 1-dodecanethiol, by EELS, EDS and AES. Autores: C. Gutiérrez-Wing, W. de la Cruz, L. Cota, M. José-Yacamán.

## II. Resúmenes

-IUMRS-ICAM'99 5<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials en Beijing, China, del 13 al 18 de Junio de 1999. Tema: "Structure and formation of selfassembled lattices of gold nanoparticles" p. 530, vol.1

Autores: C. Gutiérrez-Wing, J. A. Ascencio, M. José-Yacamán

-IUMRS-ICAM'99 5<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials, en Beijing, China, del 13 al 18 de Junio de 1999, con el tema: "Structural study of small particles by HREM imaging" p. 25, vol.1

Autores: C. Gutiérrez-Wing, J. A. Ascencio, M. José-Yacamán

-International Materials Research Congress, CANCUN '99; en Cancún, Q. Roo del 29 de agosto al 2 de septiembre de 1999. Tema: "Study of selfassembled ordered arrays of gold nanoparticles by HREM" p. 1.

Autor: C. Gutiérrez Wing

-10<sup>th</sup> International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, en Atlanta, GA, E.U.A., del 11 al 15 de octubre del 2000 Tema "Self assembly of gold nanoparticles around fullerene structures" p. 11 5

Autores: M. José-Yacamán, C. Gutiérrez-Wing, P. Santiago, J. Ascencio y A. Camacho.

-10<sup>th</sup> International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters, en Atlanta, GA, E.U.A., del 11 al 15 de Octubre del 2000 Tema "Thiol influence in structure and stability of self-assembled lattices of gold nanoparticles: Studies by electron microscopy techniques and theoretical calculations" p. 11.37

Autores: J. Ascencio, C. Gutiérrez-Wing, M. José-Yacamán

### Conferencias

-Seminarios de la Gerencia de Ciencia de Materiales del ININ con el tema: "Autoensamblaje de Coloides Cuánticos", (Febrero de 1999) Ocoyoacac, Edo. de México

-IUMRS-ICAM'99 5<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials con el tema: "Structure and Formation of Selfassembled Lattices of Gold Nanoparticles", (Junio de 1999) Beijing, China.

-International Materials Research Congress, CANCUN '99 con el tema: "Study of selfassembled ordered arrays of gold nanoparticles by HREM" (Agosto de 1999) Cancún, Q. Roo.

-Ciclo de Seminarios *Jesús Reyes Corona* del Instituto de Física de la BUAP, con el tema: "Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Oro", (Febrero del 2002) Puebla, Pue.