



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

Estudio teórico experimental
de transferencia de carga
entre nano-superficies de Au
y Ag.

TESIS

Que para obtener el título de
Ingeniero Mecánico

P R E S E N T A

Maira Ramos López

DIRECTOR DE TESIS

Dr. Armando Rojas Morín



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2016



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

Índice

I.	Nomenclatura.....	7
II.	Agradecimientos.....	11
III.	Reconocimientos.....	13
IV.	Resumen	15
V.	Abstract.....	16
VI.	Introducción	17
VII.	Capítulo 1 “Antecedentes y planteamiento del proyecto”	19
	1.1 Objetivo.....	19
	1.1.1 Objetivo General	19
	1.1.2 Objetivos Particulares	19
	1.2 Hipótesis.....	19
	1.3 Motivación del proyecto.....	19
	1.4 Antecedentes	20
	1.4.1 Nanotecnología.....	20
	1.4.2 Catalizadores	22
	1.4.3 Propiedades de plata (Ag) y oro (Au).	26
	1.4.3.1 Propiedades Ag	26
	1.4.3.2 Propiedades de Au.....	27
VIII.	Capítulo 2 “Marco Teórico”.....	29
	2.1. ¿Qué son los nano-cúmulos?.....	29
	Propiedades de Nano-cúmulos.....	30
	2.2. Efectos producidos por el confinamiento y el tamaño de los cúmulos metálicos libres y estructura de los niveles de energía nano-cúmulos metálicos.	31
IX.	Capítulo 3 “Desarrollo experimental”.....	33
	3.1 Método de preparación por Sputtering.....	33
	3.1.1 Proceso experimental	34
	3.1.1.1 Nanopartículas de plata	34
	3.1.1.2 Nano-partículas de oro	35
	3.2 Técnicas de análisis.....	36
	3.2.1 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS).....	36

	3.2.2	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).	38
X.		Capítulo 4 “Desarrollo Teórico”	39
	4.1	Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).	39
	4.1.1	Aproximación Born-Oppenheimer.	40
	4.2	Métodos Computacionales.	42
	4.2.1	Métodos de la Físico-Química Cuántica	42
	4.2.2	Obtención de las coordenadas de los átomos en las micrografías HRTEM de Ag y Au para los modelos físicos computacionales.	42
	4.2.3	Visualización de las moléculas en Molden.	44
	4.3	Método de cómo calcular la diferencia de la densidad de carga.	44
XI.		Capítulo 5 “Resultados y discusión”.	49
	5.1	Caracterización de las nanopartículas de Au y Ag con Espectroscopia de dispersión de rayos- X (EDS).	49
	5.1.1	Espectroscopia de dispersión de rayos- X (EDS) de Ag.	49
	5.1.2	Espectroscopia de dispersión de rayos- X (EDS) de Au.	50
	5.2	Caracterización de las nanopartículas de Au y Ag con Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).	52
	5.2.1	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de Ag.	52
	5.2.2	Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de Au.	53
	5.3	Resultados teóricos del cálculo de la densidad electrónica de Ag y Au.	53
	5.3.1	Densidad de carga electrónica de molécula de 25 átomos de Ag.	54
	5.3.2	Densidad de carga electrónica de molécula de 25 átomos de Au.	56
	5.3.3	Diferencia de densidades de carga electrónica.	59
	5.3.4	Calculo de transferencia de carga entre las superficies de oro y plata.	64
XII.		Conclusiones.	69
XIII.		Referencias	71
XIV.		Referencias Imágenes	75
XV.		A.Apéndice	79

Índice de Figuras

1Figura 1.1. Escala comparativa de nanómetro a metros.	20
2Figura 1.2. Diagrama energético de una reacción sin catalizador y con catalizador.	22
3Figura 1.3. Beneficios esperados de la nano-catálisis.....	24
4Figura 1.4. Plata.	26
5Figura 1. 5. Oro.....	27
6Figura 2.1. Tipos de fabricación de nano-materiales.....	30
7Figura 2.2. Partículas de oro dentro de un vidrio.....	31
8Figura 2.3. Espectro de energías de una cadena lineal de 1 a un número infinito de átomos (Sutton.....	32
9Figura 3.1. Esquema del proceso de sputtering.	33
10Figura 3.2. Equipo de Sputtering del Instituto de Física, UNAM.	34
11Figura 3.3. Equipo JEOL JSM 5600L V en el Instituto de Física, UNAM.	37
12Figura 3.4. Esquema de los componentes principales de un espectrómetro.....	37
13Figura 3.5. Equipo JEOL Modelo JEM-2200FS en CIMAV-Chihuahua, UNAM.	38
14Figura 4.1. Sistema coordinado molecular: i,j =electrones y A, B= núcleos. (Attila & Ostlund, 1989).	40
15Figura 4.2. Micrografía de Au con 25 átomos marcados con puntos en rojo, de los cuales se obtuvieron las coordenadas (x,y).	43
16Figura 4.3. Micrografía de Ag con 25 átomos marcados con puntos en rojo, de los cuales se obtuvieron las coordenadas (x,y).	43
17Figura 4.4. Modelo de la molécula de Au.....	44
18Figura 4.5. Densidad electrónica de macromolécula completa.	45
19Figura 4.6. Densidad electrónica de la subunidad 1.	45
20Figura 4.7. Densidad electrónica de la subunidad 2.	46
21Figura 4.8. Diferencia de la densidad de carga.	47
22Figura 5.1. Micrografía de la muestra de nano-cúmulos de Ag sobre una película delgada de Al obtenida en HRTEM por el CIMAV-Chihuahua, UNAM.....	49
23Figura 5.2. Análisis EDS de nano-partículas de Ag elaborado por CIMAV-Chihuahua, UNAM.	50
24Figura 5.3. Micrografía de la muestra de nano-cúmulos de Au obtenida en HRTEM por el CIMAV-Chihuahua, UNAM.	51
25Figura 5.4. Análisis EDS de nanopartículas de Au elaborado por CIMAV-Chihuahua, UNAM.	51

26	Figura 5.5. Micrografía de Ag obtenida en HRTEM.....	52
27	Figura 5.6. Micrografía de Au obtenida en HRTEM.....	53
28	Figura 5.7a. Micrografía de Ag ₂₅ con átomos marcados en rojo. 29	54
30	Figura 5.8. Densidades deformadas de la partícula Ag ₂₅	55
31	Figura 5.9. Densidad electrónica de partícula de Ag ₂₅ en el plano de los núcleos.....	56
32	Figura 5.10a. Micrografía de Au ₂₅ con átomos marcados en rojo.....	57
33	Figura 5.10b. Densidad electrónica de Au ₂₅ calculadas con DFT.....	57
34	Figura 5.11. Densidades deformadas de la partícula Au ₂₅	58
35	Figura 5.12. Densidad electrónica de partícula de Au ₂₅ en el plano de los núcleos.	59
36	Figura 5.13. Superficie de Au ₁₈ -Ag ₁₈	60
37	Figura 5.14. Densidad electrónica de macromolécula completa Ag-Au (Ag abajo y Au arriba).	61
38	Figura 5.15. Densidad electrónica de átomos de la superficie Au (Subunidad).	62
39	Figura 5.16. Densidad electrónica de átomos de la superficie de plata (Subunidad 2).	63
40	Figura 5.17. Densidad electrónica de los átomos de las superficies de plata y oro.	64
41	Figura 5.18. Superficie de Au ₁₈ -Ag ₁₈ optimizada.....	65
42	Figura 5.19. Superficie de Au ₁₈ -Ag ₁₈ con planos equipotenciales en plata, oro e interface entre ambas.	66
43	Figura 5.20. Superficie de Au ₁₈ -Ag ₁₈ con plano equipotencial en plata.....	67
44	Figura 5.21. Superficie de Au ₁₈ -Ag ₁₈ con plano equipotencial en oro.	67

Nomenclatura

Abreviaturas y símbolos utilizados.

Ag	Plata
Al	Aluminio
Ar	Argón
Au	Oro
CIMAV	Centro de Investigación en Materiales Avanzados
Cl	Cloro
CO	Monóxido de carbono
DFT	Teoría del Funcional de la Densidad
Ed. (Eds.)	Editor (Editores)
EDS	Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (por sus siglas en inglés)
eV	Electrón volts
HRTEM	Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (por sus siglas en inglés)
IF	Instituto de Física
K	Grados Kelvin
M	Metros
Mm	Milímetros
NaCl	Cloruro de sodio (sal)
Nm	Nanómetros
PBE	Funcional Perdew, Burke y Enzerhof
p. (pp.)	Página (Páginas)
S	Segundos
SEM	Microscopia Electrónica de Barrido (por sus siglas en inglés)
Torr	Torriceili
UNAM	Universidad Nacional Autónoma de México
Å	Armstrong
P	Densidad electrónica
Ψ	Función de onda
\hat{H}	Hamiltoniano
Σ	Sumatoria

"Dos cosas son infinitas: la estupidez humana y el universo; y no estoy seguro de lo segundo".

— Albert Einstein

"El que come del fruto del árbol del conocimiento, siempre es arrojado de algún paraíso"

— William R. Inge

Agradecimientos

Dr. Armando Rojas Morín, División de Ingeniería Mecánica e Industrial de la Facultad de Ingeniería, UNAM. Conocimiento y asesoría invaluable para la realización de esta tesis. La experiencia en materia de ingeniería aplicada a este trabajo.

Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra, Departamento de Física de la Facultad de Ciencias, UNAM. Quién hizo posible con su gran apoyo la realización de este proyecto de tesis. Por compartir su conocimiento, experiencia e invitarme a colaborar en su proyecto PAPIIT IN-111816 parte fundamental de esta tesis. La motivación para continuar con estudios de posgrado.

Ing. Reyna Caballero, Departamento de Física de la Facultad de Ciencias, UNAM. Soporte técnico en la elaboración de esta tesis.

Dr. Francisco Espinosa Magaña, Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Chihuahua. Aportación de los análisis de Microscopía electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés) y Espectrometría de Dispersión de Rayos-X (EDS, por sus siglas en inglés) expuestos en esta tesis.

Fís. Héctor Cruz- Manjarrez Flores-Alonso, Laboratorio de Películas Delgadas del Instituto de Física, UNAM. La asesoría y práctica en su laboratorio hizo posible la elaboración de las nano-superficies de plata y con ello la elaboración de esta tesis. Por motivar mi espíritu de investigación.

Dra. Elizabeth Chavira Martínez, Instituto de Investigación en Materiales, UNAM. Haberla conocido despertó mi espíritu de investigación Gracias por abrirme las puertas de su laboratorio, de su casa y su familia.

A todas las personas que son parte importantes de mi vida:

La más importante Rocío, la persona que Dios mando para cuidarme, protegerme y darme las bases para formar mi carácter, mi madre. Gracias por tus noches de desvelo, por enseñarme con tu ejemplo el camino de la mujer que quiero ser en mi vida personal y profesional.

Eres una mujer, aunque con defectos, maravillosa y, si me dieran la oportunidad de escoger una mamá te volvería a elegir a ti. Este logro también es tuyo, felicidades.

Mi hermana Carolina sin ti mi infancia no hubiera sido la misma.

Jorge por el apoyo brindado estos últimos años tanto a mi madre como a nosotras. Me da mucho gusto tenerte en mi vida.

Psicóloga Virginia Maravillas por ayudarme en los momentos más difíciles de mi vida.
Médico Alejandra Fernández por tu apoyo y decirme las cosas tal como son.

Cristina, la hermana que yo elegí. Por esas infinitas charlas con mente abierta donde me enseñaste a ver a las personas de otra manera.

Verónica y Miriam, mis mejores amigas. Su amistad es muy valiosa para mí.

José Luis por el tiempo que hemos compartido juntos. Aún nos falta mucho camino por recorrer y espero que pueda ser juntos, que en unos años cuando lea estas palabras puedas seguir formando parte de mi vida y si la vida nos pone en caminos distintos quiero decirte que ha sido un placer coincidir en esta vida y te deseo el éxito del mundo.

A mi angelito biólogo e ingeniero Álvaro Diego Ramírez Gatica †. Agradezco haberte conocido y dejar una huella imborrable en mi vida. Quiero decirte que te extraño mucho y aunque aún no logro entender porque la vida no te permitió continuar en este mundo, sé que vivirás en el recuerdo de las personas que te tuvimos el placer de conocerte y amarte. Siempre te recordaré en el lugar donde te conocí, la biblioteca del Anexo de Ingeniería, con esa sonrisa coqueta y dedicando tiempo a compartir tu conocimiento con las personas que te rodeaban.

No acabaría nunca de agradecer a cada una de las personas que son y han sido importantes en mi vida a todas y cada una de ellas gracias.

Reconocimientos

Proyecto PAPIIT IN-111816 por las becas de conclusión de estudios y titulación.

Universidad Nacional Autónoma de México, mi alma mater, por el privilegio y la oportunidad de tener una formación profesional.

Facultad de Ingeniería por haberme recibido estos años y proveer lo necesario para mi completa formación académica.

Laboratorio de Física, Computacional Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM por el tiempo de cómputo para los cálculos de este trabajo de tesis y espacio para la realización de la misma.

Laboratorio de Películas Delgadas, Instituto de Física, UNAM por permitir la elaboración de las nano-superficies de plata.

Resumen

El presente trabajo de tesis estudió las características de los sistemas con defectos (sistemas no ideales), los cuales se supuso que serán parecidos a los sistemas preparados en producción industrial. Los sistemas a estudiar son nano-cúmulos de oro y plata. Para ello, las nano-superficies de oro y plata se prepararon por el método de sputtering. La presencia de oro (Au) y plata (Ag) se confirmó con Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (EDS, por sus siglas en inglés) y fueron caracterizadas usando Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés).

Para el oro y plata se seleccionaron 25 átomos de una nano-partícula encontrada en las micrografías de HRTEM y para estos átomos obtuvimos las coordenadas usando el software imageJ del NIH, USA. Con esas coordenadas se hicieron estudios detallados de la densidad de carga empleando la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). De los 25 átomos se seleccionaron nuevamente 18 átomos y se modeló el cúmulo $\text{Au}_{18}\text{-Ag}_{18}$, de este cúmulo se analizó la diferencia de la densidad de carga y la transferencia de carga entre la superficie de oro y la de plata.

La transferencia de carga en $\text{Au}_{18}\text{-Ag}_{18}$ se determinó mediante el análisis de la diferencia de la densidad de carga. Todos cálculos de DFT se realizaron con el funcional PBE para el intercambio y correlación implementada en el código deMon2K.

Abstract

This paper explores the characteristics of systems with defects (non-ideal systems), we assume that these systems will be similar to those prepared in industrial production systems. The studied systems are nano-clusters of gold and silver. In order to do this the gold and silver nano-surfaces were prepared by the sputtering method. The presence of gold (Au) and silver (Ag) was confirmed using Energy Dispersive Spectrometry X-ray (EDS) and were characterized using High Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM).

For gold and silver we chose 25 atoms of a nano-particle founded in the HRTEM micrographs and for these atoms we obtained the coordinates using NIH ImageJ software, USA. With these coordinates we made detailed studies of the charge density using the Density Functional Theory (DFT). From the 25 atoms, 18 atoms were chosen, and the Au18-Ag18 cluster was modeled, from this cluster the difference of charge density and charge transference between the gold surface and silver surface was analyzed.

The charge transfer in Au18-Ag18 was determined by analyzing the difference in charge density. All DFT calculations were performed using the PBE functional for exchange and correlation implemented in the code deMon2K.

Introducción

El oro a granel (“bulk”) es el metal más noble de todos los metales (Arenz, Landman & Heiz, 2006), esto significa que es difícil que intervenga en reacciones químicas con otros elementos y concretamente no se oxida ni se corroe cuando está en contacto con la humedad de la atmósfera (Smathers, 2016). Sin embargo nano-partículas de oro llamaron la atención en todo el mundo cuando Haruta reportó su sorprendente actividad catalítica en reacciones de oxidación de monóxido de carbono CO a bajas temperaturas (Liu, P., Song, Zhang & Liu, Ch., 2012; Haruta, Kobatashi, Sano & Yamada, 1987; Haruta, 1997; Haruta, 2003).

Más recientemente al final de la primera década de este siglo, se ha introducido una estrategia para incrementar la actividad de las nano-partículas de oro, la cual consiste en formar partículas bimetalicas de oro, tales como Au-Ag, Au-Pd, Au-Pt y Au-Cu (Lui et al, 2012). Entre ellas la Au-Ag es de particular interés pues ambos elementos se encuentran en la misma columna de la tabla periódica, ambos tienen estructura cristalina cúbica centrada en las caras (FCC) y además tienen parámetros de red muy parecidos 4.09 y 4.08 (ver Tabla 2 del apéndice) siendo la longitud del enlace de 2.89 y 2.88 para Ag y Au respectivamente.

En estudios teóricos de cúmulos de oro, se ha encontrado que para la actividad catalítica es muy importante que éstos estén cargados negativamente (Sanchez, Abbet, Heiz, Schneider, Häkkinen, Barnett & Landman, 1999; Yoon, Häkkinen, Landman, Wörz, Antonietti, Abbet, Judai & Heiz, 2005; Molina, & Hammer, 2005). Una posible forma de cargar el oro de las partículas bimetalicas es que el otro metal que forma la partícula le ceda carga. Un criterio para escoger el otro metal, es que éste tenga una electronegatividad mucho menor que la del oro. Este criterio lo cumple la plata ya que el valor de la electronegatividad del oro es de 2.4 mientras que el de la plata es de 1.9 tabla del libro de L. Pauling, 1970 (ver Tabla 1 del apéndice). Teniendo esto en consideración, la hipótesis es que en las superficies bimetalicas de oro y plata, la plata le transfiere carga al oro.

La mayoría de los modelos para las superficies de oro y plata están basados en experimentos modelo o también conocidos como experimentos modelo muy bien definidos, en los cuales los materiales se prepararon con una muy alta pureza en condiciones de ultra alto vacío combinado con un ambiente ultra limpio, se emplearon monocristales metálicos y películas delgadas (Campbell, 2013) y los defectos se removían con litografía electrónica. Estos experimentos permitieron reconocer las características más importantes de estos sistemas y

desechar aquellas que provenían de impurezas y defectos. La intención de estos sistemas era imitar las muestras preparadas por procesos industriales. Para un número de sistemas se encontró una buena correlación entre las muestras modeladas y las muestras industriales. Sin embargo, las muestras industriales típicas son muy porosas y su área superficial es grande por lo cual, los monocristales no permiten investigar los efectos de soporte, del tamaño de la partícula y estructura superficial (Gao & Goodman, 2012). Por esta razón en este trabajo de tesis se utilizó el método de sputtering para la preparación de superficies de oro y plata, obteniendo así; sistemas con defectos e impurezas que sean más parecidos a los preparados industrialmente. De estas muestras que se prepararon se obtuvieron las coordenadas de los modelos teóricos para las superficies de oro y plata.

