



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

“ABSORCIÓN ÓPTICA COMO MÉTODO DE SEGUIMIENTO EN EL  
CONTROL DEL TAMAÑO DE NANOPARTÍCULAS DE Au Y Ag  
SOPORTADAS EN  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Y  $\text{TiO}_2$ ”

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**F Í S I C O**  
P R E S E N T A :  
**AMADO BAUTISTA SALVADOR**



**TUTOR: DR. JORGE ALEJANDRO REYES ESQUEDA**

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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



1. Datos del alumno  
Bautista  
Salvador  
Amado  
56 85 06 51  
Universidad Nacional Autónoma de México  
Facultad de Ciencias  
Física  
400000387
2. Datos del tutor  
Dr.  
Jorge Alejandro  
Reyes  
Esqueda
3. Datos del sinodal 1  
Dr.  
Marcos  
Ley  
Koo
4. Datos del sinodal 2  
Dr.  
Rodolfo  
Zanella  
Specia
5. Datos del sinodal 3  
Dra.  
Ana Cecilia  
Noguez  
Garrido
6. Datos del sinodal 4  
Dra.  
América Rosalba  
Vázquez  
Olmos
7. Datos del trabajo escrito  
Absorción óptica como método de seguimiento en el control del tamaño de nanopartículas de Au y Ag soportadas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub>  
105 p  
2006



## **DEDICATORIAS**

**A mis amigos, maestros y  
mágicos Padres:  
Flavia, dulcísima Madre,  
mujer de inquebrantable espíritu.  
Amado, amoroso Padre,  
hombre de inagotable temple.**

**A mis Abuelitos:  
Emma, gema de corazón puro.  
Eliseo, inteligente y fértil  
como la naturaleza que ama,  
pilares de mi vida y de mil alegrías.  
Mamá Lucha, el Sol de la familia;  
Papá Gil, siempre será nuestro gran Maestro.**

**A mis Tíos:  
Cecilia, Elisa y Alejandro,  
por sus consejos, por esos fantásticos instantes  
en que he disfrutado su presencia.  
Por su incondicional apoyo.**

**A mis hermanos:  
Emmaluz, Oswaldo y Oscar,  
por los inolvidables momentos  
que hemos vivido.**

**A mi Tía Lulú,  
por su cariño y apoyo,  
que me han hecho sentir siempre  
como en mi hogar.**

**A Claus,  
mi prima-hermana consentida.  
Gracias por su gran apoyo.**



## AGRADECIMIENTOS

A mi tutor y amigo: Dr. Jorge Alejandro Reyes Esqueda, por todo el apoyo y la confianza brindada durante estos años, por los desesperantes ratos que te hice pasar y sobre todo por tu generosa amistad.

A la Dra. América Vazquez Olmos quien con el equipo de absorción óptica de Ocean Optics apoyó el inicio de este trabajo, de igual manera por la revisión realizada a esta Tesis.

A la Dra. Cecilia Noguez Garrido por sus comentarios tan positivos y sugerencias tan enriquecedoras que recibí hacia este trabajo.

Al Dr. Marcos Ley Koo por sus enseñanzas, sus consejos y sus “jalones” de oreja que hicieron que finalmente me decidiera por la ciencia de materiales.

Al Dr. Rodolfo Zanella Specia por su inagotable y siempre incondicional apoyo en la preparación de las muestras estudiadas en esta Tesis. Por brindarme la oportunidad de iniciarme en la preparación de materiales nanoestructurados.

Al Instituto de Física de la UNAM (IF-UNAM) y al Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET) por permitirme hacer uso de sus instalaciones.

A la Dra. Patricia Santiago Jacinto responsable del Laboratorio Central de Microscopía Electrónica del IF-UNAM por permitirme utilizar los equipos JEOL-100X y JEOL-2010F FASTEM, así mismo a los técnicos Angel Orozco y Luis Rendón quienes realizaron el estudio de TEM y HRTEM, respectivamente.

Al I. Q. Samuel Tehuacanero N. por la asesoría en el análisis e interpretación de las micrografías de TEM y HRTEM de las muestras estudiadas en este trabajo, así también por permitirme utilizar las instalaciones del Laboratorio de Digitalización de Imágenes (LDI-IFUNAM).

A los profesores de la Facultad de Ciencias de la UNAM, por la excelente formación académica que recibí.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada a este proyecto y al Dr. Juan Adrián Reyes Cervantes por su apoyo en la obtención de la beca, Id. 8934.

A mis amigos: Elvira, Smit, Mauricio y Eulises quienes siempre me han demostrado su valiosa amistad. Todos y cada uno de ustedes representa algo muy sincero y noble que jamás volverá a habitar en mi corazón, de ustedes aprendí a compartir mágicos momentos, indudablemente que la vida supo escogerme los mejores seres durante esta etapa. Me inunda la melancolía pues sé que extrañaré todo lo de ustedes, sus bromas, su sinceridad y su candidez. Juntos formamos un círculo mágico, lleno de alegrías y de tristezas. Las alegrías iluminarán mi camino y me ayudarán a recordarlos por el resto de mi vida y sus tristezas me recordarán lo fuertes que fueron para volverse felices. No hay un solo instante en mi mente en que no los vea sonriendo, disfrutando de la vida, así los recuerdo y así los he guardado y sellado en mi corazón para siempre.

A mi Tía Tere, de quien recibí el primer apoyo al llegar a esta enorme ciudad.

A todos aquellos que no menciono pero que los llevo siempre en mi mente y mi corazón, muchas gracias.

Voltea caminante y observa  
tus hijas-huellas, tus tierras alejadas.  
Mira los frutos que nacen  
en tierras que pisan suelas maceradas  
que te delatan apenas  
con ese andar ligero tan felino, mas  
si vieras cuánto congelaban  
-esas suelas compañeras entrenadas-  
las venas de savia alegre  
que a tu descuido andar estorbaban.  
Voltea caminante y observa...

**Amado Bautista S.**

21 de enero de 2005



# ÍNDICE

	Página
Presentación . . . . .	III
Objetivos . . . . .	VII
Capítulo 1. Introducción . . . . .	1
1.1 Sistemas nanoestructurados . . . . .	1
1.2 Depósito-Precipitación (DP) . . . . .	5
1.3 Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas . . . . .	9
Capítulo 2. Preparación de muestras y técnicas de caracterización. . . . .	25
2.1 Preparación de muestras . . . . .	25
2.1.1 Depósito-Precipitación con Urea (DPU) . . . . .	25
2.1.2 Depósito-Precipitación con NaOH (DPNaOH). . . . .	28
2.2 Absorción óptica . . . . .	30
2.3 Microscopía electrónica (TEM, HRTEM) . . . . .	36
Capítulo 3. Resultados y análisis . . . . .	39
3.1 Nanopartículas de Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 5 nm . . . . .	39
3.1.1 Absorción y microscopía de Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 5 nm . . . . .	39
3.1.2 Análisis de resultados de Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> < 5 nm. . . . .	52
3.2 Nanopartículas de Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 5 nm . . . . .	57
3.2.1 Absorción y microscopía de Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 5 nm. . . . .	57
3.2.2 Análisis de resultados de Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> > 5 nm . . . . .	63
3.3 Nanopartículas de Au/TiO <sub>2</sub> < 5 nm . . . . .	65
3.3.1 Absorción y microscopía de Au/TiO <sub>2</sub> < 5 nm . . . . .	65
3.3.2 Análisis de resultados de Au/TiO <sub>2</sub> < 5 nm . . . . .	74
3.4 Nanopartículas de Au/TiO <sub>2</sub> > 5 nm . . . . .	77
3.4.1 Absorción y microscopía de Au/TiO <sub>2</sub> > 5 nm . . . . .	77
3.4.2 Análisis de resultados de Au/TiO <sub>2</sub> > 5 nm . . . . .	83
3.5 Nanopartículas de Ag/TiO <sub>2</sub> . . . . .	85
3.5.1 Absorción y microscopía de Ag/TiO <sub>2</sub> . . . . .	85
3.5.2 Análisis de resultados de Ag/TiO <sub>2</sub> . . . . .	89

Capítulo 4. Conclusiones y Perspectivas . . . . .	91
4.1 Conclusiones . . . . .	91
4.2 Trabajos a futuro . . . . .	92
Apéndice A . . . . .	93
Apéndice B . . . . .	95
Apéndice C . . . . .	101
Referencias . . . . .	103

## PRESENTACIÓN

El creciente interés en el estudio y aplicación de nuevos materiales, irremediablemente nos conduce a buscar alternativas de caracterización, que permitan estudiar sus propiedades y con ello desarrollar al máximo sus posibles aplicaciones. Dentro de los materiales que presentan nuevas propiedades destacan los materiales nanoestructurados. Además, debido a la constante miniaturización de dispositivos electrónicos, mecánicos, biomédicos, etc., los nanomateriales prometen ser la piedra angular de la tecnología moderna. La apuesta en el estudio y aplicación de estos nuevos materiales está justificada en gran medida al impacto tecnológico, económico, social y político que estas pueden ocasionar. Para poder determinar las propiedades de algún material es indispensable utilizar alguna técnica de caracterización, la cual pueda determinar sus propiedades, físicas, químicas, biológicas, etc. Típicamente, las técnicas de caracterización más recurridas son las que provee la microscopía electrónica. Sin embargo, a veces estas técnicas pueden alterar parcial o totalmente las propiedades que se pretenden estudiar, por lo que es necesario utilizar técnicas alternativas de caracterización. En este contexto, el objetivo principal de esta Tesis es demostrar que el estudio de absorción óptica permite determinar cualitativamente: el tamaño promedio de nanopartículas metálicas, y bajo ciertas condiciones la forma de las nanopartículas y la concentración de las mismas. Los resultados se apoyan en técnicas de microscopía muy desarrolladas como son la de microscopía electrónica de transmisión (TEM) y de alta resolución (HRTEM).

La parte central de esta Tesis es estudiar la interacción de la luz con las nanopartículas para corroborar los resultados mediante las técnicas de microscopía mencionadas previamente. Brevemente, me permitiré hacer una revisión de la interpretación que el ser humano le ha dado a la interacción luz-materia. Comenzando con una pregunta que quizás el ser humano se planteó desde que comenzó a tener uso de razón. ¿Qué es lo que me permite observar los objetos a mí alrededor? Para los antiguos pensadores, este *enigma* no fue descifrado sino hasta la época de Maxwell. Empero, previo a esto, la visión se intentó explicar en la época de los grandes griegos, quienes creían que el acto de ver se debía a que el ojo emitía cintas o filamentos que hacían contacto con el objeto. De esta manera, el fenómeno únicamente se atribuía a las condiciones del ojo, es decir, se abordaba el problema desde un punto de vista egocéntrico. Hasta los tiempos de Newton, e incluso después, debido a la gran influencia del pensamiento newtoniano, muchos filósofos y científicos pensaban que la luz se componía de partículas. Se argumentaba entonces que si la luz fuese una onda, ésta daría vuelta al llegar a una esquina. Huygens, científico holandés y contemporáneo de Newton, aportó pruebas de que la luz, bajo ciertas condiciones, sí se comporta como onda, en un fenómeno llamado *difracción*. Debido a que otros científicos posteriores a Huygens aportaron nuevas pruebas de la naturaleza ondulatoria de la luz, la

cual gozó de gran aceptación en el siglo XIX, James Clerk Maxwell en la década de 1860 dedujo la velocidad de la luz  $c$  y con ello la naturaleza de la luz, empleando sólo las constantes de sus ecuaciones, determinadas por medio de sencillos experimentos de laboratorio con campos eléctricos y magnéticos. Las ecuaciones de Maxwell mostraron que sólo había una rapidez capaz de preservar el armonioso equilibrio entre los campos eléctricos y magnéticos. Si, hipotéticamente, la onda viajase con una rapidez inferior a la de la luz, los campos se extinguirían muy pronto. El campo eléctrico induciría un campo magnético más débil, y así sucesivamente. Todavía en términos hipotéticos, si la onda viajase con una rapidez mayor que la de la luz, los campos se acumularían en un *crescendo* de magnitudes cada vez más grandes, algo claramente imposible en términos de la conservación de la energía. A cierta rapidez crítica la inducción mutua se mantiene de forma indefinida, sin pérdida ni ganancia de energía. Maxwell calculó el valor de esta rapidez y encontró un valor de 300 000 Km/s. Años más tarde, en 1905, Albert Einstein dio un paso enorme en la explicación de la naturaleza de la luz, al explicar el *efecto fotoeléctrico*. Su teoría se basaba en el hecho de que la luz está constituida de partículas diminutas, o corpúsculos, llamados más tarde *fotones*, que son paquetes de energía electromagnética concentrada sin masa, dándole una naturaleza *dual* a la luz. Hoy en día sabemos que la luz es energía cuantizada emitida por cargas aceleradas, en muchos casos por electrones en el interior de los átomos. Esta energía cuantizada se propaga en ondas que tienen una componente eléctrica y otra magnética, regeneradas mutuamente. En otras palabras la luz es una onda electromagnética con energía cuantizada.

Una vez entendida la naturaleza de la luz, se puede utilizar la interacción de ésta con la materia para estudiar los fenómenos ópticos involucrados. Un fenómeno tan común, que a menudo no reparamos en explicárnoslo, tiene que ver con el color de los objetos, esto se debe a la manera en cómo éstos reflejan la luz. La luz se refleja en los objetos de manera similar a la “reflexión” del sonido en un diapasón que vibra por influencia de otro diapasón cercano en movimiento. Un diapasón puede vibrar aun cuando las frecuencias no coincidan, aunque en este caso la amplitud de vibración es mucho menor. Lo mismo ocurre con los átomos y las moléculas. Se puede considerar a los átomos y moléculas como diapasones tridimensionales con electrones que se comportan como diminutos osciladores que giran en órbitas alrededor de los núcleos. Las vibraciones de las ondas electromagnéticas (como la luz) pueden obligar a los electrones de partículas metálicas a entrar temporalmente en órbitas más grandes. Se generan fuerzas restauradoras determinadas por las frecuencias de oscilación de la nube electrónica con respecto a un núcleo positivo. Cada oscilación colectiva de la nube electrónica es un modo resonante, dicha frecuencia está determinada por la densidad electrónica, la masa efectiva y la forma de la partícula. Las oscilaciones colectivas de la nube electrónica determinadas por una distribución de carga superficial se conoce como *plasmón de resonancia superficial* o *plasmón de superficie*. Dicha oscilación

es característica en los metales y, en muchas ocasiones, cuando sus dimensiones son del orden de nanómetros su frecuencia de oscilación puede ser significativamente distinta a la que se presenta cuando estos tienen dimensiones macroscópicas.

Los trabajos encaminados a estudiar el *plasmón de superficie* se han incrementado notablemente en los últimos años, lo cual se debe a sus posibles aplicaciones tecnológicas. Típicamente, los estudios se enfocan en partículas aisladas y aunque existen estudios de nanopartículas soportadas estos últimos no soy muy frecuentes de encontrar en la literatura. Sin embargo, en la naturaleza se encuentran a menudo estos sistemas por lo que es importante estudiarlos de manera experimental y determinar sus propiedades ópticas, catalíticas, biológicas, etc.

## **Organización de la Tesis**

En este trabajo se prepararon nanopartículas de oro y plata soportadas en matrices de alúmina y titania ( $\text{Au}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Au}/\text{TiO}_2$  y  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ), utilizando tanto la absorción óptica como la microscopía electrónica para caracterizar dichas partículas y mostrando que los resultados ópticos son tan buenos como aquellos obtenidos de la microscopía. Tanto el efecto del tamaño y la forma de las nanopartículas, así como el tipo de soporte utilizado es estudiado desde un punto de vista cualitativo. El desarrollo de la Tesis se lleva a cabo de la siguiente manera.

En el Capítulo 1 se hace una revisión de los conceptos que nos permitirán entender y analizar los resultados obtenidos, para llegar por fin a las conclusiones pertinentes. En la primera sección (§1.1) se comienza mencionando brevemente la historia de los nanomateriales, su importancia en la vida cotidiana, sus aplicaciones reales y la forma de caracterizarlos. En la siguiente sección (§1.2) se explican los métodos empleados para preparar las nanopartículas de Au y Ag soportadas, sus ventajas y la justificación de su utilización para este trabajo. En la sección final (§1.3) de este capítulo se revisan los fenómenos ópticos relacionados con nanopartículas metálicas, la dependencia de éstos con el tamaño y la forma de las nanopartículas, así como con el medio y el soporte en el que se encuentran completa o parcialmente inmersas.

En el Capítulo 2 se describen la preparación de las muestras así como los equipos utilizados para su caracterización. En la primera sección (§2.1) se detallan los parámetros utilizados en la preparación de cada una de las muestras. En la siguiente sección (§2.2) de este capítulo se explica el fenómeno óptico conocido como reflectancia difusa, utilizado para obtener los espectros de absorción óptica de materiales en polvo. En la última sección (§2.3) de este capítulo se revisan las características principales de los microscopios utilizados para llevar a cabo el estudio de microscopía electrónica.

En el Capítulo 3 se presentan los resultados obtenidos para cada una de las muestras, los cuales han sido separados en cuatro secciones, de acuerdo a los parámetros de preparación. Se presenta también el análisis correspondiente a cada sección para llegar finalmente a las conclusiones de este trabajo.

Para más detalles acerca de un tema específico, que por su dificultad o extensión no puede ser tratado en esta Tesis, se conduce al lector al apéndice o referencia correspondiente. Por último deseo mencionar que, en toda la Tesis, abusando del lenguaje, me he permitido hablar del “tamaño” de las nanopartículas, refiriéndome siempre al “diámetro” de las mismas, y especificando, en el caso que así sea, cuando se habla de su radio.

## **OBJETIVOS**

Llevar a cabo la preparación de los materiales controlando tanto el tamaño de las nanopartículas como su concentración.

Realizar el estudio de microscopía electrónica a los materiales preparados y utilizar los resultados (diámetro promedio, forma y distribución de tamaños) para asociarlos a los espectros de absorción óptica.

Demostrar que el estudio de absorción óptica permite determinar cualitativamente: el tamaño promedio de nanopartículas metálicas, y bajo ciertas condiciones, la forma y la concentración de las mismas.



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Sistemas nanoestructurados

La mente humana, inquieta y ávida de conocimiento, siempre ha buscado una explicación satisfactoria que le permita entender los fenómenos naturales que le rodean. Por mucho tiempo el entorno guardó con recelo lo que hoy es un real y muy prometedor campo de estudio. La Nanociencia y la Nanotecnología (N&N) tienen como objetivo estudiar y fabricar materiales a escala nanométrica. De esta manera, encontramos nuevas disciplinas con amplio interés científico y tecnológico, tales como la bionanotecnología, la nanomedicina y la nanoelectrónica, por citar sólo algunas.

El estudio de las nanoestructuras ha crecido vertiginosamente en los últimos años. Las nanoestructuras son entidades orgánica o inorgánicas que presentan estructuras de dimensiones nanométricas, y se sabe han existido desde hace mucho tiempo. Existen diversos ejemplos en los cuales podemos encontrar a las nanoestructuras como en los microorganismos, las nanopartículas (NPs) del humo, la doble hélice del ADN, las NPs metálicas en pinturas murales prehispánicas [1], etc. La palabra ‘nano’ significa ‘una milmillonésima ( $10^{-9}$ ) parte’. Por lo que, un nanómetro equivale a una milmillonésima de metro ( $10^{-9}$  m); si a esto se agrega que los átomos miden entre 1 y 4 Ångstroms ( $10^{-10}$  m), el resultado es que las nanoestructuras están constituidas generalmente por decenas y hasta centenas de miles de átomos.

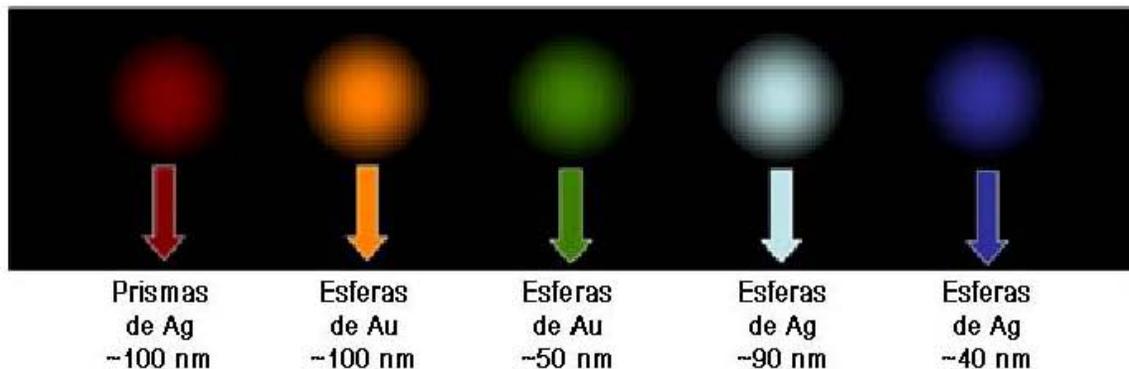
Además de sus dimensiones, muchas nanoestructuras presentan propiedades físicas, químicas, biológicas, etc. que difieren de sus equivalentes en bulto. Esto ha motivado diversos trabajos de investigación, ya que a medida que uno modifica el tamaño de las estructuras hasta una escala nanométrica, parámetros como la forma, la relación entre la superficie y el volumen, la topología del sistema y el tamaño empiezan a ser de gran importancia [2]. Por otro lado, la miniaturización de ciertos dispositivos, y el desarrollo de otros nuevos, abre una gran posibilidad a nuevas aplicaciones, como transistores de muy pocos electrones, materiales superduros y flexibles, máquinas y motores moleculares, etc. [3, 4]. Las aplicaciones potenciales de estos materiales ha originado que los gobiernos de los países con mayor poder económico inviertan cada vez más recursos humanos y económicos en programas nacionales de investigación en N&N [5].

El control y caracterización son aspectos importantes tanto en investigación básica como en aplicaciones tecnológicas. Además, para determinar las propiedades electrónicas,

## 1. Introducción

ópticas, catalíticas, térmicas, elásticas, etc. de las nanoestructuras, es indispensable el conocimiento de parámetros como la forma, tamaño y estructura atómica del sistema. Para la aplicación de estos materiales es indispensable el estudio teórico de todos los procesos involucrados [6].

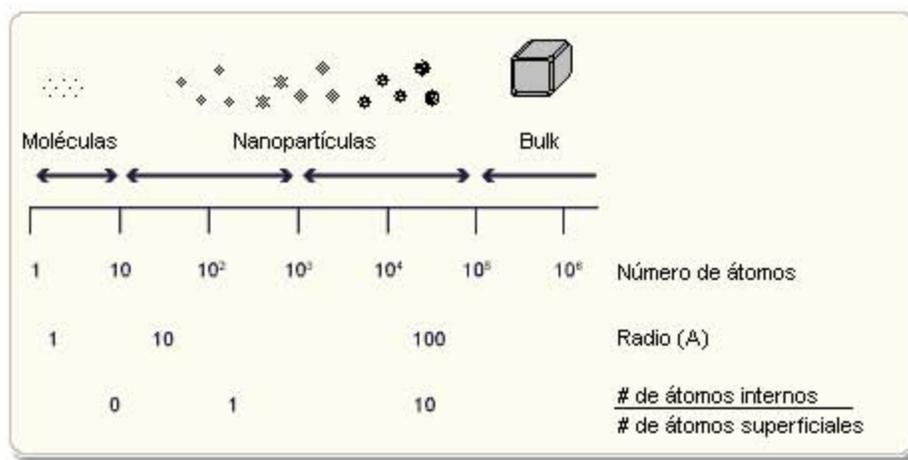
Recientemente, se han comenzado a utilizar nanoestructuras en el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos como los rayos láser, diodos de emisión de luz que se utilizan en pantallas de todo tipo, impresoras, sistemas que almacenan información en discos compactos, en el procesamiento de imágenes, etc. Estos dispositivos se han podido desarrollar gracias al entendimiento de la interacción de la luz con algunas nanoestructuras. Por otro lado, la misma interacción de la luz con estos sistemas ha permitido tener una forma de caracterizarlos. Es decir, es posible distinguir entre los diferentes átomos que componen el sistema al analizar la luz reflejada, transmitida, absorbida y/o dispersada por éste. También es posible conocer la forma de una nanoestructura por medio de la luz, como se muestra en la Figura 1.1 [6].



**Figura 1.1** Dispersión de luz por nanopartículas de diferente tamaño, forma y material [6].

Una nanopartícula se define como un cúmulo de átomos de un mismo elemento cuyas dimensiones se encuentran en el intervalo de 1 a 100 nm, como lo ilustra la Fig. 1.2. Por debajo de este intervalo se encuentran las moléculas y átomos individuales; y por arriba los sistemas en bulto. En general, esta definición no siempre se cumple, debido a que también pueden existir nanopartículas fuera de este intervalo y las cuales presenten comportamientos típicos de las nanoestructuras. Es decir, para que se pueda hablar de un sistema nanoestructurado sus propiedades deben ser notablemente diferentes a las propiedades que presenta dicho material a escala macroscópica. Por la facilidad que representa la observación ‘directa’ de las NPs es típico el empleo de técnicas de microscopía como la de fuerza atómica (AFM), de barrido por tunelamiento (STM), de transmisión electrónica (TEM) y de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) para determinar el tamaño y la forma de estos sistemas [7]. Estas

técnicas pueden analizar pequeñas zonas de la muestra, lo cual permite estudiar las propiedades locales del sistema y caracterizar pocas partículas comparadas con el total de la muestra. Con estas técnicas ha sido posible identificar partículas nanométricas de diferentes formas y tamaños, como esferas, cilindros, esferoides, conos, pirámides, tubos, y muchas más con diferentes formas de poliedros. Sin embargo, estas técnicas tienen ciertas limitaciones. Una de éstas, es que, en la gran mayoría de los casos, la síntesis y la caracterización se llevan a cabo en ambientes diferentes entre sí, lo cual es un problema serio ya que las propiedades de las NPs dependen del ambiente. Otra característica de estas técnicas es que, en algunos casos, la muestra es alterada parcial o totalmente por el haz de electrones [8], lo que puede modificar esencialmente las propiedades de las NPs. Aún más, la síntesis y la caracterización de las NPs se realizan a diferentes tiempos, lo que puede ser otra variable que no se puede controlar debido a la posible evolución *natural* del sistema. Las limitaciones de estas técnicas hace deseable el uso de técnicas de caracterización complementarias que permitan alcanzar los mismos objetivos, pero que sean técnicas no destructivas o no invasivas, que se realicen en el mismo ambiente de la síntesis, en tiempo real y que den las propiedades, estadísticamente hablando, de toda la muestra.



**Figura 1.2** Dimensiones típicas de las nanopartículas.

Existen métodos alternativos para caracterizar las NPs como los que proporciona la espectroscopia no destructiva, dentro de la cual se encuentran la espectroscopia fototérmica, fotoacústica, luminiscente y reflectante, de igual manera la espectroscopia no lineal, tales como la generación de segundo armónico y el efecto Kerr [9]. Profundizar y abordar cada una de estas técnicas queda fuera del alcance de este trabajo, sin embargo en esta Tesis se lleva a cabo el estudio y caracterización de las muestras basándonos en el fenómeno óptico de reflectancia difusa, el cual se utiliza para obtener los espectros de absorción óptica para muestras sólidas, en la región ultravioleta y visible (UV-vis.) [10]. La

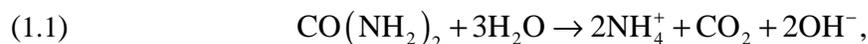
## 1. Introducción

justificación para emplear la absorción óptica como método de caracterización, se debe a que esta es una técnica no destructiva, práctica y que proporciona información global de los fenómenos ópticos involucrados.

## 1.2 Depósito-Precipitación (DP)

A lo largo de la historia el oro (Au) ha sido objeto de diversos estudios, de carácter científico y hasta estético. El Au, a escala macroscópica, es apreciado por ser un metal que no se oxida con el paso de los años (conserva su brillo y por lo tanto su valor económico), además de ser un metal con propiedades físicas muy apreciables como el ser sumamente maleable y muy buen conductor. Debido al reciente crecimiento en la investigación y desarrollo de nanomateriales, existen diversos y muy variados estudios acerca de las propiedades físicas y químicas de Au nanométrico. El Au soportado y de escala nanométrica, sorpresivamente, se vuelve activo catalíticamente para muchas reacciones tales como en la oxidación de CO, hidrogenación selectiva, desplazamiento de gas de agua, y epoxidación de propileno, esta última ocurre especialmente a bajas temperaturas [11-13]. Se sabe además que el estudio del plasmón de superficie de NPs de Au y plata (Ag) tiene posibles aplicaciones en nanodispositivos electrónicos [14, 15], sensores químicos y biológicos [16-19].

Originalmente, el método depósito-precipitación (DP) fue desarrollado por Geus et al. [20]. En el método de DP, el precursor del metal es agregado a una suspensión acuosa del soporte y posteriormente se precipita como un hidróxido al incrementarse el pH. El factor clave de esta preparación es que, la utilización de urea ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ) como agente precipitante, permite completamente la basificación gradual y homogénea de la solución,



evitando el incremento local del pH y la precipitación del hidróxido metálico en la misma.

Por otro lado, las propiedades catalíticas más notables del sistema Au/TiO<sub>2</sub> fueron observadas en la oxidación de CO a temperatura subambiente por Haruta et al., en 1987. Desde entonces muchos estudios de Au soportado en titania (Au/TiO<sub>2</sub>) han sido desarrollados. La actividad catalítica de Au/TiO<sub>2</sub> depende del método de preparación, por ejemplo, los catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub> preparados por coprecipitación son menos activos que los preparados por DP [21, 22]. Haruta utilizó el método de depósito-precipitación con NaOH como agente precipitante (DP NaOH) para preparar catalizadores de Au/TiO<sub>2</sub>. El porcentaje en peso (wt %<sup>1</sup>) de Au esperado en la solución era de 13 wt % y el rango de pH entre 7 y 10. Sin embargo, este método permite que sólo alrededor del 3 wt % del Au se deposite, así como la formación de partículas metálicas pequeñas con un tamaño promedio de 3 nm. Se puede lograr una mayor carga de Au (8 wt %) cuando la solución tiene un pH de 5.5, pero ocurre que las partículas obtenidas son mucho más grandes (~10 nm). Este método se utilizó en esta Tesis para preparar la muestra con NPs de Ag/TiO<sub>2</sub>. Se utilizó como precursor de la plata (AgNO<sub>3</sub>, 7.6 x 10<sup>-3</sup> M y una pureza 99.2 %), como soporte 1 g

---

<sup>1</sup> Del inglés weight percentage

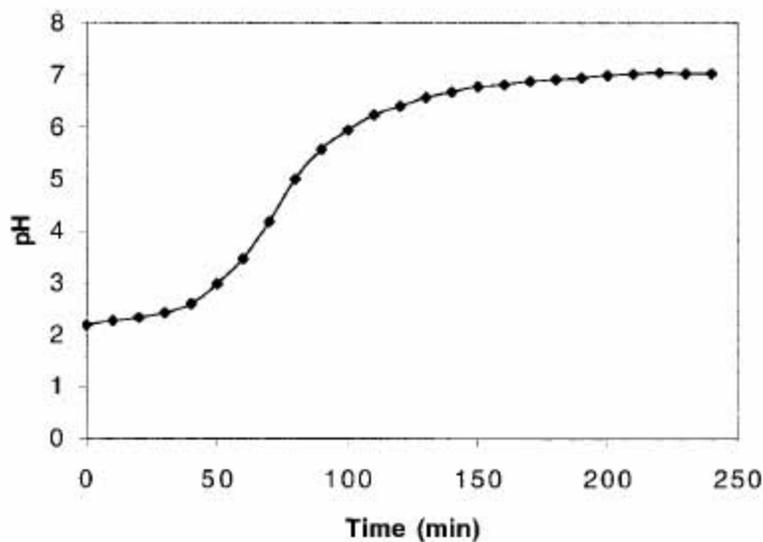
## 1. Introducción

de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (pureza > 99.5%) e NaOH como agente precipitante. Como ya se mencionó, este método tiene una limitación importante para el caso del Au, debido a que no toda la cantidad de Au originalmente utilizada se deposita sobre el soporte. En otras palabras, su rendimiento está alrededor del 23 %, lo cual deja como consecuencia que la banda del *plasmón de superficie* sea de menor intensidad comparada con concentraciones altas, como por ejemplo las obtenidas por DPU [23]. Sin embargo, para el caso en que se utiliza Ag esto no sucede, por lo que este método pudo ser utilizado en las muestras Ag/TiO<sub>2</sub> sin este inconveniente.