Este trabajo de tesis, se desarrolló en 5 capítulos organizados de la siguiente forma. En el capítulo 1 (*Antecedentes y el planteamiento del proyecto*) se da una breve explicación de que es la Nanotecnología y su importancia actual, y en particular se hace énfasis en su importancia aplicada a catálisis. En el capítulo 2 (*Marco teórico*) se describen los nano-cúmulos, cómo pueden obtenerse y características de su estructura electrónica. En el capítulo 3 (*Desarrollo experimental*) se describe el método experimental de preparación de muestras (*Sputtering*) y los métodos de caracterización de muestras por Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (*EDS, por sus siglas en inglés*) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (*HRTEM, por sus siglas en inglés*). En el capítulo 4 (*Desarrollo Teórico*) se hace una breve descripción de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus sigla en inglés), la manera de obtener las coordenadas de los átomos a partir de las muestras experimentales de Au y Ag, la forma de hacer los cálculos de estructura electrónica de las nano-superficies mencionadas mediante el código deMon2K. Finalmente se describe el método para calcular la transferencia de carga entre las nano-superficies de Au y Ag. En el capítulo 5 (*Resultados y discusión*) se muestran los resultados experimentales y teóricos obtenidos en este trabajo. Y finalmente se presentan las conclusiones.

Capítulo 1 “Antecedentes y planteamiento del proyecto”

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo General

Estudiar las características de distribución y transferencia de densidad de carga en nano-partículas de oro sobre plata, elaboradas con el método de Sputtering y modeladas con la teoría del funcional de la densidad.

1.1.2 Objetivos Particulares

- Preparar con el método de sputtering nano-partículas de oro (Au) y plata (Ag).
- Caracterizar las muestras de Au y Ag por Espectrometría de Dispersión de Rayos-X (EDS) y Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM).
- Obtener de las micrografías de HRTEM de Au y Ag las coordenadas de los átomos en la nano-superficie.
- Modelar las superficies de Ag, de Au y el sistema Ag-Au. usando la teoría del funcional de la densidad (DFT).

1.2 Hipótesis

Con el desarrollo del presente trabajo de tesis se planteó la siguiente hipótesis: La distribución de carga en la nano-partícula será metálica y la superficie de plata transferirá carga al oro.

1.3 Motivación del proyecto

¿Porque un Ing. mecánico desarrolla un proyecto de investigación en nanotecnología?

Hay muchos campos de las ciencias físicas y la ingeniería, donde el secreto para el avance científico y tecnológico es la comprensión y el control de las propiedades de la materia a escala de átomos y moléculas individuales. En este caso en particular se trata de controlar la transferencia

de carga para optimizar la oxidación del monóxido de carbono (CO). Esto es muy importante para mejorar los convertidores catalíticos.

1.4 Antecedentes

1.4.1 Nanotecnología

¿Qué es la nanotecnología?

La palabra *nano* proviene del griego *vávoς* que significa *enano*, los nanómetros ($1 \times 10^{-9} m$) son la mil millonésima parte de un metro. Para que un material sea considerado un material nanométrico es necesario que posea una de sus dimensiones físicas en escala nanométrica, es decir, que comprenda entre 1 a 100 nanómetros. En estas dimensiones los nanomateriales tienen un área superficial mayor con respecto a su volumen y sus propiedades cambian con respecto a las propiedades en una escala micro o micrométrica (Cocoletzi, Vázquez & Takeuchi, 2010). En la Figura 1.1 se observan algunas referencias de lo que puede estar dentro de la escala nanométrica como son los virus, la hemoglobina y la molécula de azúcar.



Figura 1.1. Escala comparativa de nanómetro a metros.

La nanotecnología es una área de estudio multidisciplinaria que surge cuando se unen en colaboración la física, la biología, la química, la ingeniería y las ciencias sociales, tiene como objetivo estudiar, comprender, diseñar, sintetizar, caracterizar, manipular y explotar y controlar las características físicas de la materia en escala nano para la aplicación en materiales y sistemas

considerando su impacto social y ambiental con el fin de generar innovaciones y desarrollo tecnológico de nuevos productos (Hullman, 2006, Castrillón, 2009, Castañeda & Palacios, 2014).

Actualmente, los nanomateriales se emplean en un gran número de industrias, se estudian y diseñan tomando en cuenta diferentes campos de conocimiento y se aplican a sistemas: electrónicos, magnéticos, energéticos, catalíticos, biomédicos, farmacéuticos, cosméticos, fotónicos y sensores químicos (Cocoletzi, Vázquez & Takeuchi, 2010; Zanella, 2012).

Para lograr un mejor desarrollo en nanotecnología se requiere la formación de profesionales que tengan una formación científica sólida y a su vez una mentalidad de ingeniero, para que puedan por medio de sus conocimientos modificar sus entorno y generar nuevas tecnologías. Este tipo de profesionista estaría capacitado para reducir la brecha que existen entre la investigación y desarrollo tecnológico en el país (Castrillón, 2009).

Un poco de historia de la nanotecnología

Uno de los pioneros en la nanotecnología es el físico estadounidense *Richard Feynman* que en 1959 dio una conferencia en la *American Physical Society* pronunció un discurso “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” que traducida literalmente significa “Hay mucho espacio en el fondo”, en donde presentaba su visión basada en poder manipular los átomos por átomo, a través de instrumentos de precisión y de esta manera se podían diseñar y construir sistemas a nano escala, también señala en su discurso que las propiedades de los sistemas nanométricos serían distintas que las conocidas en la macroescala. Feynman sembró la semilla de lo que más tarde se conocería como nanotecnología; este término unos años después (1974) lo acuñó el japonés *Norio Taniguchi* de la Universidad de Ciencias en Tokio.

Más tarde, en 1979 el químico *Peter Wiles* y *John Abra* de la Universidad de Canterbury, Christchurch, Nueva Zelanda descubrió unos rollos de átomos de carbón, que hoy en día son muy importantes en el desarrollo de nanotecnologías y son conocidos como “*nanotubos*”.

Posteriormente, en el año de 1981 *Gerd Binnig* y *Heinrich Rohrer* en los laboratorios de la IBM desarrollaron el microscopio electrónico de túnel de barrido (Scanning Tunneling Microscope, STM). La importancia de este microscopio fue la de poder ver y mover átomos. Y más tarde en ese mismo año el ingeniero estadounidense *Eric Drexler* inspirado en el discurso de Feynman publica en la revista *Proceedings of the National Academy of Sciences*, el artículo “*Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular*

manipulation”, donde explica con mayor detalle lo expuesto por Freyman en su conferencia de 1959.

Finalmente, el término de nanotecnología fue aplicado por *Eric Drexler* en su libro sobre titulado “*Máquinas de Creación: La próxima era de la nanotecnología.*”.

1.4.2 Catalizadores

¿Qué es un catalizador?

Un catalizador puede definirse como una sustancia que en pequeñas cantidades incrementa la velocidad de la reacción química. Un catalizador no se modifica durante la reacción química, lo cual representa la diferencia entre un catalizador y un reactivo. Los catalizadores crean un nuevo camino de reacción debido a que la energía de activación disminuye, por lo que incrementa la velocidad de la reacción, ver el diagrama siguiente (ver Figura 1.2).

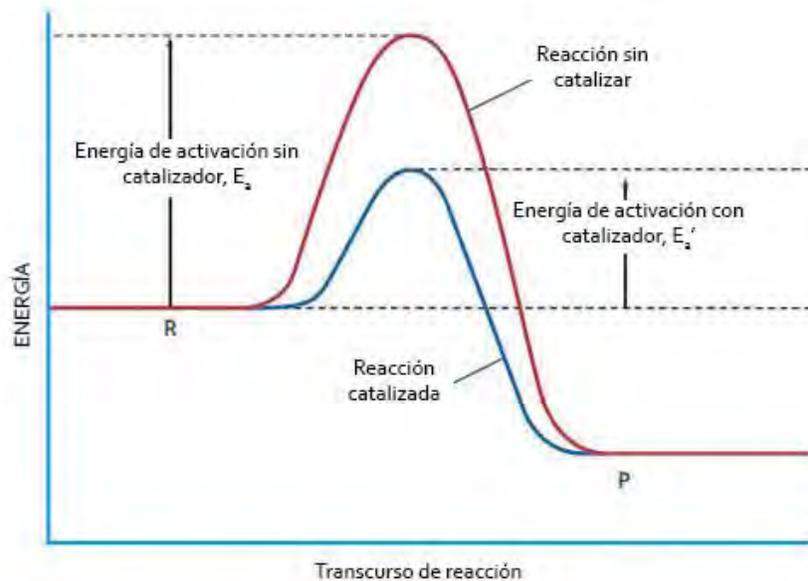


Figura 1.2. Diagrama energético de una reacción sin catalizador y con catalizador.

Importancia de la catálisis en la industria química

La importancia de la catálisis en la industria química se refleja por los siguientes puntos descritos por *Philippe Serp y Karine Philippot* (2013) en su libro “*Nanomaterials in Catalysis*”.

- Más del 70% de todos los productos procesados son sintetizados por medios de catálisis.
- Más del 80% del valor agregado en la industria química está basado en la catálisis.
- Alrededor del 20% de la economía mundial depende directa o indirectamente en la catálisis.

Catálisis y nanomateriales

La revolución en la síntesis de nanomateriales proveen la oportunidad de producir catalizadores con un tamaño y forma definidos han guiado hacia el descubrimiento que la catalización selectiva, ésta se correlaciona con el tamaño y forma de las nano-partículas. Esto junto con las técnicas de caracterización ha permitido realizar estudios en escala atómica de partículas catalíticas bajo condiciones de reacción y proveen un desarrollo revolucionario en el campo de la ciencia catalítica, la cual es nombrada “nanocatálisis”. (Serp & Philippot, 2013, pp.).

Al poder controlar el tamaño, la forma, la distribución espacial, composición de la superficie, estructura electrónica, entre otras propiedades más, los nanomateriales tienen numerosos beneficios potenciales que se pueden derivar de su uso, estos los podemos observar en el figura siguiente. La catálisis nano-estructurada ha sido objeto de investigación tanto a nivel académico como industrial en los últimos años. (Serp & Philippot, 2013).

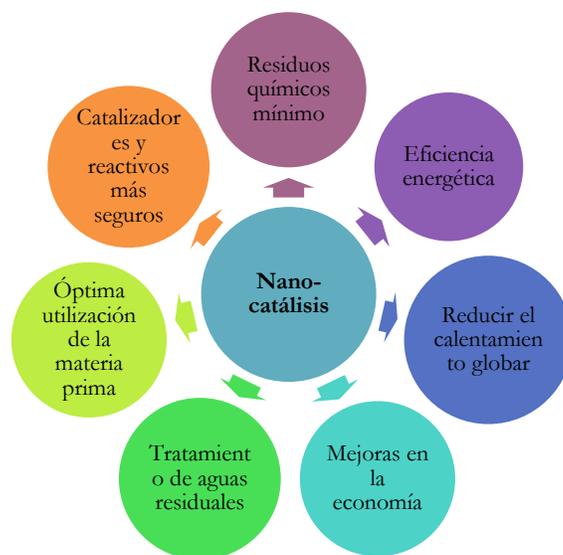


Figura 1.3. Beneficios esperados de la nano-catálisis.

Un poco de historia

Durante la década de los 60's la catálisis fue la principal ciencia y tecnología, relacionado con el incremento del uso del aceite. Las refinerías y la industria petroquímica se encontraban en su edad de oro. El uso racional de las fuentes de energía y la necesidad de un uso más adecuado de los recursos energéticos disponibles proveyeron una nueva oportunidad para la catálisis tomara un rol de mayor importancia dentro de la sociedad. La catálisis actualmente tiene una tendencia de convergencia hacia el acercamiento molecular. (Serp & Philippot, 2013).

En 1973 se realizó el primer Simposium Internacional en las relaciones entre los catalizadores homogéneos y heterogéneos en Bruselas

A mediados de los años 90's la catálisis se unió con las olas de las nanociencias y nanotecnologías lo cual ha contribuido significativamente para reforzar las conexiones entre las comunidades de catalizadores moleculares y de estado sólido.

Tipos de Catálisis

La catálisis se divide tradicionalmente en tres campos principales: heterogénea, homogénea y enzimática. Aproximadamente 80% de todos los procesos catalíticos que se utilizan en la industria

incluyen catalizadores heterogéneos, 15% catalizadores homogéneos y 5% biocatalizadores. (Serp & Philippot, 2013).

La catálisis heterogénea (catalizadores de estado sólido) es la tecnología más utilizada y usualmente se encuentra fuera de la interface sólido-gas. A nivel industrial los catalizadores de tipo heterogéneo son los comúnmente más utilizados. (Serp & Philippot, 2013).

La catálisis homogénea (metales complejos de transición) es usualmente llevada a cabo en la transmisión de iones de metal rodeados por solventes orgánicos ligados y disueltos. Tiene una gran importancia en la industria farmacéutica. (Serp & Philippot, 2013).

La conveniencia de los catalizadores para los procesos industriales es gobernada principalmente para las siguientes propiedades:

- Recuperables (Catalizadores heterogéneos >> Catalizadores homogéneos)
- Actividad (Catalizadores heterogéneos < Catalizadores homogéneos)
- Selectividad (Catalizadores heterogéneos << Catalizadores homogéneos)
- Estabilidad ((Catalizadores heterogéneos > Catalizadores homogéneos)

Las enzimas catalizadoras de las cuales el cuerpo cuenta con más de 3000, usualmente operan en soluciones acuosas, bajo condiciones psicológicas, a temperatura ambiente y un pH neutro. (Serp & Philippot, 2013).

Catalizadores basados en Oro (Au)

Las propiedades de adsorción y reactividad de oro se resumen en términos de su dependencia del tamaño del cúmulo, las partículas finas y los átomos. Los rendimientos catalíticos de oro notablemente dependen de los métodos de dispersión, soportes, y preparación. Cuando el oro se deposita en ciertos óxidos metálicos como partículas ultra-finas hemisféricas con diámetros menores a 5 nm, exhibe actividades y/o selectividades catalíticas sorprendentemente altas en la combustión de CO a bajas temperaturas (temperatura ambiente o inferiores a 200K) y los hidrocarburos saturados, la oxidación-descomposición de aminas y compuestos halogenados orgánicos, la oxidación parcial de hidrocarburos, la hidrogenación de óxidos de carbono, compuestos de carbonilo insaturados, alquinos y dienos (alquenos que contienen dos dobles enlaces carbono-carbono, y la reducción de óxidos de nitrógeno. La naturaleza catalítica única de oro soportado se puede explicar suponiendo que el óxido de oro y de metal perímetro interfaz actúa

como un sitio para la activación de al menos uno de los reactivos, por ejemplo, oxígeno (Haruta, 1997).

Catalizadores bimetálicos

El estudio de catalizadores bimetálicos es importante en el campo de la catálisis heterogénea; como catalizadores bimetálicos a menudo exhiben propiedades físicas y químicas que son claramente diferentes de los de los metales principales, es decir, de los metales por separado. Estas propiedades proporcionan el potencial de diseñar catalizadores con una mayor actividad, selectividad y estabilidad (Yu, Zhang, Mullen, Henkelman & Mullins, 2015).

1.4.3 Propiedades de plata (Ag) y oro (Au).

1.4.3.1 Propiedades Ag

La plata es uno de los metales nobles y preciosos más populares, es el mejor conductor de la electricidad. Los conductores eléctricos de gama alta utilizan la plata como material principal, ya que su alto costo se ve compensando con las ventajas que proporciona. En la naturaleza aparece como un metal blanco lustroso (ver Figura 1.4). La mayor parte de la plata se obtiene como subproducto de la refinación de metales, como oro, cobre, plomo y zinc. La plata, entre otras cosas, es la responsable de la propiedad reflexiva de los espejos (Smathers, 2016).



Figura 1.4. Plata.

1.4.3.2 Propiedades de Au

El papel único que el oro juega en la sociedad es en gran medida relacionada con el hecho de que es la más noble de todos los metales: es el metal menos reactivo frente a átomos o moléculas en la interface con un gas o un líquido. La inercia de oro no refleja una incapacidad general para formar enlaces químicos, sin embargo, las formas de aleaciones de oro muy estables con muchos otros metales (Smathers, 2016).

El oro (ver Figura 1.5), debido a su rareza, ha sido utilizado durante casi toda la historia de la humanidad, además de como moneda y material de inversión, como elemento artístico. Su gran maleabilidad y ductilidad hacen de él un metal extremadamente blando. Su conductividad eléctrica también es alta.



Figura 1. 5. Oro.

Capítulo 2 “Marco Teórico”

El proceso de oxidación del monóxido de carbono (CO) catalizado por nano-cúmulos de oro es un proceso amigable con el medio ambiente porque el elemento oxidante son moléculas de oxígeno (O₂). En este proceso es muy importante que la nano-partícula de oro este cargada negativamente por dos razones: la primera es para que atape a la molécula de oxígeno (O₂) y la segunda para que le transfiera carga (electrones). Ésta transferencia de carga debilita el enlace entre los dos oxígenos de la molécula (O₂), la cual acaba por romperse y el oxígeno atómico oxida fácilmente al monóxido de carbono (CO). Cabe señalar que el monóxido de carbono (CO) en pequeñas concentraciones es letal para los seres humanos, mientras que el bióxido de carbono (CO₂) es menos venenoso. Por eso es conveniente oxidar el CO.

En estudios reportados se encontrado que partículas bimetálicas de Au-Ag son más activas en la oxidación de CO que las nano-partículas de oro (Zheng, Qu, Lin, Zhang, Yuan, Yang & Yuan, 2016). Nuestra hipótesis es que esto se debe a que la plata (Ag) le transfiere carga al oro (Au).

Finalmente se preparó el sistema Au- Ag por el método de sputtering para tener un sistema más parecido a los materiales preparados industrialmente que a los sistemas modelo, los cuales son preparados con altos vacíos y con materiales de alto grado de pureza.

2.1. ¿Qué son los nano-cúmulos?

Un nano-cúmulo es una agrupación de una serie de nano-partículas, es decir, finos agregados de átomos o moléculas; hasta un par de cientos de átomos se consideran nano-cúmulos de más de 1000 átomos se consideran nano-partículas tienen al menos una dimensión entre 1 y 10 nanómetros y una distribución de tamaño estrecha. El tamaño de nano-cúmulos oscila 10 [nm] de diámetro. En la nanotecnología, una partícula se define como un pequeño objeto que se comporta como una unidad de conjunto con respecto a su transporte y propiedades; son de interés tecnológico en numerosas áreas de la ciencia aplicada (por ejemplo, la ciencia de materiales, la catálisis, electrónicos, etc.) Los nano-cúmulos constituyen un estado intermedio de la materia entre las moléculas y sólidos (Sagano, Nishina & Ohnishi, 1991).

Los nano-cúmulos pueden producirse a partir de la nucleación atómica o molecular o de los materiales en bulto conocida en inglés como la fabricación *bottom-up*, pero también se pueden

construir de un material sólido disminuyendo su tamaño conocida en inglés como la fabricación *top-down* (ver Figura 2.1).

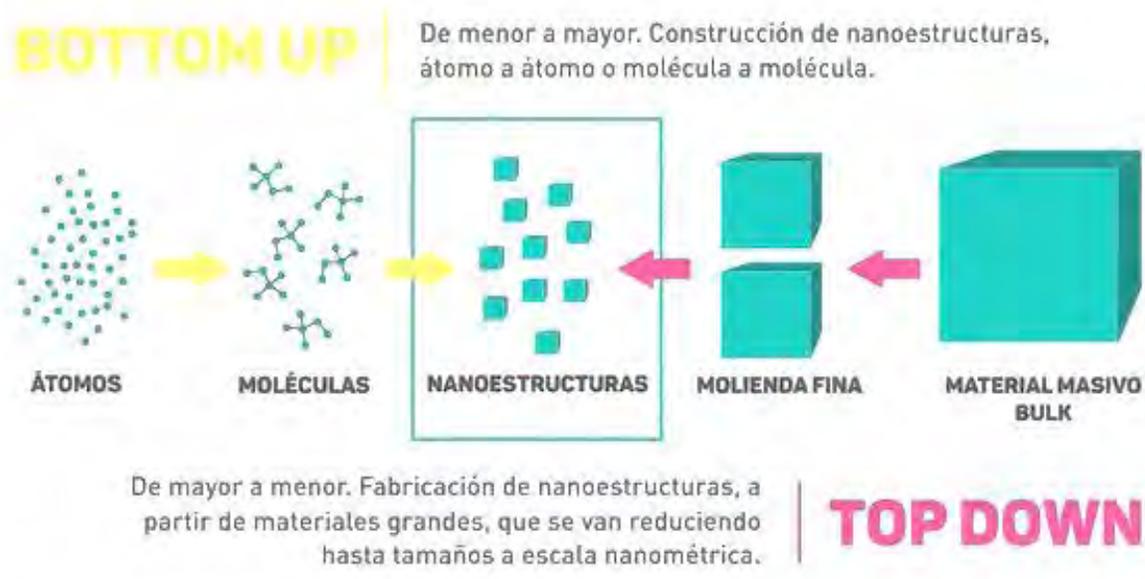


Figura 2.1. Tipos de fabricación de nano-materiales.

Usos de Nano-cúmulos

Los nano-cúmulos tienen potenciales aplicaciones en microelectrónica, almacenamiento magnético, nano-aleaciones, telecomunicaciones, sensores, transductores, marcadores biológicos, conmutadores, pantallas electroluminiscentes, reactores químicos, catalizadores y otras áreas. Las nano-partículas son importantes herramientas científicas que han sido y están siendo exploradas en varios usos tecnológicos biotecnológicas y farmacológicas.

Propiedades de Nano-cúmulos.

Los nano-cúmulos son de gran interés científico, ya que son un puente entre los materiales sólidos de más de una micra de diámetro y estructuras atómicas o moleculares. Un material en bulto debe tener propiedades físicas constantes, independientemente de su tamaño, pero a escala nanométrica propiedades dependientes del totalmente de su tamaño.

2.2. Efectos producidos por el confinamiento y el tamaño de los cúmulos metálicos libres y estructura de los niveles de energía nano-cúmulos metálicos.

Desde hace muchos años hay un gran interés en partículas pequeñas, los artesanos de la edad media sabían que estas producían colores en los vidrios, por ejemplo hay recetas muy elaboradas en las cuales se introducía pequeñas partículas de oro o plata dentro de los vidrios y se les daba un tratamiento para obtener un color deseado (Heer, 2000).



Figura 2.2. Partículas de oro dentro de un vidrio.

Faraday hizo investigaciones con pequeñas partículas coloidales de oro, en estos estudios él encontró que estas tenían un color rojo; este fenómeno está relacionado con el confinamiento a lo largo de una dirección espacial, esto también se conoce como reducción de la dimensionalidad (Heer, 2000).

Las propiedades más obvias de partículas pequeñas de metales sencillos son que tienen un número pequeño de átomos comparado con los materiales macroscópicos (del orden de cientos) y que sus electrones están confinados a un volumen nanométrico. Desde el punto de vista de la mecánica cuántica este confinamiento y sus dimensiones implica que el espectro de energías es discreto en comparación con el espectro continuo de un cristal macroscópico (Heer, 2000). Para simplificar vamos a imaginar un cristal unidimensional (ver Figura 2.3), si este cristal solamente tuviera un átomo y graficamos solamente el valor más alto de su espectro de energías sería una línea, si nuestro cristal tuviera 2 átomos se desdoblaría en 2 líneas de energía, para 3 átomos se desdoblaría en 3 y así sucesivamente, para $N=10^{23}$ átomos (que es el número de átomos en un cristal macroscópico) la línea de energía se dividiría en 10^{23} líneas y como las líneas de energía

tienen un ancho (a diferencia líneas matemáticas que no tienen ancho) esas líneas de energía forman un continuo que se conoce como la banda de energía (ver Figura 2.3). Por ello en los cristales macroscópicos tenemos bandas mientras que en cristales nanométrico del orden de mil átomos tenemos un espectro discreto (Meiwes-Broer, 2000).

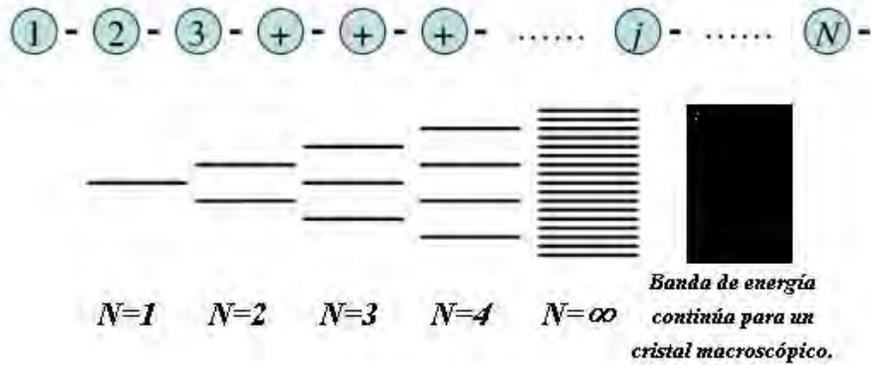


Figura 2.3. Espectro de energías de una cadena lineal de 1 a un número infinito de átomos (Sutton)

Capítulo 3 “Desarrollo experimental”

3.1 Método de preparación por Sputtering

“Sputtering” es uno de los fenómenos físicos resultantes de la interacción de partículas de alta energía con una superficie sólida; este fenómeno se aprovecha para limpiar o erosionar superficies o bien se recupera el material erosionado para preparar películas delgadas o recubrimientos.

El mecanismo del fenómeno es simple, una superficie de un material sólido se bombardea con átomos o moléculas con una energía cinética muy grande, al impactar la superficie sólida metálica, los proyectiles transfieren parte de su energía a los átomos de la red, si la energía transferida es mayor a la energía de amarre, estos átomos o moléculas de la red son eyectados, pasando de la fase sólida a la fase vapor, es posible que los átomos individuales adquierir la suficiente energía a través de los procesos de colisión para escapar de la superficie. Los átomos, moléculas o cúmulos eyectados se pueden recuperar en una superficie para formar una nueva estructura o película delgada sobre un sustrato o soporte (ver Figura 3.1).

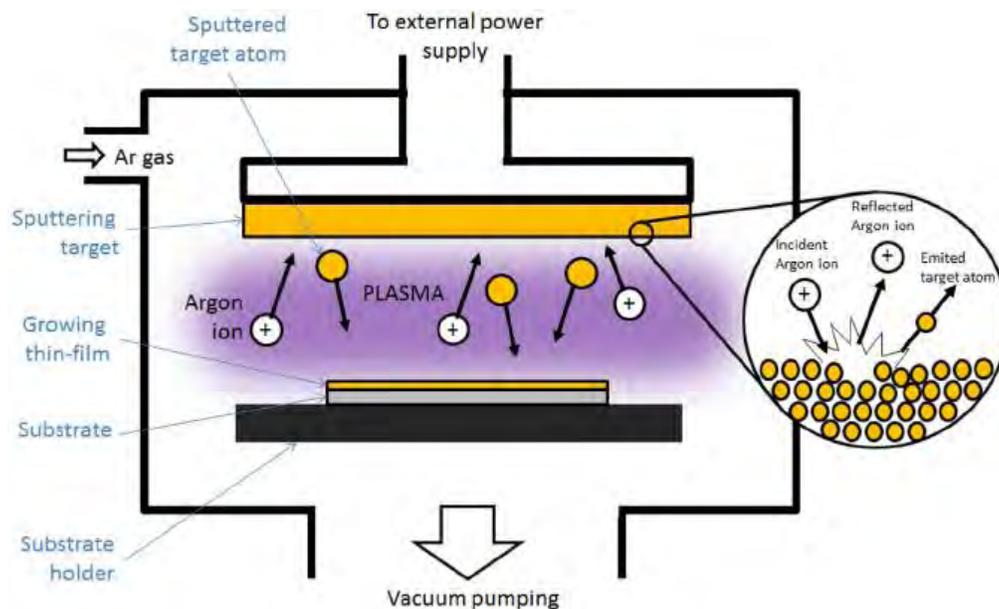


Figura 3.1. Esquema del proceso de sputtering.

A principios de la década de los setentas, se desarrolló un instrumento llamado magnetrón por la relación geométrica de un campo eléctrico cruzado a un campo magnético, lo que permite

aprovechar casi íntegramente el material eyectado de un blanco que es bombardeado con iones de argón acelerados por el campo eléctrico.

Este método físico para preparar películas delgadas y recubrimientos ha sustituido a nivel de investigación e industrial, al método de evaporación térmica al vacío ya que con el sputtering pueden prepararse recubrimientos de materiales metálicos, aleaciones, semiconductores, polímeros, orgánicos, óxidos entre otros.

3.1.1 Proceso experimental

3.1.1.1 Nanopartículas de plata

Para la preparación de la nano-superficie de Plata se ocupó un equipo de alto vacío que fue fabricado en el Instituto de Física, UNAM, Se elaboraron con la dirección del Fis. Héctor Cruz-Manjarrez Flores- Alonso en el laboratorio de Películas Delgadas del instituto de Física, UNAM; ver Figura 3.2.



Figura 3.2. Equipo de Sputtering del Instituto de Física, UNAM.

Sobre un monocristal de sal (NaCl) se colocó una película delgada de aluminio, es decir, el monocristal de NaCl se utilizó como soporte para la película de aluminio y a su vez sobre la película delgada de aluminio se colocaron nano-partículas de plata, es decir, se utilizó la película

de aluminio como soporte para las nano-partículas de plata. Estas preparaciones están diseñadas para ser observadas con HRTEM y EDS, para esto último el soporte de NaCl se disolvió con agua. Los detalles del procedimiento se dan a continuación.

Para comenzar, en la cámara se colocó un sustrato (cristales de NaCl con un área de 5mm^2) donde se adsorben los átomos, moléculas o cúmulos los cuales son eyectados de las superficies sólidas de aluminio (Al 99.999%) y plata (Ag 99.999%), aunque también un porcentaje de estas partículas eyectadas cubren parte de la cámara. Luego, se hizo vacío dentro de la cámara hasta llegar a la presión base del sistema de 6 a 8×10^{-6} Torr, una vez alcanzada la presión base del sistema se introdujo Argón (Ar) hasta alcanzar una presión de Argón de 1.2×10^{-3} Torr. Posteriormente, con el fin de generar partículas de alta energía (iones acelerados) se aplicó un campo eléctrico entre los 400 a 600 Volts para alcanzar 14 eV de energía de amarre de los átomos de Ar o el primer potencial de ionización para Ar, para que las moléculas de Ar queden ionizadas, las cuales son aceleradas con el mismo campo eléctrico que las generó lanzándolas hacia la superficie sólida (Al y Ag) que se mantiene a un potencial negativo; estos iones acelerados al chocar con los átomos, moléculas o cúmulos superficiales les transfieren parte de su energía que es suficiente para arrancarlos de la red (ver la Figura 1.). Las partículas eyectadas pasan a la fase de vapor y viajan en línea recta por el medio que los rodea para finalmente alcanzar el sustrato (cristales de NaCl) o cualquier superficie solida se adsorban. Este proceso primero se hizo para colocar una película delgada de aluminio (Al) elaborada con un tiempo de 8 a 10 s, encima de esta película delgada se colocaron cúmulos de plata (Ag) elaborada en un tiempo de 3 s. La película delgada de aluminio se colocó para que sirva de soporte a los cúmulos de plata.

3.1.1.2 Nano-partículas de oro

Para la preparación de la nano-superficie de oro se ocupó un equipo sputtering del CIMAV-Chihuahua, UNAM. Se elaboraron a cargo del Dr. Francisco Espinoza Magaña.

Para la fabricación de las nano-partículas de oro se siguió un proceso similar al de las nano-partículas de plata; empleando como sustrato silicio (Si) donde fueron depositadas la nano-partículas con oro.

3.2 Técnicas de análisis

En la siguiente sección se presentan las técnicas que nos permiten conocer diferente información para caracterizar las nano-partículas de Ag y Au, las técnicas empleadas se enlistan a continuación: Espectrometría por dispersión de energía de rayos X (Energy Dispersive X-Ray Spectrometry; EDS) y Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (High Resolution Transmission Electron Microscopy; HRTEM).

3.2.1 Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS)

El análisis de espectrometría de dispersión de rayos-X (EDS) analiza la emisión de rayos X de los átomos, por lo general se lleva a cabo junto con el análisis microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés), se puede aplicar a superficies o partículas individuales en el caso de materiales complejos. El haz de electrones estimula los átomos de la muestra con una energía uniforme, que instantáneamente envía rayos X de energías específicas para cada elemento, los cuales son características de rayos X. El mapeo de EDS ofrece, además de la imagen de la convencional de SEM, una imagen significativa de la distribución de los elementos de una superficie. Los tiempos de adquisición para un rendimiento satisfactorio de resolución y eliminación de ruido puede tomar de 30 min a 12 h, pues un espectro completo EDS se hace de cada punto de imagen obtenida por SEM. Los análisis de EDS también se puede acoplar con el análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM, lo que permite un análisis químicos a general de la muestra. (Busca G., 2014).

Se confirmó la presencia de Au y Ag con un análisis de Espectrometría de Dispersión de Energía de rayos X (EDS) en un equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) JEOL JSM 5600L V usando unido al microscopio el espectrómetro de rayos X (EDS), ver Figura 3.3.



Figura 3.3. Equipo JEOL JSM 5600L V en el Instituto de Física, UNAM.

Las partes principales de un espectrómetro son (ver Figura 3.4.):

- Emisor de haz de electrones
- Detector
- Procesador electrónico
- Analizador multicanal

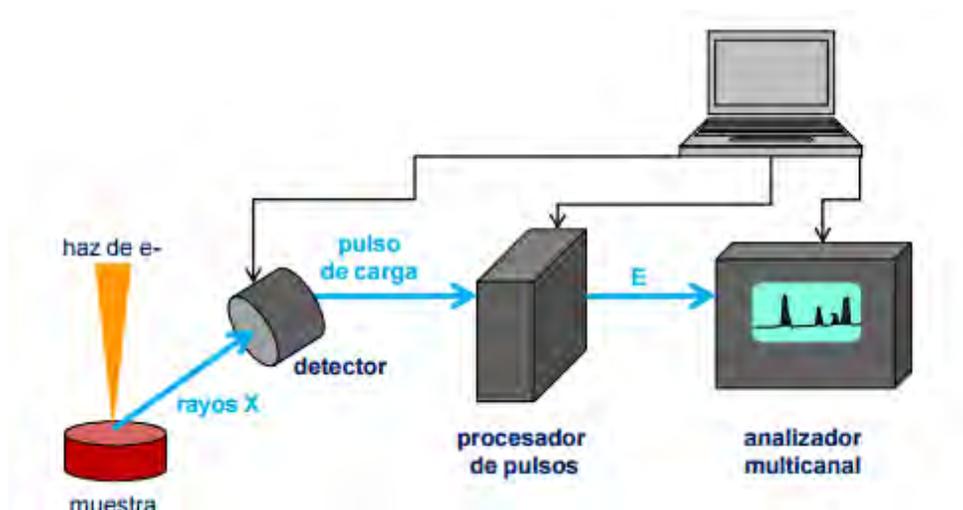


Figura 3.4. Esquema de los componentes principales de un espectrómetro.

3.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

El microscopio electrónico de transmisión es una técnica de medición de gran aumento que las imágenes de la transmisión de un haz de electrones a través de una muestra las variaciones de amplitud y fase en el haz transmitido proporcionan contraste de imagen que es una función del espesor de la muestra (la cantidad de material que el haz de electrones debe pasar a través) y el material de muestra (átomos más pesados dispersan más electrones y por lo tanto tener un electrón menor significa libre camino que los átomos más ligeros). Debido a que esta técnica utiliza electrones en lugar de luz para iluminar la muestra, las imágenes TEM tienen significativamente mayor resolución que las técnicas de imagen basadas en la luz, pero funciona con los principios básicos de un microscopio de luz. TEM proporciona información acerca de la morfología, cristalografía y composición elemental de un material.

Un rayo primario de electrones de alta energía e intensidad pasa a través de un condensador para producir rayos paralelos, los cuales chocan contra la muestra de estudio. Dado que la atenuación del rayo depende del espesor y la densidad de la muestra, los electrones transmitidos forman una proyección en dos dimensiones de la masa de la muestra, la cual es subsecuentemente aumentada por los electrones ópticos para producir una imagen llamada de campo claro. La imagen de campo oscuro es obtenida de los electrones difractados.

Las superficies obtenidas por el método de sputtering se observaron en un Microscopio Electrónico de Transmisión de Emisión de Campo JEOL Modelo JEM-2200FS del Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV, Chihuahua), ver Figura 3.5.



Figura 3.5. Equipo JEOL Modelo JEM-2200FS en CIMAV-Chihuahua, UNAM.

Capítulo 4 “Desarrollo Teórico”

4.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT).