El método de DP más prometedor en los últimos años es el método de depósito-precipitación con urea como agente precipitante (DPU), que tiene como antecedentes el trabajo desarrollado por Geus et al. [24] para Au/SiO<sub>2</sub> y el de Bond y Thompson [12]. Empero es hasta Dekeers et al. [25], que se lograron preparar muestras de Au/TiO<sub>2</sub> por este método, sin embargo, los resultados que se obtuvieron no fueron muy satisfactorios (desde el punto de vista del tamaño de las NPs de Au) debido a que se lograron partículas con un tamaño promedio de 7.5 nm y con 4.5 wt %. Recientemente, Zanella et al. [26] pusieron a punto dicho método logrando el control del tamaño de partículas de Au/TiO<sub>2</sub> muy pequeñas y con una carga de 8 wt %. El DPU puesto a punto por Zanella et al. tiene diversas ventajas que se pueden enumerar de la siguiente manera: i) Logra partículas con un tamaño muy pequeño (~2 nm); ii) La carga de Au es alta (8 wt % y hasta 10 wt %); iii) El rendimiento es cercano al 100 %, es decir, casi todo el Au utilizado se deposita sobre la titania; iv) Logra el control del tamaño y la forma de las NPs con un cuidadoso control de los parámetros de la preparación [23].

Los parámetros que permiten el control del tamaño y la forma de las NPs son: a) El tiempo de agitación de la solución acuosa, esto es, desde 1 h hasta  $n$  h. Zanella et al. [26] reportan que entre 16 y 90 h el cambio en el tamaño promedio es mínimo (de 2.5 a 2.4 nm). Por lo que, para esta Tesis se decidió utilizar dos tiempos de agitación, 1 h para NPs mayores de 5 nm ( $\bar{d} > 5$  nm) y 16 h para NPs menores de 5 nm ( $\bar{d} < 5$  nm); b) La temperatura de tratamiento térmico aplicado a la muestra, con una rampa de calentamiento de 2 °C/min, que permite que la forma de las NPs se defina más a medida que aumenta la temperatura de 200 a 500 °C [23], y si se varía teniendo los demás parámetros fijos se obtiene un incremento en el tamaño de las NPs de Au, como se observará en esta Tesis; c) La atmósfera (oxidante o reductora) dentro de la cual se lleva a cabo el tratamiento térmico. Se sabe que las NPs obtenidas en Ar e H<sub>2</sub> presentan un tamaño promedio menor comparadas con las obtenidas en aire [23, 27], y como se observará en esta Tesis la forma de las NPs está determinada por la atmósfera en la cual es tratada térmicamente la muestra;

y d) La relación entre el flujo del gas y la masa de la muestra tratada térmicamente, expresada en este caso como un flujo relativo  $[\text{mL}/\text{min} \cdot \text{mg}]^2$ .



**Figura 1.3** pH vs tiempo de depósito-precipitación con urea a 80 °C [26]

En la Figura 1.3 se puede observar que, a medida que el tiempo de agitación aumenta en el DPU, el pH de la solución acuosa se incrementa tendiendo a 7, esto debido a la descomposición de la urea (Ec. 1.1) [26]. Esto permite que los óxidos con punto isoelectrico (PI) superior a 4 puedan ser utilizados como soportes en la preparación, como en los casos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , etc. [28].

Como ya se mencionó, las NPs de Au y Ag preparadas tanto por DP NaOH como por DPU tuvieron como objetivo principal la obtención de nuevas propiedades catalíticas en los trabajos pioneros citados anteriormente. Sin embargo, es importante resaltar que en esta Tesis la elección de los metales (Au y Ag) así como de los soportes (alúmina y titania), se basa en primer lugar a que el *plasmón de superficie* está claramente presente en partículas metálicas, por lo que se le puede dar total seguimiento a las muestras obtenidas por estos métodos mediante la obtención de su respectivo espectro de absorción óptica. Además, la función dieléctrica para cada soporte es diferente, lo que implica cambios importantes en las propiedades ópticas de las NPs metálicas soportadas en uno u otro soporte. En segundo lugar, el DPU así como el DP NaOH logran controlar el tamaño de las NPs metálicas, además de conseguir que sus tamaños sean muy pequeños. Por último, existen diversos y muy variados estudios de las propiedades ópticas de partículas metálicas coloidales y

<sup>2</sup> Se expresa de esta manera debido a que, si se hace pasar un flujo de 200 mL/min a una porción de muestra de 100 mg, el flujo relativo será de 2 mL/min · mg.

## 1. Introducción

modelos teóricos de partículas aisladas [9], sin embargo, la interacción partículas-soporte (por su mayor dificultad) se ha estudiado poco [29] o mediante la utilización de métodos aproximados [30, 31] por lo que se espera que los resultados obtenidos en este trabajo puedan corroborarse con estudios teóricos.

### 1.3 Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas

En la vida cotidiana encontramos un fenómeno tan común que a menudo, y debido a la costumbre, no reparamos en explicárnoslo. ¿Por qué las cosas tienen color?, o aún más ¿qué es eso a lo que hemos llamado color? Sabemos que todas las cosas están constituidas por átomos, ¿son entonces estos los responsables del color? La respuesta es sí, la interacción de la luz (ondas electromagnéticas) con la materia (átomos) deja como resultado el fenómeno de absorción dispersión que hace que observemos determinado color para determinada materia. De este modo, se puede explicar por qué el crepúsculo es rojo o el cielo azul en un día despejado. Lo que ocurre en este último caso es que la capa de ozono, de las regiones superiores de la atmósfera, absorbe la mayor parte de la luz ultravioleta (UV) proveniente del Sol. Las partículas y moléculas de la atmósfera dispersan la luz UV restante. De las frecuencias visibles, el color que más se dispersa es el violeta, seguido del azul, el verde, el amarillo, el naranja y el rojo, en ese orden. El rojo se dispersa sólo la décima parte de lo que se dispersa el violeta. Aunque el color violeta se dispersa más que el azul, nuestros ojos no son muy sensibles a la luz violeta; son más sensibles al azul, de modo que vemos el cielo azul.

La luz es una onda electromagnética, lo cual quiere decir que está formada de campos eléctricos y campos magnéticos, inseparables, ligados y generados mutuamente. La teoría electromagnética fue enunciada genialmente en forma matemática en el siglo XIX por el físico James Clerk Maxwell<sup>5</sup>.

Cuando una partícula metálica es excitada por un campo electromagnético, sus electrones comienzan a oscilar a una frecuencia igual a la de la radiación electromagnética incidente. Las cargas al ser sometidas a la radiación electromagnética pueden presentar dos fenómenos, uno debido a que las cargas son aceleradas y comienzan a irradiar energía en todas direcciones (dispersión), y otra puede ser debida a que las cargas excitadas transforman la energía de la onda electromagnética incidente en energía térmica (absorción). La suma de la absorción y la dispersión es llamada la extinción de la luz. No existe un solo mecanismo de absorción, ya que la partícula también lo puede hacer llevando un electrón que se encuentra en una banda ocupada a otra vacía, a esta transición electrónica se le denomina *interbanda*. Otro mecanismo de absorción se da cuando las transiciones electrónicas provienen del nivel de Fermi (o de electrón libre) hacia bandas que no están completamente llenas, a estas se les denomina transiciones *intrabanda*.

Por otro lado, es bien sabido que sólo en casos muy específicos es posible encontrar la solución analítica exacta a las ecuaciones de Maxwell, como es el caso de la esfera (Teoría de Mie) y su extensión a esferoides y cilindros de longitud infinita [6]. Para geometrías y tamaños arbitrarios de partículas es necesario utilizar métodos numéricos para resolver

---

<sup>5</sup> Las ecuaciones que engloban los fenómenos electromagnéticos se presentan en el Apéndice A.

## 1. Introducción

dichas ecuaciones. Dentro de estos métodos destacan la Aproximación de Dipolo Discreto (DDA), los de Matriz T, la Representación Espectral y los de diferencias finitas [30].

Para realizar el análisis de los espectros obtenidos experimentalmente se requiere entender los efectos que se presentan cuando una onda electromagnética interactúa con una partícula metálica. La mayor parte de la descripción de cada uno de los fenómenos relacionados con el tamaño, la forma y el soporte en el cual está soportada o inmersa una partícula, así como los espectros de extinción, absorción y dispersión mostrados en las subsecciones a), b), c) y d) de esta sección, se tomaron de las Refs. [6] y [30].

### 1.3a. Teoría de Mie

En 1908, Gustav Mie estudió la radiación electromagnética dispersada por una esfera de radio arbitrario, homogénea, isotrópica y cuya respuesta óptica es lineal. La radiación incidente la supuso como una onda plana de longitud de onda arbitraria. En este caso, las ecuaciones de Maxwell se reducen a las ecuaciones de onda para los campos eléctricos y magnéticos

$$(1.2) \quad \nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0, \quad \nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0$$

en donde  $k^2 = \omega^2 \epsilon \mu$ ,  $\mu$  es la permeabilidad y  $\omega$  la frecuencia de la onda. Aquí se considera que  $\mu = \mu_0$ , es decir, la permeabilidad del vacío. Suponiendo que la partícula es eléctricamente neutra y que la onda plana varía armónicamente en el tiempo, se tiene que:

$$(1.3) \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{E} = i\omega\mu\mathbf{H}, \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0, \quad \nabla \times \mathbf{H} = -i\omega\mu\mathbf{E}$$

La solución a estas ecuaciones se expresa mediante una serie que involucra los polinomios de Legendre y las funciones esféricas de Bessel. Una vez que se tiene la solución a los campos es posible calcular el vector de Poynting promediado en el tiempo,

$$(1.4) \quad \mathbf{S} = \frac{1}{2} \text{Re}(\mathbf{E} \times \mathbf{H}^*),$$

donde \* significa el complejo conjugado. Con el vector de Poynting es posible calcular la cantidad de energía electromagnética por unidad de tiempo que cruza la superficie de la esfera,  $W_{abs} = -\int_A \mathbf{S} \cdot \hat{\mathbf{e}}_r dA$ . El vector de Poynting es la suma del flujo de energía de cada uno de los campos: el incidente ( $\mathbf{S}_{inc}$ ), el dispersado ( $\mathbf{S}_{dis}$ ) y el extinguido ( $\mathbf{S}_{ext}$ ). Si la energía es absorbida ( $W_{abs} > 0$ ), esta energía es igual a la suma  $W_{abs} = -W_{dis} + W_{ext}$ , dado que la energía absorbida del campo incidente en un medio no absorbente es igual a cero. Finalmente, uno puede definir la sección eficaz de extinción como la razón entre la potencia total que cruza a la esfera por la irradiancia incidente,

$$(1.5) \quad C_{ext} = \frac{W_{ext}}{I_{inc}}, \quad \text{donde} \quad I_{inc} = \frac{1}{2} \frac{k}{\omega\mu} |E_{inc}|^2,$$

y  $C_{ext}$  tiene unidades de área, por lo que se le identifica con una sección eficaz. De igual forma, podemos definir las secciones eficaces de absorción  $C_{abs}$  y dispersión  $C_{dis}$ , en donde se tiene que  $C_{ext} = C_{dis} + C_{abs}$ . También se pueden definir las eficiencias por unidad de superficie como:

$$(1.6) \quad Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi a^2}, \quad Q_{dis} = \frac{C_{dis}}{\pi a^2} \quad \text{y} \quad Q_{abs} = \frac{C_{abs}}{\pi a^2}$$

### 1.3b. Efectos de tamaño

Hay tres efectos fundamentales relacionados con el tamaño de las partículas metálicas. Uno de ellos está relacionado con la absorción debido a las resonancias de plasma de los metales, otro de ellos está relacionado con el camino libre medio de los electrones y el tercer fenómeno está relacionado con el amortiguamiento que sufren los electrones debido a los efectos de radiación de las cargas.

#### 1.3b.1 Absorción por resonancias de plasma

Cuando el tamaño de una partícula es muy pequeño comparado con la longitud de onda del sistema ( $a \ll \lambda$ ), el desplazamiento de las cargas en una partícula esférica es homogénea y se puede describir mediante una distribución dipolar. Esto se ilustra en la Figura 1.3a). Cuando la nube electrónica se desplaza con respecto al núcleo, una fuerza restauradora, debida a la atracción Coulombiana entre los electrones y el núcleo, da como resultado la oscilación de la nube electrónica relativa al núcleo. La frecuencia de oscilación está determinada por cuatro factores: la densidad de electrones, la masa electrónica efectiva, la forma y el tamaño de la distribución de la carga [31]. Para hallar dicha relación se considera la interacción de la luz con una partícula mucho menor que la longitud de onda de la luz. Bajo estas circunstancias el campo eléctrico de la luz puede ser considerado como constante, y la interacción está descrita por la electrostática más que por la electrodinámica del sistema. Usualmente a esto se le denomina aproximación dipolar cuasiestática (DQA)<sup>6</sup>. En la DQA, las eficiencias de extinción y de absorción están dadas por:

$$(1.7) \quad C_{ext}(\lambda) = \frac{8\pi^2 n_m}{\lambda} \text{Im}[\alpha_d(\lambda)], \quad C_{abs}(\lambda) = \frac{16\pi a^2}{3} \left( \frac{2\pi a n_m}{\lambda} \right)^4 |\tilde{\alpha}_d(\lambda)|^2,$$

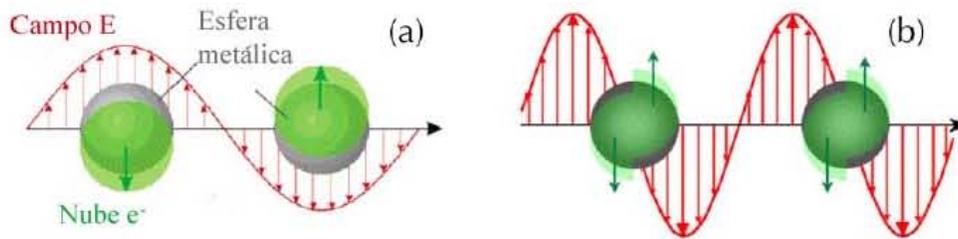
con 
$$\tilde{\alpha}_d(\lambda) = \frac{\alpha_d(\lambda)}{a^3} = \frac{\epsilon_{esf}(\lambda) - \epsilon_m}{\epsilon_{esf}(\lambda) + 2\epsilon_m},$$

<sup>6</sup> Del inglés Dipolar Quasistatic Aproximation

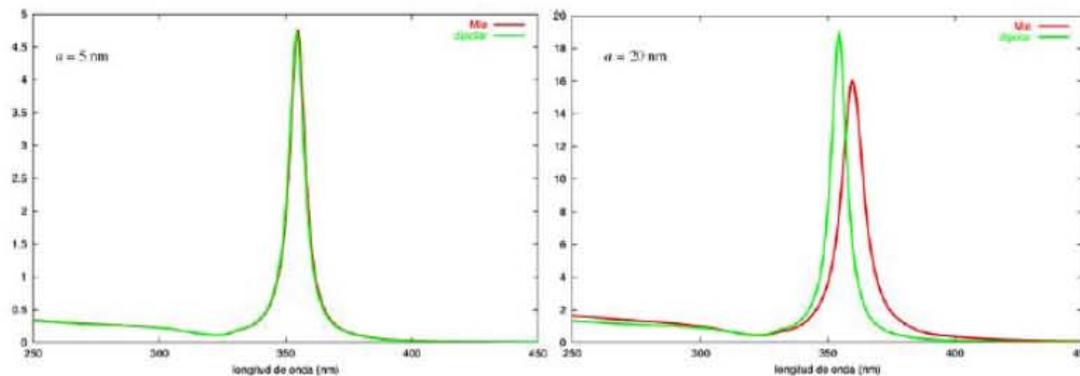
## 1. Introducción

donde  $\tilde{\alpha}_d(\lambda)$  es la polarizabilidad dipolar de una partícula esférica,  $\epsilon_{esf}(\lambda)$  es la función dieléctrica de la esfera,  $n_m$  el índice de refracción del medio y  $\epsilon_m$  la función dieléctrica del medio en donde se encuentra inmersa. La longitud de onda del modo de polarización dipolar, está dada por el polo de la polarizabilidad de la Ec. (1.7), es decir, cuando  $\epsilon_{esf}(\lambda) + 2\epsilon_m = 0$ , el cual es independiente del radio de la partícula. Por esta razón, el máximo de  $Q_{ext}$  ocurre a la misma longitud de onda para partículas con radios menores a los 10 nm.

Sin embargo, cuando la esfera crece, el desplazamiento de la nube electrónica con respecto a los núcleos ya no es uniforme y por lo tanto hay una distribución de carga en la superficie que se puede describir mediante momentos multipolares de orden mayor al dipolar. Para el caso en que se tiene el modo de resonancia cuadrupolar, la mitad de la nube electrónica se mueve paralela al campo eléctrico aplicado y la otra mitad se mueve antiparalelo a esta, Figura 1.4b).



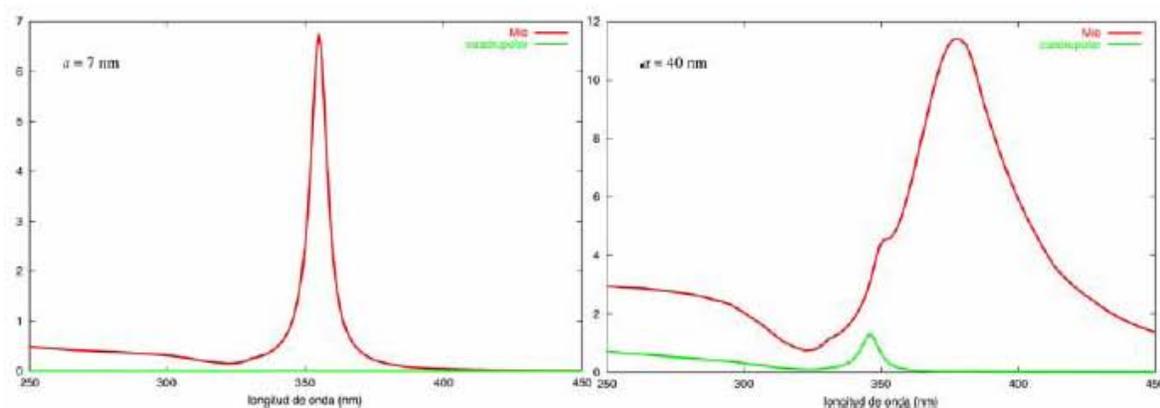
**Figura 1.4** Oscilaciones colectivas de la nube electrónica en esferas metálicas [6].



**Figura 1.5** Sección eficaz de extinción usando la aproximación dipolar cuasiestática (color verde) comparados con la teoría de Mie (color rojo) [6].

### 1.3 Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas

En la Figura 1.5 se muestra la sección eficaz de extinción para esferas de 5 y 20 nm de radio, donde se usa la aproximación dipolar y se compara con la teoría exacta de Mie. Como se puede observar, la aproximación dipolar es suficiente para calcular la eficiencia de esferas pequeñas ( $a < 10$  nm). En la Figura 1.6 se muestra la sección eficaz de absorción para NPs esféricas, de 7 y 40 nm de radio, utilizando la teoría de Mie, línea roja. También se muestra la contribución a la sección eficaz de absorción de una distribución de carga cuadrupolar, línea verde. Como se puede observar para esferas pequeñas, ( $a < 10$  nm), la contribución cuadrupolar es despreciable, mientras que para NPs grandes ( $a > 10$  nm) esta contribución comienza a ser importante. En el espectro para la esfera de 40 nm, se puede observar que el hombro que se encuentra alrededor de los 350 nm se debe a la contribución de la resonancia de plasma con carácter cuadrupolar. En este caso, la longitud de onda de la resonancia tampoco depende del radio de la partícula y también está dada por el polo de la polarizabilidad cuadrupolar. Como se puede ver, esta resonancia hace que el espectro se ensanche y se vuelva asimétrico respecto al máximo de absorción.



**Figura 1.6.** Sección eficaz de absorción para partículas esféricas de 7 y 40 nm usando la teoría de Mie (línea roja). Contribución cuadrupolar a los espectros (línea verde) [6].

#### 1.3b.2 Efectos de camino libre medio

A escala nanométrica las leyes de la mecánica cuántica determinan las propiedades físicas de dichos sistemas, ya que la longitud de onda de los electrones en estos sistemas es comparable a la longitud de onda de *De Broglie*. Es decir, los estados electrónicos del sistema, cuyo tamaño es reducido, se encuentran confinados y dependen de parámetros como el tamaño y la forma. En el caso extremo, cuando uno considera moléculas, se observa que los estados electrónicos son discretos y conforme agregamos átomos al sistema los estados electrónicos discretos se convierten en bandas, obteniéndose así las propiedades metálicas del sistema. En la plata se ha observado que para partículas con más de 400 átomos el comportamiento metálico se recupera, es decir, para NPs con un diámetro alrededor de 2 nm [32].

## 1. Introducción

La función dieléctrica de metales se puede describir por el modelo de Drude excepto en la región de las transiciones interbanda. Drude supuso que, en un sistema eléctricamente neutro, la nube electrónica se encontraba oscilando alrededor de una carga positiva que era mucho más pesada que la nube electrónica, y que por lo tanto se podía considerar inmóvil. En su modelo, Drude encontró la función dieléctrica del sistema partiendo de la ecuación de movimiento de los electrones sujetos a un campo electromagnético externo que oscila a una cierta frecuencia  $\omega$ . La ecuación de movimiento de una carga  $-e$  oscilando alrededor de una carga positiva fija es:

$$(1.8) \quad m \left[ \frac{d^2 \mathbf{x}}{dt^2} + \gamma \frac{d\mathbf{x}}{dt} \right] = -e \mathbf{E}_{ext} \quad \text{donde} \quad \mathbf{E}_{ext} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t},$$

donde  $\gamma$  es un factor de amortiguamiento debido a la colisión entre las cargas del sistema, el cual está dado por el camino libre medio de los electrones y  $m$  la masa. Si el campo eléctrico varía armónicamente en el tiempo con la frecuencia, la carga  $-e$  tiene un momento dipolar

$$(1.9) \quad \mathbf{p} = -e\mathbf{x} = \frac{-e^2}{m} \left( \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) \mathbf{E}_{ext} = \chi \mathbf{E}_{ext},$$

donde  $\chi$  es la susceptibilidad eléctrica del material. Si ahora se sustituye este valor en la función dieléctrica del material

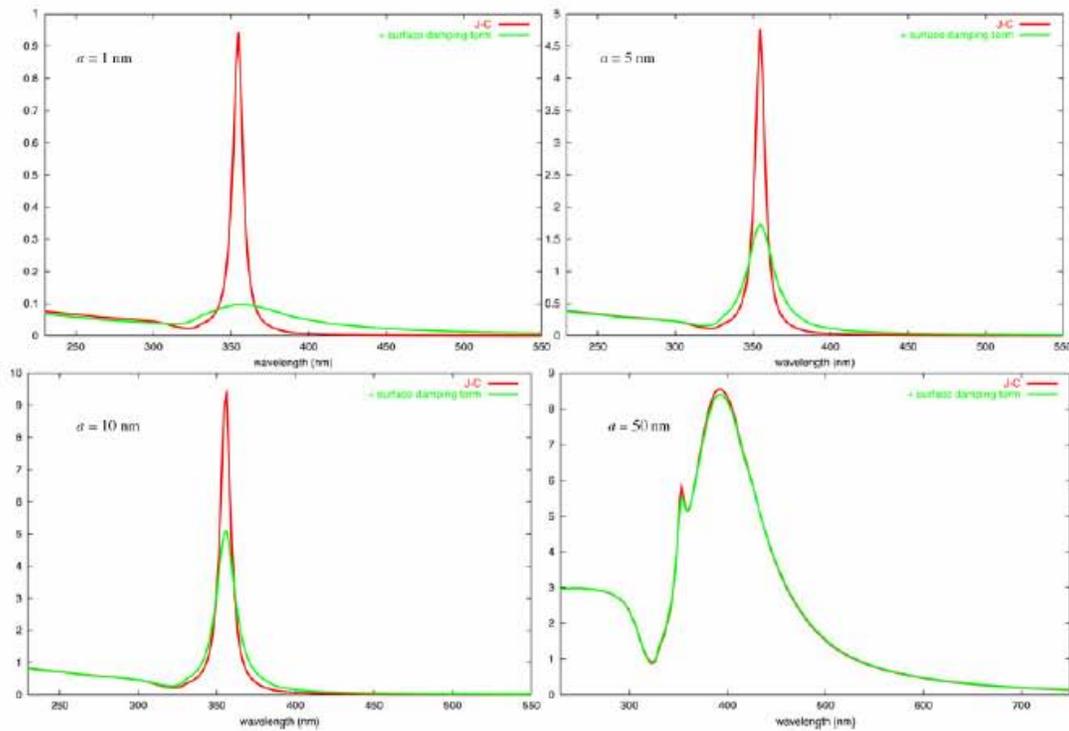
$$(1.10) \quad \varepsilon(\omega) = 1 + 4\pi N \chi = 1 - \frac{4\pi N e^2}{m} \left( \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right) = 1 - \left( \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \right),$$

se encuentra que  $\omega_p^2 = 4\pi N e^2 / m$  es la frecuencia de plasma, donde  $N$  es el número de electrones por unidad de volumen. La parte imaginaria de la función dieléctrica es siempre positiva y está relacionada con la absorción del material. El modelo de Drude es un modelo clásico que describe bastante bien las propiedades dieléctricas de los metales mediante la Ec. (1.10). El parámetro  $\gamma$  está determinado para la mayoría de los metales y depende principalmente del camino libre medio de los electrones en el material. Sin embargo, cuando el tamaño de la partícula es menor que el camino libre medio, los electrones de conducción son dispersados adicionalmente por la superficie de la partícula debido al tamaño finito de ésta, dando lugar a un camino libre medio menor al que se tiene en el sistema macroscópico. En general, para partículas esféricas se tiene que  $\gamma = \gamma_m + \gamma(a)$ , donde  $\gamma_m$  es el mismo parámetro que se tiene en el sistema macroscópico, mientras que  $\gamma(a)$  es un factor que depende del radio de la esfera y está dado por  $\gamma(a) = \frac{3v_F}{4a}$ , donde  $v_F$  es la velocidad de Fermi del metal. Finalmente, uno puede escribir la función dieléctrica del material en función del radio del sistema como:

### 1.3 Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas

$$(1.11) \quad \varepsilon(\omega, a) = \varepsilon_l + \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma_m + \gamma(a))} \right),$$

donde  $\varepsilon_l$  es la contribución de las transiciones *intrabanda*. Como se puede observar, entre más pequeña es la partícula, mayor será la contribución del camino libre medio a la parte de absorción de los espectros. Dentro de la aproximación dipolar, podemos ver de las Ecs. (1.7) y (1.11), que la longitud de onda a la cual ocurre la resonancia sigue siendo la misma y lo único que cambia es el ancho de ésta.



**Figura 1.7** Secciones eficaces de extinción de esferas de diferente radio calculada usando la teoría de Mie cuando se toman correcciones debido al efecto del camino libre medio (línea verde) y cuando no (línea roja) [6].

En la Figura 1.7 se muestran las secciones eficaces de extinción para esferas de 1, 5, 10 y 50 nm de radio. Estas secciones eficaces se calcularon usando la teoría de Mie [6]. En esta figura se compara el cálculo de las secciones eficaces usando los datos experimentales de la función dieléctrica de la plata en un sistema macroscópico (línea roja), y considerando las correcciones de la Ec. (1.11) a la función dieléctrica debido al efecto del cambio en el camino libre medio de una nanopartícula, también llamado efecto de amortiguamiento debido a efectos de superficie, (línea verde). Como era de esperarse, conforme aumenta el radio de la esfera, las correcciones son cada vez menos importantes y para esferas con  $a > 50$  nm son despreciables. Por otro lado, para esferas pequeñas estas correcciones son

## 1. Introducción

muy importantes. Como se había observado, la corrección no cambia la longitud de onda a la cual se tiene la máxima extinción, lo único que hace es modificar el ancho del pico de absorción.