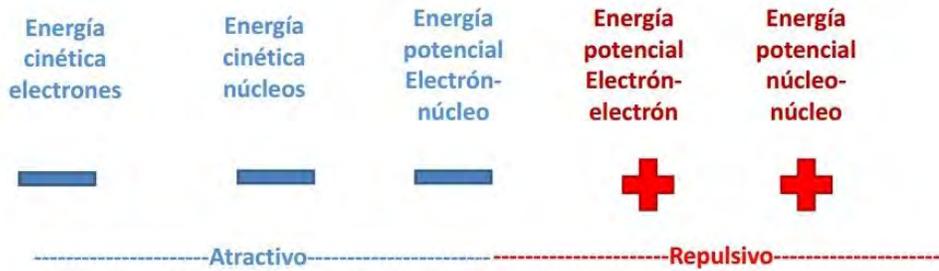
La descripción del comportamiento de los electrones en átomos, moléculas, macromoléculas, nano-partículas, sólidos cristalinos, materia condensada y líquidos puede obtenerse de la solución de la ecuación *Schrödinger*. Un método alternativo es obtener este comportamiento de la solución de la ecuación *Kohn-Sham*; este método también es conocido como *Teoría del Funcional de la Densidad* (DFT, por sus siglas en inglés) (Labanowski & Andzelm, 1991). En el caso de la ecuación de *Schrödinger* esta solución se conoce como la función de onda ψ , mientras que la solución de la ecuación *Kohn-Sham* está dada por el valor absoluto al cuadrado de la función de la función de onda y esta cantidad se interpreta como la densidad electrónica $|\psi^2| = \rho$. Una forma de obtener una solución de ambas ecuaciones es aplicando el método variacional, éste método se usa para determinar de una manera aproximada el nivel de energía más bajo del sistema; también conocida como la energía del estado base; éste método consiste en proponer una función tentativa que depende de varios parámetros los cuales se varían hasta que se obtenga una energía mínima (Shiff, 1981).

La DFT obtiene la energía y distribución electrónica del estado fundamental, trabajando con la densidad electrónica en vez de la función de ondas. Una desventaja es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad electrónica con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales que se han comprobado que dan buenos resultados.

La primera aproximación que se hace al estudiar sistemas con más de un átomo es la aproximación de Born-Oppenheimer, en la cual los electrones en una molécula se mueven en un campo eléctrico producido por los núcleos fijos. Esta aproximación puede hacerse porque los núcleos son mucho más pesados que los electrones y por consiguiente se mueven más lentamente.

A continuación se muestran los efectos de esta aproximación en las ecuaciones para la energía de un sistema poli-atómico.

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.1)$$



Donde:

M=núcleos

N=electrones

Los signos negativos (en color azul) representan los términos atractivos del Hamiltoniano Ec. (4.1), mientras que los signos positivos (en color rojo) representan los términos repulsivos.

Al considerar los núcleos fijos de la Ec. (4.1), el término que se cancela es el asociado a la energía cinética de los núcleos, mientras que el término de interacción núcleo-núcleo se vuelve constante y puede hacerse cero al cambiar el origen del eje de las energías, Ec. (4.2).

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \frac{1}{M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (4.2)$$

Energía cinética electrones	Energía cinética núcleos	Energía potencial Electrón- núcleo	Energía potencial Electrón- electrón	Energía potencial núcleo- núcleo
—	—	—	+	+
-----Atractivo-----			-----Repulsivo-----	

Tomando en cuenta dichas consideraciones la Ec. (4.1) se reduce a la ecuación siguiente:

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.3)$$

La ecuación de Kohn- Sham se replantea en la aproximación de Born-Oppenheimer que acabamos de mencionar.

De esta forma, para los cálculos que se realizaron en este trabajo de tesis estuvieron basados en la aproximación no relativista e independiente del tiempo. Algunos ingredientes de los efectos relativistas se toman en cuenta mediante potenciales efectivos de core-relativistas que se emplean en la descripción de los electrones del oro y la plata.

4.2 Métodos Computacionales.

4.2.1 Métodos de la Físico-Química Cuántica

Todos los cálculos se hicieron con el código deMon2K (ref), que es un código en el que se aplica la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT). Los orbitales de los electrones se representan como una combinación lineal de orbitales tipo Gaussiano. Además se usó el funcional de Perdew, Burke y Enzerhof (PBE) el cual está dentro de la aproximación del gradiente generalizado.

4.2.2 Obtención de las coordenadas de los átomos en las micrografías HRTEM de Ag y Au para los modelos físicos computacionales.

De las micrografías de Ag y Au obtenidas por HRTEM se marcaron 25 átomos como puede observarse por medio de las Figuras 4.2 y 4.3 utilizando para ello el software *imageJ* del National Institute of Health (NIH). Éste software nos permite obtener de estas muestras las coordenadas (x, y) . Como se puede observar en las micrografías de Ag y Au que estas superficies son razonablemente planas por lo que podemos suponer que los átomos se encuentran en el mismo plano, al cual le asignamos el valor de $z=0$ y las coordenadas (x, y) son las proporcionadas por el software *imageJ*.

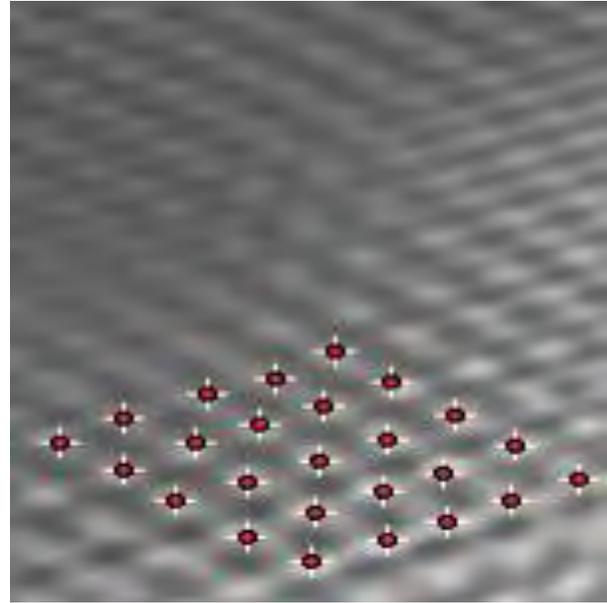
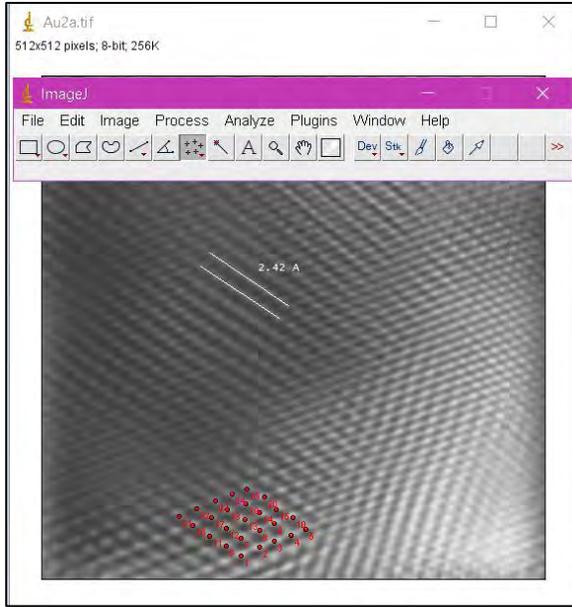


Figura 4.2. Micrografía de Au con 25 átomos marcados con puntos en rojo, de los cuales se obtuvieron las coordenadas (x,y).

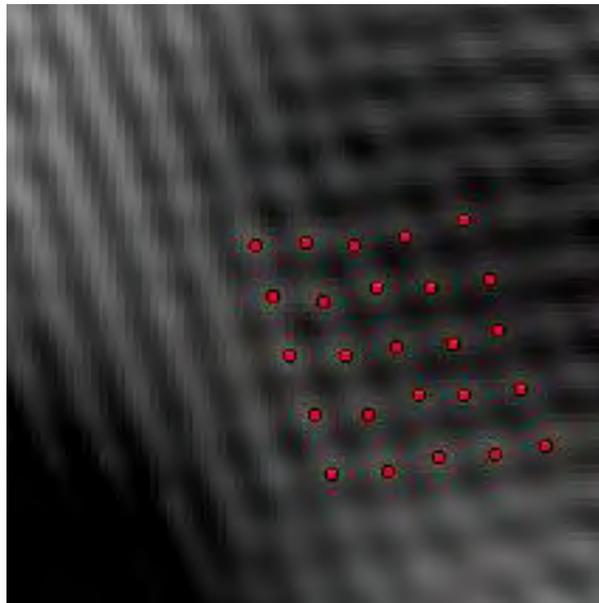


Figura 4.3. Micrografía de Ag con 25 átomos marcados con puntos en rojo, de los cuales se obtuvieron las coordenadas (x,y).

4.2.3 Visualización de las moléculas en Molden.

De éstas coordenadas se visualizaron el software *Molden* y se comprobaron que las distancias entre los átomos fueran congruentes con las distancias en la muestras de Au y Ag respectivamente; después de ésta comprobación se hizo el archivo de entrada para el estudio con *funcionales de densidad* (DFT) de la estructura electrónica de la partícula de oro y plata (ver Figura 4.4).

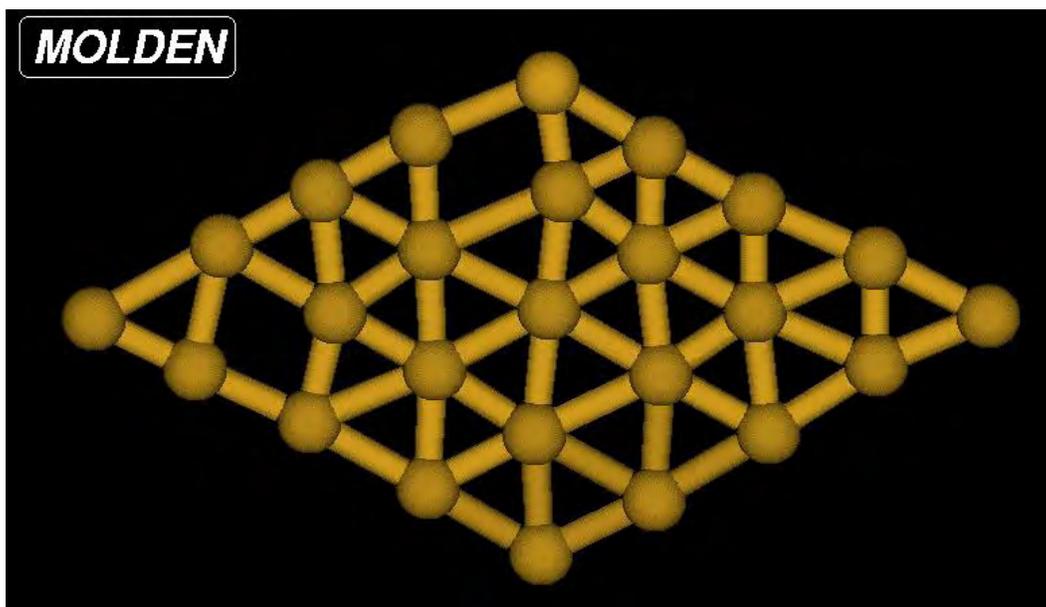


Figura 4.4. Modelo de la molécula de Au.

4.3 Método de cómo calcular la diferencia de la densidad de carga.

Para calcular la diferencia de la densidad electrónica, primero se definió un volumen (paralelepípedo) donde se encontraba la densidad electrónica de la macromolécula y esta densidad se calculó en una malla de 100 divisiones en los ejes x , y y z . El resultado de este cálculo se muestra en la Figura 4.5. Uno puede observar un conjunto pequeño de átomos en la parte superior de la macromolécula a la que llamaremos Subunidad 1 (ver Figura 4.6) y un conjunto mayor de átomos en la parte interior a la que llamaremos Subunidad 2 (ver Figura 4.7).

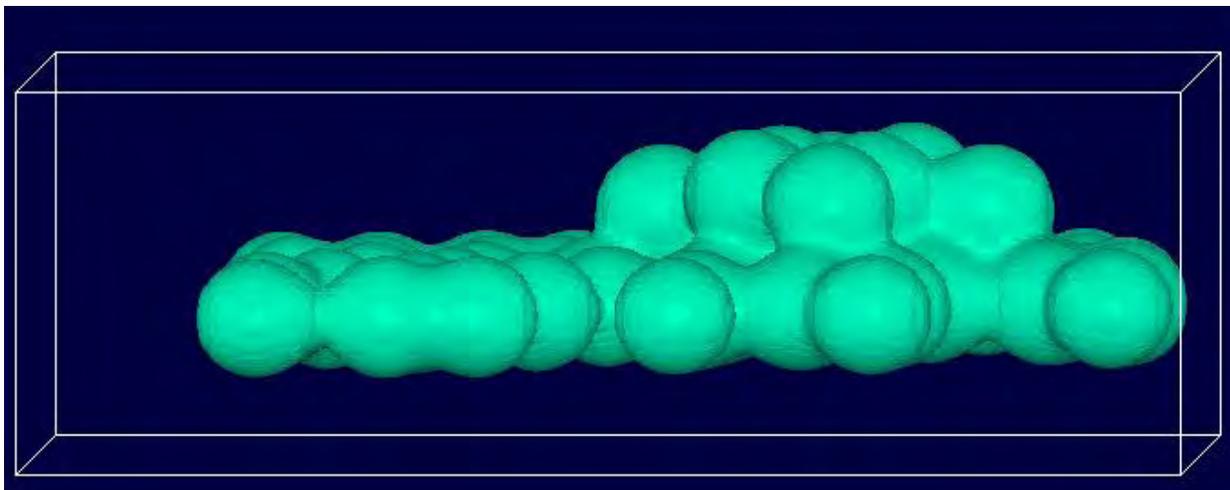


Figura 4.5. Densidad electrónica de macromolécula completa.

A continuación, las coordenadas de los átomos de la Subunidad 2 se borraron y se hizo el cálculo conservando las coordenadas originales de los átomos Subunidad 1 en el mismo paralelepípedo y con la misma malla. El resultado se muestra en la Figura 4.6.

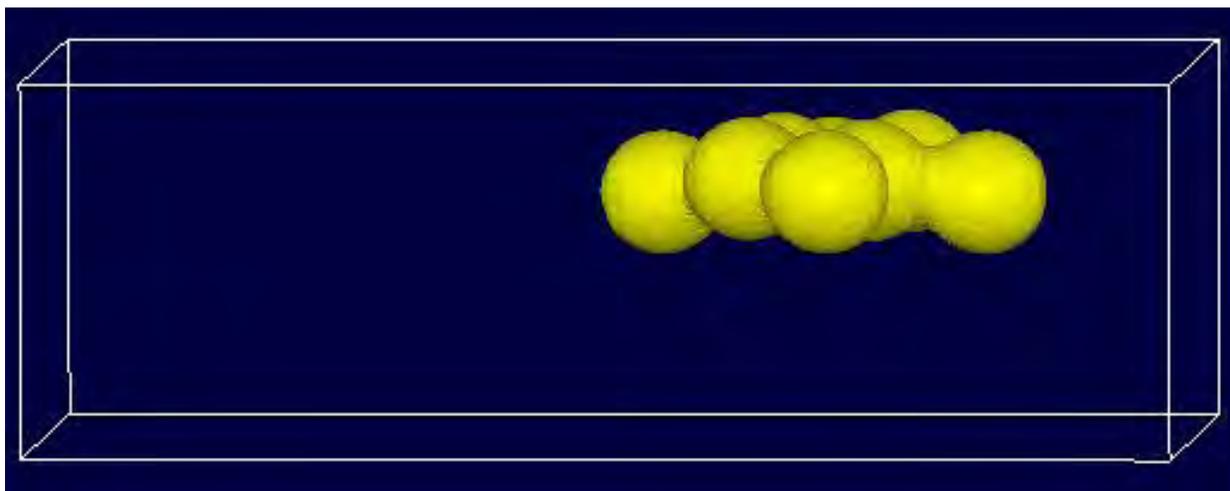


Figura 4.6. Densidad electrónica de la subunidad 1.

Posteriormente, las coordenadas de los átomos de la Subunidad 1 se borraron y se hizo el cálculo conservando las coordenadas originales de los átomos Subunidad 2 en el mismo paralelepípedo y con la misma malla. El resultado se muestra en la Figura 4.7.

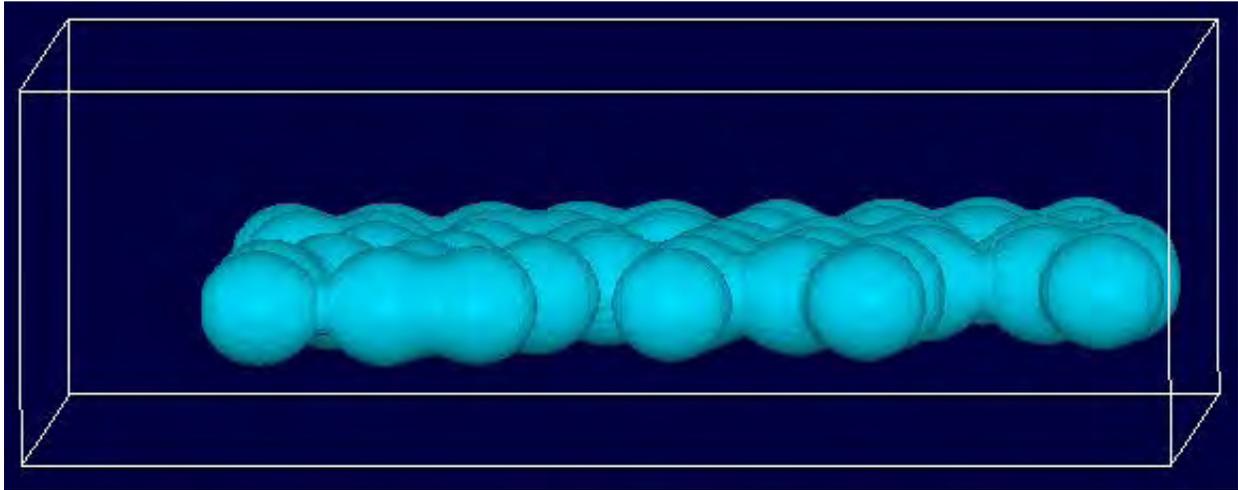
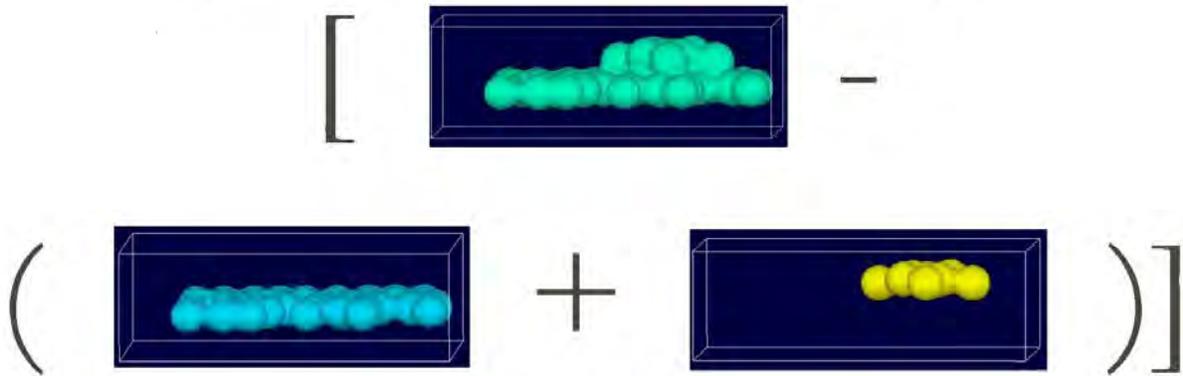


Figura 4.7. Densidad electrónica de la subunidad 2.

Una vez teniendo estos resultados empleando el programa de visualización científica: *VU* desarrollado por *Prof. Benoit Ozell* de Politécnica de Montreal los valores de los nodos de las mallas obtenidos para *Subunidades 1* y *2* se sumaron y el resultado se restó del resultado obtenido para los valores de los nodos de la malla de la macromolécula completa, ver la Figura 4.8 y ecuación (4.4).

diferencia de la densidad de carga =



*diferencia de densidad de carga = [densidad de carga (macromolécula completa)
 - [densidad de carga (Subunidad 1) + densidad de carga (Subunidad 2)]*

Figura 4.8. Diferencia de la densidad de carga.

$$dd_c = [d_c(MC)] - [d_c(S_1) + d_c(S_2)] \quad (4.4)$$

Donde:

dd_c = diferencia de la densidad de carga

$d_c (MC)$ =densidad de carga de la macromolécula completa

$d_c (S_1)$ = densidad de carga de la subunidad 1

$d_c (S_2)$ = densidad de carga de la subunidad 2

Capítulo 5 “Resultados y discusión”.

5.1 Caracterización de las nanopartículas de Au y Ag con Espectroscopia de dispersión de rayos- X (EDS).

Después de la síntesis de las nano-partículas de Au y Ag por el método de sputtering se realizó la caracterización mediante espectrometría de dispersión de rayos-X (EDS) para comprobar la presencia de Au y Ag en las muestras. Estos análisis fueron realizados en el Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV), Chihuahua por el Dr. Francisco Espinoza Magaña.

5.1.1 Espectroscopia de dispersión de rayos- X (EDS) de Ag.

Antes del realizar el análisis de EDS se disolvió con agua el soporte del monocristal de NaCl, en la micrografía de la Figura 5.1 se puede observar pequeños porcentajes de cloruro (Cl). Se pueden observar en la micrografía cúmulos de entre 10 y 80 nm. Junto con la Figura 5.1 y el análisis de EDS (ver Figura 5.2) se puede decir que las zonas más brillantes corresponden a la plata. Se puede observar que el espectro 1 tiene en porcentaje atómico 97.33% de Ag, con lo cual se confirma la presencia de plata dentro de la muestra y se concluye que ese cúmulo es de plata, posteriormente se le realizó un zoom para obtener las coordenadas de algunos átomos para obtener la molécula de plata de 25 átomos y realizar los cálculos de la transferencia de carga.

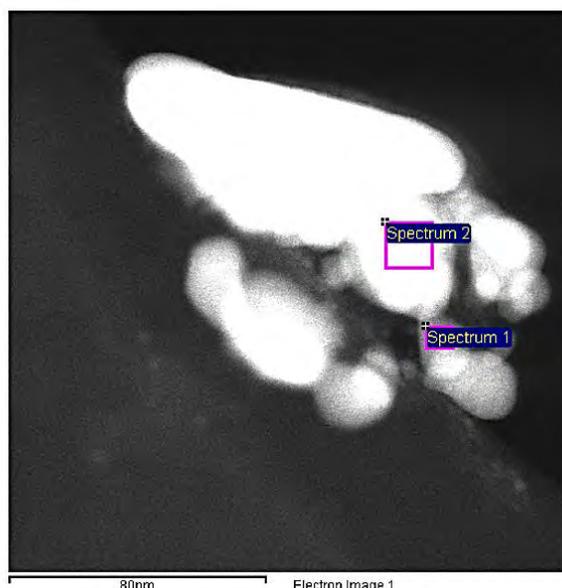


Figura 5.1. Micrografía de la muestra de nano-cúmulos de Ag sobre una película delgada de Al obtenida en HRTEM por el CIMAV-Chihuahua, UNAM.

Processing option: All elements analyzed (Normalized)

Spectrum	In stats	C	Cl	Ag
Spectrum 1	Yes		2.67	97.33
Spectrum 2	Yes	27.94	1.37	70.20
Max.		27.94	2.67	97.33
Min.		27.94	1.37	70.20

All results in atomic%



Figura 5.2. Análisis EDS de nano-partículas de Ag elaborado por CIMAV-Chihuahua, UNAM.

5.1.2 Espectroscopia de dispersión de rayos- X (EDS) de Au.

Se puede observar en la micrografía de la Figura 5.3 cúmulos de entre 10 y 20 nm. Junto con la Figura 5.3 y el análisis de EDS (ver Figura 5.4) se puede decir que las zonas un poco más oscuras corresponden al oro. Se puede observar que el espectro 3 tiene en porcentaje atómico 100% de Au, con lo cual se confirma la presencia de oro dentro de la muestra y se concluye que ese cúmulo es totalmente de oro, posteriormente se le realizó un zoom para obtener las coordenadas de algunos átomos para obtener una molécula de oro de 25 átomos y realizar los cálculos de la transferencia de carga.

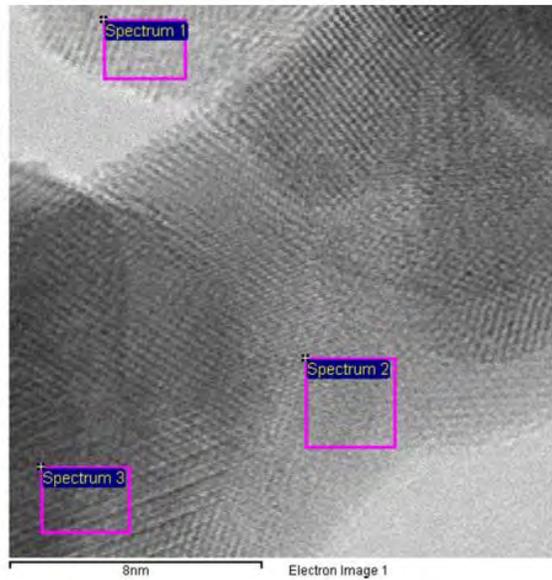


Figura 5.3. Micrografía de la muestra de nano-cúmulos de Au obtenida en HRTEM por el CIMAV-Chihuahua, UNAM.

Processing option: All elements analyzed (Normalized)

Spectrum	Instats.	Au	Total
Spectrum 3	Yes	100.00	100.00
Max.		100.00	
Min.		100.00	

All results in atomic%



Figura 5.4. Análisis EDS de nanopartículas de Au elaborado por CIMAV-Chihuahua, UNAM.

5.2 Caracterización de las nanopartículas de Au y Ag con Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Después de la síntesis de las nanopartículas de Ag y Au por el método de sputtering se realizó la caracterización mediante Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

5.2.1 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de Ag.

La Figura 5.5 muestra una micrografía de una zona de una muestra de plata (Ag), la plata fue depositado por el método de sputtering descrito en la sección 3.1.1.1, en la parte superior podemos observar dos líneas paralelas que indican que la distancia a primeros vecinos es 2.1 Å mientras que la distancia a primeros vecinos de un cristal de Ag es de 2.045 Å (ver Tabla 2), lo cual sugiere que la nano-partícula de Ag elaborada por sputtering al tener menos vecinos experimenta una relajación, es decir, su distancia entre planos cristalográficos aumenta 2.69%.

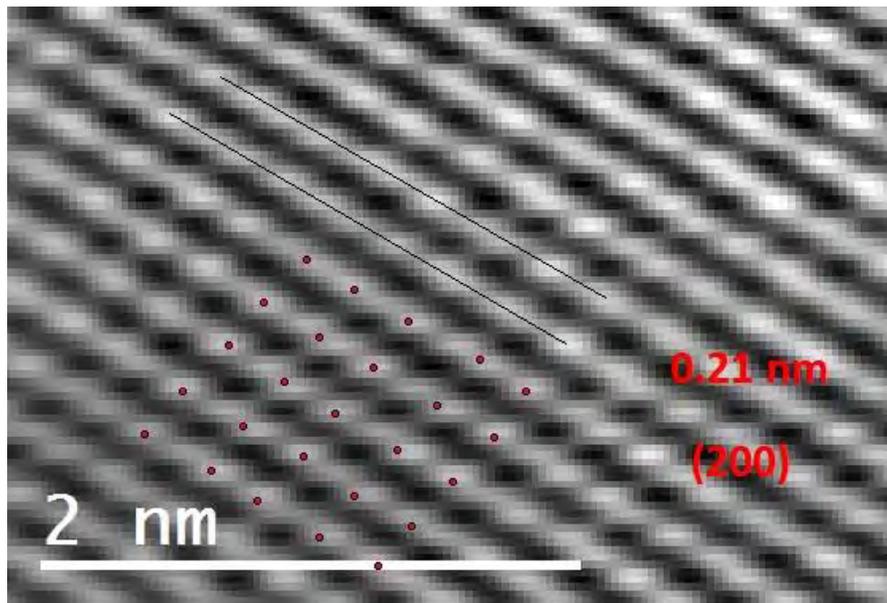


Figura 5.5. Micrografía de Ag obtenida en HRTEM.

5.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de Au.

Por medio de la Figura 5.6 se puede observar una micrografía de una zona de una muestra de oro (Au), el oro fue depositado por el método de sputtering descrito en el sección 3.1.1.2, en la parte superior podemos observar dos líneas paralelas que se usan para calibrar la muestra. Como podemos observar la distancia a primeros vecinos es 2.42 \AA mientras que la distancia a primeros vecinos de un cristal de oro es de 2.04 \AA (ver Tabla 1), lo cual sugiere que la nano-partícula de Au elaborada por sputtering al tener menos vecinos experimenta una relajación, es decir, su distancia entre planos cristalográficos aumenta 18.63% ; este aumento en la distancia interplanar es mayor en la nano-partícula de Au con respecto la nano-partícula de Ag.

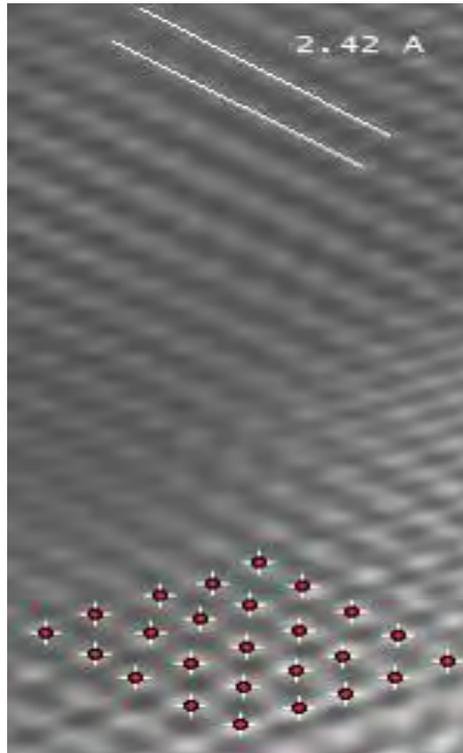


Figura 5.6. Micrografía de Au obtenida en HRTEM.

5.3 Resultados teóricos del cálculo de la densidad electrónica de Ag y Au.

Debido a que, la precisión con la cual es posible medir la posición y la velocidad de los electrones está limitada a un valor relacionado a una constante llamada la *constante de Plank*, no es posible localizar la carga en un punto, por lo que solamente se puede medir la densidad de probabilidad de que el electrón se encuentre, en un volumen y por consiguiente lo único que podemos medir

son densidades de carga en una región del espacio en donde se encuentran confinados los electrones.

5.3.1 Densidad de carga electrónica de molécula de 25 átomos de Ag.

Como se mencionó en el apartado 4. 4. 1 de la micrografía de Ag obtenida por HRTEM, se obtuvieron las coordenadas (x,y) de 25 átomos de nano-partícula de Ag. Con estas coordenadas se calcularon las densidades electrónicas de una nano-partícula de 25 átomos de Ag con el método del Funcional de la Densidad (DFT) y el resultado se muestra en la Figura 5.7b.

En la micrografía se puede observar alrededor de los puntos marcados en color rojo la zona de influencia de los electrones del material y suponiendo que las posiciones atómicas están dadas por los centros de los puntos rojos marcados. En la Figura 5.7b se muestran las densidades electrónicas de Ag obtenidas usando las coordenadas de los puntos rojos por el método de DFT.

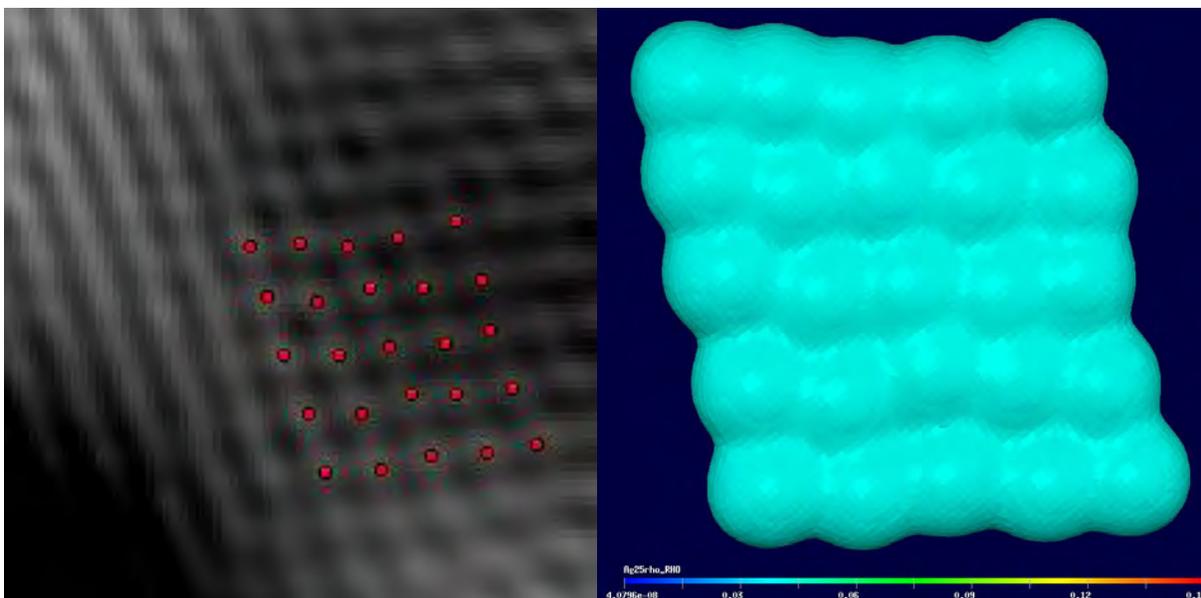


Figura 5.7a. Micrografía de Ag₂₅ con átomos marcados en rojo.

Figura 5.7b. Densidad electrónica de Ag₂₅ calculadas con DFT.

La Figura 5.8 son las densidades deformadas de Ag y nos indican hacia donde migró la carga al formarse la partícula plata de 25 átomos a partir de 25 átomos de plata aislados. Los lugares de cero o nula migración de carga están indicados de color azul oscuro como se puede

ver en la escala alrededor de 0.0, la mayoría de las zonas intersticiales están coloreadas de verde indicando que los electrones que migraron están formando el enlace metálico, mientras que las zonas intersticiales rojas indican que los electrones están formando enlace covalente.

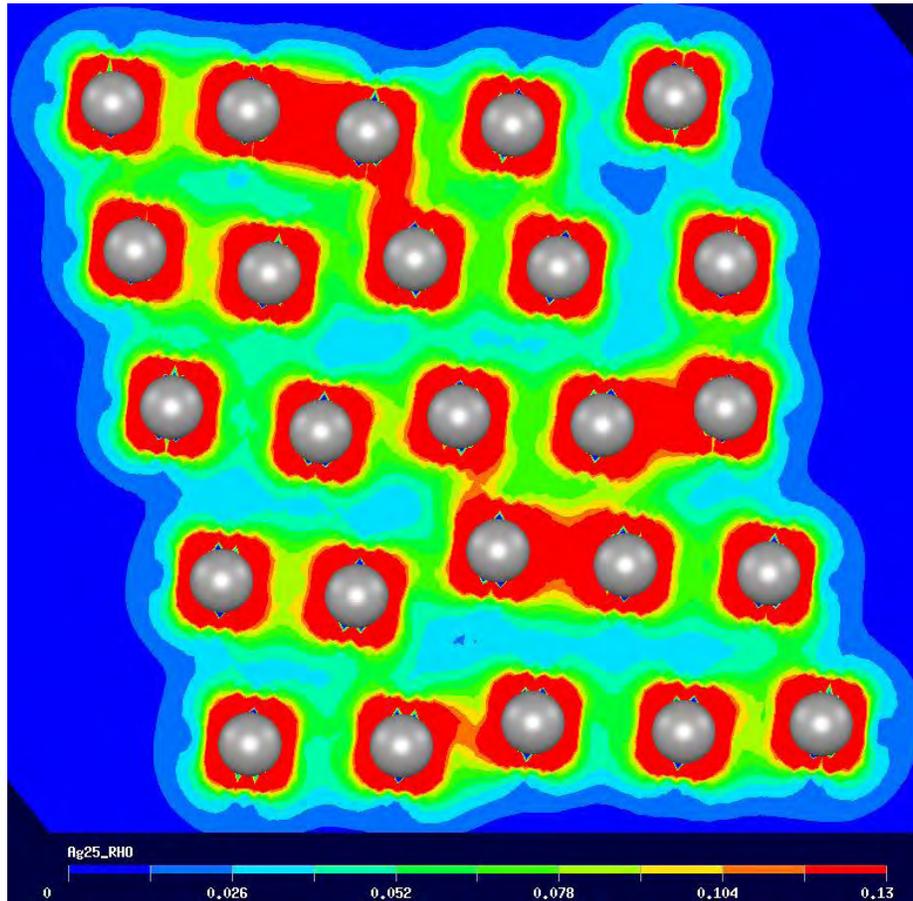


Figura 5.8. Densidades deformadas de la partícula Ag₂₅.

En la Figura 5.9 se presentan las densidad electrónica en el plano de los núcleos, se puede observar que las zonas en color verde indica el enlace metálico y las zonas en color rojo indica el enlace covalente.