### 1.3b.3 Efectos de amortiguamiento debido a la radiación

Cuando la partícula se encuentra bajo la acción de un campo electromagnético externo, las cargas en ésta se aceleran y a su vez irradian energía electromagnética en todas las direcciones. Esta radiación secundaria es la llamada radiación dispersada o esparcida. Durante este proceso, los electrones sufren un efecto de amortiguamiento debido a los efectos de radiación si el radio de la partícula dispersora es comparable a la longitud de onda de la luz incidente, dada por el campo electromagnético externo  $\mathbf{E}_{ext}$ . Ahora, si se considera que el modo de polarización de la partícula se puede describir mediante un dipolo eléctrico localizado en el centro de la partícula, el cual es inducido por el campo externo más un campo de depolarización, o radiación, generado por el material polarizado alrededor del centro. Este campo de radiación se calcula suponiendo que cada elemento de volumen  $dV(r, \theta, \varphi)$  tiene un momento dipolar  $d\mathbf{p}(\mathbf{r}) = \mathbf{P}_t dV$ , en donde  $\mathbf{P}_t$  es el momento dipolar total por unidad de volumen, el cual se supone homogéneo sobre el volumen de la esfera. Cada elemento  $d\mathbf{p}(\mathbf{r})$  genera un campo de depolarización en el centro de la esfera, dado por  $d\mathbf{E}_{rad}$ . Por lo tanto, el momento dipolar total por unidad de volumen en el centro de la esfera está dado por  $\mathbf{P}_t = \alpha[\mathbf{E}_{ext} + \mathbf{E}_{rad}]$ , donde  $\mathbf{E}_{rad}$  es el campo de radiación que se obtiene al integrar  $d\mathbf{E}_{rad}$  sobre toda la esfera. Calculando  $\mathbf{P}_t$  de manera autoconsistente se obtiene que

$$(1.12) \quad \mathbf{E}_{rad} = \left[ -\frac{4\pi}{3} + k^2 \frac{4\pi}{3} a^2 + ik^3 \frac{2}{3} \frac{4\pi}{3} a^3 \right] \mathbf{P}_t,$$

donde  $k = 2\pi/\lambda$ , es decir

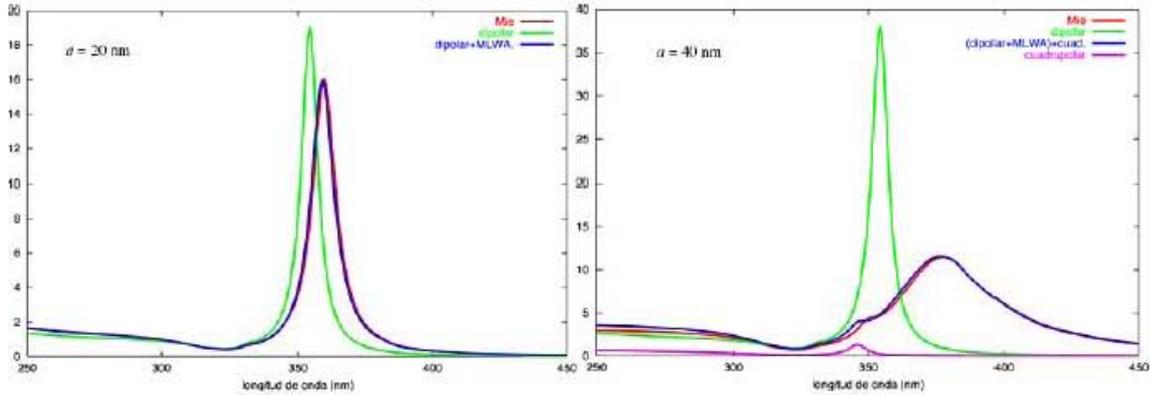
$$(1.13) \quad \mathbf{P}_t = \frac{3}{4\pi} \frac{\varepsilon - 1}{(\varepsilon + 2) - (\varepsilon - 1)(ka)^2 - i(\varepsilon - 1)\left(\frac{2}{3}\right)(ka)^3} \mathbf{E},$$

el término en el denominador,  $i(\varepsilon - 1)\left(\frac{2}{3}\right)(ka)^3$ , es debido a la emisión espontánea de la radiación por el dipolo inducido. Esta emisión crece rápidamente con el tamaño de la partícula haciendo que el máximo del espectro de extinción disminuya y el pico se ensanche. El otro término en el denominador,  $(\varepsilon - 1)(ka)^2$ , es un factor de depolarización<sup>7</sup> debido a la radiación dado el tamaño finito de la partícula. Este término hace que el modo

---

<sup>7</sup> Se llama factor de depolarización porque tiene signo contrario al de polarización.

de resonancia se corra hacia el rojo (longitudes de onda grandes) cuando aumenta el tamaño de la partícula.



**Figura 1.8** Sección eficaz de extinción para esferas de 20 y 40 nm. En rojo se encuentra la solución exacta de Mie, en verde la aproximación dipolar, en azul la aproximación dipolar más las correcciones debido a la emisión espontánea de radiación (para la partícula de 40 nm se incluye los efectos cuadrupolares, que además se muestran por separado en color rosa) [6].

En la Figura 1.8 se muestran las secciones eficaces de extinción para esferas de radio igual a 20 y 40 nm. Para la partícula de 20 nm, se muestra en rojo la solución exacta de Mie, en verde el cálculo en la aproximación dipolar cuasiestática y en azul la aproximación cuasiestática con la corrección debido a la radiación dipolar. Como podemos observar, ésta última corrección reproduce bastante bien la solución exacta de Mie. Para la partícula de 40 nm, se muestra en rojo la solución exacta de Mie, en verde el cálculo en la aproximación dipolar cuasiestática, en rosa la contribución cuadrupolar cuasiestática y en azul la aproximación cuasiestática con la corrección debido a la radiación dipolar más la contribución cuadrupolar cuasiestática.

#### 1.3c Efectos debido a la forma de las nanopartículas

En la subsección anterior se revisaron los principales fenómenos involucrados en la interacción de la luz con NPs esféricas y relacionados con el tamaño de éstas. En la presente tesis no sólo se estudian NPs esféricas, sino que además las muestras con NPs menores a 5 nm presentan formas poliédricas, por lo que el *plasmón de superficie* se ve modificado. En esta subsección se describe brevemente el método de Aproximación de Dipolo Discreto (DDA), el cual permite encontrar cómo se modifica la sección eficaz de extinción y absorción de una partícula dependiendo de la forma de ésta, además de que

## 1. Introducción

permite entender cómo la interacción de la partícula con el sustrato influye en las propiedades del *plasmón de superficie* [31]. Los resultados de DDA que se presentan a continuación ejemplifican como se modifica el espectro de absorción óptica para partículas cúbicas de Au y Ag. Debido a que en dicha geometría no es posible encontrar una solución analítica exacta de las ecuaciones de Maxwell es necesario recurrir a métodos aproximados y el DDA es una buena alternativa.

### 1.3c.1 Aproximación de dipolo discreto o DDA<sup>8</sup>

Durante las últimas tres décadas se han desarrollado un número considerable de métodos numéricos, dentro de los cuales destacan el DDA, el método multipolar múltiple y el de diferencias finitas. Cada uno de ellos presenta ventajas y desventajas particulares. Sin embargo, para partículas aisladas de forma arbitraria y un medio circundante complejo, el método más útil es el DDA. La aproximación de dipolo discreto fue originalmente propuesta por Purcell y Pennypacker [33] en 1973. Por otro lado, Draine, Flatau y Goodman [34], y otros autores, han hecho importantes aportaciones al desarrollo de esta aproximación, la cual ha sido aplicada al estudio de una amplia variedad de problemas tales como: el estudio de granos de polvo interestelar, el de cristales de hielo en la atmósfera, el de células de sangre humana [35] y de NPs metálicas y sus agregados [36]. Además de que promete ser una herramienta con una gama muy amplia de aplicaciones que van desde la fotónica hasta el estudio de nanomáquinas, pasando por los biosensores.

Por otro lado, se ha encontrado que las partículas simuladas y caracterizadas por distintos materiales tienen asociados espectros ópticos con estructuras que reflejan el comportamiento de dicho material. Igualmente, se ha probado que es posible calcular correctamente espectros ópticos de partículas con una amplia gama de formas [37]. En dichos espectros es posible distinguir la forma y la orientación de una nanoestructura respecto al campo incidente [38]. Estas características hacen de la aproximación de dipolo discreto una herramienta potencialmente útil para caracterizar partículas pequeñas o nanoestructuras.

La aproximación de dipolo discreto consiste en discretizar una partícula sólida asignándole a cada elemento discreto una unidad polarizable, es decir, aproximamos la partícula por un conjunto de dipolos puntuales colocados sobre una red, de tal manera que dicho arreglo simule la forma de la partícula (Figura 1.9). Suponiendo que se tiene un objeto dispersor representado por un arreglo de  $N$  puntos polarizables localizados en las posiciones  $\{\mathbf{r}_j\}$ ,  $j = 1, 2, \dots, N$ ; donde cada punto polarizable o dipolo se caracteriza por una polarizabilidad  $\alpha_j$ . Además, suponiendo que el sistema se excita mediante un campo externo representado por una onda monocromática  $\mathbf{E}_{inc}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r} - i\omega t}$ , donde  $\mathbf{r}$  es la

---

<sup>8</sup> Por sus siglas en inglés

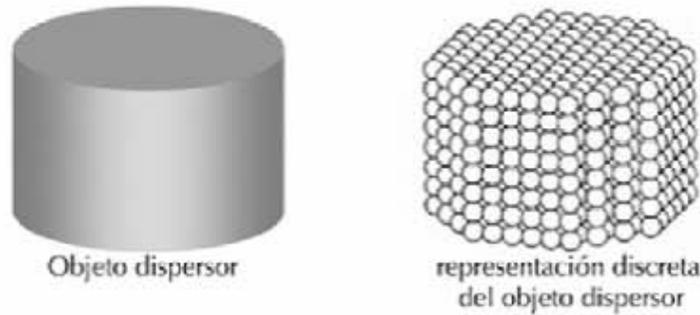
### 1.3 Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas

posición,  $t$  el tiempo,  $\omega$  la frecuencia,  $k = \omega/c = 2\pi/\lambda$  es el vector de onda y  $c$  la velocidad de la luz. Entonces, cada uno de los dipolos del sistema está sujeto a un campo electromagnético total que es la superposición del campo incidente y el campo inducido por el resto de dipolos inducidos del sistema. La suma de ambos campos es el llamado campo local y esta dado por:

$$(1.14) \quad \mathbf{E}_{loc}(\mathbf{r}_j) = \mathbf{E}_{j,loc} = \mathbf{E}_{j,inc} + \mathbf{E}_{j,dip} = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} - \sum_{k \neq j} \mathbf{A}_{jk} \cdot \mathbf{P}_k,$$

donde  $\mathbf{P}_k$  es el momento dipolar del elemento  $k$ -ésimo del arreglo y  $\mathbf{A}_{jk}$  es uno de los elementos de la matriz de interacción que acopla los distintos dipolos [36, 39]. Dado que cada momento dipolar responde de manera lineal al campo local, es decir,  $\mathbf{P}_k = \alpha_k \mathbf{E}_{k,loc}$ , es necesario resolver un sistema de  $3N$  ecuaciones complejas lineales que nos dará el valor de cada uno de los dipolos. La solución numérica de este sistema se emplea para calcular el campo total dispersado. Se puede demostrar que en este caso las secciones eficaces de extinción y absorción están dadas por las siguientes expresiones:

$$(1.15) \quad C_{ext} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{j=1}^N \text{Im}(\mathbf{E}_{j,inc}^* \cdot \mathbf{P}_j) \quad \text{y} \quad C_{abs} = \frac{4\pi k}{|\mathbf{E}_0|^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \text{Im}(\mathbf{P}_j \cdot (\alpha_j^{-1})^* \cdot \mathbf{P}_j^*) - \frac{2}{3} k^3 |\mathbf{P}_j|^2 \right\}$$

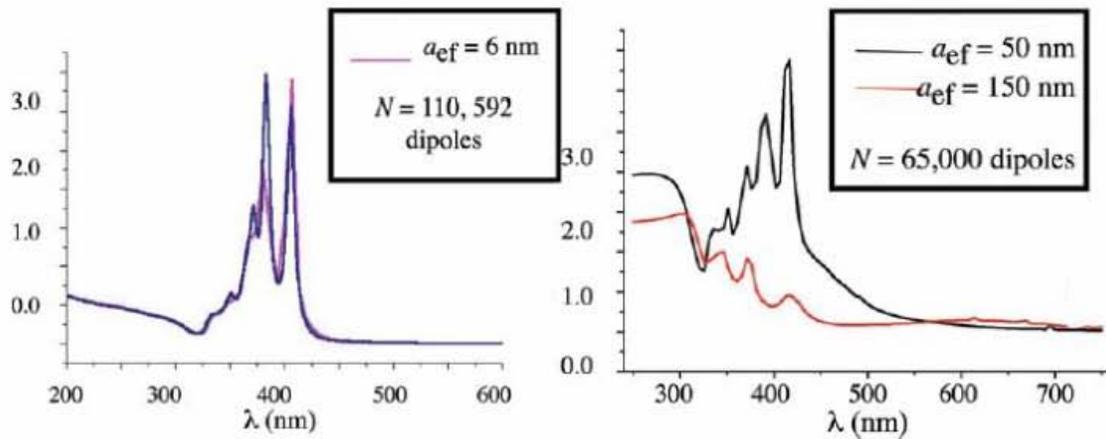


**Figura 1.9** Representación esquemática de la discretización del objeto mediante entidades polarizables [6].

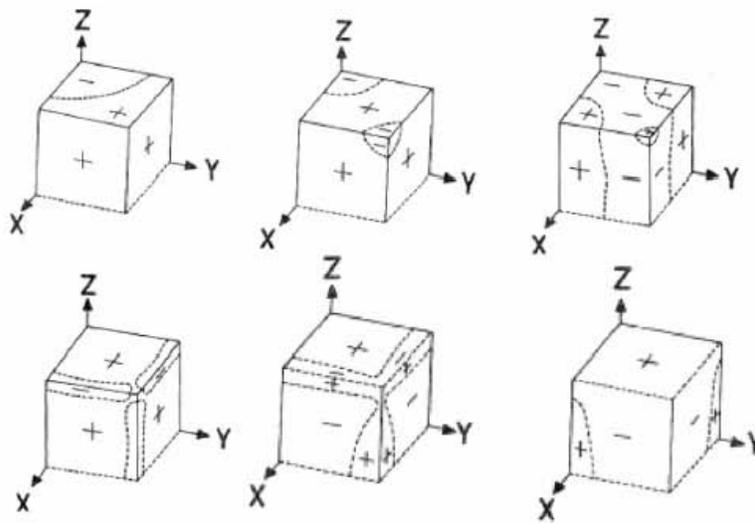
#### 1.3c.2 Nanopartículas de Au y Ag con forma cúbica

En esta subsección se presentan las secciones eficaces de extinción, dispersión y absorción para partículas cúbicas de Ag [30] y Au [6], utilizando el método de DDA. En la mayoría de los casos, los cálculos de DDA se realizaron con 65,000 dipolos.

## 1. Introducción



**Figura 1.10** Eficiencias de absorción para nanopartículas de plata de forma cúbica de diferentes tamaños [6].



**Figura 1.11.** Modos de distribución de carga en un cubo [6].

En la Figura 1.10 se presentan las eficiencias de absorción para cubos de plata de lado  $(4\pi/3)^{-3} a_{ef}$ . En el lado izquierdo se muestra la eficiencia de absorción para un cubo pequeño ( $a < 10$  nm). En este caso sólo se tiene absorción, sin embargo, el espectro muestra varios picos que van desde los 330 nm hasta los 410 nm. En el caso de la esfera únicamente se encuentra un pico asociado a la resonancia dipolar del sistema. En este caso, dada la geometría del cubo, es posible tener resonancias debido a distintas distribuciones de carga. Este efecto está más relacionado con la forma de la partícula que con su tamaño. En

### 1.3 Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas

la Figura 1.11 se muestran las distribuciones de carga en el cubo, las cuales son las responsables de los picos de absorción del sistema [40].

Cuando se incrementa el tamaño del cubo, las resonancias se mantienen pero se ensanchan un poco y se mueven a longitudes de onda más grandes debido a los efectos de dispersión. Si se sigue aumentando el tamaño de la partícula los modos casi se borran, ya que los efectos de dispersión son muy grandes. Estas resonancias debido a la polarización de la carga son muy evidentes para partículas de Ag. Esto se debe a que el parámetro  $\gamma$  de la Ec. (1.11), asociado a la pérdida de energía por colisiones entre las cargas, es muy pequeño. Si este parámetro se hace grande, el sistema absorbe energía en más longitudes de onda y los picos de resonancia se vuelven más anchos.

Para el caso del Au, en donde  $\gamma$  es un orden de magnitud más grande que para la plata, los espectros de absorción se ensanchan de manera que ya no se pueden distinguir los picos observados en el espectro de la Ag, en donde sólo se ve una estructura ancha y casi uniforme, excepto para longitudes de onda grandes donde se tiene un pico ancho debido a un par de resonancias cuyos picos se traslapan. En la Figura 1.12 se muestran las eficiencias de extinción para NPs de Au con radios efectivos de 6 y 50 nm. Aquí podemos observar que, aún cuando se aumenta el tamaño de la partícula un orden de magnitud, se conserva la estructura ancha a pequeñas longitudes de onda, mientras que el pico a longitudes de onda grandes se hace dominante.

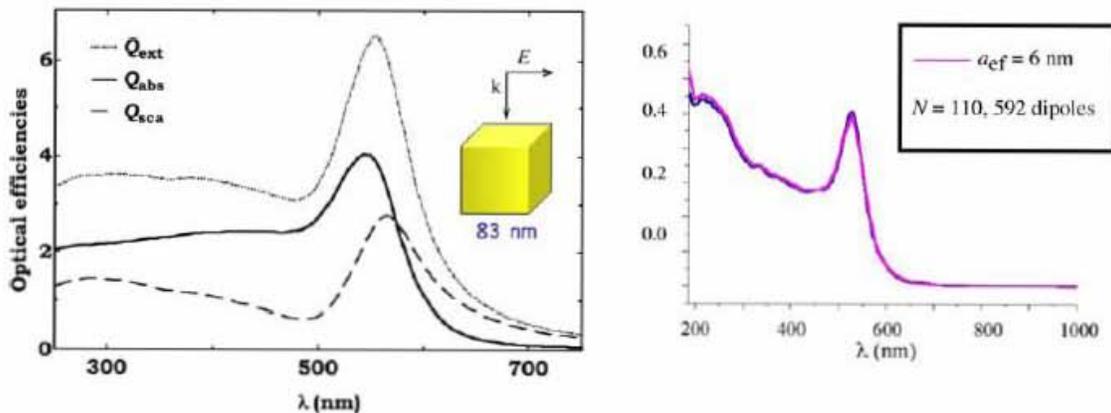


Figura 1.12. Eficiencias para partículas con geometría cúbica de oro de 6 y 50 nm [6].

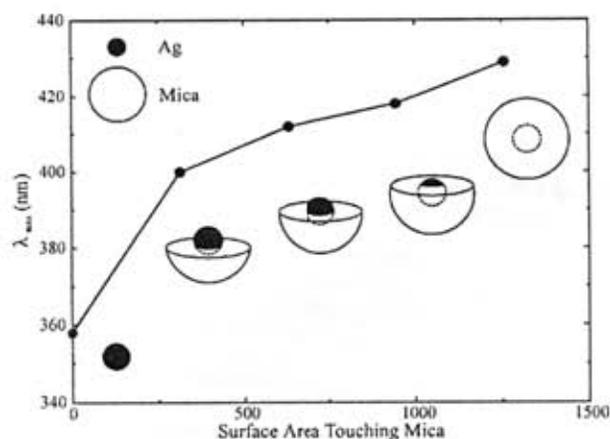
#### 1.3d. Efectos debido al soporte

Un estudio también importante que se puede realizar con el DDA, es el efecto causado al *plasmón de superficie* debido al sustrato en el que la partícula se encuentra parcial o totalmente inmersa. Generalmente, las NPs son preparadas sobre superficies y es de suma

## 1. Introducción

importancia entender cómo su interacción con el sustrato influye en las propiedades del *plasmón de superficie*.

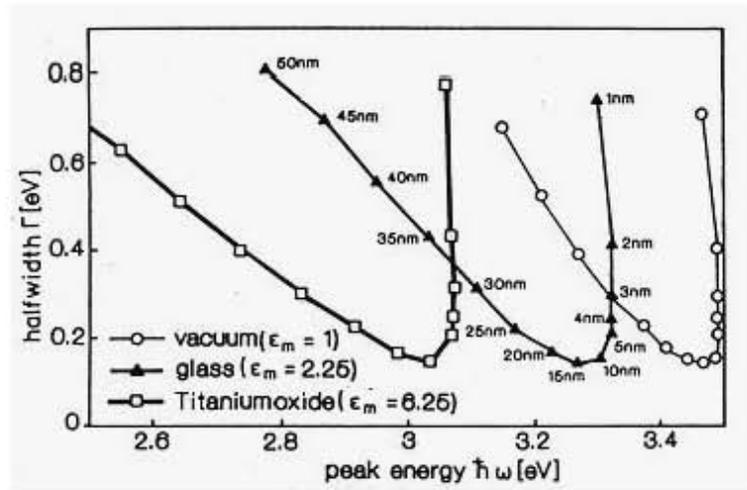
Para entender el efecto de la interacción de una partícula metálica con un sustrato, se muestran en la Figura 1.13 [31] los resultados de los cálculos por DDA que modelan una esfera de Ag de 10 nm inmersa en un sustrato de mica, incluyendo los casos en donde no está presente la mica (rodeada por vacío), y cuando la partícula de Ag está completamente cubierta por la mica. Se puede observar que cuando la partícula está inmersa en un 25% el corrimiento hacia el rojo se incrementa rápidamente. Cuánto más está inmersa la partícula en el soporte (el área expuesta varía de 25 a 100 %), se observa que el corrimiento hacia el rojo es más lento y es aproximadamente lineal con el área expuesta. Este corrimiento es de alrededor de 100 nm. Es evidente que el corrimiento del plasmón no sólo puede ser debido al tamaño de la nanopartícula ( $a > 10$  nm), sino además a cómo está soportada en el sustrato.



**Figura 1.13.** Corrimiento hacia el rojo del pico del plasmón de superficie debido al incremento del área inmersa en el soporte de una partícula esférica de 10 nm [31].

En la Figura 1.14 se muestra una gráfica obtenida utilizando la teoría de Mie para partículas esféricas de Ag. Esta misma figura muestra una compilación de resultados en un tipo especial de representación introducido por Berg [41], quien grafica el ancho medio contra el pico de energía para cada tamaño de partícula, entre 1 y 50 nm. A medida que la función dieléctrica del soporte se incrementa, y con ello el índice de refracción, se encuentra un corrimiento hacia el rojo en partículas con un tamaño mayor a 10 nm. Esto es evidente si se comparan los picos del plasmón de resonancia obtenidos para partículas en el vacío ( $\epsilon_m = 1$ ) y las soportadas en titania ( $\epsilon_m = 6.25$ ). Además se puede observar que, para las partículas más pequeñas, el corrimiento ligero hacia el rojo que se presenta en el vacío no está presente cuando las partículas están inmersas en titania, mientras que el ancho medio aumenta ligeramente.

### 1.3 Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas



**Figura 1.14.** Gráfica del ancho medio del plasmón de superficie de nanopartículas de Ag contra el pico de energía para varios soportes, utilizando teoría de Mie. [9].

## CAPÍTULO 2

### PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 2.1 Preparación de muestras

##### 2.1.1 Depósito-precipitación con urea (DPU)

Las muestras de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> fueron preparadas en el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la UNAM (CCADET, UNAM), por el método de DPU, bajo la asesoría del Dr. Rodolfo Zanella Specia. Se utilizaron alúmina Degussa gamma ( $\gamma$ ) y titania Degussa P25 (pureza > 99.5%) como soportes, ácido cloroáurico (HAuCl<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O) como precursor de oro y urea (CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) como agente precipitante. Los soportes (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o TiO<sub>2</sub>) se secaron previamente en aire a una temperatura de 100 °C durante 24 h. Todas las preparaciones se llevaron a cabo en ausencia de luz, ya que se sabe descompone a los precursores de Au [26]. En la Figura 2.1 se muestra el reactor en donde se llevó a cabo la agitación de la solución acuosa. Se puede observar además que éste se cubrió con papel aluminio para evitar la interacción de la luz con el precursor de Au de la solución.



**Figura 2.1** Reactor utilizado para la agitación y lavado de las muestras.



**Figura 2.2** Recirculador de agua, a 82 °C, la cual circula a través del reactor para mantenerlo a una temperatura de 80 °C.



**Figura 2.3** Horno para el tratamiento térmico de las muestras.

En la Figura 2.2 se observa el recirculador de agua, el cual cuenta con un pequeño motor y un arreglo de mangueras para hacer pasar agua a 82 °C a través de las paredes del reactor mostrado en la Figura 2.1, todo ello para mantener la agitación a la temperatura apropiada, que es de 80 °C. Para todas las preparaciones con DPU se agregó 1 g de soporte

## 2. Preparación de muestras y técnicas de caracterización

(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o TiO<sub>2</sub>) a 100 mL de solución acuosa del precursor de Au ( $4.2 \times 10^{-3}$  M) y de urea (0.42 M). La cantidad de Au en la solución corresponde a una carga máxima del 8 wt % sobre el soporte. Una vez hecha la mezcla de los precursores, se agitó vigorosamente en el reactor a una temperatura de 80 °C, dándole determinado tiempo de agitación<sup>7</sup>. Después del depósito de Au sobre el soporte, todos los sólidos se sometieron al siguiente procedimiento: i) Separación de la solución precursora por centrifugación (5000 rpm durante 20 min); ii) Lavado (los sólidos se suspendieron en agua destilada (100 mL g<sup>-1</sup>), se agitó durante 10 min a 40 °C, y se centrifugó de nuevo. Este procedimiento de lavado se repitió cuatro veces para remover los residuos de Cl<sup>-</sup>, así como las especies de Au que no interactuaron con el soporte); iii) Secado en vacío a 100 °C durante 2 h; iv) Tratamiento térmico de la muestra resultante hasta el paso iii) (*muestra precursora*) en el horno mostrado en la Figura 2.3, que cuenta con un dispositivo electrónico que permite controlar la rampa de calentamiento, así como un sistema de flujo de gas inerte (Ar, N), reductor (H<sub>2</sub>) y oxidante (aire). Los parámetros utilizados para cada *muestra precursora* se especifican a continuación.



Figura 2.4 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16 h



Figura 2.5 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 h



Figura 2.6 Au/TiO<sub>2</sub> 16 h



Figura 2.7 Au/TiO<sub>2</sub> 1 h

### a. Preparación de las nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{d} < 5$ nm).

Se agregó 1 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 100 mL de solución acuosa de HAuCl<sub>4</sub> ( $4.2 \times 10^{-3}$  M) y de CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0.42 M). El pH inicial fue de ~2.5. La suspensión fue vigorosamente agitada a 80 °C durante 16 h, el pH final fue de ~7.8. Después del depósito de Au se realizaron los pasos i), ii) y iii) mencionados previamente. La muestra obtenida después de estos pasos es el polvo mostrado en la Figura 2.4, al cual se le llamó *muestra precursora de las NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5 nm*. Esto debido a que tres porciones de esta muestra, cada una de 100 mg, se trataron térmicamente durante 4 h en una atmósfera oxidante (aire) a 200, 300 y 400 °C, respectivamente, con un flujo relativo de 2 mL/min · mg y con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Así como otra porción más de 100 mg tratada en una atmósfera reductora (H<sub>2</sub>) durante 2 h a 150 °C con un flujo relativo de 1.5 mL/min · mg. De esta manera se obtuvieron cuatro muestras con NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5 nm para ser estudiadas.

<sup>7</sup> Se especifica más adelante para cada muestra.

*b. Preparación de nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\bar{d} > 5$  nm).*

Se agregó 1 g de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 100 mL de solución acuosa de HAuCl<sub>4</sub> ( $4.2 \times 10^{-3}$  M) y de CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0.42 M). El pH inicial fue de ~2.2. La suspensión fue vigorosamente agitada a 80 °C durante 1 h, el pH final fue de ~4. Después del depósito de Au se realizaron los pasos i), ii) y iii) mencionados previamente. La muestra obtenida después de estos pasos es el polvo mostrado en la Figura 2.5. Tres porciones de la *muestra precursora de las NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5 nm*, cada una de 100 mg, se trataron térmicamente durante 4 h en aire a 300, 400 y 500 °C, respectivamente, con un flujo relativo de 0.16 mL/min·mg y con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. De esta manera se obtuvieron tres muestras con NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5 nm para ser estudiadas.

*c. Preparación de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> ( $\bar{d} < 5$  nm).*

Se agregó 1 g de TiO<sub>2</sub> a 100 mL de solución acuosa de HAuCl<sub>4</sub> ( $4.2 \times 10^{-3}$  M) y de CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0.42 M). El pH inicial fue de ~1. La suspensión fue vigorosamente agitada a 80 °C durante 16 h, el pH final fue de ~8.5. Después del depósito de Au se realizaron los pasos i), ii) y iii) mencionados previamente. Tres porciones de la *muestra precursora de las NPs de Au/TiO<sub>2</sub> < 5 nm* [Figura 2.6], cada una de 100 mg, se trataron térmicamente durante 4 h en aire a 200, 300, 400 y 500 °C, respectivamente, con un flujo relativo de 2 mL/min·mg y con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. Así como otra porción más tratada H<sub>2</sub> durante 2 h a 150 °C con un flujo relativo de 1.5 mL/min·mg. De esta manera se obtuvieron cinco muestras con NPs de Au/TiO<sub>2</sub> < 5 nm para ser estudiadas.

*d. Preparación de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> ( $\bar{d} > 5$  nm).*

Se agregó 1 g de TiO<sub>2</sub> a 100 mL de solución acuosa de HAuCl<sub>4</sub> ( $4.2 \times 10^{-3}$  M) y de CO(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (0.42 M). El pH inicial fue de ~1.3. La suspensión fue vigorosamente agitada a 80 °C durante 1 h, el pH final fue de ~4.5. Después del depósito de Au se realizaron los pasos i), ii) y iii) mencionados previamente. Tres porciones de la *muestra precursora de las NPs de Au/TiO<sub>2</sub> > 5 nm* [Figura 2.7], cada una de 100 mg, se trataron térmicamente durante 4 h en aire a 300, 400 y 500 °C, respectivamente, con un flujo relativo de 0.2 mL/min·mg y con una rampa de calentamiento de 2 °C/min. De esta manera se obtuvieron tres muestras con NPs de Au/TiO<sub>2</sub> > 5 nm para ser estudiadas.

## 2. Preparación de muestras y técnicas de caracterización

### 2.1.2 Depósito-Precipitación con NaOH (DP NaOH)

El método DP NaOH se utilizó para la preparación de las NPs de Ag soportadas en  $\text{TiO}_2$ . No se utilizó DPU debido a la posible formación de compuestos entre la Ag y la  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  que pudiera evitar la precipitación sobre el soporte. Como se ha mencionado brevemente, el DP NaOH fue originalmente utilizado por Haruta para preparar partículas de  $\text{Au}/\text{TiO}_2$ . Este método se puede utilizar para preparar NPs de  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ , siendo la única diferencia en que el precursor de Ag es  $\text{AgNO}_3$  (pureza > 99.2 %), a diferencia del  $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en el DP NaOH de Haruta. Tanto la titania como el  $\text{AgNO}_3$  se diluyen en una solución acuosa y se colocan en un reactor diferente al mostrado en la Figura 2.1, para evitar alguna posible contaminación de residuos de Au previamente utilizado en la preparación por DPU. Una vez que se tiene la solución acuosa se va agregando NaOH, con ayuda de una pipeta Pasteur, para incrementar el pH de la solución y lograr el depósito-precipitación. Esta manera de incrementar el pH es menos gradual que en el DPU. Los pasos i), ii), iii) y iv), indicados en la subsección previa para el DPU, se siguen utilizando, salvo pequeñas diferencias que se detallan más adelante. El reactor utilizado se cubrió con papel aluminio para evitar una posible evolución, debido a que el  $\text{AgNO}_3$  es fotosensible.



**Figura 2.8**  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  2 h

#### *a. Preparación de nanopartículas de $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ ( $\bar{d} < 5 \text{ nm}$ ).*

Se agregó 1 g de  $\text{TiO}_2$  a 100 mL de solución acuosa de  $\text{AgNO}_3$  ( $7.6 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) y de NaOH (0.1 M). El pH inicial, después de agregar el NaOH, fue de  $\sim 8.25$ . La suspensión fue vigorosamente agitada a  $80^\circ\text{C}$  durante 2 h, siendo el pH final de  $\sim 6.31$ . Después del depósito de Ag, se centrifugó la muestra resultante durante 3 min a 5000 rpm, y se midió el pH de las aguas madres. La pasta obtenida se diluyó en 100 mL de agua destilada, repitiéndose este proceso cuatro veces. Una vez realizados los cuatro lavados, el pH final fue de  $\sim 7.41$ . Para el tratamiento térmico se tomó una porción, de 100 mg, de la *muestra precursora de las NPs de  $\text{Au}/\text{TiO}_2 < 5 \text{ nm}$* , Figura 2.8. Esta porción se trató durante 4 h en aire a  $200^\circ\text{C}$ , con un flujo relativo de  $2 \text{ mL}/\text{min} \cdot \text{mg}$  y con una rampa de calentamiento de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 2.1 Preparación de muestras

Finalmente, cada muestra obtenida de las *muestras precursoras* (Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> o Ag/TiO<sub>2</sub>) fueron colocadas en un desecador de vidrio al vacío. Esto para evitar el contacto con elementos del medio ambiente, ya que se sabe el tamaño de las NPs puede variar bajo condiciones ambientales [42].