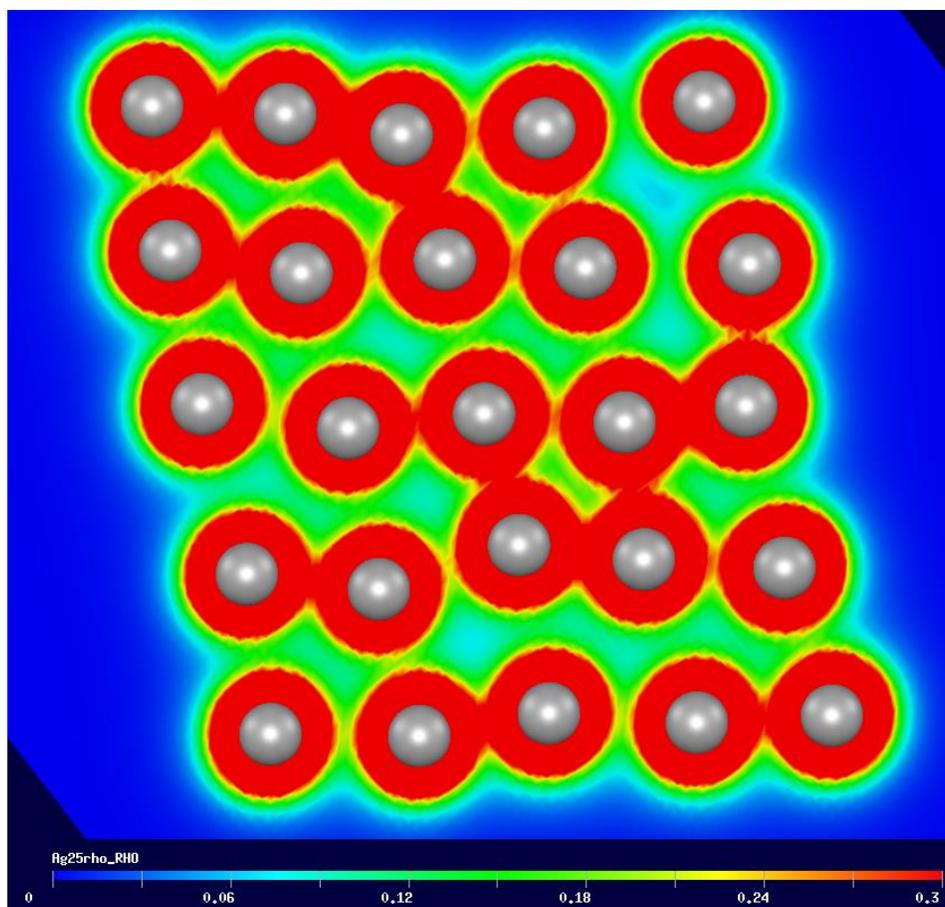


Figura 5.9. Densidad electrónica de partícula de Ag25 en el plano de los núcleos.

5.3.2 Densidad de carga electrónica de molécula de 25 átomos de Au.

Como se mencionó en el apartado 4. 4. 1 de la micrografía de Au obtenida por HRTEM se obtuvieron las coordenadas (x,y) de 25 átomos de nanopartícula de Au; con estas coordenadas se calcularon las densidades electrónicas de una nanopartícula de 25 átomos de Au con el método del Funcional de la Densidad (DFT). Los resultados se muestra en la Figura 5.10b.

En la micrografía se puede observar alrededor de los puntos marcados en color rojo la zona de influencia de los electrones del material y suponiendo que las posiciones atómicas están dadas por los centros de los puntos rojos marcados. En la Figura 5.10b mostramos las densidades electrónicas de Au obtenidas usando las coordenadas de los puntos rojos por el método de DFT.

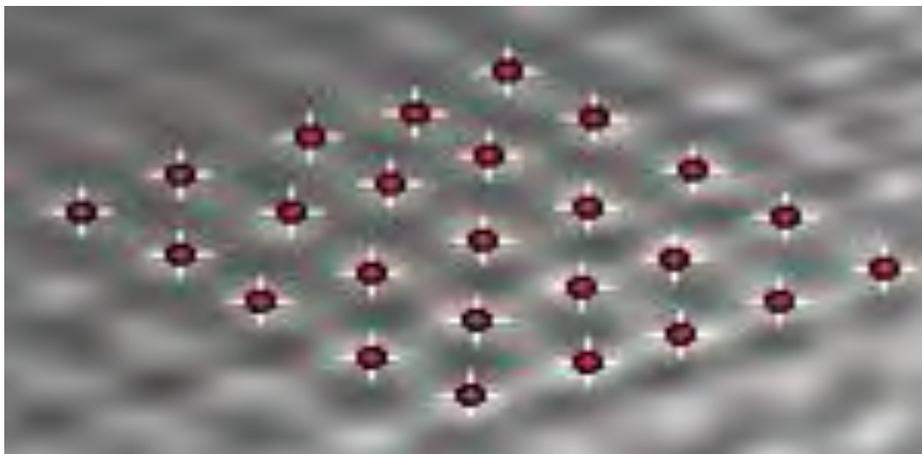


Figura 5.10a. Micrografía de Au₂₅ con átomos marcados en rojo.

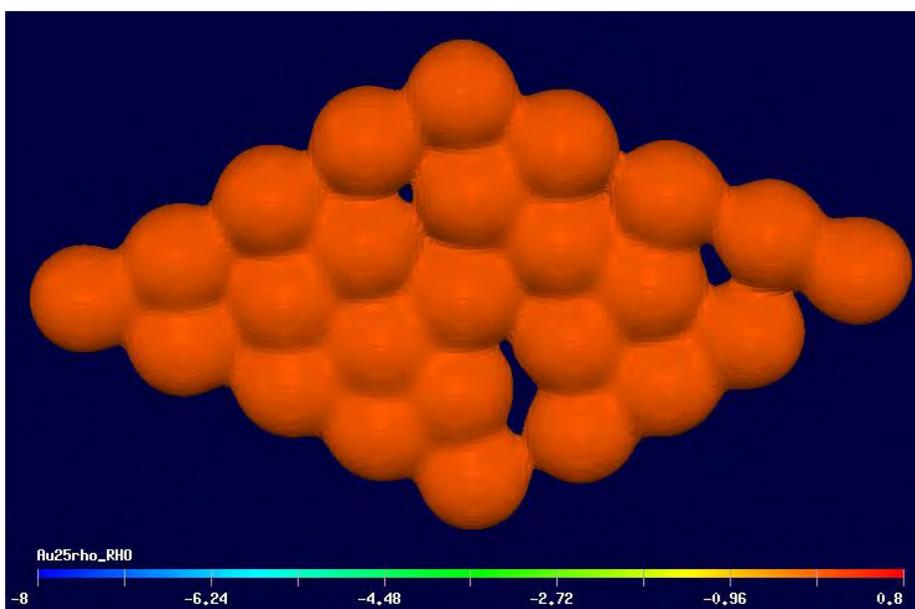


Figura 5.10b. Densidad electrónica de Au₂₅ calculadas con DFT.

La Figura 5.11 muestra las densidades deformadas de Au e indica hacia donde migró la carga al formarse la partícula oro de 25 átomos a partir de 25 átomos de oro aislados. Los lugares de cero o nula migración de carga están indicados de color azul oscuro como se puede ver en la escala alrededor de 0.0. La mayoría de las zonas intersticiales están coloreadas de azul claro indicando que los electrones que migraron están formando el enlace metálico, mientras que las

zonas intersticiales verde indican que los electrones están formando un débil enlace covalente, donde los electrones están localizados entre los núcleos.

En algunas situaciones, difícil distinguir el enlace metálico de un enlace covalente. Sin embargo, se puede tener la opción de definir al enlace metálico como la unión que hay en un metal. Estos enlaces son similares a los enlaces covalente en el sentido que los electrones son compartidos entre los átomos, pero en este caso los electrones no están localizados entre dos átomos sino que están distribuidos en la región interatómica del cristal. Se puede pensar entonces, que los electrones libres deslocalizados proveen el pegamento que mantiene los iones positivos juntos, estos iones eran los átomos de los cuales se escapó un electrón.

Ya que los electrones están completamente deslocalizados, los enlaces metálicos no tienen una dirección preferencial. Por esta razón los metales son a menudo dúctiles y maleables. Ya que los electrones son libres, los metales son buenos conductores de la electricidad y la temperatura. (Kittel, 1986, p.59).

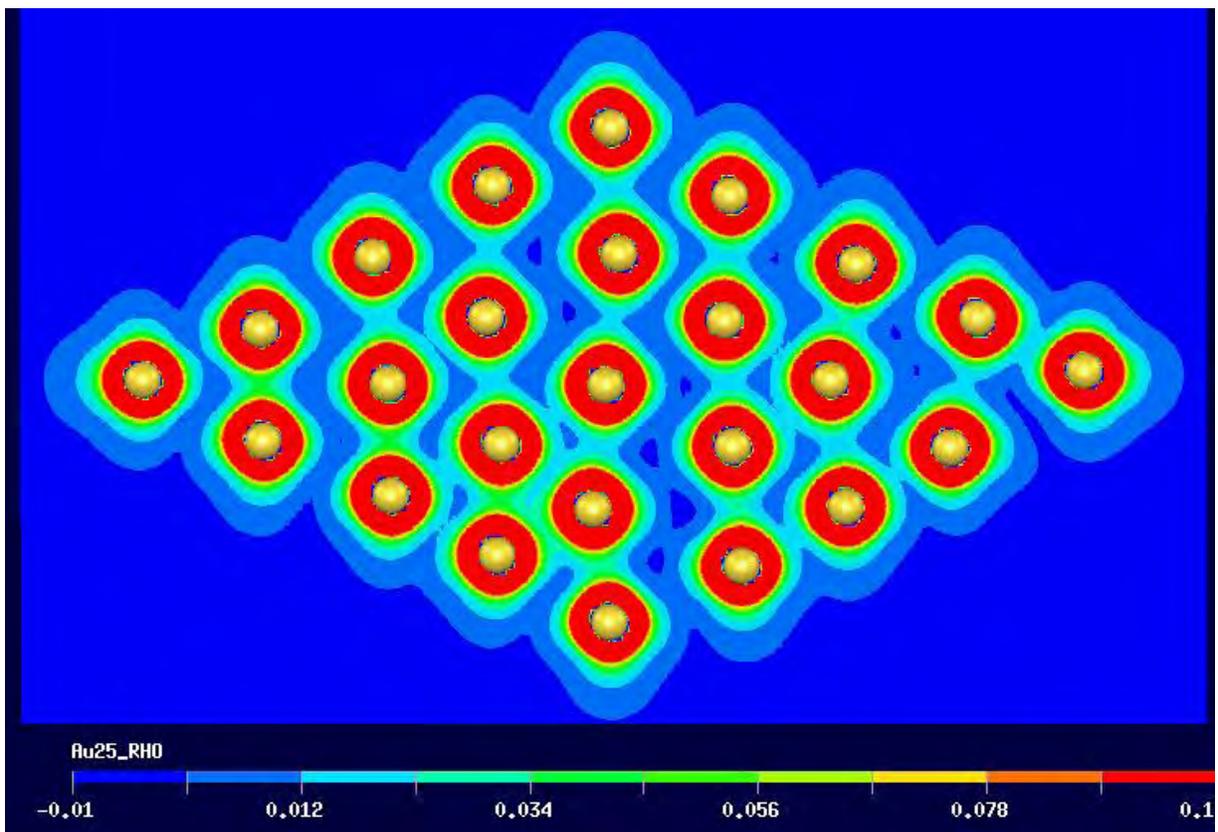


Figura 5.11. Densidades deformadas de la partícula Au₂₅.

En la Figura 5.12 se presentan las densidad electrónica en el plano de los núcleos, se puede observar que las zonas intersticiales predomina el color verde aun cuando se observan zonas de color amarillo lo cual nos indican una cierta localización de los electrones entre los átomos y un enlace covalente débil.

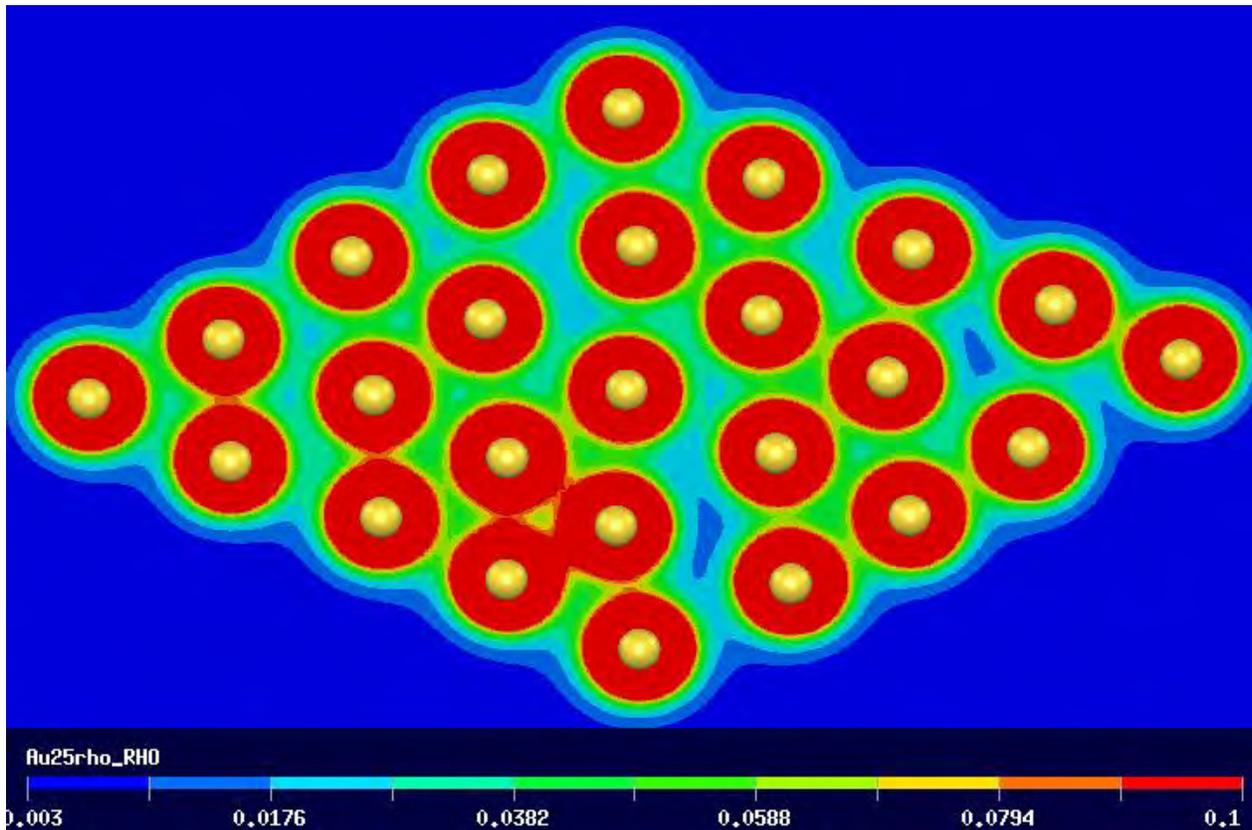


Figura 5.12. Densidad electrónica de partícula de Au_{25} en el plano de los núcleos.

5.3.3 Diferencia de densidades de carga electrónica.

Para nuestro caso particular de las superficies de oro y plata de 25 átomos se escogió el átomo del centro en cada superficie y sus primeros 18 vecinos (átomos). La superficie de oro de 18 átomos se puso sobre la superficie de plata de también de 18 átomos, ver Figura 5.13.

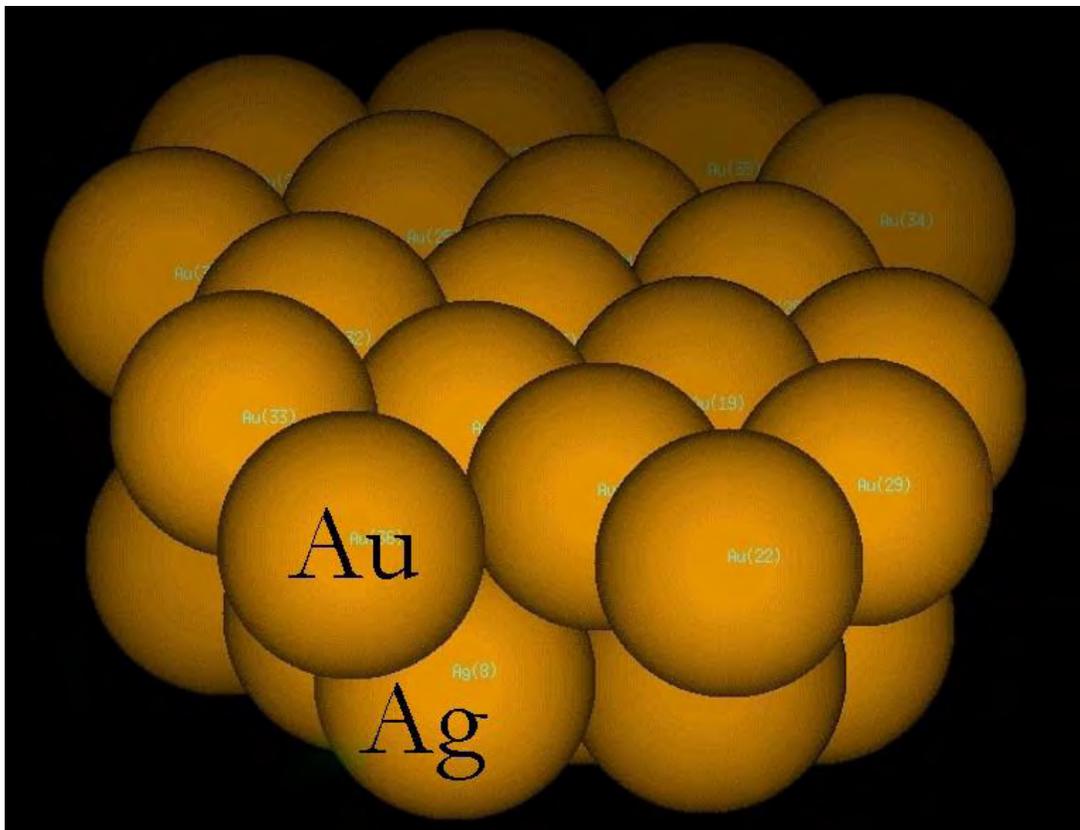


Figura 5.13. Superficie de Au₁₈-Ag₁₈.

Para calcular la diferencia de la densidad electrónica lo primero que se hizo fue definir un volumen (paralelepípedo) donde se encontraba la densidad electrónica de la macromolécula de Ag y Au, esta densidad se calculó en una malla de 100 divisiones en los ejes x , y y z . El resultado de este cálculo se muestra en la Figura 5.14.