## 2. Preparación de muestras y técnicas de caracterización

### 2.2 Absorción óptica

La espectroscopia de transmisión consiste en hacer pasar un haz de luz a través de una muestra transparente obteniendo un espectro de absorción óptica de manera sencilla. En este caso, la transmitancia está definida como la razón entre la intensidad de la luz transmitida y la luz incidente. De este modo, se tiene:

$$(2.1) \quad T = \frac{I}{I_0},$$

donde  $T$  es la transmitancia (1, si la muestra es completamente transparente),  $I$  es la intensidad de la luz transmitida e  $I_0$  es la intensidad del haz incidente. A menudo es conveniente presentar los datos en términos de la absorbancia de la muestra como [43]:

$$(2.2) \quad A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$$

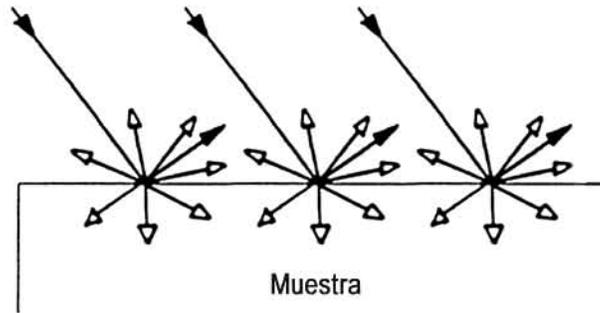
Esto es porque la ley de Beer dice que la absorbancia esta relacionada linealmente a la concentración de las especies absorbentes.

En el estudio de absorción óptica realizado a las muestras presentadas en esta Tesis se utilizó el fenómeno óptico conocido como reflectancia difusa que es comúnmente utilizado en la región del UV-vis para obtener espectros de muestras en polvo con una cantidad mínima en la preparación [10]. Un espectro de reflectancia es obtenido mediante la colección y análisis de la radiación reflejada por la superficie como una función de la frecuencia ( $\nu$ , comúnmente en números de onda,  $\text{nm}^{-1}$ ) o en longitudes de onda ( $\lambda$ , comúnmente en nanómetros, nm).

Al irradiar con luz una muestra pueden ocurrir dos tipos diferentes de reflexión, la regular o especular generalmente asociada con la reflexión de superficies lisas y pulidas (como las de los espejos); y por otro lado la reflexión difusa asociada a las superficies *opacas* como las que presentan los polvos. En la espectroscopia de reflectancia difusa, la radiación electromagnética reflejada por las superficies opacas es recolectada y analizada. Si una muestra a ser analizada no es brillante, y por alguna razón no es posible estudiarla mediante espectroscopia de transmisión convencional, la espectroscopia de reflectancia difusa es una buena alternativa.

Para explicar lo que es la reflectancia difusa, considérese una pared blanca iluminada con luz solar. La pared parece ser igualmente brillante indistintamente de la posición que se tome para observarla, esto es, delante de ella o a algún ángulo diferente. La superficie de la pared refleja la luz solar incidente a ángulos independientes del ángulo incidente. En otras palabras, la superficie de la pared dispersa la radiación que le llega. La reflectancia difusa ideal requiere que la distribución angular de la radiación reflejada sea independiente del ángulo de incidencia. En contraste a dicho ejemplo, considérese un espejo plano

iluminado por luz solar. Para muchos ángulos de observación la luz solar no será visible al observador. Sin embargo, a un ángulo muy específico, la luz solar reflejada proporcionará una imagen directa de la fuente (el Sol). La reflectancia difusa y especular se muestran en la Figura 2.9.



**Figura 2.9** En la reflexión especular, denotada por las flechas negras, el ángulo de reflexión es igual al ángulo de incidencia. En la reflectancia difusa, denotada por las flechas blancas, el ángulo de reflectancia es independiente del ángulo de incidencia [10].

Mientras la reflexión especular puede ser tratada teóricamente con rigor utilizando las ecuaciones de Fresnel, el fenómeno llamado reflectancia difusa requiere aproximaciones más bien empíricas. Cuando una superficie opaca es irradiada con luz, tal como una muestra de polvo (densamente compacta) en la espectroscopia de reflectancia difusa, la respuesta de la muestra dará una combinación de la reflexión, refracción y difracción de la luz resultante (i.e., dispersión). Por supuesto, si la muestra es de interés espectroscópico, la luz también será absorbida por la muestra a determinadas frecuencias o longitudes de onda. Por lo tanto, las muestras de interés para la espectroscopia de reflectancia difusa son, al mismo tiempo, dispersoras y absorbedoras de la radiación electromagnética. Estos fenómenos relacionados y complicados entre sí, por lo general, son tratados por las, así llamadas, *teorías de las dos constantes*<sup>8</sup>, donde las dos constantes determinan las características de la absorción y dispersión de la muestra. La teoría más recurrida para describir y analizar los espectros de reflectancia difusa es la teoría de Kubelka-Munk. La teoría de Kubelka-Munk de las dos constantes llega a conclusiones que son confirmadas de manera cualitativa mediante el experimento, y pueden utilizarse para cuantificar el trabajo en muchos casos. Muchos programas de espectroscopia molecular pueden convertir los espectros a unidades Kubelka-Munk automáticamente.

<sup>8</sup> K y S que se detallan más adelante.

## 2. Preparación de muestras y técnicas de caracterización

### 2.2.1 Teoría de Kubelka-Munk (K-M)

De modo análogo a la transmitancia definida en la Ec. (2.1), se puede definir a la remitanancia de una muestra reflejada difusamente como el cociente entre la intensidad de la luz reflejada y la luz incidente, es decir:

$$(2.3) \quad R_{\infty} = \frac{J}{I_0},$$

donde  $R_{\infty}$  es la remitanancia absoluta,  $J$  es la intensidad de la radiación reflejada e  $I_0$  es de nuevo la intensidad del haz incidente. El subíndice  $\infty$  denota que la muestra es de “espesor infinito”, en otras palabras, ningún haz de luz que incide sobre la muestra penetra al fondo de donde ésta es colocada. Esto se observa usualmente cuando el espesor de la muestra es aproximadamente 5 mm o más<sup>9</sup>. Como no es práctico medir la reflectancia absoluta,  $R_{\infty}$ , la cantidad medida usualmente es la remitanancia relativa,  $R'_{\infty}$ ;

$$(2.4) \quad R'_{\infty} = \frac{R_{\infty \text{ muestra}}}{R_{\infty \text{ estándar}}},$$

Nótese que, si  $R_{\infty \text{ estándar}} = 1$ , tanto la remitanancia absoluta como la relativa deben ser iguales.

La remitanancia relativa es análoga a la transmitancia en la espectroscopia de transmisión, Ec. 2.2. De igual manera, haciendo la analogía para el caso de la remitanancia, es posible graficar  $\log(1/R'_{\infty})$  vs  $\lambda$  ó  $\nu$ . A esto se le llama unidades de absorbancia aparente. Esto no implica, sin embargo, que la ley de Beer<sup>10</sup> sea válida para la espectroscopia de reflectancia difusa.

Idealmente, a uno le gustaría una función como la ley de Beer en la espectroscopia de transmisión, para relacionar linealmente la concentración con la reflectancia, que son características de una muestra reflejada difusamente. La función más utilizada es la función derivada por Kubelka y Munk (K-M):

$$(2.5) \quad F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} = \frac{2.303\varepsilon C}{S},$$

donde  $K$  es el coeficiente de absorción (dos veces el coeficiente de absorción de la ley de Beer),  $S$  es dos veces el coeficiente de dispersión de la muestra,  $\varepsilon$  es la absorbitividad y  $C$  es la concentración de la sustancia analizada.

---

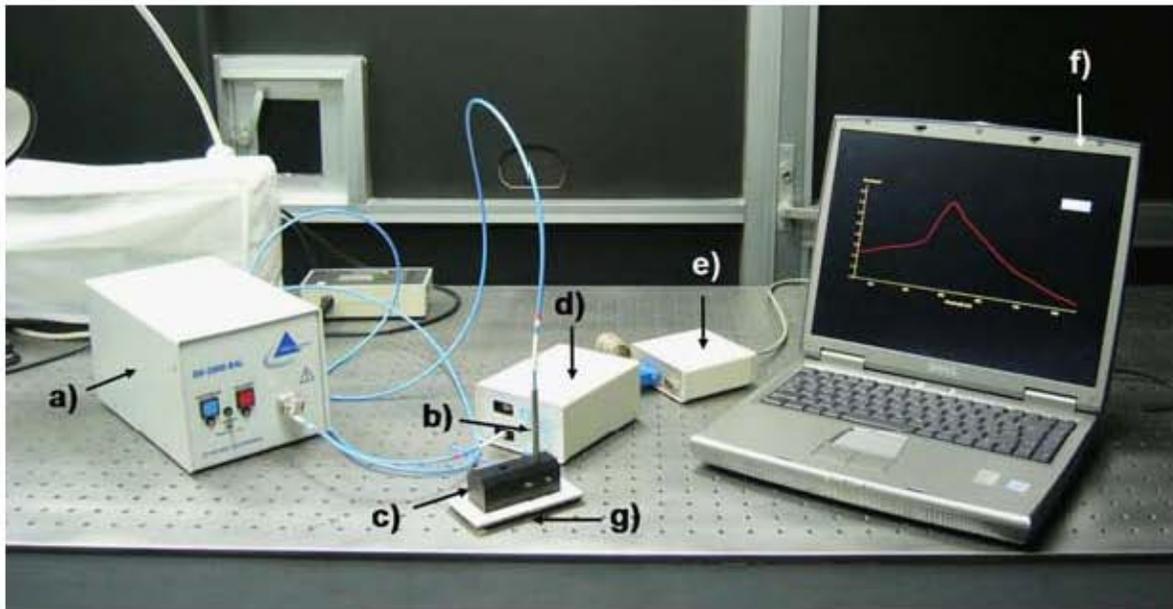
<sup>9</sup> Para el estudio de las muestras estudiadas en este trabajo este fue el parámetro utilizado, sin embargo, si se tienen polvos mucho más densamente compactos, puede utilizarse la reflectancia difusa para analizarlos.

<sup>10</sup> En la espectroscopia de transmisión  $A = \varepsilon b C$ , donde  $\varepsilon$  es la absorbitividad,  $b$  el ancho de la porción de muestra que el haz transmitido atraviesa y  $C$  la concentración de la muestra analizada.

### 2.2.2 Arreglo experimental y obtención de espectros.

Son muchas las suposiciones para la derivación y la utilización de la ecuación de K-M. No obstante, las más importantes y que tienen implicaciones prácticas son: a) Todas las reflexiones de Fresnel son ignoradas. Esta es la consideración más importante cuando se obtienen espectros de reflectancia difusa<sup>11</sup>. Cuando se tomen espectros de muestras con una alta absorbitividad deben eliminarse las reflexiones de Fresnel. b) Las partículas en la muestra deben ser mucho más pequeñas que el grosor de toda la muestra. c) El grosor de la muestra debe ser mucho más grande que el alcance de penetración del haz incidente. d) El diámetro de la muestra debe ser mucho más grande que el foco del haz incidente para evitar efectos ópticos que no provengan de la muestra.

Para realizar los estudios de absorción óptica, mediante el principio de reflectancia difusa, existen dispositivos comerciales que resultan ser muy prácticos e incluso muchas veces portátiles como el utilizado en esta Tesis, el cual se muestra en la Figura 2.10. Este dispositivo es fabricado por la marca *Ocean Optics (OO)* y cuenta con una sonda *R200* a la cual se le ha hecho un corte a  $30^\circ$  que elimina la reflexión de Fresnel cuando la sonda se introduce en el polvo.



**Figura 2.10** Arreglo experimental para la obtención de los espectros de absorción óptica en muestras sólidas. a) Lámpara Deuterio-Halógeno/Tungsteno. b) Sonda de reflexión R200-ANGLE. c) Receptáculo con ángulos de entrada  $90^\circ$  y  $45^\circ$ . d) Espectrofotómetro S2000. e) Convertidor analógico-digital. f) Computadora. g) Base de cartón.

<sup>11</sup> Rigurosamente, cada dispersión en la muestra dispersará la radiación isotrópicamente. El requisito no es posible de conseguir debido al mecanismo refracción/refracción/difracción propuesto para la reflectancia difusa.

## 2. Preparación de muestras y técnicas de caracterización

El arreglo experimental para obtener los espectros de absorción óptica de la muestra es el siguiente y se muestra en la Figura 2.10. Se tiene una fuente de luz a) que consta de dos bulbos Deuterio y Halógeno/Tungsteno. Esta fuente produce una emisión estable en un intervalo de longitudes de onda que va desde 210 hasta 1050 nm, aunque en las mediciones sólo se consideró desde 250 hasta 850 nm. La luz de la fuente es conducida a través de seis fibras ópticas hasta llegar a la lente de la sonda b) que guía la luz hasta irradiar la muestra colocada en el fondo de la caja g). La señal proveniente de la muestra es recolectada por la misma lente y llevada a través de una séptima fibra óptica hasta el espectrofotómetro d). En el interior del espectrofotómetro se encuentra una rejilla de difracción que separa la luz proveniente de la muestra en sus componentes correspondientes, las cuales inciden sobre un arreglo de fotodiodos localizados en la parte posterior del espectrofotómetro. Los fotodiodos detectan la intensidad de cada longitud de onda generando una señal electrónica proporcional a ésta. La señal es llevada a un convertidor analógico-digital A/D e) que la convierte en otra que la computadora f) pueda interpretar.

Las especificaciones del equipo son las siguientes. La fuente de luz utilizada es una fuente marca *OO* mod. *DH-2000-BAL*, esta fuente combina en un solo camino óptico la emisión de una lámpara de Deuterio (210-400 nm) y de otra lámpara de Halógeno/Tungsteno (300-1050 nm), por lo que su salida abarca desde el UV hasta el infrarrojo cercano. El espectrofotómetro empleado es un *OO Dual Channel S2000* con un rango de detección entre 200 y 1100 nm, su resolución es de ~0.5 nm y cuenta con una rejilla de difracción con una densidad de 600 rendijas por milímetro. Este espectrofotómetro tiene en su parte lineal un arreglo lineal de 2048 fotodiodos CCD, que miden la intensidad de las distintas componentes de la luz separadas por la rejilla de difracción. La señal eléctrica de los fotodiodos es analizada por un convertidor analógico/digital (A/D) *ADC 1000-USB* marca *OO*. La sonda utilizada para irradiar y analizar la muestra es *OO* mod. *R200-ANGLE*, la cual esta constituida de 6 fibras para la iluminación de la muestra de 200  $\mu\text{m}$  de diámetro, y una más para la lectura de la señal de la muestra del mismo diámetro.

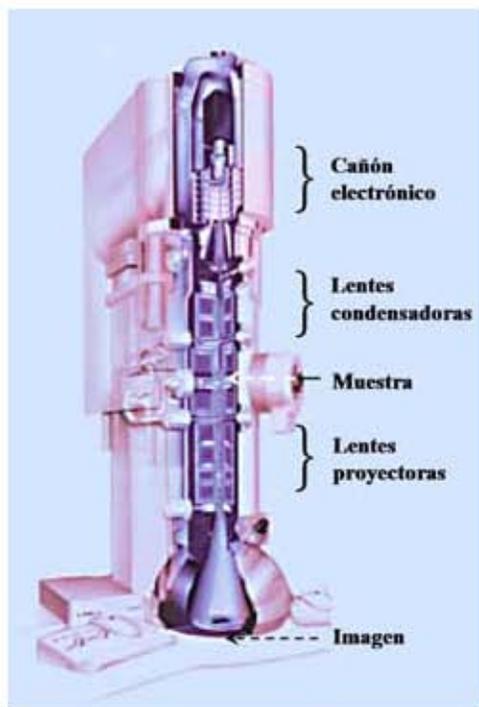
Para poder comparar los espectros de todas las muestras fue necesario construir una caja, Figura 2.10g), que permitiera colocar una cantidad necesaria para tomar los espectros de absorción óptica. El receptáculo mostrado en la Figura 2.10c) comercialmente no cuenta con una base, por lo que se le construyó una para este fin. Esta base se construyó de papel cascarón y en el interior se pintó de negro mate para evitar señales que no fueran de la muestra. Además, la sonda *R200* cuenta con una ventana a un ángulo de 30°, por lo que es suficiente introducirla ligeramente en el polvo para obtener los espectros de absorción óptica.

Para obtener los espectros de absorción óptica de cada una de las muestras se realizan los siguientes pasos: 1) Se calibra el programa *OOIBase32* utilizando como referencia la alúmina o la titania; 2) Se cubre la base de la caja con parafilm, para evitar la contaminación de la muestras; 3) Se coloca una cantidad suficiente de muestra de tal manera que el haz de luz no alcance la base de la caja, con una profundidad de ~5 mm; 4) Se fija la sonda con ayuda de unos tornillos colocados en el receptáculo mostrado en la Figura 2.10 c); 5) Se toman los espectros.

## 2. Preparación de muestras y técnicas de caracterización

### 2.3 Microscopía electrónica

En la microscopía electrónica de transmisión convencional, TEM<sup>12</sup> [Figura 2.11], una muestra delgada<sup>13</sup> es irradiada con un haz de electrones con densidad de corriente uniforme. El voltaje de aceleración de los instrumentos comúnmente utilizados es de 80–120 kV. Los instrumentos de voltaje medio operan entre 200–500 kV para dar una mejor transmisión y resolución, aunque en el microscopio electrónico de alto voltaje (HVEM) se alcanzan de 500 kV a 3 MV [7].



**Figura 2.11** Microscopio electrónico de transmisión (TEM).

Los electrones son emitidos en el cañón electrónico por emisión termoiónica, Schottky o de campo<sup>14</sup>. Un sistema de dos o tres lentes condensadoras permite la variación de la apertura de iluminación y del área de la muestra iluminada. La distribución de intensidad electrónica detrás de la muestra se forma con un sistema de tres o cuatro lentes sobre una pantalla fluorescente. La imagen puede ser obtenida por exposición directa de una emulsión fotográfica, un panel en vacío o digitalmente a través de una pantalla fluorescente acoplada por un panel de fibra óptica a una cámara CCD.

Los electrones interactúan fuertemente con los átomos por dispersión elástica e inelástica. Por lo tanto, la muestra debe ser muy pequeña, comúnmente de 5–100 nm para electrones de 100 keV, esto depende de la densidad y composición elemental del objeto, así

<sup>12</sup> Por sus siglas en inglés Transmission Electron Microscopy (TEM)

<sup>13</sup> Típicamente menor a 100 nm para TEM.

<sup>14</sup> Ver Apéndice B

como de la resolución deseada. Aquí es donde las diversas técnicas de preparación de muestras para su observación microscópica juegan un papel determinante.

Las aberraciones de las lentes objetivas son tan grandes que es necesario trabajar con aperturas objetivas muy pequeñas, del orden de 10–25 mrad, para conseguir una resolución de 0.1–0.3 nm. El contraste de campo claro es producido por la intercepción de electrones dispersados a través de ángulos más grandes que la apertura objetiva (contraste de dispersión) o por la interferencia entre la onda dispersada y la onda incidente al punto imagen (contraste de fase). La fase de las ondas electrónicas detrás de la muestra es modificada por la aberración de la onda de las lentes objetivas. Dicha aberración y la energía irradiada del cañón electrónico, la cual es del orden de 0.3–2 eV, limitan el contraste que pasa de las frecuencias espaciales altas. El contraste de campo oscuro es obtenido por la inclinación del haz primario o por la iluminación del cono vacío, así que el haz primario cae en el diafragma objetivo.

En muestras cristalinas, el uso del haz primario (campo claro) o un haz de Bragg reflejado sobre el eje (campo oscuro) causa contraste de difracción, el cual es importante para la visualización de los defectos cristalinos. Cuando el haz de Bragg difractado también pasa a través de la apertura, la visualización de la estructura cristalina revela proyecciones de los planos atómicos.

En esta Tesis se analizaron las muestras de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Au/TiO<sub>2</sub> y Ag/TiO<sub>2</sub> mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) en el laboratorio central de microscopía electrónica del Instituto de Física de la UNAM (LACMIF-UNAM). Las muestras se estudiaron en el microscopio electrónico JEOL-100CX, cuya resolución (punto a punto) es de 0.4 nm, con un voltaje máximo de aceleración de 100 kV.

Para la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se requirió la utilización del microscopio electrónico JEOL-2010F FASTEM, ubicado en el LACMIF-UNAM. Dicho microscopio cuenta con una resolución (punto a punto) de 0.19 nm y con un voltaje máximo de aceleración de 200 kV.

Las muestras en polvo fueron colocadas sobre microrejillas cubiertas previamente con una película delgada de carbón/colodión. Tanto para TEM como para HRTEM, se prepararon espolvoreándolas con la muestra. Esto para evitar el uso de algún solvente que pudiera hacer que las muestras evolucionaran, ya que Akita et al. [42] reportan que, para observaciones en el TEM, las muestras de Au/óxidos deben ser soportadas directamente sobre microrejillas, sin la utilización de etanol para dispersar el polvo. Ellos indican que el etanol cambia el tamaño de las partículas de Au en muestras no tratadas térmicamente. De hecho, el etanol puede inducir la reducción del Au. Por esta razón, el depósito de nuestras muestras en las microrejillas para TEM se llevó a cabo sin etanol y sin algún otro solvente.

El estudio en el microscopio electrónico JEOL-100CX proporciona negativos de la imagen, por lo que fue necesaria su digitalización. Las imágenes fueron digitalizadas para

## 2. Preparación de muestras y técnicas de caracterización

posteriormente hacerles granometría<sup>15</sup>, en el laboratorio de digitalización de imágenes del IFUNAM (LDI-IFUNAM) bajo la asesoría del I. Q. Samuel Tehuacanero, responsable del mismo. Para el caso de los estudios en HRTEM las imágenes obtenidas del microscopio electrónico JEOL-2010F FASTEM fueron digitales<sup>16</sup> (en formato \*.dm3), por lo que fue necesario la utilización del programa Gatan-Digital Micrograph para su procesamiento y análisis, que está instalado en el LDI-IFUNAM.

Excepto cuando se especifique, los histogramas de la distribución de tamaños de las partículas para cada muestra fueron obtenidos de la medición de 250–800 partículas. El tamaño promedio de cada muestra,  $\bar{d}$ , se calculó con la siguiente fórmula:

$$(2.6) \quad \bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i}$$

donde  $n_i$  es el número de partículas de diámetro  $d_i$ . Para la desviación estándar se utilizó la siguiente fórmula:

$$(2.7) \quad \sigma = \left[ \frac{\left( \sum (d_i - \bar{d})^2 \right)}{\sum n_i} \right]^{1/2}$$

Una vez contadas las partículas de cada muestra, se obtuvieron los histogramas, así como el tamaño promedio y la desviación estándar, con ayuda del programa ORIGIN versión 7.0, el cual utiliza las mismas fórmulas arriba mencionadas.

---

<sup>15</sup> Medición del tamaño promedio.

<sup>16</sup> Mediante una cámara CCD.

# CAPÍTULO 3

## RESULTADOS Y ANÁLISIS

### 3.1 Nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5 nm

#### 3.1.1 Absorción y microscopía de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5 nm

En esta sección se presentan cuatro muestras con NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con  $\bar{d} < 5$  nm. Las condiciones de preparación, así como los resultados del estudio de absorción óptica ( $\lambda_p$ , longitud de onda del plasmón) y de la microscopía electrónica ( $\bar{d}$ , diámetro promedio;  $\sigma$ , desviación estándar), se muestran en la Tabla 3.1. En esta tabla se puede observar que la muestra tratada en H<sub>2</sub> fue la que presentó NPs con un tamaño promedio mucho menor. Además de que esta muestra presenta la posición del máximo de absorción óptica en 489 nm, diez nanómetros corrido hacia el rojo con respecto a las tres restantes. También se observa que para las muestras tratadas en aire se utilizaron tres temperaturas durante el tratamiento térmico. Lo cual permite obtener un aumento controlado del tamaño promedio de las NPs. La variación del tamaño promedio de las NPs también se aprecia macroscópicamente, ya que, una vez realizados los tratamientos térmicos, los polvos obtenidos se observan más oscuros cuanto más pequeño es el tamaño promedio de éstas. Todos los espectros mostrados en esta sección se obtuvieron tomando como referencia la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Tabla 3.1**  
Muestras de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5 nm preparadas con DPU

Condiciones de preparación				Resultados		
Tiempo de agitación	T de tratamiento	Flujo relativo	Atmósfera	$\lambda_p$	$\bar{d}$	$\sigma$
<i>h</i>	<i>°C</i>	<i>mL/min · mg</i>		<i>nm</i>	<i>nm</i>	<i>nm</i>
16	150	1.5	H <sub>2</sub>	489	1.7	0.58
16	200	2.0	aire	500	2.3	0.62
16	300	2.0	aire	500	2.5	0.65
16	400	2.0	aire	500	2.8	0.93

*Muestra tratada en H<sub>2</sub> a 150 °C.*

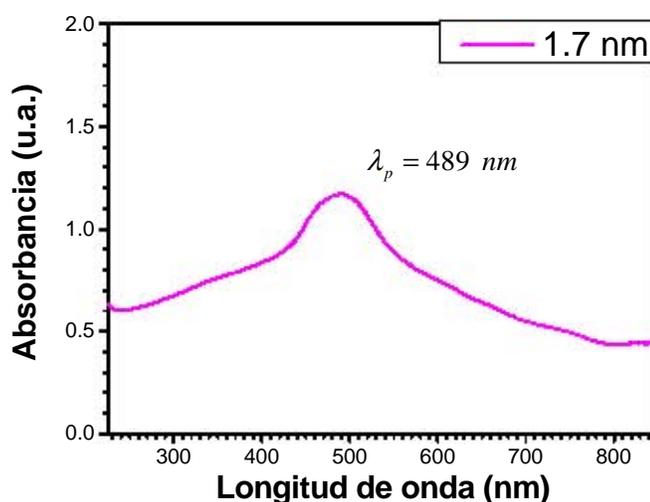
En la Figura 3.1 se muestra el polvo obtenido después de tratar térmicamente (durante 2 h, a 150 °C, en una atmósfera de H<sub>2</sub> y con un flujo relativo de 1.5 mL/min · mg) la muestra precursora de las NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5 nm. El espectro de absorción óptica

### 3. Resultados y análisis

correspondiente a esta muestra se presenta en la Gráfica 3.1. La región por debajo de los 400 nm corresponde a las contribuciones interbanda, las cuales son independientes del tamaño y de la forma de las NPs. La región por arriba de los 400 nm corresponde a las contribuciones intrabanda o de electrón libre. Por otro lado, se observa una banda prominente y con máximo de absorción óptica en 489 nm, la cual está relacionada con la frecuencia de oscilación de plasma debido a la acción del campo electromagnético. A esta oscilación comúnmente se le llama *plasmón de superficie*. En esta gráfica también se puede observar que la forma del espectro del plasmón presenta cierta simetría con respecto a su máximo y que en la región cercana a los 700 nm se observan pequeñas bandas relacionadas con la estructura de las NPs.



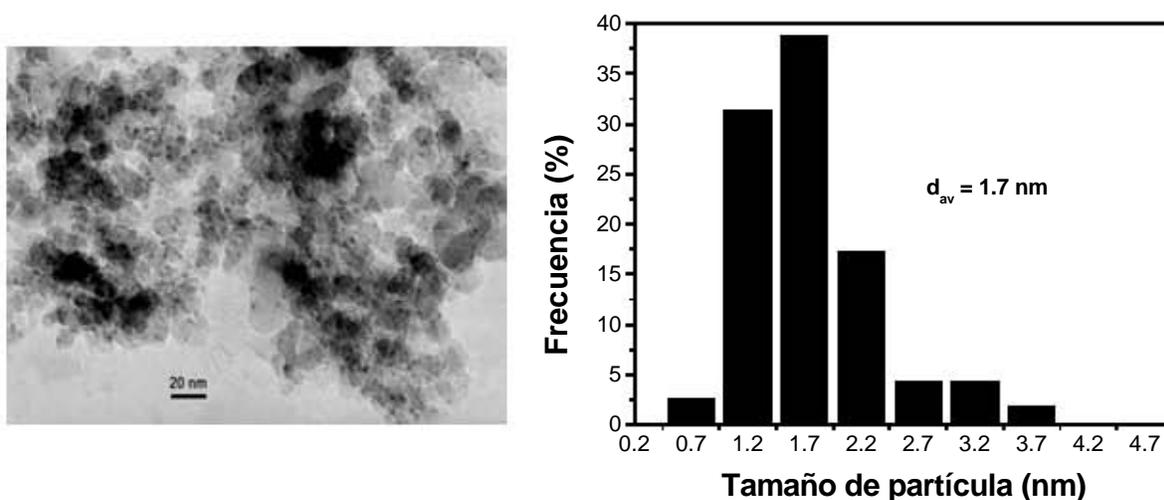
Figura 3.1 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16 h, 150°C, H<sub>2</sub>



Gráfica 3.1 Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diámetro promedio de 1.7 nm.

En la Figura 3.2 se observa la micrografía de campo claro por TEM de las NPs con  $\bar{d} = 1.7 \text{ nm}$ , así como su distribución de tamaños. En esta micrografía se pueden observar zonas más oscuras y zonas más claras (mayor y menor difracción, respectivamente, del haz central de electrones que atraviesa la muestra). En las zonas más oscuras, donde existe superposición de planos de la alúmina y las NPs, es difícil medir el tamaño de las NPs y, muchas veces, no es posible diferenciarlas. De esta manera, en la obtención del  $\bar{d}$  (para todas las muestras presentadas en esta Tesis) se midieron las NPs localizadas en las orillas de los cúmulos partículas/soporte. Tomando esto en consideración, el diámetro promedio para cada muestra se obtuvo con ayuda del programa “Analysis” y el cálculo de la desviación estándar se realizó con el programa ORIGIN 7.0. En particular, para esta muestra se obtuvo un tamaño promedio de 1.7 nm y una desviación estándar de 0.58 nm.

### 3.1 Nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menores de 5 nm



**Figura 3.2** Micrografía por TEM y distribución de tamaños de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 1.7 nm

Además del estudio mediante TEM realizado a esta muestra, también se realizó el estudio mediante HRTEM y presentó en su gran mayoría NPs con forma de decaedro. Las NPs identificadas se presentan de la Figura 3.3 a la 3.7.

En la Figura 3.3a) se observa la micrografía por HRTEM de una nanopartícula que presenta forma de decaedro de Marks, la cual está orientada en el eje de la simetría cinco o quíntuple. Los números y las flechas se colocan como referencia para; identificar los ejes de simetría, observar la forma piramidal y señalar los hundimientos típicos en la base de la pirámide, éstos últimos son característicos del decaedro de Marks [44]. En b) se observa el espectro de Fourier obtenido mediante la Transformada Rápida de Fourier (FFT<sup>17</sup>). Este algoritmo nos permite obtener, a partir de la imagen digital, un patrón equivalente al patrón de difracción (*espectro de Fourier*) que se obtendría directamente del microscopio<sup>18</sup>. De este espectro fue posible identificar los planos (111)<sup>19</sup> y (200) que presenta esta nanopartícula. La utilización de la FFT tiene ciertas ventajas las cuales las podemos enumerar de la siguiente manera; i) Permite un cálculo rápido y aproximado del espacio de Fourier; ii) En la mayoría de los casos, la FFT nos provee un patrón de difracción mejor que el que se obtendría en HRTEM para zonas muy pequeñas (con resolución atómica). De

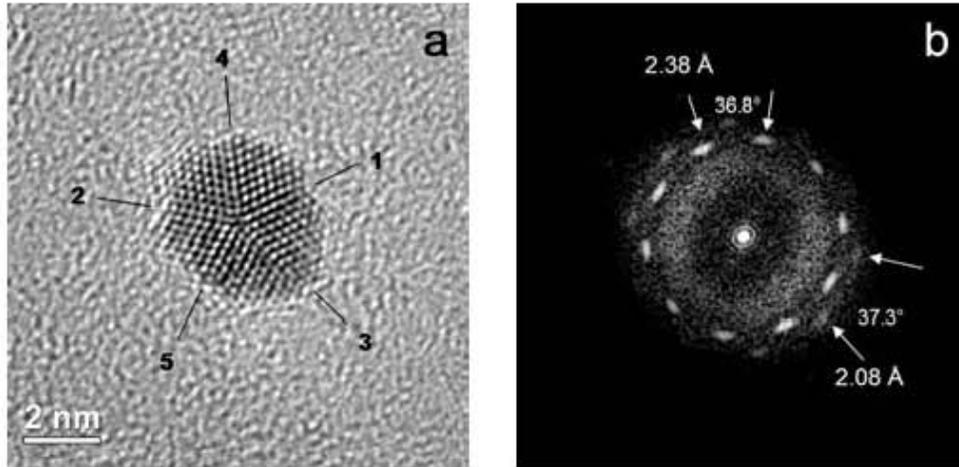
<sup>17</sup> Del inglés Fast Fourier Transform. Este algoritmo lo realiza el programa Digital Micrograph GATAN.

<sup>18</sup> Para obtener el patrón de difracción se requeriría de una apertura con un radio igual al radio efectivo del área a estudiar.

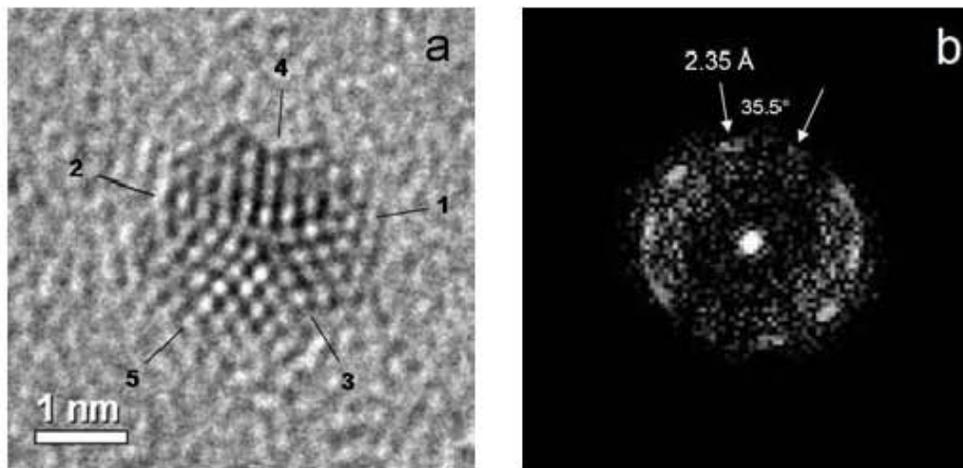
<sup>19</sup> Se puede consultar el Apéndice C, donde se explica brevemente que son los *índices de Miller* y cómo se calculan.

### 3. Resultados y análisis

este modo, del espectro de Fourier<sup>20</sup> se puede calcular la distancia interplanar presente en la estructura de las NPs. Utilizando tablas de difracción de rayos-X para el Au, se determina el plano correspondiente a cada distancia interplanar calculada.



**Figura 3.3** Nanopartícula metálica de la muestra Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada en H<sub>2</sub> a 150°C, que presenta forma de decaedro de Marks, con eje de zona a lo largo del eje de la simetría cinco, a) Micrografía por HRTEM, b) Espectro de Fourier utilizando la FFT.



**Figura 3.4** a) Micrografía por HRTEM de una nanopartícula metálica de la muestra Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada en H<sub>2</sub> a 150°C, que presenta forma de decaedro de Marks, con eje de zona en la simetría cinco y planos (111), b) Espectro de Fourier utilizando la FFT .

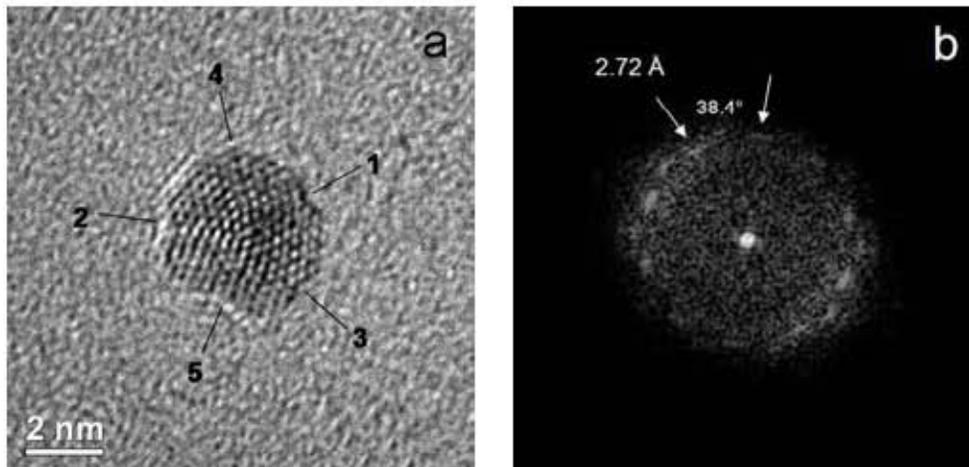
---

<sup>20</sup>  $f_i = \frac{1}{g_i}$  donde  $f_i$  es el valor de la distancia interplanar en el espacio cartesiano y  $g_i$  es el valor de la amplitud en el espacio de Fourier.

### 3.1 Nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menores de 5 nm

En la Figura 3.4a) se observa otra partícula que presenta forma de decaedro de Marks. De igual manera que en la micrografía de la Figura 3.3a), se pueden observar los ejes de simetría, la forma piramidal de la cara y los hundimientos en la base de esta última. En b) se observa el espectro de Fourier y se señalan los valores de las distancias interplanares. En esta partícula son más evidentes los hundimientos en la base de la pirámide y se observa además que tiene un tamaño de ~2 nm.

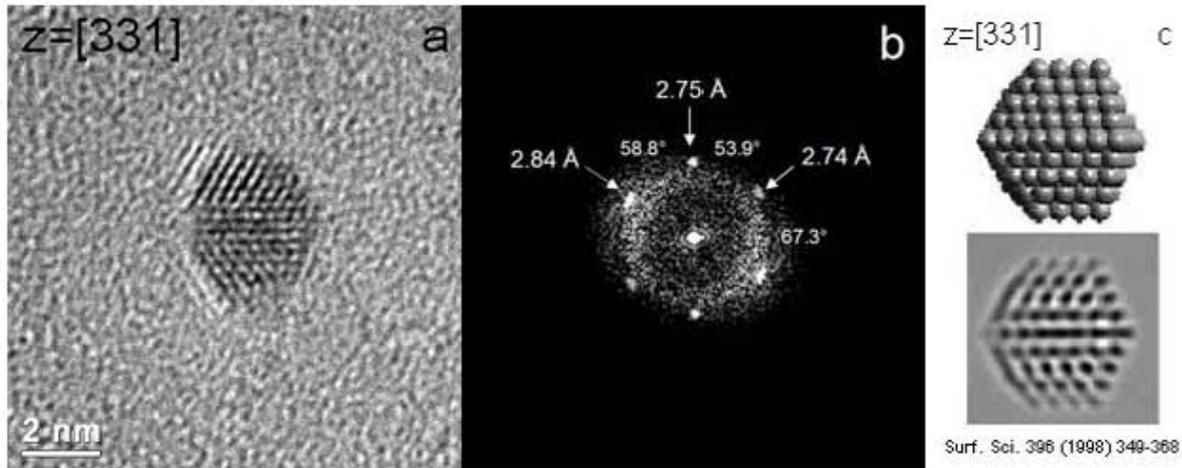
En la Figura 3.5a) se observa la micrografía por HRTEM de una nanopartícula que presenta forma de decaedro, la cual está orientada ligeramente fuera del eje de la simetría cinco. Se puede identificar nuevamente en la base de la pirámide hundimientos en cada uno de los ejes, por lo que este decaedro también corresponde a uno de Marks. En b) se observa el espectro de Fourier, en donde se identifican cinco ejes con una periodicidad en el ángulo de ~36° y planos (111).



**Figura 3.5** a) Micrografía por HRTEM de una nanopartícula metálica de la muestra Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada en H<sub>2</sub> a 150°C, que presenta forma de decaedro de Marks, con eje de zona en la simetría cinco, b) Espectro de Fourier utilizando la FFT.

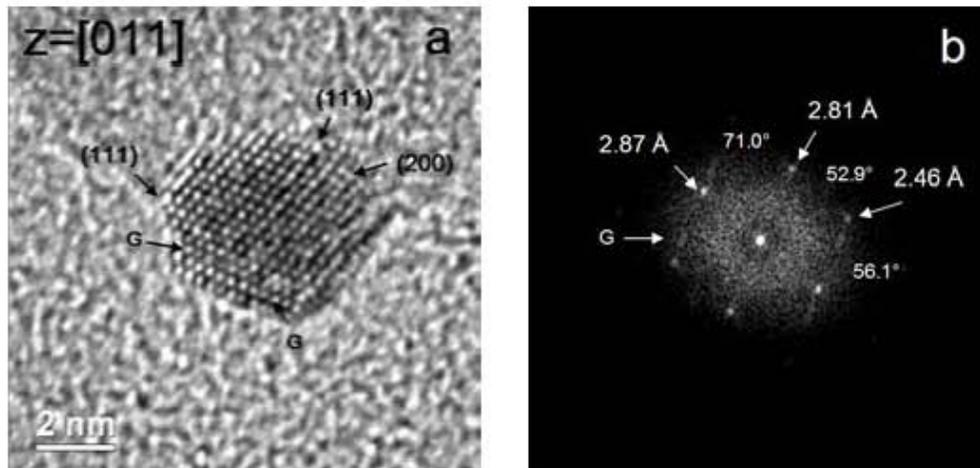
En la Figura 3.6a) se muestra la micrografía por HRTEM de una nanopartícula que presenta forma de decaedro de Ino, orientado en el eje de zona  $z = [331]$ . El decaedro de Ino es un arreglo equivalente a un decaedro regular, pero con el cuerpo alargado, similar a un cilindro pero con caras piramidales y pentagonales. En b) se observa el espectro de Fourier. En c) se muestra la simulación de la estructura y la microscopía de campo claro [44] de un decaedro de Ino orientado a lo largo del eje de zona  $z = [331]$  y que, como se puede observar, corresponde enteramente al obtenido experimentalmente. Se puede observar además que el diámetro de la nanopartícula es alrededor de 3 nm.

### 3. Resultados y análisis



**Figura 3.6** a) Micrografía por HRTEM de una nanopartícula metálica de la muestra Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada en H<sub>2</sub> a 150°C, que presenta forma de decaedro de Ino, con eje de zona en el eje de la simetría cinco; b) Espectro de Fourier utilizando la FFT; c) Modelación del decaedro de Ino y simulación de HRTEM de campo claro, con eje de zona  $z = [331]$  y  $df = (-702 \text{ \AA})$  [44].

En la Figura 3.7a) se observa la micrografía por HRTEM de una nanopartícula metálica FCC facetada y orientada en el eje de zona  $z = [011]$ . Esta estructura presenta planos (111) y (200). Además se señalan con la letra G las gemelaciones que presenta, que no son más que *réplicas* de los planos (111) y (200) en otra dirección. Esto se refleja en el espectro de Fourier b) con un ligero corrimiento de los puntos de difracción.



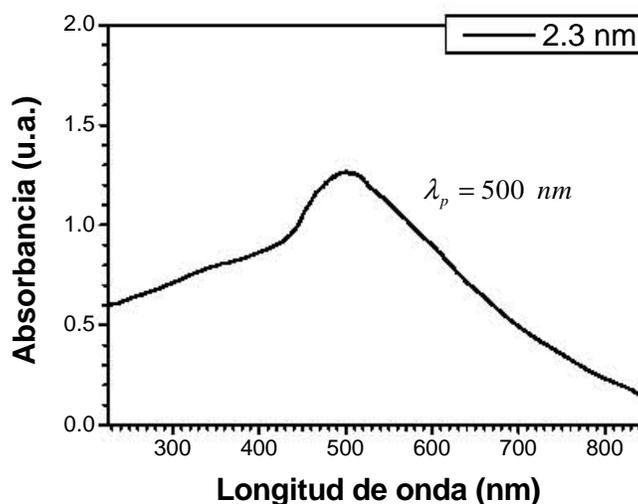
**Figura 3.7** a) Micrografía por HRTEM de una nanopartícula metálica FCC facetada, perteneciente a la muestra Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada en H<sub>2</sub> a 150°C, con eje de zona  $z = [011]$ , b) Espectro de Fourier que presenta planos (111) y (200).

*Muestra tratada en aire a 200 °C.*

En la Figura 3.8 se observa el polvo obtenido después de tratar térmicamente durante 4 h, a 200 °C en una atmósfera de aire y con un flujo relativo de 2 mL/min · mg la *muestra precursora de las NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5 nm*. La Gráfica 3.2 muestra el espectro de absorción óptica de las NPs de Au metálico (Au<sup>0</sup>) de esta muestra, las cuales presentan tamaño promedio de 2.3 ± 0.62 nm. Es claro que, el espectro de la Gráfica 3.2 difiere en forma, ancho y altura con respecto a la banda de absorción mostrada en la Gráfica 3.1. Se observa que el pico de la banda de absorción, situado en 500 nm, está asociado al *plasmón de superficie* de Au<sup>0</sup>. Se observa una clara asimetría con respecto al máximo de absorción óptica, esto puede deberse a la forma de las NPs, como ya se discutió en §1.3.



**Figura 3.8** Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16 h, 200 °C, aire

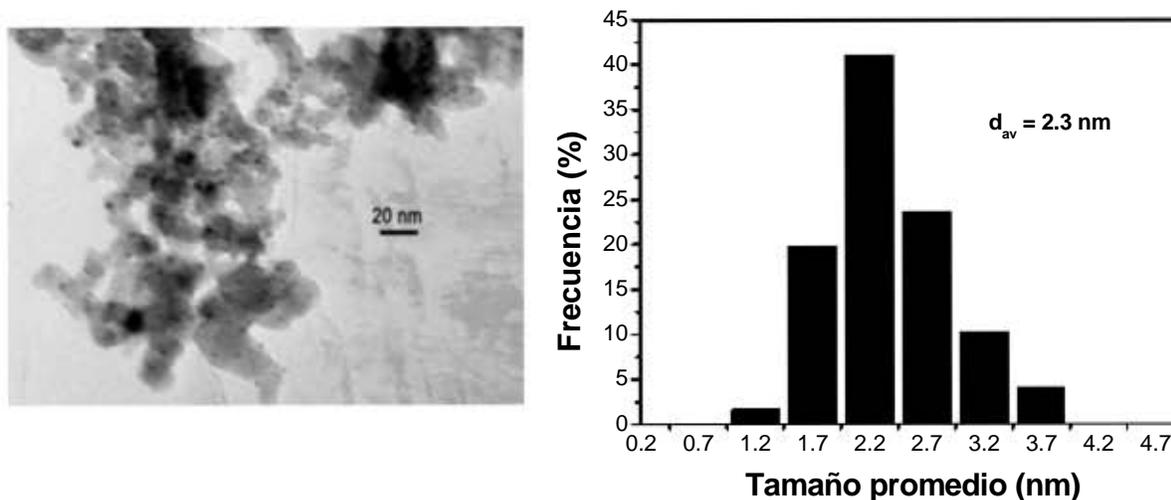


**Gráfica 3.2.** Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diámetro promedio de 2.3 nm.

En la Figura 3.9 se muestran la micrografía por TEM y la distribución de tamaños de la muestra con NPs de Au de 2.3 nm. De manera evidente, se observa que el tamaño y la densidad de partículas cambiaron si se comparan con los resultados obtenidos con la muestra anterior. La identificación de las NPs de Au<sup>0</sup> en esta micrografía es clara, debido a que el tamaño promedio de éstas aumentó. Se puede observar en el histograma que más del 70% de las partículas presentan un tamaño entre 2.2 y 3.2 nm. Para la muestra que tiene NPs con tamaño promedio de 1.7 nm sólo el 25% de las NPs medidas quedan dentro de este intervalo.

### 3. Resultados y análisis

Aunque las teorías expuestas en §1.3 muestran consideraciones, muchas veces, de tipo ideal, bajo ciertas condiciones éstas pueden utilizarse para explicar los espectros obtenidos en esta Tesis. Debido a que se tiene una variedad de formas y tamaños mucho más compleja que la considerada por la teoría, la descripción de los fenómenos ópticos en esta Tesis es algo aventurada.

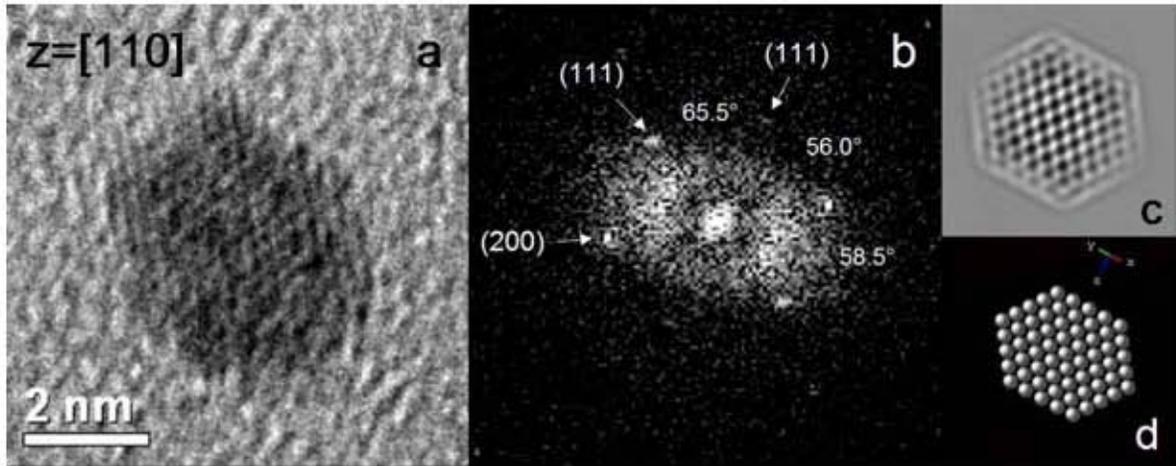


**Figura 3.9** Micrografía por TEM y distribución de tamaños de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 2.3 nm

Cuando se realizó el estudio de HRTEM a esta muestra, el espesor de la película de carbón/colodión de la microrejilla presentó un espesor mayor al utilizado con la muestra anterior<sup>21</sup>. Al ser mayor el espesor de la película sucede que ésta, más el soporte, no permiten obtener imágenes con resolución atómica. No obstante, se lograron identificar NPs con forma de tetraedro, de cuboctaedro y de cubo.

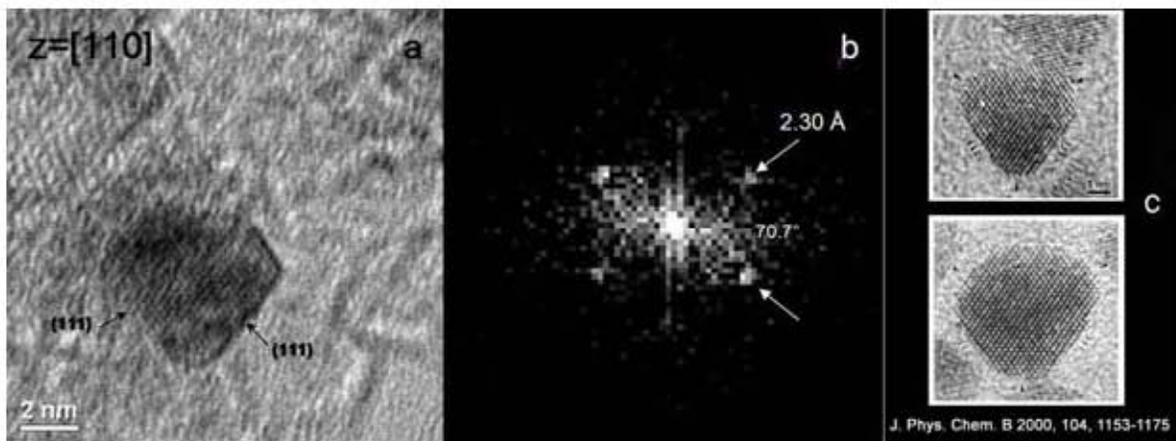
En la Figura 3.10a) se muestra la micrografía por HRTEM de la muestra Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada en aire a 200 °C. En b) se observa el espectro de Fourier que presenta planos (111) y (200) una nanopartícula de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En c) se ve la imagen de campo claro de HRTEM, simulada con el programa SimulaTEM en el eje de zona  $z=[110]$  [44]. En d) se ve la imagen tridimensional en el mismo eje de zona y modelada con el mismo programa. Esta nanopartícula se identificó como una de tipo cúbica, técnicamente hablando, partícula FCC con forma de cuboctaedral orientada en [110], que presenta seis facetas y planos (111) y (200).

<sup>21</sup> Debido a que las condiciones de preparación de la película no fueron las mejores.



**Figura 3.10** a) Micrografía por HRTEM de una nanopartícula de la muestra Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada en aire a 200 °C con forma de cuboctaedro; b) Espectro de Fourier presentando planos (111) y (200); c) Simulación de la microscopía de campo claro de un cuboctaedro en el eje de zona  $z = [110]$ , d) Simulación del arreglo atómico tridimensional de la estructura del cuboctaedro.

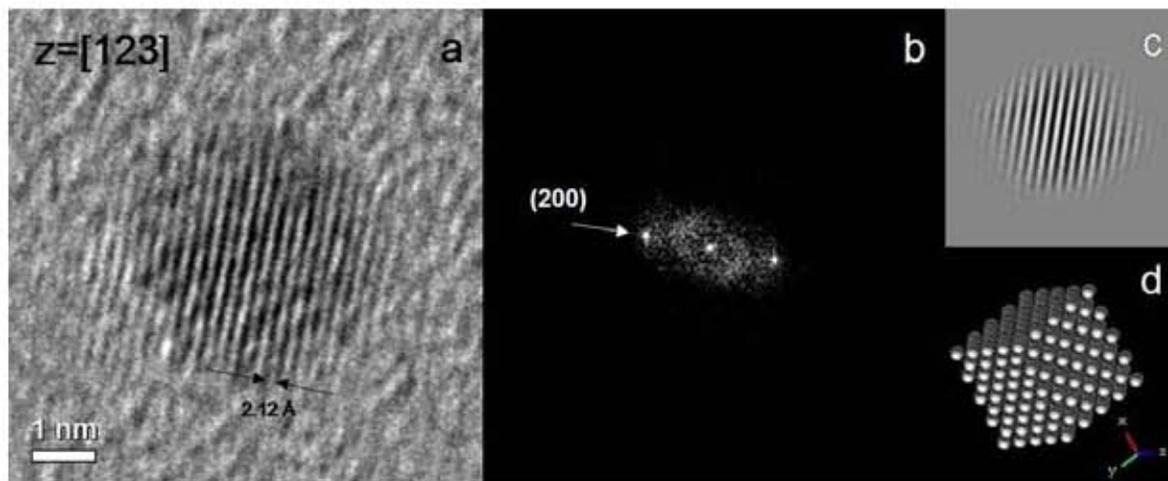
En Figura 3.11a) se muestra la micrografía por HRTEM de una nanopartícula metálica con forma de tetraedro truncado con planos (111), con eje de zona  $z = [110]$ . En b) se observa el espectro de Fourier con los valores correspondientes de las distancias interplanares y el ángulo entre ellas; mientras que en c) se observa la micrografía por HRTEM obtenida para una nanopartícula de Pt de más de 6 nm en el eje de zona  $z = [110]$ .



**Figura 3.11** a) Micrografía por HRTEM de una nanopartícula con forma de tetraedro truncado, la cual pertenece a la muestra Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada en aire a 200 °C, b) espectro de Fourier, c) micrografía de una nanopartícula de Pt con el eje de zona  $z = [110]$  tomado de la Ref. [45].

### 3. Resultados y análisis

En la Figura 3.12a) se muestra la micrografía por HRTEM de una nanopartícula metálica con forma de cubo, orientada en el eje de zona  $z = [123]$  y con planos (200). En b) se observa el espectro de Fourier de dichos planos. En c) se observa la simulación de campo claro de HRTEM de una nanopartícula metálica de Au cúbica que se realizó con el programa SimulaTEM. En d) se observa la simulación del arreglo atómico tridimensional de la partícula. Esta nanopartícula fue identificada como una FCC cúbica, con planos (200) y orientada a lo largo del eje de zona  $z = [123]$ .



**Figura 3.12** a) Micrografía por HRTEM de una nanopartícula de la muestra Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratada en aire a 200 °C con forma de cubo, b) espectro de Fourier, c) simulación de campo claro de HRTEM, d) simulación del arreglo atómico tridimensional del cubo en el eje de zona  $z = [123]$ .

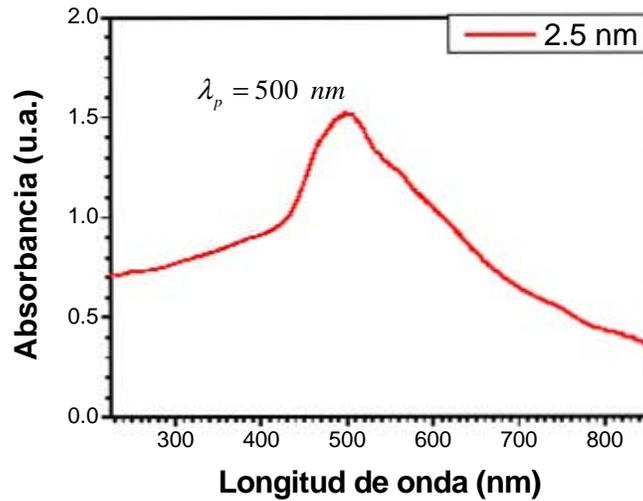
#### *Muestra tratada en aire a 300 °C.*

En la Figura 3.13 se observa el polvo obtenido después de tratar durante 4 h, a 300 °C, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo 2 mL/min · mg la *muestra precursora de las NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5 nm*. La Gráfica 3.3 muestra el espectro de absorción óptica correspondiente a esta muestra. Este espectro presenta bastante similitud con respecto al mostrado en la gráfica anterior a esta. Si se observa la posición del máximo, 500 nm, este con cambia, sin embargo se observa que su intensidad aumenta y el ancho de del espectro también. De igual manera el máximo se atribuye al *plasmón de superficie*, como una consecuencia directa de la interacción del campo electromagnético sobre la nanopartícula.

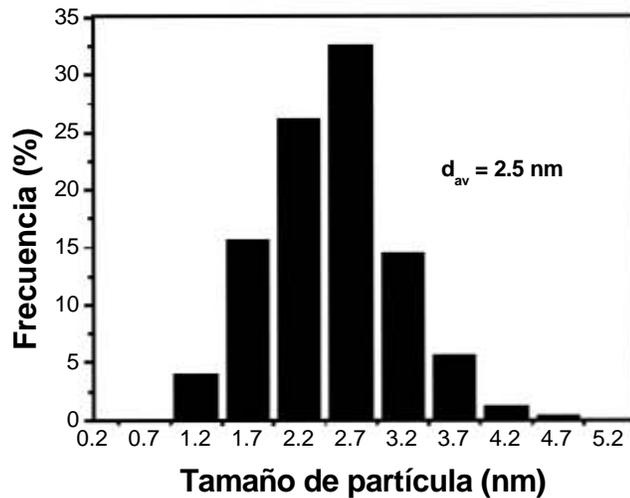
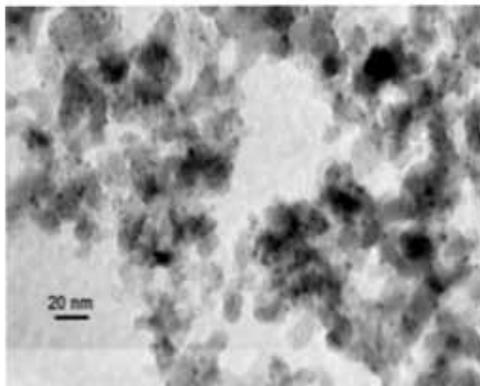
### 3.1 Nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menores de 5 nm



**Figura 3.13** Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16 h, 300°C, aire.



**Gráfica 3.3.** Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diámetro promedio de 2.5 nm.



**Figura 3.14** Micrografía por TEM y distribución de tamaño de la muestra con nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tamaño promedio de 2.5 nm.

En la Figura 3.14 se muestran tanto la micrografía por TEM como la distribución de tamaños obtenidas para esta muestra, se obtuvo un diámetro promedio de  $2.5 \pm 0.65$  nm. Se observa que el 80 % de la distribución se concentró en un intervalo entre 2.2 y 4.7 nm. Aparentemente la población de NPs ha aumentado, sin embargo con este estudio no es posible determinar si en verdad esto ha ocurrido. Lo que si queda claro es el aumento del

### 3. Resultados y análisis

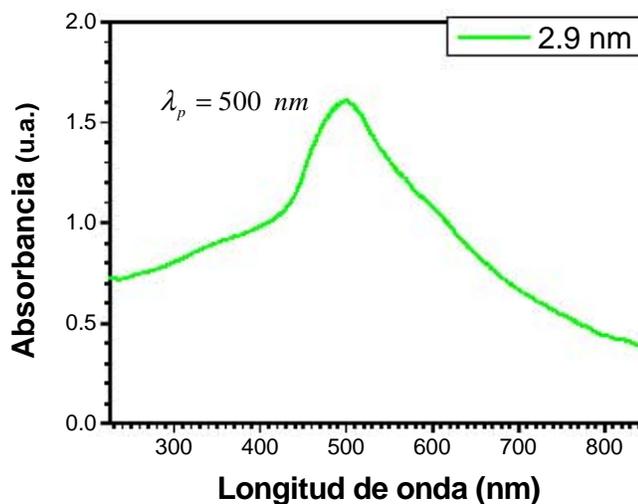
tamaño de las NPs, ya que ahora resulta un poco más evidente identificarlas en la micrografía.

*Muestra tratada en aire a 400 °C.*

En la Figura 3.15 se observa el polvo obtenido después de tratar durante 4 h, a 400 °C, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo 2 mL/min · mg la *muestra precursora de las NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5 nm*. El espectro de absorción óptica de esta muestra se puede observar en la Gráfica 3.4. El pico del *plasmón de superficie* es ahora más prominente y se observa mayor simetría con respecto a los anteriores.