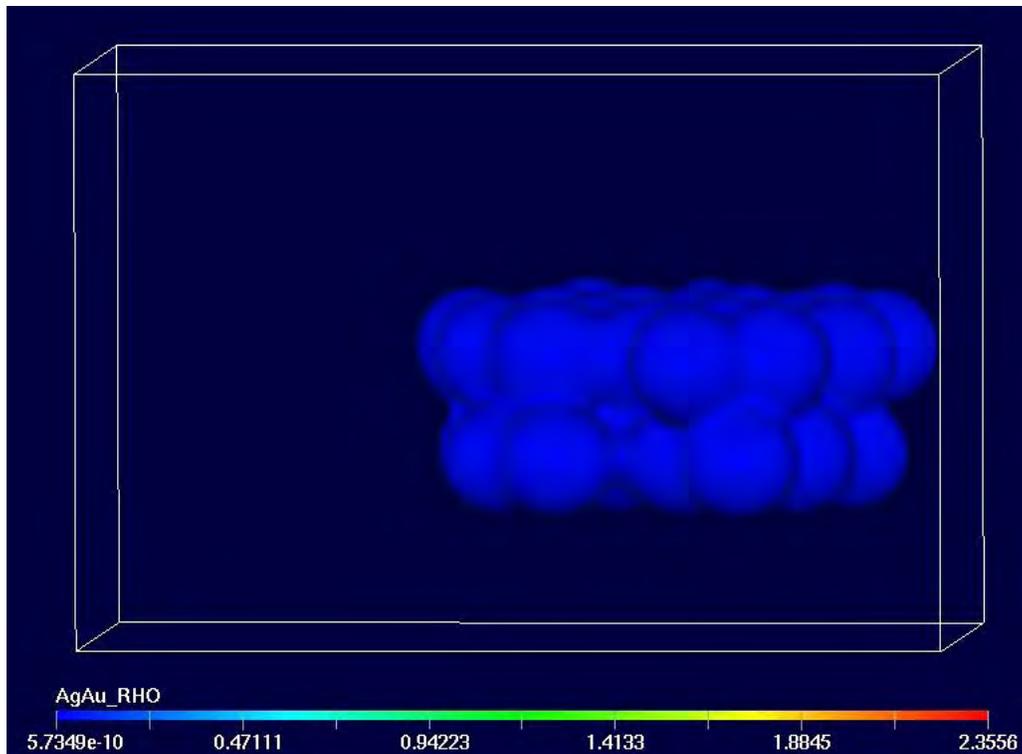


Figura 5.14. Densidad electrónica de macromolécula completa Ag-Au (Ag abajo y Au arriba).

Se puede observar un conjunto de átomos en la parte superior de la macromolécula a la que llamamos Subunidad 1 en la sección 4.2, pero en este caso es la superficie de oro de 18 átomos (ver Figura 5.15) y otro conjunto de átomos en la parte inferior a la que llamamos Subunidad 2 en la sección 4.2, pero en este caso es la superficie de plata de 18 átomos (ver Figura 5.16).

A continuación, las coordenadas de los átomos de la superficie de plata (Subunidad 2) se eliminaron y se hizo el cálculo conservando las coordenadas originales de los átomos de la superficie oro (Subunidad 1) con la misma posición, en el mismo paralelepípedo y con la misma malla. El resultado se muestra en la Figura 5.15.

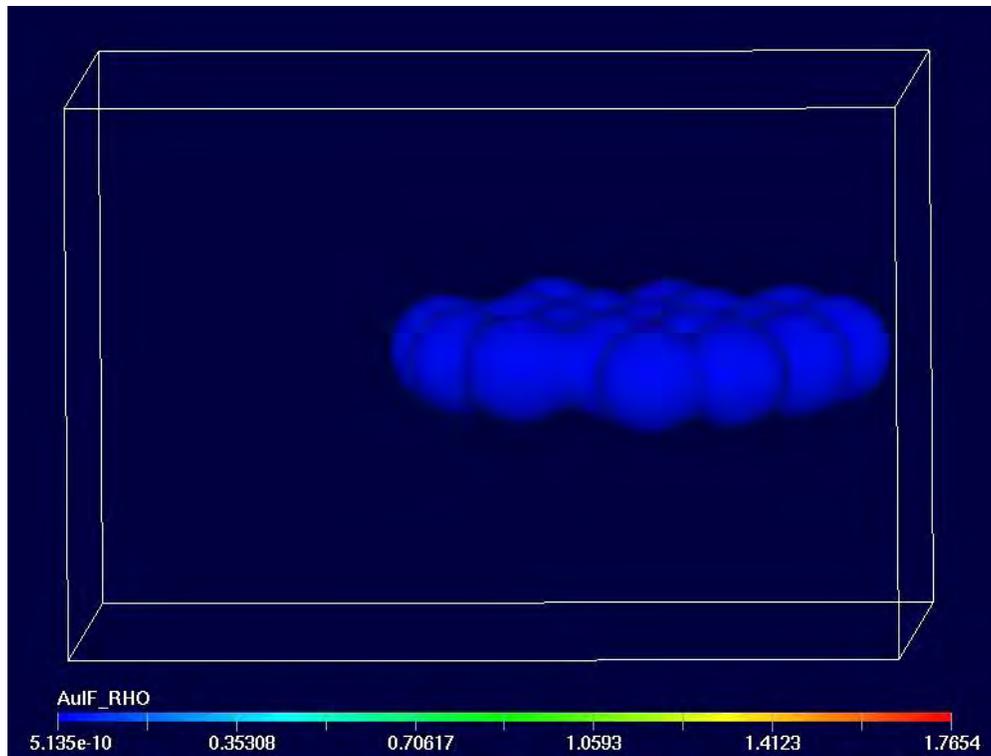


Figura 5.15. Densidad electrónica de átomos de la superficie Au (Subunidad).

Posteriormente, las coordenadas de los átomos de la superficie oro (Subunidad 1) se eliminaron también y se hizo el cálculo conservando las coordenadas originales de los átomos de la superficie de plata (Subunidad 2) con la misma posición, en el mismo paralelepípedo y con la misma malla. El resultado se muestra en la Figura 5.16.

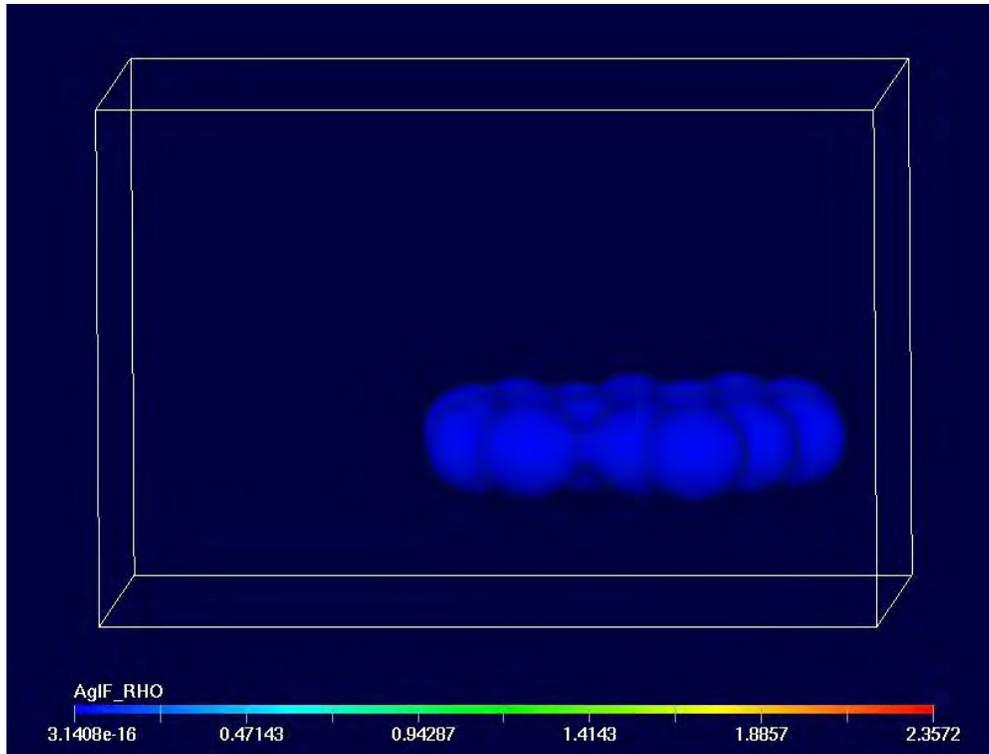


Figura 5.16. Densidad electrónica de átomos de la superficie de plata (Subunidad 2).

Una vez teniendo estos resultados y por medio del programa de visualización científica: *VU* los valores de los nodos de las mallas obtenidos para los átomos de las superficies de oro (Subunidad 1, Fig. 5.15) y plata (Subunidad 2, Fig. 5.16) se sumaron y el resultado se restó del resultado obtenido para los valores de los nodos de la malla de la macromolécula completa de AgAu (Fig. 5.14). Al resultado de estas operaciones se le conoce como la diferencia de la densidad de carga mencionada en la ecuación (4.4), descrita en el capítulo anterior.

$$dd_c = [d_c(MC)] - [d_c(S_1) + d_c(S_2)] \quad (4.4)$$

La diferencia de la densidad de carga, se puede visualizar de una manera más clara en el plano de la superficie de átomos de oro y en el plano de la superficie de los átomos de plata ver Figura 5.17. En las superficies podemos observar una zona en color verde y zonas que van del color verde hacia el color rojo y del color verde hacia el color azul. El color verde como puede observarse en la escala, tiene valor 0 y nos indica que de esa zona no sale ni entra carga. En la

escala también puede observarse que el color azul tiene un valor negativo, mientras que el color rojo un valor positivo; lo cual indica que en las zonas en color rojo llegó carga mientras que en las zonas de color azul salió carga, es decir, el plano de la plata en donde predomina el color azul transfirió carga al oro donde predomina el color rojo.

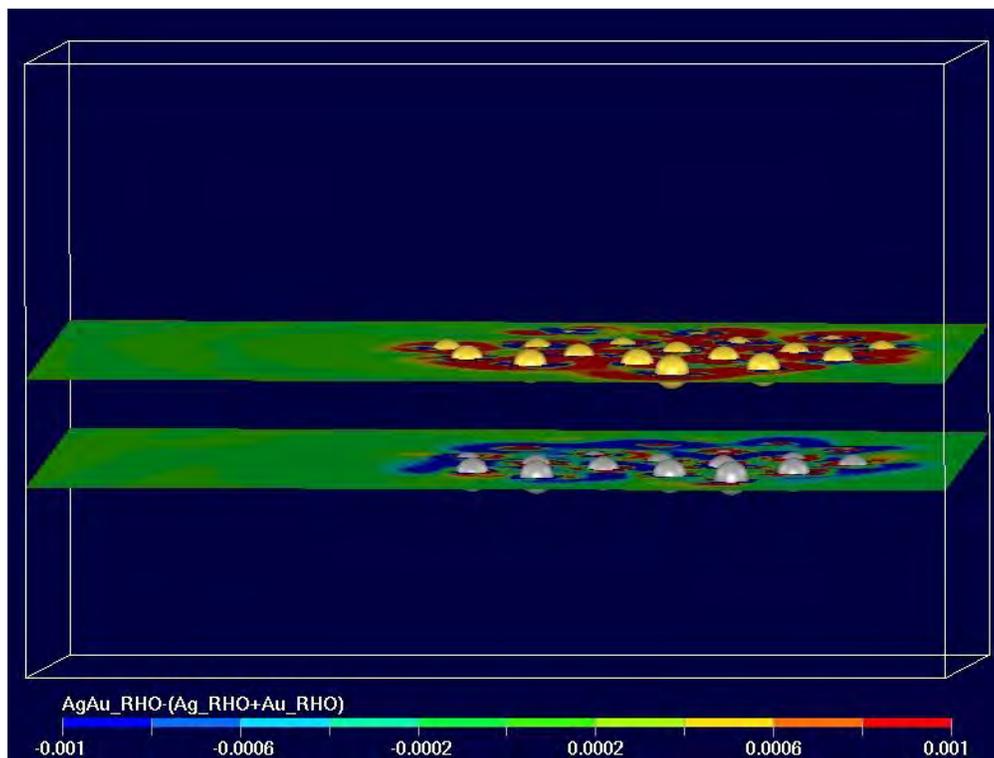


Figura 5.17. Densidad electrónica de los átomos de las superficies de plata y oro.

5.3.4 Cálculo de transferencia de carga entre las superficies de oro y plata.

Con superficies superpuestas se inició un cálculo de optimización de geometría. En éste cálculo los átomos se acomodan hasta que el sistema encuentra un mínimo de energía potencial. El resultado de dicho cálculo se muestra en la Figura 5.18.

De esta forma se puede observar que las superficies inicialmente planas se curvean de tal manera que la superficie de oro queda cóncava, ver Figura 5.18.

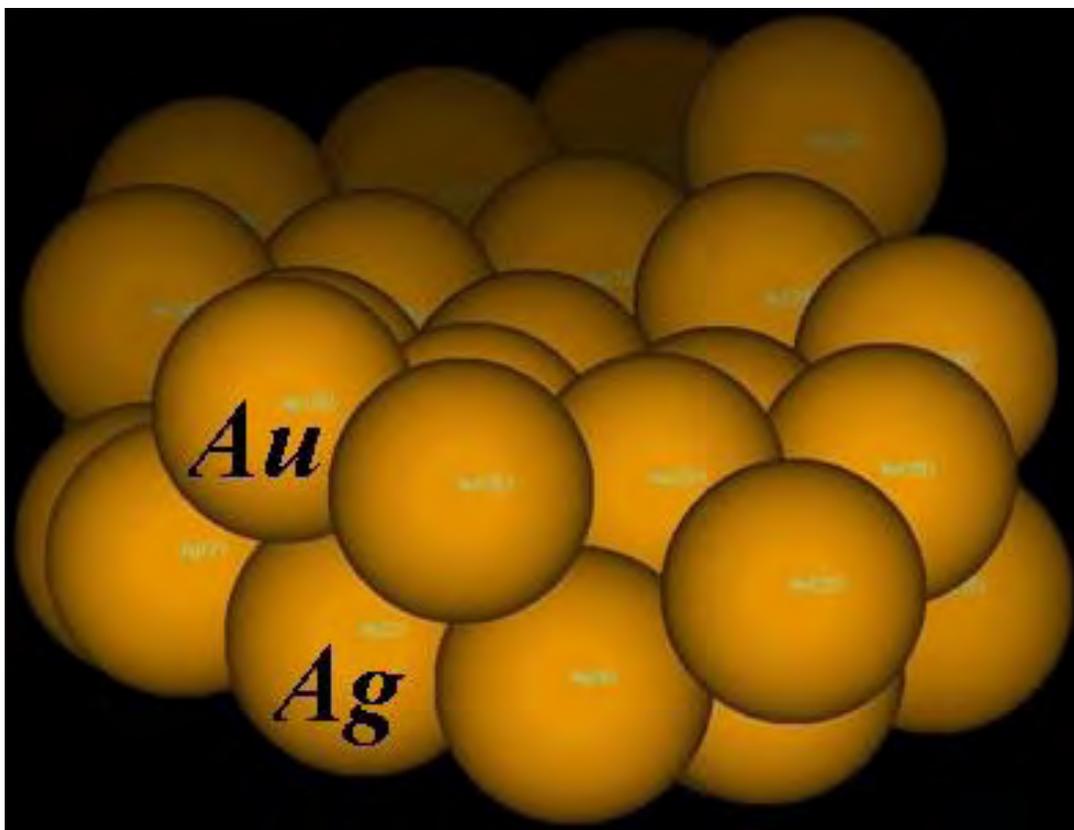


Figura 5.18. Superficie de Au₁₈-Ag₁₈ optimizada.

Con la geometría final optimizada se realizó el análisis de transferencia de carga por el método de diferencia de densidades electrónicas. Los resultados se pueden observar en las Figuras 5.19, 5.20 y 5.21.

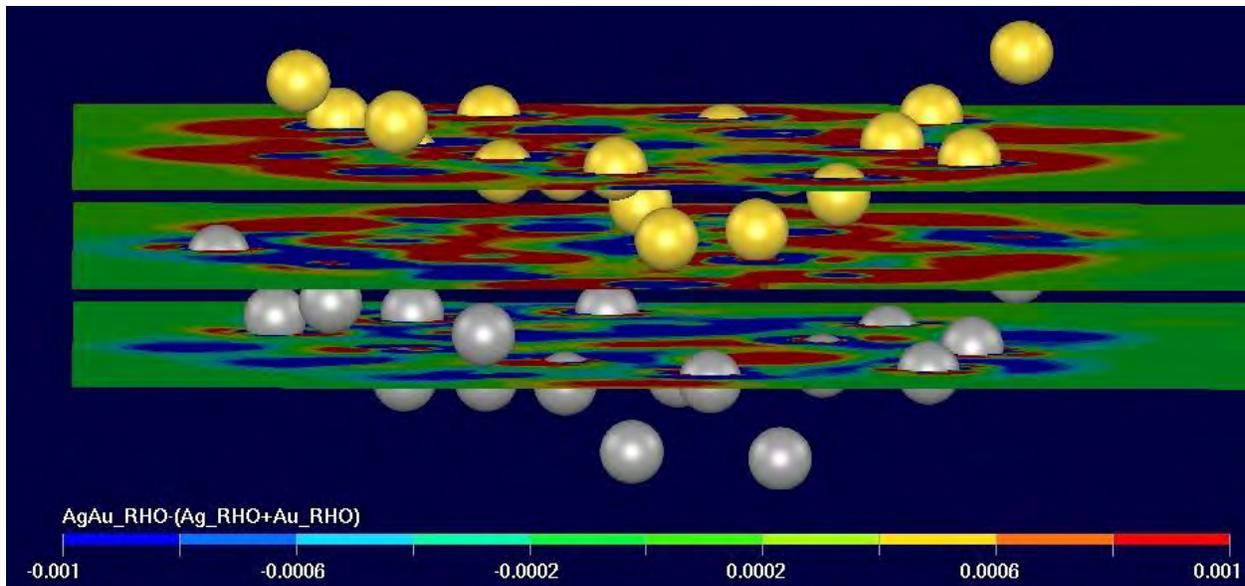


Figura 5.19. Superficie de $Au_{18}-Ag_{18}$ con planos equipotenciales en plata, oro e interface entre ambas.

En la Figura 5.19 se observan las trasferencias de carga en el plano del oro, plata y en la interface entre ambos. En este caso, el color verde son zonas donde la carga no cambia, es decir, no llega ni sale carga de allí, los colores hacia el azul indican las zonas de donde sale la carga y los colores en rojo indican las zonas a donde llega la carga.