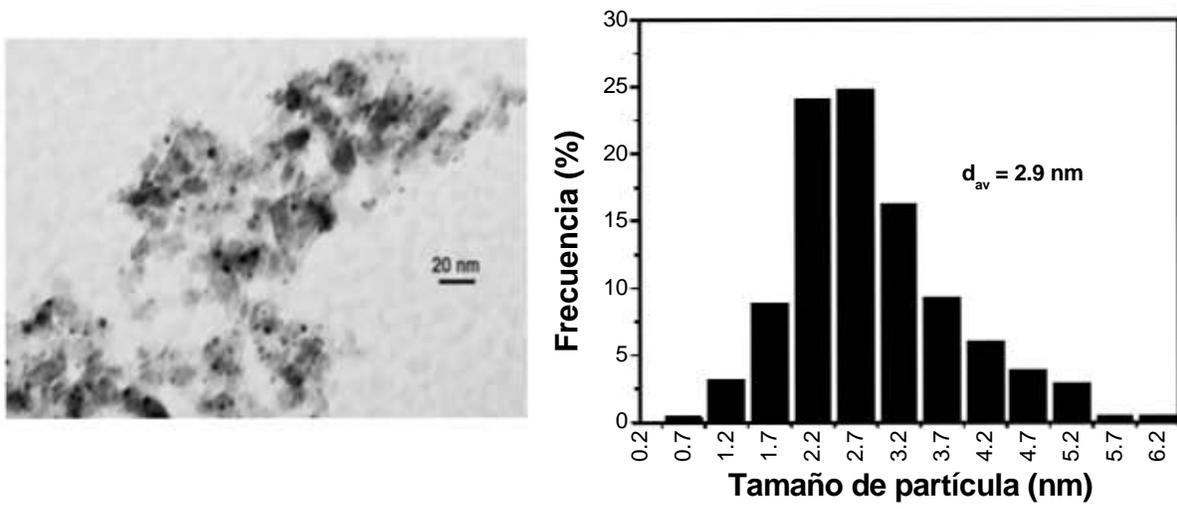
**Figura 3.15** Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 16 h, 400°C, aire.



**Gráfica 3.4** Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diámetro promedio de 2.8 nm.

En la Figura 3.16 se observa la micrografía de las NPs con  $\bar{d} = 2.8$  nm, esta micrografía presenta ligero astigmatismo. Debido al astigmatismo, las NPs se observan con forma elipsoidal, por lo que fue necesario tomar un diámetro aproximado entre el eje mayor y eje menor de la elipse aparente. El tamaño promedio fue de  $2.9 \pm 0.93$  nm. En esta figura también se muestra la distribución de tamaños en donde se observa que el intervalo aumentó con respecto a las dos muestras anteriores, Figuras 3.9 y 3.14, presentando tamaños desde 0.7 hasta 6.2 nm.

### 3.1 Nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menores de 5 nm



**Figura 3.16** Micrografía por TEM y distribución de tamaños de la muestra con nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tamaño promedio de 2.9 nm.

### 3. Resultados y análisis

#### 3.1.2 Análisis de resultados de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < 5 nm

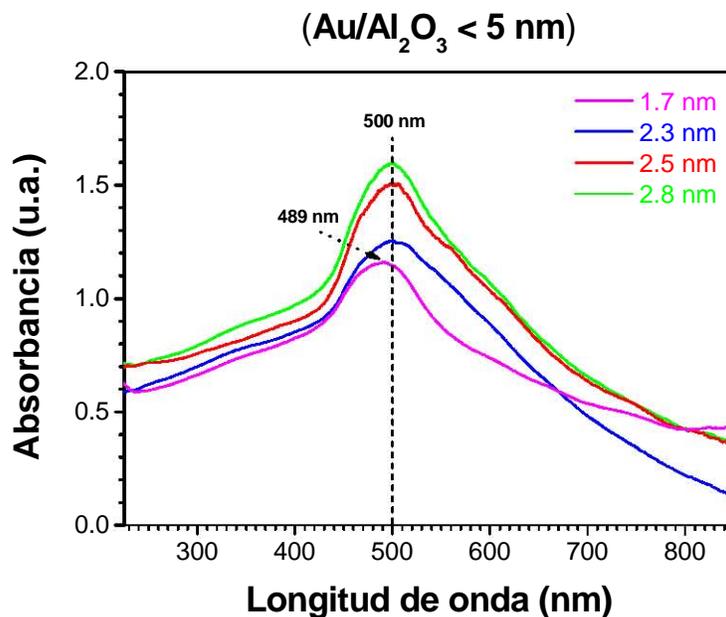
El estudio reciente de la dependencia del plasmón de superficie con la geometría y el medio ambiente de NPs metálicas soportadas, ha provocado un parte aguas en áreas de investigación emergentes como la plasmónica [46]. El estudio teórico de la interacción partículas/sustrato de NPs metálicas, con diversas formas poliédricas (cuboctaedros, icosaedros, decaedros, etc.), presenta ciertas dificultades. Por lo que, para determinar el espectro de absorción óptica correspondiente es necesario utilizar métodos aproximados. Estudios recientes han podido determinar el espectro correspondiente para estas geometrías para el caso de la Ag aislada [37].

Los resultados que se presentan en esta sección, y en toda esta Tesis, revelan que el cambio en el tamaño de las NPs metálicas se puede estudiar mediante absorción óptica. Ya que aún cuando las NPs están soportadas, estas presentan un espectro bien determinado. Claramente, los resultados de esta sección también indican que es posible hacer un estudio de la forma predominante de las NPs metálicas soportadas, observando el corrimiento y la forma de su espectro de absorción óptica, lo cual por limitaciones técnicas no se continuó. La limitación más importante es que el DP, empleado en esta Tesis para la preparación de la muestras, no permite controlar determinada forma.

Las propiedades ópticas de NPs metálicas soportadas, que además presentan una forma no esférica, cambian apreciablemente con las que revelan NPs metálicas, aisladas y esféricas [37]. La aproximación dipolar cuasiestática (QDA) presentada en el Capítulo 1 para NPs metálicas, aisladas y esféricas, no puede considerarse del todo para NPs metálicas soportadas y no esféricas. Esto se debe a que las NPs soportadas, como las mostradas en las micrografías de esta sección, además de presentar modos de resonancia dipolar, debido a la interacción con el campo electromagnético EM (campo externo), también presentan modos de resonancia de orden mayor debido a los efectos de soporte. Éstos últimos se deben a que la polarización de la partícula induce una polarización en la vecindad de la partícula y el soporte (campo inducido), lo que provoca una distribución de carga inhomogénea. Si además las NPs están muy cercanas unas de otras, también interactúan entre ellas y las inhomogeneidades en el sistema aumentan. La geometría en que pueden estar arregladas las NPs también provoca que sus propiedades ópticas cambien. Y se ha encontrado, para partículas aisladas, que cuantas más caras presente la estructura de las NPs, más será el corrimiento hacia el rojo de su espectro de absorción óptica [37]. Las cargas de las NPs no esféricas presentan más de una resonancia, esto se debe a que la distribución de carga depende de la geometría, esto sucede incluso cuando la longitud de onda es mucho más grande que el tamaño de la nanopartícula. Todas estas consideraciones deben de tomarse en cuenta cuando se desea analizar el espectro de absorción óptica de NPs metálicas soportadas.

### 3.1 Nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menores de 5 nm

Para poder analizar los resultados mostrados en esta sección se comparan todos los espectros de absorción óptica mostrados en la §3.1.1 y se presentan en una sola gráfica, Gráfica 3.5.



**Gráfica 3.5** Espectros de absorción óptica para las muestras con nanopartículas metálicas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tamaños promedio de 1.7, 2.3, 2.5 y 2.8 nm.

#### *Muestra tratada en H<sub>2</sub>*

En la Gráfica 3.5 se observa la clara diferencia en forma y posición entre el espectro de absorción óptica de la muestra tratada en H<sub>2</sub>, línea rosa, y los demás, correspondientes a las muestras tratadas en aire a 200, 300 y 400 °C, en línea azul, roja y verde respectivamente. El espectro en línea rosa está asociado a la forma predominante de las NPs de 1.7 nm, las cuales presentan, en su mayoría, decaedros de Marks. Este arreglo es una estructura bipiramidal pentagonal que presenta truncamientos en la base de sus pirámides<sup>22</sup>. Cuando una nanopartícula decaedra es irradiada por luz, la orientación de la partícula con respecto al campo electromagnético (EM) incidente es importante. Sin embargo, haciendo consideraciones teóricas de NPs aisladas y poliédricas de Ag [37] se ha podido determinar la absorción óptica que predomina en la interacción del campo EM con una partícula decaedra. Ésta se observa cuando la dirección del campo eléctrico es paralela al eje de zona de la simetría cinco. El espectro promedio de todas las direcciones en que el campo

<sup>22</sup> Se obtiene si se construye un decaedro regular y se hacen truncamientos en los cinco vértices paralelos a las caras pentagonales.

### 3. Resultados y análisis

eléctrico interactúa con la partícula, da como resultado un espectro casi simétrico deformado ligeramente hacia el UV. Para el caso de una nanopartícula decaedral de Au soportada, se espera se tenga una respuesta cercana. Ya que, como se ha mencionado, el factor de amortiguamiento  $\gamma$  hace que los picos de las resonancias se hagan mucho más anchos y se superpongan [6, 9]. Además el campo inducido también contribuye al espectro de absorción óptica, por lo que de este modo se observaría, aparentemente, un espectro demasiado simétrico y con un solo máximo de absorción. El cual fue observado experimentalmente en esta sección.

La contribución al espectro de absorción óptica en la región UV que presenta el espectro en línea rosa, está relacionada con las transiciones electrónicas *interbanda* [37]. La banda situada en la región visible y en el infrarrojo cercano se debe a las transiciones electrónicas *intra banda* o de electrón libre. Las micrografías de HRTEM tomadas a esta muestra, las cuales se observan de la Figura 3.3 a la 3.7, revelan que la forma predominante de las NPs es un decaedro de Marks [44]. El estudio de microscopía electrónica nos proporciona información local del sistema, no es definitorio el hecho de encontrarse NPs con forma decaedral y asociarlas al espectro. Sin embargo, el estudio de la absorción óptica (que es mucho más general) revela que hay diferencias notables entre este espectro y los restantes, de esta manera este corrimiento se atribuye a la atmósfera en la cual fue tratada la muestra y tentativamente a un cambio en la forma predominante de las NPs de esta muestra. En trabajos posteriores se espera corroborar, mediante métodos de aproximación, si dicho corrimiento está directamente relacionado con la forma de las NPs.

#### *Muestras tratadas en aire*

Las muestras tratadas en aire exhiben espectros de absorción óptica característicos de partículas de Au metálico ( $\text{Au}^0$ ) [9, 26]. Se sabe que el Au es un metal sumamente estable y que sus especies oxidadas típicas son  $\text{Au}^{\text{III}}$  y  $\text{Au}^{\text{I}}$ , siendo ésta última la menos probable. Durante la síntesis en el DPU, las especies de  $\text{Au}^{\text{III}}$  están presentes. Sin embargo, cuando en el tratamiento térmico se alcanza una temperatura de 150 °C, se ha encontrado que el Au está en estado metálico, no importando si el tratamiento se lleva a cabo en  $\text{H}_2$  ó en aire [26]. Por lo que la respuesta óptica observada en estas muestras está enteramente relacionada con el estado metálico del Au.

Estas tres muestras presentan espectros de absorción óptica sumamente similares entre sí, pero su forma y posición son distintas a la que presenta la muestra tratada en  $\text{H}_2$ , línea rosa de la Gráfica 3.5. Los espectros de las muestras que presentaron tamaños promedio de 2.3, 2.5 y 2.9 nm, se observan en la Gráficas 3.5, con las líneas azul, roja y verde, respectivamente. En estos tres espectros se puede observar que, al igual que la muestra anterior en la región UV, se tiene la contribución de las transiciones *interbanda* e *intra banda* que son independientes del tamaño y la forma de las NPs. La banda principal de

absorción óptica presenta un máximo de absorción localizado en 500 nm, y se puede observar además que la intensidad de la banda aumenta conforme aumenta el tamaño promedio de las NPs.

Comenzando con el espectro mostrado con una línea azul, perteneciente a la muestra con  $\bar{d} = 2.3$  nm, se observa que su espectro de absorción óptica es claramente asimétrico y presenta un hombro alargado hacia el rojo. Esta muestra fue estudiada mediante HRTEM, donde se logró observar e identificar cuboctaedros, tetraedros y cubos, que se muestran en las Figuras 3.10, 3.11 y 3.12, respectivamente. Cuando el tamaño de las NPs es muy pequeño (~5 nm), la formación de estructuras poliédricas, debido a condiciones energéticas, se presenta con bastante regularidad. De esta manera, no es sorprendente esperar que este espectro esté relacionado con las formas que se presentan en HRTEM. El ancho de este espectro se puede deber a la presencia de diversas formas poliédricas [37]. Otra razón puede deberse a que cuando la partícula tiene mayor contacto con el soporte el espectro muestra un ensanchamiento hacia el rojo. De esta manera se explica el ancho y la forma asimétrica del espectro de absorción óptica de las muestras tratadas en aire. Sin embargo, como ya se mencionó es necesario la confirmación teórica de este espectro. Debido a que no es sencillo determinar a simple vista los modos de resonancia presentes en estos espectros.

El espectro mostrado en línea roja, de la Gráfica 3.5, presenta un incremento en la intensidad del pico de absorción óptica con respecto al espectro en línea azul, sin presentar cambio en la posición del *plasmón de superficie* situado en 500 nm. El incremento en la intensidad se asocia al incremento del tamaño promedio de las NPs. Sin embargo, si se observa detenidamente, se podrá notar que el ancho de la banda se modificó. Aunque no se puede determinar directamente, este espectro sugiere que la forma de las NPs de esta muestra debe estar relacionada con las que presenta la muestra anterior. Sin embargo, si bien es cierto que el incremento de la temperatura de tratamiento hace que el tamaño promedio de las NPs se incremente, esta también puede dar lugar a que se presenten otro tipo de geometrías.

Por otro lado, la respuesta óptica de las NPs puede ser alterada por la relación superficial entre el soporte y las nanopartículas, esto es, la cantidad de área superficial compartida tanto por la partícula como por el soporte<sup>23</sup>. Dicha cantidad está determinada por el tamaño de la nanopartícula soportada como en la forma que la nanopartícula crece sobre el sustrato. Mientras más área compartan las NPs con el soporte su respuesta óptica presentará un ensanchamiento hacia el rojo, por otro lado cuanto menos sea esta área compartida el ensanchamiento se verá corrido hacia el azul. El estudio de la interacción partícula/soporte se trató de estudiar mediante HRTEM, no obstante, esta interfaz no pudo

---

<sup>23</sup> Esto se retomará en las secciones siguientes.

### 3. Resultados y análisis

ser observada, debido a que el grosor del soporte, aún cuando a veces no rebasaba los 10 nm, presentó dificultades en el estudio de alta resolución. Si a esto se le agrega que el polvo es colocado sobre una película *delgada* de carbón, se tiene como consecuencia una pérdida de información. Debido a la interferencia entre los planos de la partícula y el soporte, en muchos casos se presentan patrones de Moiré, lo que no permite realizar el estudio de la interfaz.

Finalmente, quiero resaltar que los resultados de HRTEM, aunque son estudios muy locales del sistema y no son representativos de toda la muestra, si indican que la posición del pico del *plasmón de superficie* se puede ver alterado por la forma de las NPs. De este modo, para la nanopartícula con tamaño promedio de 1.7 nm y con forma predominantemente decaedrales tipo Marks, su máximo de absorción se presenta en 489 nm. Lo que deja claramente que el estudio puede, bajo ciertas condiciones, asociar el espectro de absorción óptica a la forma predominante de las NPs. Resultados teóricos recientes apuntan en esta misma dirección, en donde se muestran distintos espectros de absorción óptica de partículas poliédricas de Ag aisladas, como el cuboctaedro, el icosaedro y el decaedro regular [37, 47].

## 3.2 Nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5 nm

### 3.2.1 Absorción y microscopía de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5 nm

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para tres muestras con NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un tamaño promedio mayor a 5 nm. Como se observó en la sección anterior, el método DPU puede controlar muy bien el tamaño y la distribución de las NPs de Au cuando se buscan tamaños pequeños ( $\bar{d} < 5\text{nm}$ ). Sin embargo, cuando se pretende obtener NPs más grandes, ( $\bar{d} > 20\text{nm}$ ), el resultado es que se obtiene una distribución de tamaños inhomogénea muy evidente. Aunque en esta sección no pudo obtenerse la distribución de tamaños para todas las muestras, debido a que la cantidad de partículas medidas no se acercaba a las 250 partículas, se puede estimar a través de las micrografías que existe un claro aumento en la dispersión del tamaño de las NPs<sup>24</sup>.

En la Tabla 3.2 se observan las condiciones de preparación, así como los resultados obtenidos mediante absorción óptica y microscopía electrónica de las NPs de Au de esta sección. Como se puede observar, la muestra tratada a 300 °C presentó NPs con el mayor tamaño promedio. A medida que se avance en esta sección se observará como el tamaño, cada vez mayor, produce efectos que hacen que el *plasmón de superficie* de las NPs se corra hacia el UV. Así, se observa que son las partículas con tamaño promedio de 34.1 nm, las cuales presentan un mayor corrimiento hacia el UV.

**Tabla 3.2**  
Muestras de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5 nm preparadas con DPU

Condiciones de preparación				Resultados		
Tiempo de agitación	T de tratamiento	Flujo relativo	Atmósfera	$\lambda_p$	$\bar{d}$	$\sigma$
<i>h</i>	<i>°C</i>	<i>mL/min · mg</i>		<i>nm</i>	<i>nm</i>	<i>nm</i>
1	300	0.16	Aire	516	34.1	9.51
1	400	0.16	Aire	522	25.5	12.37
1	500	0.16	Aire	520	28.2	6.70

En la Figura 3.17 se presenta el polvo obtenido después de tratar térmicamente durante 4 h, a 300 °C, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo de 0.16 mL/min · mg la muestra precursora de las NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5 nm. Se observa que la muestra presenta un color entre rojo y púrpura, lo que permite diferenciar de manera intuitiva que el tamaño de nuestras NPs es mayor al que presentan las muestras de la sección anterior. La Gráfica 3.6 muestra el espectro de absorción óptica correspondiente a esta muestra, donde se puede observar que la banda de absorción es mucho más ancha que las presentadas por las NPs < 5 nm. También se observa que la posición del máximo de absorción, o *plasmón de*

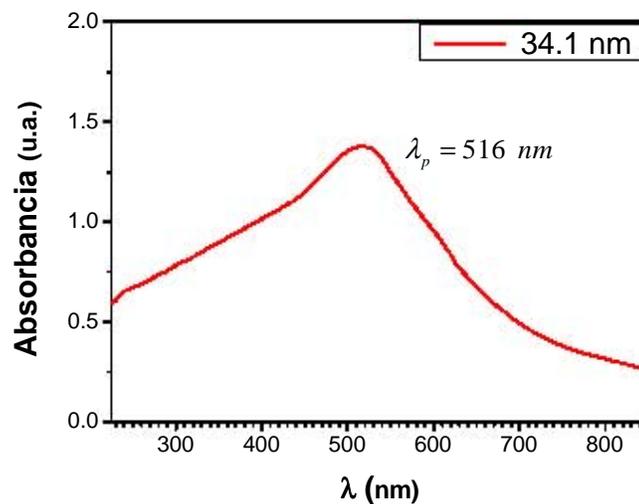
<sup>24</sup> Compárese la Figura 3.22 con las demás de esta subsección y la subsección previa.

### 3. Resultados y análisis

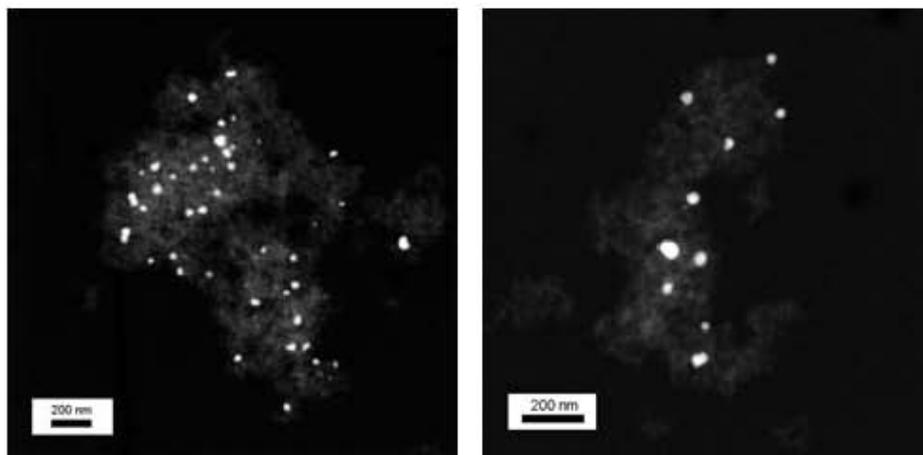
*superficie*, está situado en 516 nm. Éste puede estar asociado tanto a efectos multipolares como a efectos de dispersión, como consecuencia del incremento del tamaño de las NPs.



**Figura 3.17** Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 h, 300°C, aire.



**Gráfica 3.6** Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tamaño promedio de 34.1 nm.

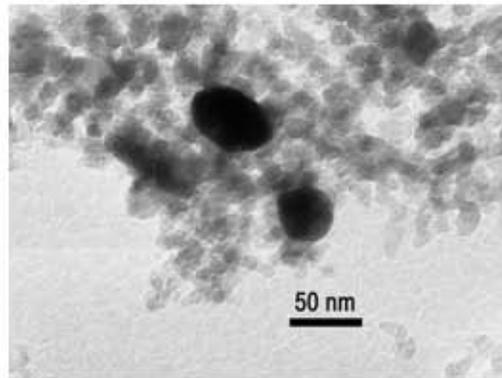


**Figura 3.18** Micrografía por Contraste Z de la muestra con nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un diámetro promedio de 34.1 nm

En la Figura 3.18 se muestra la micrografía por contraste Z de la muestra cuyo diámetro promedio fue de  $34.1 \pm 9.51$  nm. Las regiones más claras corresponden a átomos con número atómico mayor, en este caso Au; las regiones medianamente claras corresponden a

### 3.2 Nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mayores de 5 nm

un número atómico menor que el Au, en este caso la alúmina<sup>25</sup>; la región negra corresponde a la película de carbón de la microrejilla. Aparentemente, la forma de la nanopartícula es elipsoidal, pero si se observa detenidamente se encuentra que en algunos casos se presenta una coalescencia entre dos partículas esféricas. Se observa además que la distribución de tamaños no es homogénea, de este modo se tienen partículas con un diámetro desde 10 nm hasta 100 nm.



**Figura 3.19** Micrografía por TEM de la muestra con nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un diámetro promedio de 34.1 nm

En la Figura 3.19 se observa la micrografía por TEM de la muestra con NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 34.1 nm. La diferencia entre las NPs de Au y la alúmina es apreciable, además se observa que el área interfacial compartida por ambos ha disminuido considerablemente. Debido a la baja amplificación del microscopio, alrededor de 200 mil aumentos, la forma de las NPs parece ser esferoidal. De ser esto cierto, o al menos cercano, estas partículas pueden tratarse con la teoría de Mie haciendo las correcciones debidas a la interacción del campo electromagnético con el soporte. También se puede observar en esta figura que los tamaños de las NPs de Au son comparables o, a veces, mayores al tamaño de grano de la alúmina, por lo que para ciertas regiones, distinguir mediante TEM entre las partículas y la alúmina, resulta ciertamente complicado. El empleo de la técnica de contraste Z resuelve este problema, debido a que esta técnica de microscopía nos provee de imágenes en donde los átomos más pesados, en este caso Au, se distinguen fácilmente, tanto del soporte como de la película de carbón de la microrejilla. De esta manera, incluso para amplificaciones bajas, es evidente la presencia de partículas de Au.

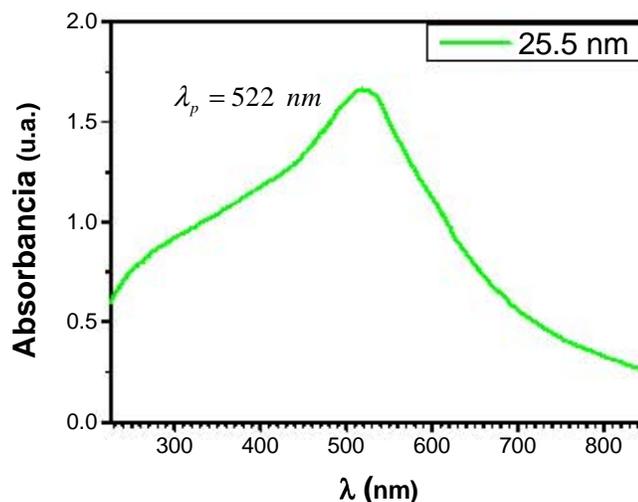
---

<sup>25</sup> Tanto el Al como el O tienen número atómico menor (13 y 8, respectivamente)

### 3. Resultados y análisis



Figura 3.20 Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 h, 400°C, aire.

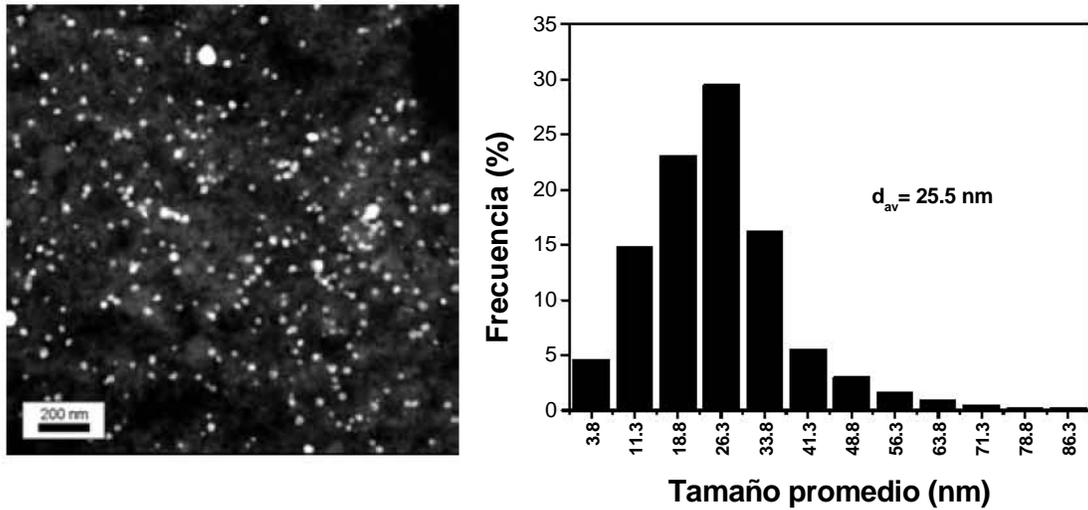


Gráfica 3.7 Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tamaño promedio de 25.5 nm.

En la Gráfica 3.7 se observa el espectro de absorción óptica correspondiente a la muestra en polvo obtenida después de tratar térmicamente a una temperatura de 400 °C, durante 4 h, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo de 0.16 mL/min · mg la *muestra precursora de las NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5 nm*. El polvo final obtenido se muestra en la Figura 3.20. Se puede observar que la intensidad, así como la posición del máximo de la banda de absorción, presentan diferencias con respecto a la muestra con NPs de 34.1 nm. La banda de absorción es menos ancha con respecto a la de la Gráfica 3.6, lo cual se atribuye a que el tamaño promedio de las NPs disminuyó, como se puede observar en la Figura 3.21.

A partir de la micrografía por contraste Z, como la mostrada en la Figura 3.21, se obtuvo la distribución de tamaños y el diámetro promedio, el cual fue de  $25.5 \pm 12.47$  nm. Para obtener la distribución de tamaños se contaron 438 nanopartículas. Se puede observar en esta distribución que casi el 80 % de las NPs tienen diámetros menores de 40 nm. De este modo, el máximo y la forma del espectro de absorción óptica se deben a partículas con un diámetro alrededor de los 20 nm, con forma esferoidal.

### 3.2 Nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mayores de 5 nm

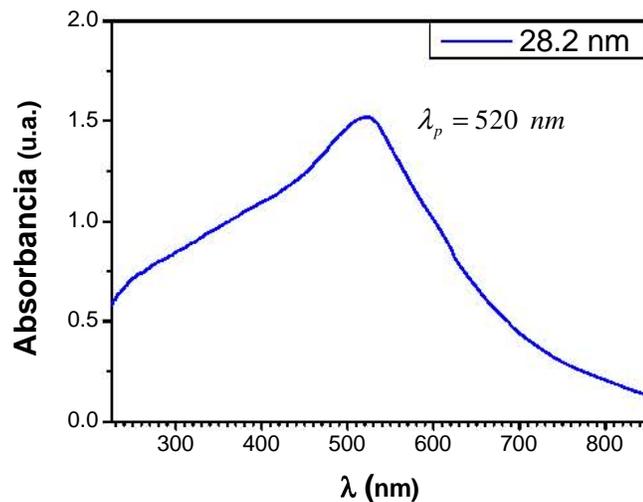


**Figura 3.21** Micrografía por Contraste Z y distribución de tamaños de la muestra con nanopartículas con diámetro promedio de 25.5 nm.

En la Gráfica 3.8 se observa el espectro de absorción correspondiente a la muestra en polvo obtenida después de tratar térmicamente durante 4 h, a una temperatura de 500 °C, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo de 0.16 mL/min · mg la *muestra precursora de las NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5 nm*. El polvo final obtenido se muestra en la Figura 3.22. Se puede observar que la forma del espectro de absorción óptica de las dos muestras anteriores se sigue conservando. Sin embargo, el máximo de la banda de absorción ahora se sitúa en 520 nm.



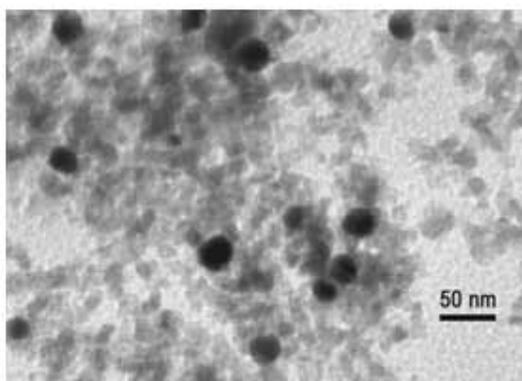
**Figura 3.22** Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1 h, 500°C, aire.



**Gráfica 3.8** Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tamaño promedio de 28.2 nm.

### 3. Resultados y análisis

En la Figura 3.23 se observa la micrografía por TEM de la muestra con NPs con un diámetro promedio de  $28.2 \pm 6.70$  nm. En esta imagen se observa que las NPs de Au siguen presentando forma esferoidal, por lo que su espectro mostrado en la Gráfica 3.8 puede ser tratado con la teoría de Mie, haciendo las correcciones debidas al soporte.



**Figura 3.23** Micrografía por TEM de la muestra con nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diámetro promedio de 28.2 nm

### 3.2.2 Análisis de resultados de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > 5 nm

Las muestras estudiadas en esta sección presentan ciertas diferencias con respecto a los espectros mostrados en §3.1. En primer lugar a medida que el tamaño promedio de las NPs se va incrementando se observa que la posición del *plasmón de superficie* presenta un corrimiento hacia el UV. Por otro lado, el ensanchamiento de la banda de absorción se va formando hacia el UV. Cabe aclarar que en la preparación de las NPs con un tamaño promedio de 34.1 nm, el tamaño obtenido fue mayor al esperado. Esto se debió a que el flujo relativo utilizado fue demasiado bajo. Este parámetro se corrigió con la muestra equivalente para Au/TiO<sub>2</sub>.

Por otro lado, es claro que la variación del tamaño permite observar contribuciones al espectro de absorción óptica que pueden deberse a efectos de dispersión y/o efectos multipolares. En la Gráfica 3.9 se muestran en líneas roja, verde y azul, los espectros de absorción óptica obtenidos de las NPs con un tamaño promedio de 34.1, 25.5 y 28.2 nm, respectivamente. En el espectro en línea roja se observa que el *plasmón de superficie* está situado en 516 nm, ligeramente alejado del que presentan las NPs mostradas en la sección anterior, en 500 nm. Debido a que la distribución de tamaños para esta muestra, Figura 3.18, es inhomogénea<sup>26</sup>, se cree que las NPs de mayor tamaño contribuyen al espectro de absorción debido a efectos de dispersión, mientras las no muy grandes, es decir, las que presentan tamaños cercanos o apenas por arriba de 20 nm, contribuyen con un corrimiento hacia el UV como consecuencia de efectos multipolares. En este caso, dichos efectos multipolares están relacionados con el tamaño finito de las NPs. Si el tamaño de las NPs crece la distribución inhomogénea provocada por la interacción partícula-soporte cada vez va siendo menor. De todo lo anterior se llega a que dicho espectro es en realidad la superposición de estos dos efectos, uno de tipo multipolar y otro de dispersión<sup>27</sup>. Se sabe que ambos fenómenos están claramente presentes en tamaños menores y mayores a 20 nm [6, 9, 30, 31].

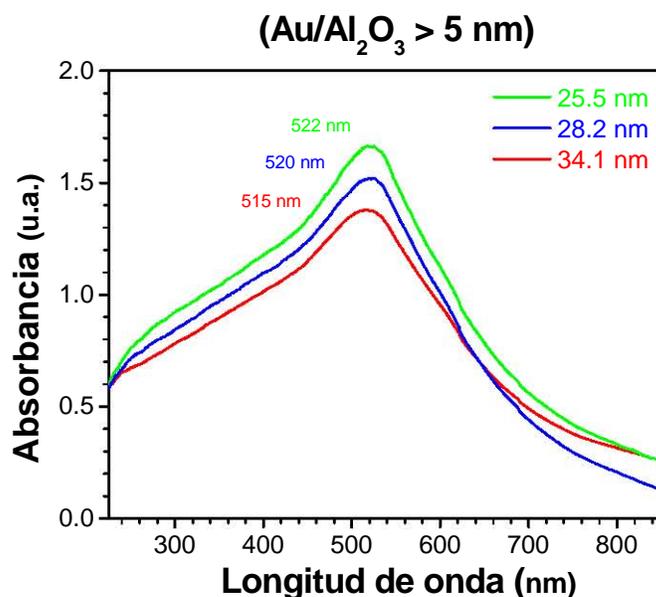
Para el caso de la muestra que presentó NPs con un tamaño promedio de 25.5 nm, línea verde, Gráfica 3.9, se observa que la banda de absorción óptica presenta un máximo de absorción en la posición 522 nm. Además, se observa que el ancho ha aumentado y que la intensidad del *plasmón de superficie* también. Este corrimiento pudiera estar asociado a efectos de dispersión más que a efectos multipolares, sin embargo, éstos últimos siguen estando presentes ya que, como se puede observar en la micrografía de la Figura 3.21, esta muestra presenta tamaños de partícula desde 3.8 hasta 86.3 nm. Y sabemos por lo explicado en la sección anterior un cambio en la forma de las NPs también contribuyen al espectro de absorción óptica. Aún cuando esto sucede, el mayor porcentaje se encuentra alrededor de

<sup>26</sup> Y en general para todas las muestras con nanopartículas mayores de 5 nm preparadas en esta Tesis.

<sup>27</sup> La manera más simple de ver el problema es considerando sólo estos dos efectos, ya que es difícil identificar la banda cada modo de resonancia correspondiente a determinado efecto multipolar.

### 3. Resultados y análisis

los 26.3 nm, donde los efectos de dispersión para partículas esféricas y metálicas comienzan a hacerse presentes.



**Gráfica 3.9** Espectros de absorción óptica para las muestras con nanopartículas metálicas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con tamaños promedio de 34.1, 25.5 y 28.2 nm.

Por último, para la muestra con NPs con un tamaño promedio de 28.2 nm línea azul de la Gráfica 3.9, se observa que el *plasmón de superficie* se sitúa entre los valores 516 y 522 nm, que presentaron las muestras con NPs de 34.1 y 25.5 nm, respectivamente. Específicamente, esta muestra presentó el *plasmón de superficie* en 520 nm, así como también una ligera disminución en la intensidad del máximo de absorción. Todo esto hace pensar que esta muestra presenta tanto efectos multipolares como de dispersión. No se puede determinar que tipo de efecto está más presente que otro, pero se intuye por los resultados de las muestras anteriores que debe ser una contribución intermedia entre los espectros con NPs de 34.1 y 25.5 nm.

El corrimiento hacia el UV presente en estas muestras está directamente relacionado al incremento del tamaño promedio de las NPs de las muestras. A medida que el tamaño promedio aumenta los efectos multipolares debidos al soporte van disminuyendo y los efectos multipolares debidos al tamaño finito de las NPs se van haciendo presentes.

### 3.3 Nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> < 5 nm

#### 3.3.1 Absorción y microscopía de Au/TiO<sub>2</sub> < 5 nm

Como se mostró en §3.1, la atmósfera utilizada durante el tratamiento térmico es determinante en la constitución final de las NPs. En esta sección se presentan cinco muestras con NPs de Au/TiO<sub>2</sub> con un diámetro promedio menor a 5 nm. Tanto las condiciones de preparación, como los tamaños obtenidos, que se muestran en la Tabla 3.3, son similares a los mostrados en §3.1.

**Tabla 3.3**  
Muestras de Au/TiO<sub>2</sub> < 5 nm preparadas con DPU

Condiciones de preparación				Resultados		
Tiempo de agitación	T de tratamiento	Flujo relativo	Atmósfera	$\lambda_p$	$\bar{d}$	$\sigma$
<i>h</i>	°C	<i>mL/min · mg</i>		<i>nm</i>	<i>nm</i>	<i>nm</i>
16	150	1.5	H <sub>2</sub>	527	2.1	0.73
16	200	2.0	aire	540	2.3	0.73
16	300	2.0	aire	536	2.9	1.11
16	400	2.0	aire	540	3.2	1.03
16	500	2.0	aire	540	4.0	0.95

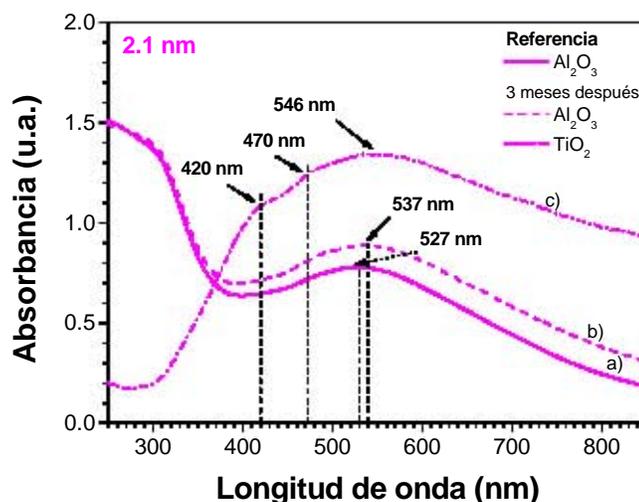
#### *Muestra tratada en H<sub>2</sub>*

En la Gráfica 3.10 se observa el espectro de absorción óptica de la muestra con NPs de Au con un tamaño promedio de 2.1 nm. Dicha muestra se obtuvo como resultado de tratar térmicamente durante 2 h, a 150 °C, en una atmósfera de H<sub>2</sub> y con un flujo relativo de 1.5 mL/min · mg la *muestra precursora de las NPs de Au/TiO<sub>2</sub> < 5 nm*. El polvo obtenido después de este tratamiento se muestra en la Figura 3.24. En la Gráfica 3.10 se pueden observar tres espectros de absorción óptica, en línea continua a), tomado días después de la preparación de esta muestra, que presenta dos bandas de absorción. La primera en la región UV con un máximo de absorción alrededor de 300 nm, la cual corresponde a la absorción de titania y a las transiciones *interbanda* del Au. La segunda banda, con un máximo en 527 nm, la cual corresponde al *plasmón de superficie* de las NPs de Au de esta muestra. Debe resaltarse que todos los espectros de absorción óptica para las muestras de Au/TiO<sub>2</sub>, inicialmente, se obtuvieron utilizando como referencia la alúmina. Fue hasta tres meses después que se midieron de nuevo dichos espectros, donde se utilizaron la alúmina y la titania, como referencias.

### 3. Resultados y análisis

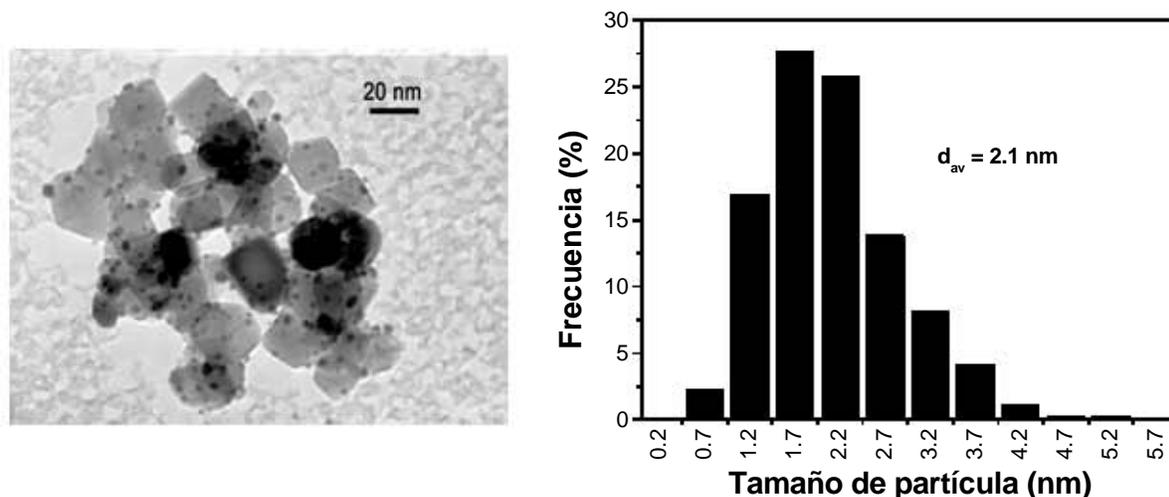


Figura 3.24 Au/TiO<sub>2</sub> 16 h, 150°C, H<sub>2</sub>.



Gráfica 3.10 Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> con tamaño promedio de 2.1 nm.

Como se mencionó anteriormente, Akita et al. reportan que a medida que las muestras son expuestas a condiciones ambientales, éstas comienzan, o pueden comenzar a provocar un aumento en el tamaño promedio de las NPs. Debido a que las muestras más susceptibles a presentar dicha evolución son las muestras tratadas en H<sub>2</sub>, se decidió realizar un estudio de absorción óptica tres meses después de haber preparado esta muestra y de haber tomado sus primeros espectros. Este estudio se muestra en la Gráfica 3.10, en la cual se puede observar uno con la alúmina b) como referencia (línea rayada) y otro con la titania b) como referencia (línea punteada y rayada). Para el espectro en línea rayada se puede observar que la banda de absorción en la región UV no presenta cambio alguno, en cambio el *plasmón de superficie* se ha corrido 10 nm hacia el rojo con respecto al espectro anterior a), esto es, ahora situado en 537 nm y ha aumentado significativamente la intensidad de la banda asociada al *plasmón de superficie*. Para el espectro en línea punteada y rayada se observa que, cuando se “elimina” la respuesta óptica de la titania, el *plasmón de superficie* se sitúa en 546 nm. Se sabe que la titania es un semiconductor que, al ser irradiado por luz UV, comienza a inyectar electrones en la banda de conducción y a generar huecos en la banda de valencia. Por otro lado, en este mismo espectro se observan dos hombros pequeños alrededor de 415 y 470 nm, el cual puede deberse modos de resonancia multipolar y/o a la geometría de las NPs.



**Figura 3.25** Micrografía por TEM y distribución de tamaño de Au/TiO<sub>2</sub> de 2.1 nm

En la Figura 3.25 se observa la micrografía por TEM del polvo mostrado en la Figura 3.24. Del estudio de TEM se obtuvo el diámetro promedio de esta muestra, con un valor de  $2.1 \pm 0.73$  nm. Debe mencionarse que el soporte (titania) se define mejor en el estudio por TEM que en las micrografías de las secciones 3.1 y 3.2, lo cual se debe a la naturaleza electrónica y cristalina de la titania. El haz de electrones que atraviesa la muestra presenta mayor difracción, además de que conduce mejor los electrones, lo cual hace que la imagen presente mayor contraste entre la titania, las partículas de Au y la película de carbón.

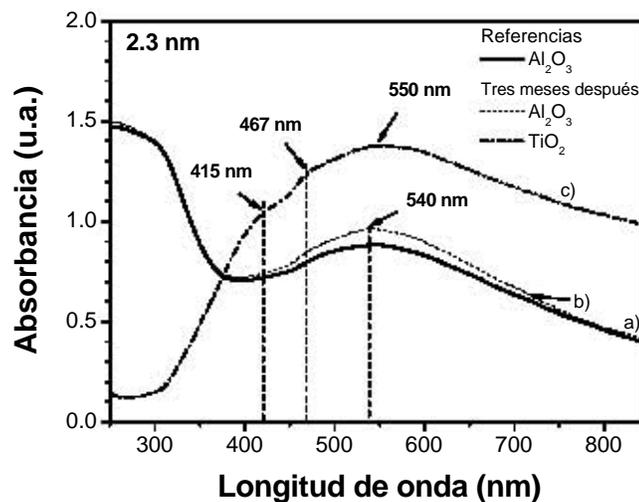
#### *Muestra tratada en aire a 200 °C*

En la Gráfica 3.11 se observa el espectro de absorción óptica de la muestra con NPs con un tamaño promedio de 2.3 nm, tomado un día después de la preparación, línea continua. Dicha muestra se obtuvo como resultado de tratar térmicamente durante 4 h, a 200 °C, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo de 2.0 mL/min · mg la *muestra precursora de las NPs de AuTiO<sub>2</sub> < 5 nm*. El polvo final obtenido después del tratamiento térmico se muestra en la Figura 3.26.

### 3. Resultados y análisis



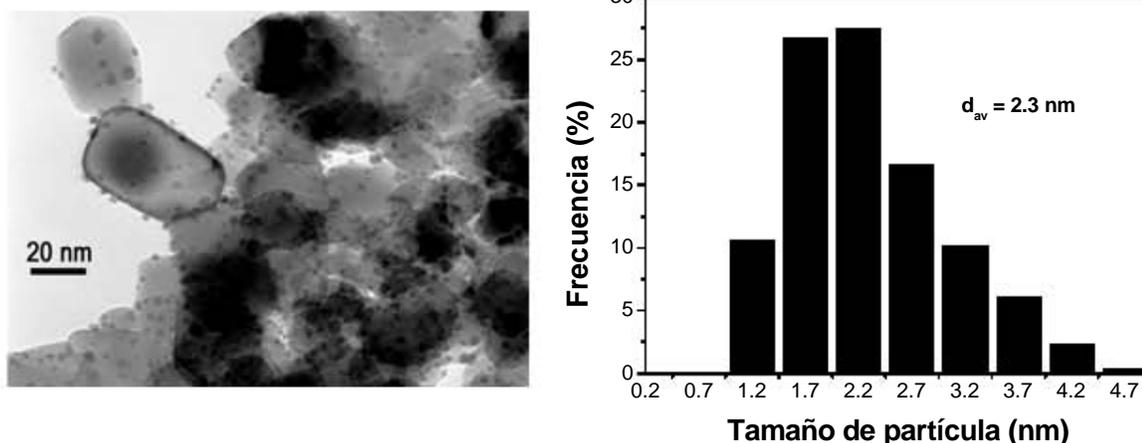
Figura 3.26 Au/TiO<sub>2</sub> 16 h, 200°C, aire.



Gráfica 3.11 Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> con tamaño promedio de 2.3 nm.

En el espectro en línea continua a) de la Gráfica 3.11 se pueden observar dos bandas de absorción óptica, la primera debida a la absorción de la titania en la región UV, y la segunda asociada al *plasmón de superficie* con un máximo en 540 nm. Como se observa en la sección 3.1, la atmósfera en la cual es tratada la *muestra precursora* determina la forma de las NPs obtenidas. Este corrimiento puede hacer pensar que, también para esta muestra, el corrimiento se debe a un cambio en la forma de las NPs. En la Gráfica 3.11 también se observa el espectro en línea rayada b) correspondiente al estudio de absorción óptica tomado tres meses después, y en donde no se presenta un corrimiento en la posición del pico máximo del *plasmón de superficie*, pero sí un ligero incremento en la intensidad de la absorbancia. Por otro lado, se muestra el espectro en línea punteada y rayada c) cuando se toma como referencia la titania, en el cual se hacen más evidentes otros picos de absorción situados alrededor de 415 y 467 nm, sin embargo la posición del *plasmón de superficie* situado en 540 nm para los dos espectros anteriores, se presenta en 550 nm.

En la Figura 3.27 se observa la micrografía por TEM, así como la distribución de tamaños que presenta el polvo mostrado en la Figura 3.26. El diámetro promedio que exhibe esta muestra es de  $2.3 \pm 0.73$  nm. Se puede observar tanto en la micrografía, como en la distribución de tamaños que el tamaño de las NPs es bastante homogéneo.



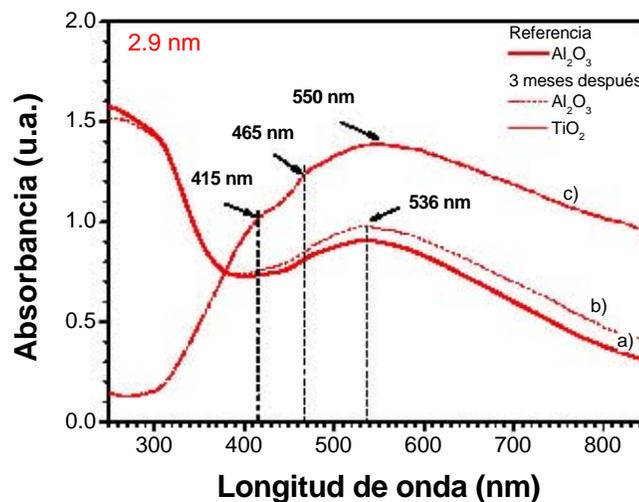
**Figura 3.27** Micrografía por TEM y distribución de tamaño de Au/TiO<sub>2</sub> de 2.3 nm

#### Muestra tratada en aire a 300 °C

En la Gráfica 3.12 se observan los espectros de absorción óptica de la muestra con NPs de Au soportadas en titania con un tamaño promedio de 2.9 nm. Dicha muestra se obtuvo como resultado de tratar térmicamente durante 4 h, a 300 °C, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo de 2.0 mL/min · mg la *muestra precursora de las NPs < 5 nm de Au/TiO<sub>2</sub>*. El polvo final obtenido se muestra en la Figura 3.28. En la Gráfica 3.12 se presentan tres espectros, el primero en línea continua a) y que corresponde al estudio realizado justo después de la preparación. Este espectro presenta dos bandas de absorción óptica, la primera debida a la absorción de la titania y la segunda, con un máximo en 536 nm, asociada al *plasmón de superficie*.



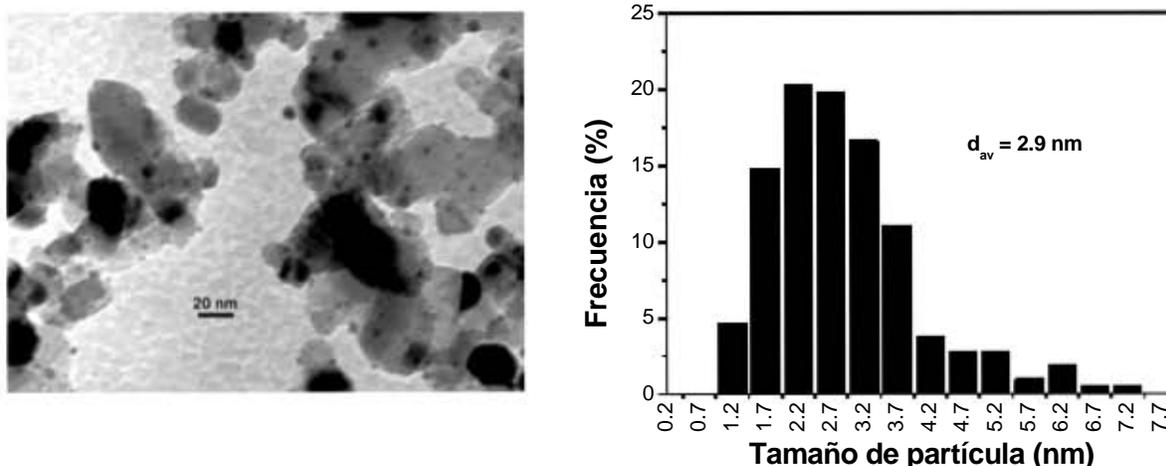
**Figura 3.28** Au/TiO<sub>2</sub> 16 h, 300°C, aire.



**Gráfica 3.12** Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> con tamaño promedio de 2.9 nm.

### 3. Resultados y análisis

Los espectros tomados tres meses después del primer estudio a), se muestra en línea rayada b) (referencia alúmina) y en línea rayada y punteada c) (referencia titania). El espectro en línea rayada no presenta corrimiento en la posición del *plasmón de superficie* con respecto al mostrado en a). Sin embargo, si se observa un incremento en la intensidad del máximo de absorción situado en 536 nm. Por otro lado, el espectro mostrado en c) se observa dos picos más situados en 415 y 465 nm, mismos que se observan ligeramente en a) y b). El máximo de absorción en c) se observa corrido hacia el rojo y se sitúa en 550 nm. En la Figura 3.29 se observa la micrografía por TEM y la distribución de tamaños que presenta el polvo mostrado en la Figura 3.28. De dicha distribución se obtuvo un diámetro promedio de  $2.9 \pm 1.11$  nm. Se observa tanto en la micrografía, como en la distribución de tamaños, que el tamaño de las NPs no es tan homogéneo como el que presenta la micrografía de la Figura 3.27.



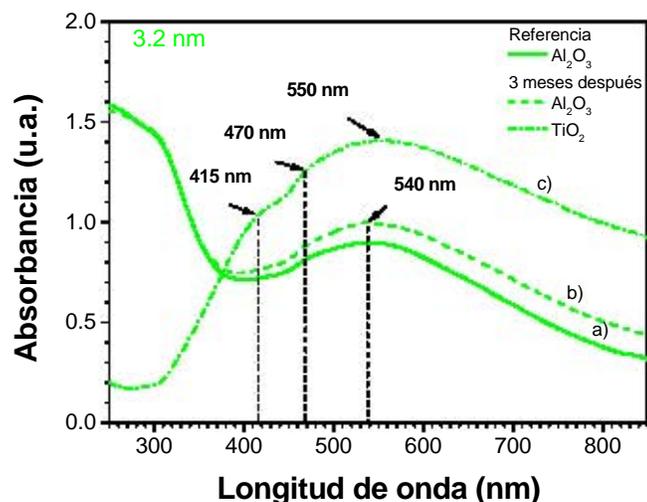
**Figura 3.29** Micrografía por TEM y distribución de tamaño de la muestra con nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> con un tamaño promedio de 2.9 nm

#### *Muestra tratada en aire a 400 °C*

En la Figura 3.30 se muestra el polvo final obtenido al tratar térmicamente durante 4 h, a 400 °C, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo de 2.0 mL/min·mg la *muestra precursora de las NPs de Au/TiO<sub>2</sub> < 5 nm*. En la Gráfica 3.13 se pueden presentar tres espectros de absorción óptica, El primero en línea continua a), el cual presenta dos bandas de absorción óptica, la primera alrededor de 300 nm, debida a la absorción de la titania, y la segunda, con un máximo en 540 nm, correspondiente al *plasmón de superficie*.



Figura 3.30 Au/TiO<sub>2</sub> 16 h, 400°C, aire.



Gráfica 3.13. Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> con un tamaño promedio de 3.2 nm.

También en la Gráfica 3.13 se presentan los espectros de absorción obtenidos tres meses después de la preparación de esta muestra. El espectro en línea rayada b) presenta la misma forma y las bandas del espectro en a), sin embargo el máximo de absorción situado en 540 nm se ha incrementado apreciablemente. Por otro lado, el espectro mostrado en línea rayada y punteada (referencia titania) presenta claramente más de un pico de resonancia. Los cuales se sitúan en 415 y 470 nm, que en los espectros anteriores a) y b) no alcanzan a apreciarse. También se observa que el *plasmón de superficie* situado anteriormente en 540 nm, ahora se ubica en 550 nm.

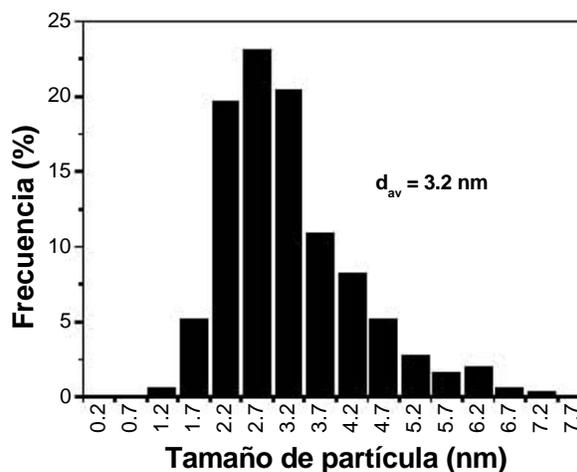
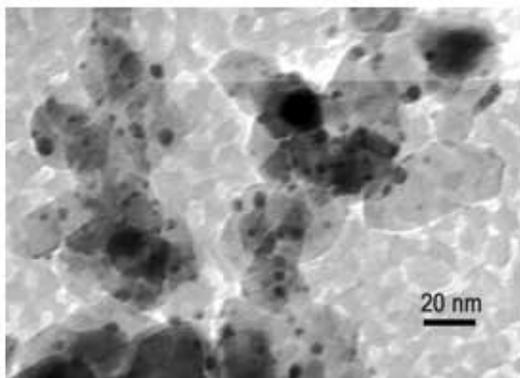


Figura 3.32 Micrografía por TEM y distribución de tamaño de la muestra con nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> con un tamaño promedio de 3.2 nm

### 3. Resultados y análisis

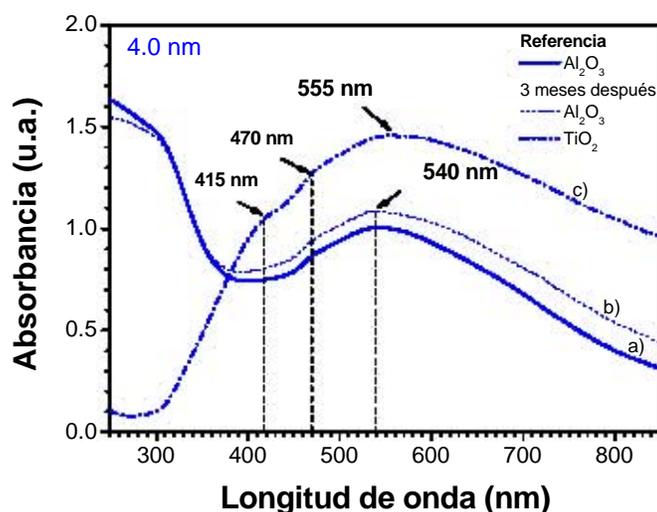
En la Figura 3.32 se observa la micrografía por TEM y la distribución de tamaños de la muestra con diámetro promedio de  $3.2 \pm 1.03$  nm. Se observa que la distribución de tamaños sigue siendo un poco inhomogénea, como lo presenta la muestra con NPs con tamaño promedio de 2.9 nm.

#### *Muestra tratada en aire a 500 °C*

En la Figura 3.33 se muestra el polvo obtenido después de tratar térmicamente durante 4 h, a 500 °C, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo de 2.0 mL/min·mg la muestra precursora de las NPs de  $Au/TiO_2 < 5$  nm. Los espectros de absorción tomados a esta muestra se muestra en la Gráfica 3.14, en línea continua a) se presenta el espectro tomado justo después de la preparación de la muestra, dicho espectro presenta dos bandas de absorción una correspondiente a la absorción de la titania en la región UV y la otra correspondiente al *plasmón de superficie* situado en 540 nm.



Figura 3.33  $Au/TiO_2$  16 h, 500°C, aire.

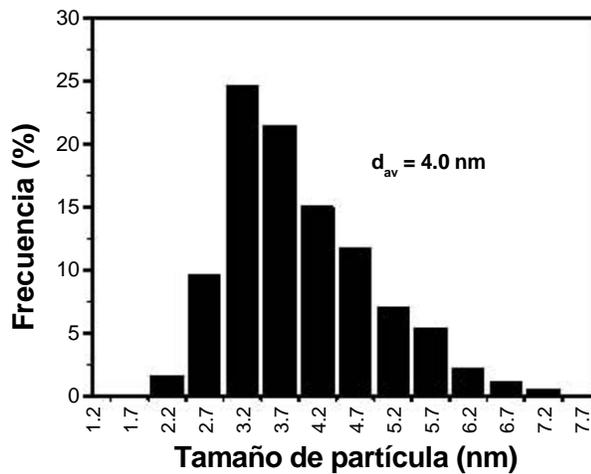
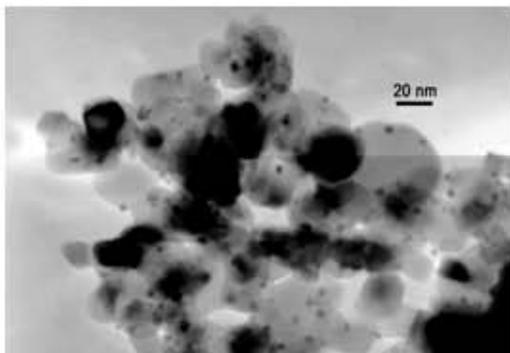


Gráfica 3.14 Espectro de absorción óptica de nanopartículas de  $Au/TiO_2$  con un tamaño promedio de 4.0 nm.

Además en la Gráfica 3.14 se presentan los espectros tomados tres meses después de haber preparado la muestra, uno utilizando como referencia la alúmina, en línea rayada b), y otro utilizando la titania, en línea rayada y punteada c). El espectro mostrado en b) sólo presenta un cambio ligero en la intensidad del máximo de absorción óptica. Mientras que el mostrado en c) presenta un corrimiento hacia el rojo teniendo ahora el máximo de absorción óptica en 555 nm, así como dos picos más situados en 415 nm y 470 nm.

En la Figura 3.34 se observa la micrografía por TEM y la distribución de tamaños de la muestra con NPs de  $Au/TiO_2$  con tamaño promedio de 4.0 nm. Del estudio de TEM se determinó el tamaño promedio y su desviación estándar, obteniendo un valor de

$4.0 \pm 0.95$  nm. En la distribución de tamaños se puede observar claramente el incremento en el número de partículas de mayor tamaño, lo que da como resultado un valor mayor para el tamaño promedio de esta muestra.