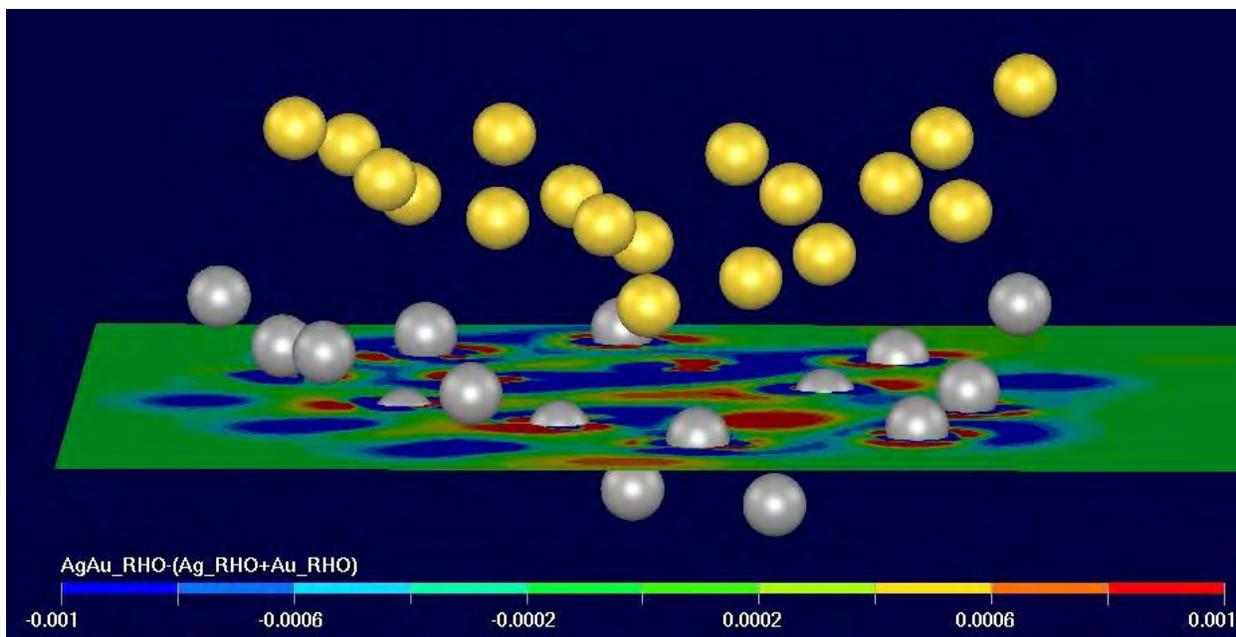


Figura 5.20. Superficie de $Au_{18}-Ag_{18}$ con plano equipotencial en plata.

Podemos observar que en el plano de la plata predomina el color azul lo que indica que la plata sede carga, ver Figura 5.20.

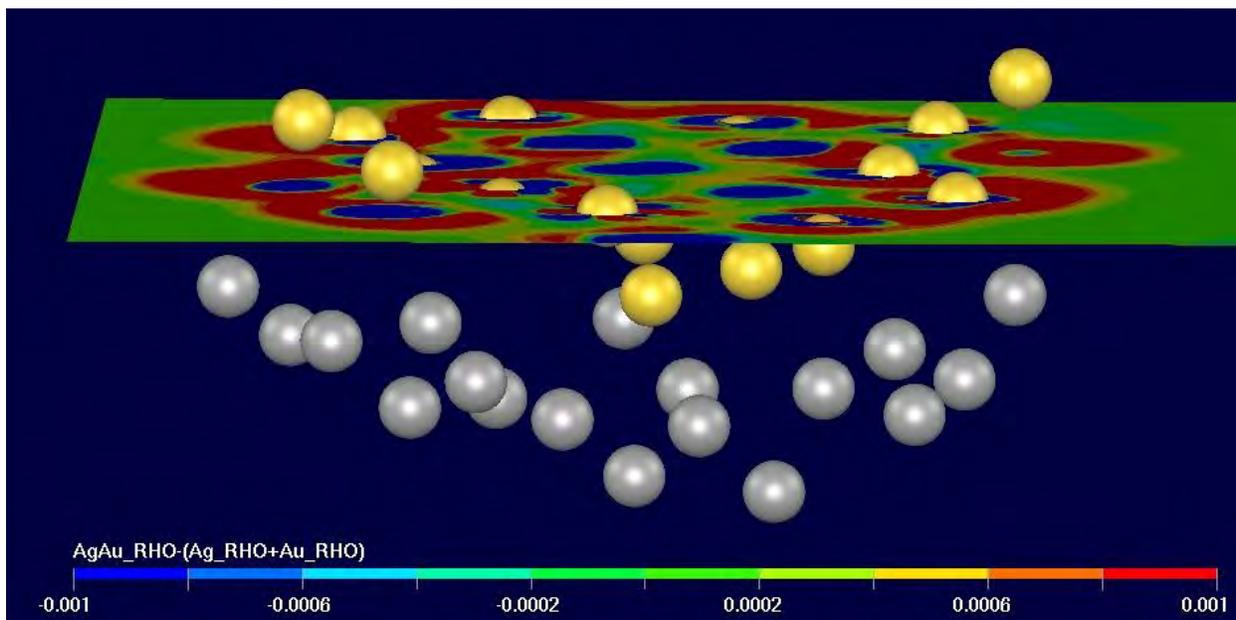


Figura 5.21. Superficie de $Au_{18}-Ag_{18}$ con plano equipotencial en oro.

En superficie que se encuentra en el plano del oro (ver Figura 5.21) podemos observar que predominan colores que van hacia el rojo, lo que indica que carga llega a la superficie de oro.

Finalmente, en la Figura 5.19 se observa que en plano que se encuentra en la interface entre la superficie de oro y plata también predomina colores hacia el rojo lo cual indica que allí se llegó carga. Resumiendo podemos decir que la superficie de plata transfiere carga y ésta se localiza tanto en la superficie de oro como la interface entre ambas superficies.

Conclusiones

1. Con el método de Sputtering fue posible obtener nano-partículas de Ag y Au.
2. De las nano-partículas de Ag y Au preparadas con éste método, mediante microscopia electrónica de transmisión de alta resolución y el software para el análisis de imágenes de microscopia (*imageJ*) fue posible obtener las coordenadas de los átomos de las nano-superficies.
3. Los análisis de densidades electrónicas indican que el enlace metálico es el que predomina en las nano-superficies, aun cuando hay zonas donde se presenta el enlace covalente.
4. Mediante la realización de un análisis de diferencia de densidades electrónicas se observó que la Ag le trasfiere carga al Au.
5. En la interfaz entre la Ag y el Au existe un exceso de densidad electrónica.

Referencias

- Arenz, M., Landman, U. & Heiz, U. (2006). CO Combustion on Supported Gold Clusters. *ChemPhysChem*, 7 (9), 1871-1879. doi:10.1002/cphc200600029
- Attila, S. & Ostlund, N.S. (1989). *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: McGraw-Hill.
- Campbell, Ch. T. (2013). D.W. (“Wayne”) Goodman: A Pioneer in Elucidating the Relationships Between Surface Structure of Catalysis and Their Performance, and in Using Model Catalysts of That Purpose. *Topics in Catalysis*, 56 (11). doi: 10.1007/s11244-013-0136-9
- Gao, F. & Goodman, D. W. (2012). Model Catalysts: Simulating the Complexities of Heterogeneous Catalysts. *Annual Review of Physical Chemistry*, 63, 265-286. doi:10.1146/annurev-physchem-032511-143722
- Haruta, M., Kobatashi, T., Sano, H. & Yamada, M. (1987). Nobel Gold Catalysts for the Oxidation of Carbon Monoxide at a Temperature far Below 0. *Chemical Letters*, 16 (2), 405-408. doi: 10.1246/cl.1987.405
- Haruta, M. (1997). Size-and support- dependency in the catalysis of gold. *Catalysis Today*, 36 (1), 153-166. doi: 10.1016/s0920-5861(96)
- Haruta, M. (2003). Whwn Gold Is Not Noble: Catalysis by Nanoparticles. *The Chemical Record*, 3, 75-78. doi: 10.1002/tcr.10053
- Heer, W. A. (2000). Confinement and Size Effects in Free Metal Clusters. Meiwes-Broer, K. H. (Ed.), *Metal Clusters at Surface Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry* (pp. 1-35). Germany: Springer.
- Heiz, U. & Schneider W. D. (2000). Physical Chemistry of Supported Clusters. Meiwes-Broer, K. H. (Ed.), *Metal Clusters at Surface Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry* (pp. 151-173). Germany: Springer.
- Kittel, Ch. (1986). *Introduction to solid state physics*. New York: John Wiley & Sons.

- Labanowski, J. K. & Andzelm, J. W. (1991). *Density functional methods in chemistry*. New York: Springer-Verlag.
- Liu, P., Song, K., Zhang, D. & Liu, Ch. (2012) A comparative theoretical study of the catalytic activities of Au₂- and AuAg- dimers for CO oxidation. *Journal of Molecular Modeling*, 18 (5), 1809-1818. doi: 10.1007/s00894-011-1210-5
- Meiwes-Broer, K. H (2000). Electronic Level Structure of Metal Clusters at Surface. Meiwes-Broer, K. H. (Ed.), *Metal Clusters at Surface Structure, Quantum Properties, Physical Chemistry* (pp. 151-173). Germany: Springer.
- Mendoza, G; Rodríguez-López, J L; (2007). *La nanociencia y la nanotecnología: una revolución en curso*. Perfiles Latinoamericanos, 161-186. Recuperado de <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=11502906>
- Molina, L. M. & Hammer, B. (2005). Cxigen Adsorption Anionic free and Supported Au Clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 123, 161104. doi: 10.1063/12110195
- Sagano, S., Nishina, Y. & Ohnishi, S. (1991). *Microcluster Physics*. Germany: Springer-Verlag.
- Sanchez, A., Abbet, S., Heiz, U., Schneider, W.D., Häkkinen, H., Barnett, R. N., & Landman, U. (1999). *When Gold Is Not Noble: Nanoscale Gold Catalysts*. *J. Phys. Chem. A*, 103 (48), 9573–9578. doi: 10.1021./jp9935992
- Schiff, L. I. (1981). *Quantum Mechanics*. Tokio: McGraw-Hill Kogakusha.
- Serp, P. & Philippot, K. (2013). Concepts in Catalysis. Serp, P. & Philippot, K. (Ed.), *Nanomaterials in Catalysis* (pp. 1-42). Weinheim: Verlag Gmbtt & Co. KGaA.
- Smathers, M.O. (2016, 26 de octubre). *¿Qué metales son considerados nobles?* [web log post] Recuperado de http://www.ehowenespanol.com/metales-son-considerados-nobles-lista_266363/
- Steven, S. H. (2013). *The Oxford Solid State Basics*. New York: Oxford University Press.
- Sutton, A. P. (2004) *Electronic Structure of Materials*. New York: Oxford University Press.

- Yoon, B., Häkkinen, H., Landman, U., Wörz, A. S., Antonietti, J. M., Abbet, S., Judai, K. & Heiz, U. (2005). *Charring Effects on Bonding and Catalyzed Oxidation of CO on Au₈ Clusters on MgO*. *Science*, 307 (5708):403-407. doi: 10.1126/science.1104168
- Yu, W. Y., Zhang, L., Mullen, G. M., Henkelman, G., & Mullins, B. (2015). Oxygen Activation and Reaction on Pd-Au Bimetallic Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 11754-11762. doi: 10.1021/acs.jpcc.5b02970
- Zheng, J., Qu, J., Lin, H., Zhang, Q., Yuan, X. Yang, Y. & Yuan, Y. (2016). *Surface Composition Control of Binary Au-Ag catalyst for Enhanced Oxidant-Free Dehydrogenation*. *ACS Catalysis*, 6, 6662-6669. doi:10.1021/acscatal.6b01348

Referencias Imágenes

Figura 1.1. Escala comparativa de nanómetro a metros.

Recuperado de: <http://www.gaiaciencia.com/2015/02/que-es-la-nanotecnologia/>

Figura 1.2. Diagrama energético de una reacción sin catalizador y con catalizador.

Recuperado de: <http://www.quimitube.com/videos/catalizador-mecanismo-accion>

Figura 1.3. Beneficios esperados de la nanocatálisis.

Serp, P. & Philippot, K. (2013). Concepts in Catalysis. Serp, P. & Philippot, K. (Ed.), *Nanomaterials in Catalysis* (pp. 7). Weinheim: Verlag Gmbtt & Co. KGaA.

Figura 1.4. Plata.

Recuperado de: <http://www.joyeriaplaor.com/blog/metales-preciosos-generalidades-paladio-y-rodio/>

Figura 1. 5. Oro.

Recuperado de: http://www.ehowenespanol.com/metales-son-considerados-nobles-lista_266363/

Figura 2.1. Tipos de fabricación de nano-materiales.

Recuperado de: <https://twitter.com/hashtag/NanoPorUnDia?src=hash>

Figura 2.2. Partículas de oro dentro de un vidrio.

Recuperado de: <https://ventadeorocmc.com/blog-venta-oro-cmc/la-industria-del-oro/>

Figura 2.3. Espectro de energías de una cadena lineal de 1 a un número infinito de átomos.

Sutton, A. P. (2004) *Electronic Structure of Materials*. New York: Oxford University Press.

Figura 3.1. Esquema del proceso de sputtering.

Recuperado de: http://www.researchgate.net/figure/263772880_fig1_Figure-185-Schematics-of-the-sputtering-process

Figura 3.2. Equipo de Sputtering del Instituto de Física, UNAM.

Autor: Maira Ramos López (2016)

Equipo de Sputtering del Instituto de Física, UNAM; a cargo del Fis. Héctor Cruz Manjarrez Flores Alonso

Figura 3.3. Equipo JEOL JSM 5600L V en el Instituto de Física, UNAM.

Recuperado de: <http://laboratorios.fisica.unam.mx/technology?id=12>

Figura 3.4. Esquema de los componentes principales de un espectrómetro.

Figura 3.5. Equipo JEOL Modelo JEM-2200FS en CIMAV-Chihuahua, UNAM.

Recuperado de: <http://www.jeol.co.jp/en/products/detail/JEM-2200FS.html>

Figura 4.1. Sistema coordinado molecular: i, j =electrones y A, B= núcleos. (Attila & Ostlund, 1989).

Attila, S. & Ostlund, N.S. (1989). *Modern Quantum Chemistry. Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. New York: McGraw-Hill.

Figura 4.2. Micrografía de Au con 25 átomos marcados con puntos en rojo, de los cuales se obtuvieron las coordenadas (x,y).

Autor: Maira Ramos López con imágenes de HRTEM obtenidas por Dr. Francisco Espinoza Magaña

Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM y CIMAV-Chihuahua, UNAM.

Software: imageJ

Figura 4.3. Micrografía de Ag con 25 átomos marcados con puntos en rojo, de los cuales se obtuvieron las coordenadas (x,y).

Autor: Maira Ramos López con imágenes de HRTEM obtenidas por Dr. Francisco Espinoza Magaña
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM y CIMAV-Chichuachua, UNAM.

Software: imageJ

Figura 4.4. Modelo de la molécula de Au.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.
Software: Molden

Figura 4.5. Densidad electrónica de macromolécula completa.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 4.6. Densidad electrónica de la subunidad 1.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 4.7. Densidad electrónica de la subunidad 2.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 4.8. Diferencia de la densidad de carga.

Autor: Maira Ramos López con imágenes de Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.1. Micrografía de la muestra de nano-cúmulos de Ag sobre una película delgada de Al obtenida en HRTEM por el CIMAV-Chihuahua, UNAM.

Autor: Dr. Francisco Espinoza Magaña
Equipo JEOL Modelo JEM-2200FS, CIMAV-Chihuahua, UNAM

Figura 5.2. Análisis EDS de nanopartículas de Ag elaborado por CIMAV-Chihuahua, UNAM.

Autor: Dr. Francisco Espinoza Magaña
Equipo JEOL Modelo JEM-2200FS, CIMAV-Chihuahua, UNAM

Figura 5.3. Micrografía de la muestra de nano-cúmulos de Au obtenida en HRTEM por el CIMAV-Chihuahua, UNAM.

Autor: Dr. Francisco Espinoza Magaña
Equipo JEOL Modelo JEM-2200FS, CIMAV-Chihuahua, UNAM

Figura 5.4. Análisis EDS de nanopartículas de Au elaborado por CIMAV-Chihuahua, UNAM.

Autor: Dr. Francisco Espinoza Magaña
Equipo JEOL Modelo JEM-2200FS, CIMAV-Chihuahua, UNAM.

Figura 5.5. Micrografía de Ag obtenida en HRTEM.

Autor: J.J. Carlos Quintanar Sierra con HRTEM de Dr. Francisco Espinoza Magaña
Equipo JEOL Modelo JEM-2200FS, CIMAV-Chihuahua, UNAM y Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.6. Micrografía de Au obtenida en HRTEM.

Autor: J.J. Carlos Quintanar Sierra con HRTEM de Dr. Francisco Espinoza Magaña
Equipo JEOL Modelo JEM-2200FS, CIMAV-Chihuahua, UNAM y Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.7a. Micrografía de Ag₂₅ con átomos marcados en rojo.

Autor: J.J. Carlos Quintanar Sierra con HRTEM de Dr. Francisco Espinoza Magaña
Equipo JEOL Modelo JEM-2200FS, CIMAV-Chihuahua, UNAM y Laboratorio de Física Computacional,
Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.7b. Densidad electrónica de Ag₂₅ calculados con DFT.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.8. Densidades deformadas de la partícula Ag₂₅.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.9. Densidad electrónica de partícula de Ag₂₅ en el plano de los núcleos.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.10a. Micrografía de Au₂₅ con átomos marcados en rojo.

Autor: Maira Ramos López con imágenes de HRTEM obtenidas por Dr. Francisco Espinoza Magaña
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM y CIMAV-Chihuahua,
UNAM.
Software: imageJ

Figura 5.10b. Densidad electrónica de Au₂₅ calculadas con DFT.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.11. Densidades deformadas de la partícula Au₂₅.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.12. Densidad electrónica de partícula de Au₂₅ en el plano de los núcleos.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.13. Superficie de Au₁₈-Ag₁₈.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.
Software: VU

Figura 5.14. Densidad electrónica de macromolécula completa Ag-Au (Ag abajo y Au arriba).

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.15. Densidad electrónica de átomos de la superficie Au (Subunidad 1).

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.16. Densidad electrónica de átomos de la superficie de plata (Subunidad 2).

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.17. Densidad electrónica de los átomos de las superficies de plata y oro.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.18. Superficie de Au₁₈-Ag₁₈ optimizada.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.
Software: VU

Figura 5.19. Superficie de Au₁₈-Ag₁₈ con planos equipotenciales en plata, oro e interface entre ambas.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.20. Superficie de Au₁₈-Ag₁₈ con plano equipotencial en plata.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

Figura 5.21. Superficie de Au₁₈-Ag₁₈ con plano equipotencial en oro.

Autor: Maira Ramos López con dirección del Dr. J.J. Carlos Quintanar Sierra
Laboratorio de Física Computacional, Departamento de Física, Facultad de Ciencias, UNAM.