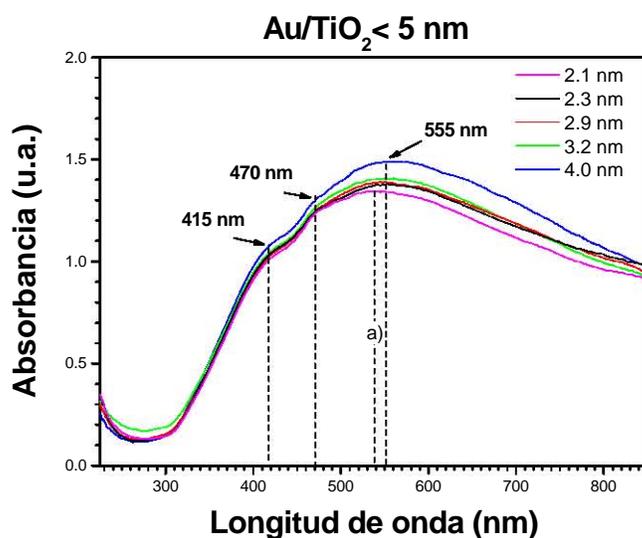


**Figura 3.34** Micrografía por TEM y distribución de tamaños de la muestra con nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> con tamaño promedio de 4.0 nm.

### 3. Resultados y análisis

#### 3.3.2 Análisis de resultados de Au/TiO<sub>2</sub> < 5 nm

En §3.1 y §3.2 de este capítulo se estudiaron las propiedades ópticas de partículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se observó que este tipo de material tiene una muy buena respuesta óptica. Esto tiene que ver con las propiedades ópticas de la alúmina, que presenta una absorción mínima y constante de la radiación electromagnética. Sin embargo, cuando en la preparación de las NPs se escoge la titania, se observa, además de un cambio en las propiedades catalíticas, un cambio en las propiedades ópticas de las NPs soportadas en este material. Las propiedades catalíticas son ampliamente discutidas en las referencias [11, 23], y esencialmente tienen que ver con la relación superficial entre el soporte y el tamaño de las NPs de Au<sup>0</sup>.



**Gráfica 3.15** Espectros de absorción óptica tomando como referencia la titania y obtenidos tres meses después de haber preparado las muestras con nanopartículas con diámetro promedio de 2.1 nm (línea rosa), 2.3 nm (línea negra), 2.9 nm (línea roja), 3.2 nm (línea verde) y 4.0 nm (línea azul).

Para realizar una comparación cualitativa de todos los espectros mostrados en esta sección se presenta la Gráfica 3.15, donde se observan únicamente los espectros tomados tres meses después de la preparación y utilizando la titania como referencia. Cuando se utiliza esta referencia los modos de resonancia se hacen más notorios en el espectro de absorción óptica.

#### *Muestra tratada en H<sub>2</sub>*

En la Gráfica 3.15, en línea rosa, se presenta el espectro de absorción óptica de las NPs de Au/TiO<sub>2</sub> con  $\bar{d} = 2.1$  nm. El cual presenta un máximo de absorción en 540 nm, con un corrimiento hacia el UV con respecto a los espectros de las muestras tratadas en aire. Esta

claro que este corrimiento está relacionado con la atmósfera de H<sub>2</sub> en la cual fue tratada térmicamente esta muestra. Por otro lado si se compara el *plasmón de superficie* con el de las NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con  $\bar{d} = 1.7$  nm, se encuentra un corrimiento cercano a 50 nm. Este corrimiento se explica debido al cambio de soporte utilizado, y como se observa en la Figura 1.14, el plasmón debe presentar un corrimiento hacia el rojo debido al incremento del índice de refracción de la titania [29, 41]. El espectro en línea rosa, también presenta una intensidad muy baja así como un ancho bastante notorio. Esta forma en la banda de absorción del *plasmón de superficie* pudiera asociarse a una concentración baja de NPs de Au en la muestra, sin embargo, tanto en la preparación de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, como en la de Au/TiO<sub>2</sub>, se utilizó el mismo porcentaje en peso (8 wt %) de Au sobre el soporte. Y se sabe que, tanto para alúmina como para la titania, el valor experimental del wt % comparado con el teórico son bastante cercanos [26]. Se desecha también el probable efecto producido por la distribución de tamaños de las NPs ya que, como se observa en la Tabla 3.3 y en la Figura 3.25, la  $\sigma$  obtenida es muy pequeña y el valor máximo obtenido en el tamaño es de ~6 nm.

Entonces, los fenómenos deben estar relacionados directamente con las propiedades del soporte y la interacción de la titania con las partículas. En la sección 3.1 ya se mencionaron los principales efectos que produce la relación partícula/soporte, cuando se irradia con luz. Y sabemos que, por condiciones energéticas, las NPs de Au a esta escala ( $\bar{d} < 5$  nm) comúnmente se arreglan en formas poliédricas. Debido a que las muestras de esta sección no fueron estudiadas mediante HRTEM, no se sabe que tipo de forma pueden presentar. Sin embargo, por el corrimiento del *plasmón de superficie* de esta muestra, se estima éstas puedan presentar distinta forma dependiendo de la atmósfera en la que se tratan las muestras. Cualquiera que fuera la forma, se sabe que las inhomogeneidades en la distribución de carga, del sistema partícula/sustrato, induce efectos multipolares [29, 37]. Si a esto se le agregan las inhomogeneidades producidas por la geometría de la partícula el resultado es un espectro con distintos modos de resonancia. Si esto ocurre, y considerando que la nanopartícula se encuentra muy cerca del soporte, se puede explicar de esta forma la banda tan ancha presentada por esta muestra, en donde la banda sería la superposición de todas las contribuciones multipolares y las contribuciones del campo inducido. Por otro lado, si la partícula se aleja del soporte, los efectos multipolares debido al soporte comienzan a ser menores [29].

Como se ha mencionado previamente, la Gráfica 3.15 muestra los estudios realizados tres meses después de haber preparado esta muestra. En particular, el espectro en línea rosa mostrado en esta gráfica presenta un máximo de absorción óptica en 540 nm. Dicho resultados contrasta con el espectro tomado justo después de la preparación, Gráfica 3.10a), el cual presenta un máximo de absorción óptica en 527 nm. Estos resultados sugieren una evolución de la muestra como consecuencia de la interacción con el medio ambiente. Sin

### 3. Resultados y análisis

embargo, la información no es suficiente para determinar de qué manera el medio está alterando a las NPs de Au, al soporte o al área compartida por el sistema partícula/soporte.

#### *Muestras tratadas en aire*

La Gráfica 3.15 se muestra con una línea negra, una roja, una verde y una azul los espectros de absorción óptica correspondientes a las muestras con un diámetro de 2.3, 2.9, 3.2 y 4.0 nm, respectivamente. Estos espectros fueron obtenidos tres meses después de haber preparado las muestras.

Si se comparan los cuatro espectros citados anteriormente, se observará de manera general que la posición del plasmón de superficie de cada una de ellas, se sitúa alrededor de los 540 nm, el incremento en el máximo de absorción es casi nulo, excepto para la muestra con  $\bar{d} = 4.0$  nm, donde ya es apreciable un incremento en la intensidad del plasmón.

Por otro lado, la Gráfica 3.15 también nos permite ver que además de la resonancia principal alrededor de los 540 nm, existen otras dos resonancias alrededor de los 415 y 470 nm. La primera en 415 nm, aparece en todas las muestras con NPs de Au/TiO<sub>2</sub> tanto menores como mayores de 5 nm, incluso se incrementa en estas últimas<sup>28</sup>. Por otro lado, el pico situado en 470 nm, sólo es apreciable en todas las muestras con NPs de Au/TiO<sub>2</sub> < 5 nm y en la última muestra de la sección siguiente con  $\bar{d} = 18.8$  nm.

La forma de estos espectros hace pensar en un efecto directo del soporte sobre los modos de resonancia de las NPs. Como ya se ha explicado brevemente, las NPs inducen una polarización que provoca inhomogeneidades en la distribución de carga del sistema y como consecuencia la banda que se observa es la superposición de esos modos resonantes. No sólo eso, sino que el tamaño de las NPs influye de manera tal que a medida que este aumenta disminuyen estas inhomogeneidades.

La disminución de estas inhomogeneidades se traduce en una menor contribución de los modos multipolares. En la Gráfica 3.15 si se comparan los espectros correspondientes a 2.3, 2.9, 3.2 y 4.0 nm, se observa que en la región cercana al infrarrojo a medida que el tamaño aumenta la absorción disminuye. Esto se debe a que el incremento del tamaño promedio provoca menor contacto con el soporte y los efectos multipolares debido a los efectos del soporte disminuyen.

---

<sup>28</sup> Como se verá en la siguiente sección

### 3.4 Nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> > 5 nm

#### 3.4.1 Absorción y microscopía de Au/TiO<sub>2</sub> > 5 nm

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para tres muestras con NPs de Au/TiO<sub>2</sub> con  $\bar{d} > 5$  nm. En la Tabla 3.4 se observan las condiciones de preparación, así como los resultados obtenidos mediante el estudio por microscopía electrónica y absorción óptica. En esta sección no se presenta la distribución de tamaños para ninguna de las muestras, debido a que la cantidad de partículas medidas de las micrografías por TEM no se acercaron a las 250 partículas. No obstante, el tamaño promedio y la desviación estándar de las NPs sí pudo ser obtenido.

En la Tabla 3.4 se puede observar que, a diferencia de lo ocurrido en §3.2, en donde no se pudo controlar el tamaño de las NPs de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratadas a 300 °C, en esta sección si se pudo controlar el tamaño de las NPs de Au/TiO<sub>2</sub> a esta misma temperatura. Esto se consiguió aumentando ligeramente (de 0.16 a 0.20 mL/min·mg) el valor del flujo relativo. De esta manera, se observa que las muestras con NPs de Au/TiO<sub>2</sub> > 5 nm van presentando un tamaño promedio creciente a medida que aumentamos la temperatura.

**Tabla 3.4**  
Muestras de Au/TiO<sub>2</sub> > 5 nm preparadas con DPU

Condiciones de preparación				Resultados		
Tiempo de agitación <i>h</i>	T de tratamiento °C	Flujo relativo <i>mL/min·mg</i>	Atmósfera	$\lambda_p$ <i>nm</i>	$\bar{d}$ <i>nm</i>	$\sigma$ <i>nm</i>
1	300	0.20	aire	540	7.3	2.77
1	400	0.20	aire	550	13.4	2.60
1	500	0.20	aire	571	18.8	3.91

#### *Muestra tratada en aire a 300 °C*

En la Figura 3.35 se presenta el polvo obtenido después de tratar térmicamente durante 4 h, a 300°C, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo de 0.20 mL/min·mg la muestra precursora de las NPs de Au/TiO<sub>2</sub> > 5 nm. El polvo obtenido, el cual se muestra en la Figura 3.35, presenta un color púrpura mucho más intenso comparado el color que presentan las muestras con NPs de Au/TiO<sub>2</sub> < 5 nm. Esto de manera intuitiva nos hace pensar que el tamaño de las NPs de Au ha cambiado.

En la Gráfica 3.16 se presentan tres espectros tomados a esta muestra. El primero en línea continua a) que corresponde al estudio realizado unos días después de la preparación. En este espectro se observan dos bandas prominentes: una en la región UV correspondiente a la absorción de la titania y otra en la región visible, con un máximo de absorción situado en 540 nm. La forma de este espectro es similar a los espectros presentados en §3.3, con un notable incremento en la intensidad del máximo.

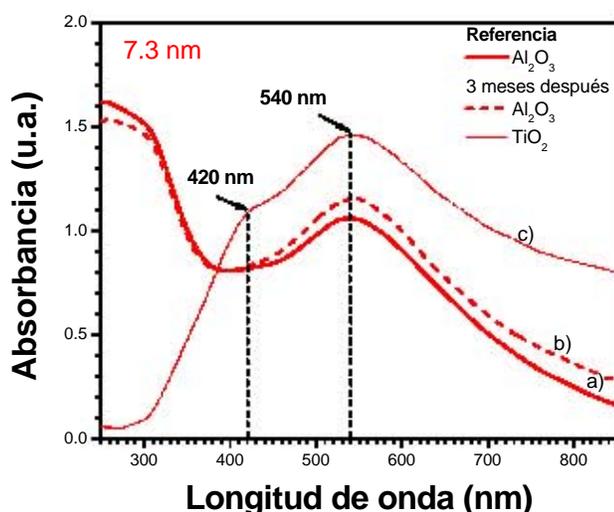
### 3. Resultados y análisis

En esta misma gráfica, en línea rayada b), se observa el espectro de absorción óptica (utilizando alúmina como referencia) tomado tres meses después de la preparación de esta muestra. Puede observarse en b) que la posición del *plasmón de superficie* no se ve modificada, sin embargo se observa un ligero incremento en la intensidad de este.

Por último, se presenta el espectro de absorción óptica, en línea rayada y punteada c), (utilizando titania como referencia) el cual fue tomado tres meses después de la preparación de la muestra. Este espectro muestra que existe un pico más de absorción situado en 420 nm, el cual no se aprecia claramente en los espectros mostrados en a) y b). La banda prominente con máximo en 540 nm sigue presentando y a diferencia de las muestras de §3.3, el pico no se corre hacia el rojo.

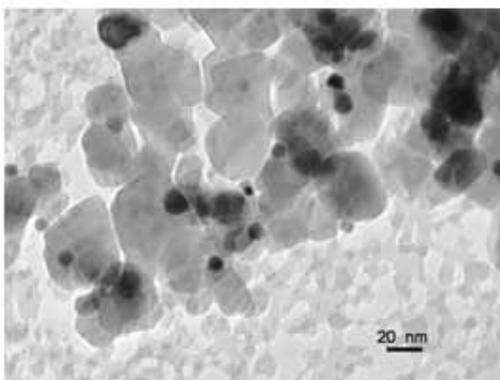


Figura 3.35 Au/TiO<sub>2</sub> 1 h, 300°C, aire.



Gráfica 3.16 Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> con un tamaño promedio de 7.3 nm.

En la Figura 3.36 se observa la micrografía por TEM de la muestra con NPs de Au/TiO<sub>2</sub> > 5 nm. Se puede observar que el tamaño de las NPs ha aumentado considerablemente. De esta micrografía también se observa que la densidad de NPs ha disminuido comparada con la que presentan las NPs de §3.3. Esto deja un inconveniente, y que se traduce en que el número de partículas contadas disminuyó de tal manera que se midieron apenas por arriba de 150 partículas. De esta manera se obtuvo un tamaño promedio de  $7.3 \pm 2.77$  nm. Debido a la amplificación de las imágenes, alrededor de 160 000X no es posible determinar la forma predominante de las NPs de esta muestra.



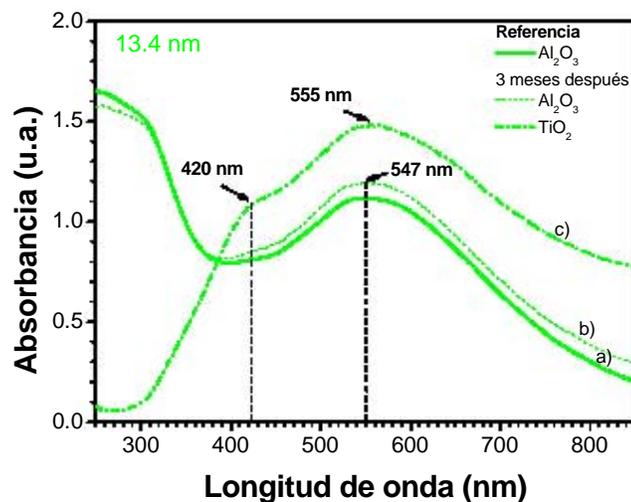
**Figura 3.36** Micrografía por TEM Au/TiO<sub>2</sub> de 7.3 nm

*Muestra tratada en aire a 400 °C*

En la Figura 3.37 se presenta el polvo obtenido después de tratar térmicamente durante 4 h, a 400 °C, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo de 0.20 mL/min·mg la muestra precursora de las NPs de Au/TiO<sub>2</sub> > 5 nm. En la Gráfica 3.17 se muestran tres espectros de absorción óptica tomados a esta muestra. De manera general estos tres espectros presentan un pico de absorción situado alrededor de 420 nm.



**Figura 3.37** Au/TiO<sub>2</sub> 1 h, 400°C, aire.



**Gráfica 3.17** Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> con tamaño promedio de 13.4 nm.

El espectro mostrado en línea continua a), de la Gráfica 3.17, fue tomado días después de la preparación de esta muestra, utilizando alúmina como referencia. Se observan dos bandas prominentes de absorción óptica la primera localizada en la región UV y que

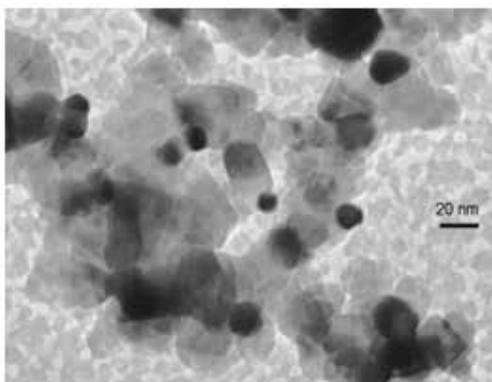
### 3. Resultados y análisis

corresponde a la absorción de la titania. La segunda localizada en la región visible está asociada al *plasmón de superficie* de las NPs soportadas. Este plasmón está situado en 547 nm.

El segundo espectro mostrado en la Gráfica 3.17, en línea rayada b), es equivalente al mostrado en a), con la única diferencia de que este último fue tomado tres meses después de la preparación de esta muestra. Se puede observar de este espectro que tanto la forma posición y ancho son muy similares a mostrado en a), presentando un cambio ligero en la intensidad del máximo de absorción.

El tercer espectro mostrado en la Gráfica 3.17, en línea rayada y punteada c), corresponde al estudio realizado tres meses después tomando como referencia la titania. En este espectro se observa claramente un pico más de absorción situado en 420 nm, así como un leve corrimiento hacia el rojo del máximo de absorción óptica.

Por otro lado, en la Figura 3.38 se presenta la micrografía por TEM de esta muestra, la cual presentó un diámetro promedio de  $13.4 \pm 2.6$  nm. Se puede observar que las NPs están mucho más dispersas que las mostradas en la Figura 3.36. También, la forma de las NPs no necesariamente es esférica, sino que puede presentar alguna otra forma. Nuevamente, debido a la densidad de partículas fue necesario tomar muchas más fotografías para poder contar alrededor de 150 partículas y así obtener el promedio y la desviación estándar.



**Figura 3.38** Micrografía por TEM de Au/TiO<sub>2</sub> de 13.4 nm

#### *Muestra tratada en aire a 500 °C*

En la Figura 3.39 se presenta el polvo obtenido después de tratar térmicamente durante 4 h, a 500 °C, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo de 0.20 mL/min·mg la muestra precursora de las NPs de Au/TiO<sub>2</sub> > 5 nm.

En la Gráfica 3.18 se presentan tres espectros de absorción óptica tomados a esta muestra. El primero mostrado en línea continua a) presenta dos bandas de absorción óptica la primera localizada en la región UV, debida a la absorción de la titania, y la segunda en la región visible asociada al *plasmón de superficie* de las NPs soportadas. El máximo de

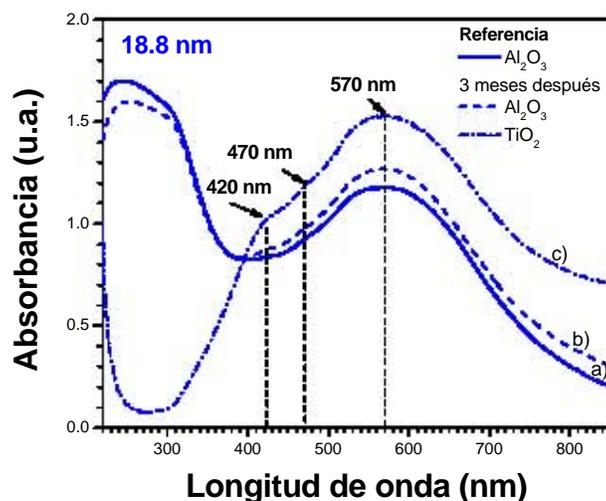
absorción se sitúa en 570 nm. Dicho espectro fue tomado utilizando alúmina como referencia.

El segundo espectro en línea rayada b), de la Gráfica 3.18, es equivalente al mostrado en b), sin embargo este estadio fue llevado a cabo tres meses después de haber preparado esta muestra. Se puede observar que la posición del máximo no cambió y que la intensidad del máximo aumento ligeramente.

El tercer espectro en línea rayada y punteada c), de la Gráfica 3.18, fue tomado tres meses después de la preparación de la muestra y utilizando titanía como referencia. El espectro de absorción óptica obtenido presenta dos picos prominentes y uno apenas apreciable, los dos primeros situados alrededor de 420 y 570 nm, y el otro localizado alrededor de 470 nm, este último pico corresponde al que presentan las muestras de §3.3. En todos los espectros se observa que la banda con máximo de absorción óptica situado en 570 nm, presenta una mayor intensidad con respecto a todas las mostradas en esta sección y en la sección anterior.



Figura 3.39 Au/TiO<sub>2</sub> 1 h, 500°C, aire.

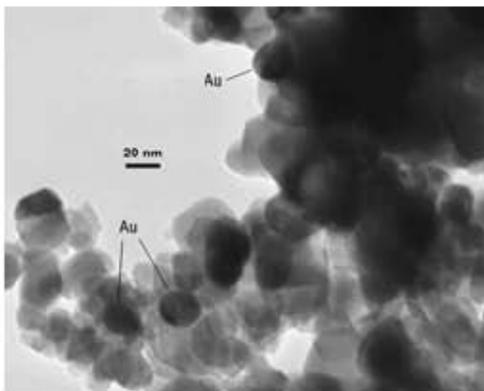


Gráfica 3.18 Espectro de absorción óptica de nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> con tamaño promedio de 18.8 nm.

En la Figura 3.40 se observa que el tamaño de las NPs de Au/TiO<sub>2</sub> ha aumentado considerablemente, a tal grado que resulta difícil distinguir las NPs de Au de la titanía. En la micrografía se indican mediante una línea punteada las NPs de Au identificadas en esta imagen. El diámetro promedio obtenido para esta muestra fue de  $18.8 \pm 3.91$  nm. El histograma de la distribución de tamaños no pudo ser obtenido, debido a la baja densidad de

### 3. Resultados y análisis

NPs identificadas. En la micrografía se puede observar que las NPs, al haber aumentado tan considerablemente su tamaño, comparten con el soporte un área interfacial mucho menor.

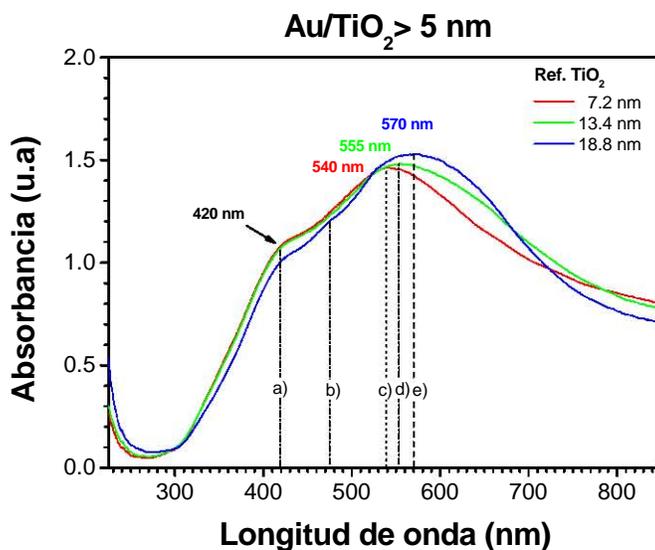


**Figura 3.40** Micrografía por TEM de la muestra con nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> con un tamaño promedio de 18.8 nm.

### 3.4.2 Análisis de resultados de Au/TiO<sub>2</sub> > 5 nm

Los resultados de las muestras presentadas en esta sección indican que, a medida que el tamaño de las NPs aumenta los efectos multipolares debido al soporte disminuyen. Estos resultados concuerdan con lo que predice la representación espectral [29], la cual considera la interacción de partículas esféricas con un soporte dieléctrico. El cuidadoso control de las condiciones de preparación mostradas en la Tabla 3.4 permitió lograr muestras con NPs con un tamaño promedio de 7.3, 13.4 y 18.8 nm. Las condiciones de preparaciones utilizadas en esta sección fueron similares a las utilizadas en §3.2, salvo el flujo relativo, que esta vez se aumentó de 0.16 mL/min·mg a 0.20 mL/min·mg para obtener partículas no muy grandes, como las mostradas en §3.2.

Para esta muestra los corrimientos hacia el rojo están presentes independientemente de los espectros que se elijan (alúmina o titania, como referencias). Sin embargo, los tomados tres meses después del tratamiento térmico y utilizando titania como referencia, presentan bandas más definidas, por lo que, se presentan a continuación.



**Gráfica 3.19** Espectros de absorción óptica de las nanopartículas de Au/TiO<sub>2</sub> con tamaño promedio de 7.2, 13.4 y 18.8 nm, líneas roja, verde y azul respectivamente.

En la Gráfica 3.19 se muestra el corrimiento hacia el rojo a medida que el tamaño de las NPs aumenta de 7.2 a 18.8 nm. En todos los espectros mostrados en esta gráfica se observa una pequeña banda a) de absorción óptica alrededor de 420 nm, la cual parece disminuir a medida que el tamaño promedio crece. Esta banda de absorción es atribuida a un efecto multipolar ocasionado por las inhomogeneidades de la distribución de carga entre las NPs y el soporte. Ya se ha mencionado un poco más a detalle en §3.3, de qué manera puede contribuir el soporte en el espectro de absorción óptica de estas NPs metálicas soportadas.

### 3. Resultados y análisis

En el espectro de absorción óptica mostrado en línea roja se observa que el *plasmón de superficie* para las NPs con un diámetro promedio de 7.3 nm se sitúa en 540 nm c), cercana a la posición en la que se encuentran las muestras tratadas en aire de la sección anterior. El incremento en la intensidad de c) con respecto a las muestras de §3.3, se debe al incremento del tamaño promedio de la NPs de esta muestra. Se observa además que el incremento del flujo relativo a 0.20 mL/min · mg, permitió conseguir el control en el tamaño promedio de esta muestra. Además de que el incremento de la temperatura, manteniendo fijo el valor del flujo relativo, permitió un aumento en el tamaño promedio.

El espectro en línea verde, de la Gráfica 3.19, presenta un corrimiento hacia el rojo de 10 nm, con respecto al espectro en línea roja. Esto se debe al claro aumento en el tamaño promedio de las NPs soportadas. Se sabía de la teoría de Mie que para NPs con radio menor a 10 nm, el incremento en el radio se ve reflejado en un incremento en la intensidad del pico de absorción. Sin embargo, en las NPs soportadas esto no necesariamente se cumple, como puede observarse en este espectro y el siguiente. Debido a que la polarización inducida en el soporte por las NPs genera inhomogeneidades en la distribución de carga del sistema. Las contribuciones al espectro de absorción de dichas inhomogeneidades pueden verse como la superposición de distintos modos de resonancia, lo que puede ocasionar un aparente corrimiento, dependiendo que modos predominen.

En el espectro en línea azul, de la Gráfica 3.19, se presenta el espectro de absorción óptica correspondiente a la muestra con NPs con tamaño promedio de 18.8 nm. En este espectro es claro que el corrimiento hacia el rojo es más evidente, presentando su máximo de absorción en 570 nm. Al aumentar el tamaño promedio de las NPs el espectro presenta un pico más dominante y ligeramente de mayor intensidad.

Hasta aquí no se ha mencionado nada acerca del aparente corrimiento entre un espectro tomado con alúmina (como referencia) y entre otro tomado con titanía. Este aparente corrimiento se debe a un fenómeno de superposición de entre la absorción de la titanía y el *plasmón de superficie* situado en el máximo de absorción óptica de cada muestra. Ya que la absorción de la titanía presenta una banda prominente en la región UV y que después de los 300 nm decae exponencialmente. Si se superpone este espectro con el que presentan las NPs se observa una combinación de las dos regiones de absorción, UV y visible. En la región en donde decae la absorción de la titanía comienza la absorción del *plasmón de superficie* y por lo tanto el espectro tomado con alúmina como referencia, muestra una asimetría en donde el máximo aparente se presenta hacia el UV, por la mayor contribución de la absorción de la titanía que del Au<sup>0</sup>.

De manera general si se comparan los espectros de absorción en la región cercana al infrarrojo, mostrados en la Gráfica 3.19, se notará que a medida que el tamaño se incrementa la absorción disminuye. Este comportamiento ya se había observado en la §3.3 sin embargo en esta gráfica debido a las dimensiones mayores de las NPs es más evidente.

### 3.5 Nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub>

Los resultados que se presentan a continuación son preliminares y es el seguimiento al trabajo realizado en las muestras de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/TiO<sub>2</sub>. Debido a que en los estudios ópticos de Au, se encuentra bastante regularidad en la forma, posición y ancho de los espectros de absorción óptica se decidió comenzar la preparación de nanopartículas metálicas con un factor de amortiguamiento menor al Au para tratar de identificar los modos de resonancia (si es que los hubiere) de los espectros de absorción óptica y relacionarlos con los resultados teóricos existentes. Se espera preparar NPs soportadas en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y TiO<sub>2</sub> tratadas en H<sub>2</sub> y aire, a diferentes temperaturas 150, 200, 300 y 400 °C. Sin embargo, la única muestra preparada hasta este momento es la muestra tratada en aire a una temperatura de 200 °C.

#### 3.5.1 Absorción y microscopía de Ag/TiO<sub>2</sub>

Hasta aquí se han mostrado y analizado los resultados de las muestras con NPs de Au preparadas con el método de DPU. Una vez obtenidos todos los resultados para las muestras con Au, se hicieron los estudios de absorción óptica y microscopía electrónica para determinar las propiedades ópticas de NPs de Ag soportadas en titanía, Ag/TiO<sub>2</sub>. Para el estudio óptico se decidió preparar una muestra calentando durante 2 h, a una temperatura de 200 °C, en una atmósfera de aire y con un flujo relativo de 2 mL/min·mg la *muestra precursora de las NPs de Ag/TiO<sub>2</sub> < 5 nm*. El resultado final es el polvo mostrado en la Figura 3.41, para el cual, si se compara con el polvo de la *muestra precursora*, Figura 2.8, se encuentra que su coloración cambió de un tono azul oscuro a un gris claro. El estudio de absorción óptica, así como el de microscopía electrónica, se realizaron el mismo día. La referencia utilizada para obtener el espectro fue la alúmina.

El espectro obtenido del estudio de la absorción óptica se muestra en la Gráfica 3.20. En cuanto el haz de la fuente incidió sobre la muestra, el espectro comenzó a presentar un incremento en la intensidad de la banda correspondiente a la plata, cuyo máximo de absorción óptica está situado en 472 nm. De este modo, se decidió tomar espectros sucesivos después de que el haz había incidido, de tal manera que se pudiera obtener intervalos de tiempo que describieran cómo iba cambiando la muestra. Los espectros fueron tomados a intervalos de tiempo de 2 s entre uno y otro. En la Gráfica 3.20 sólo se muestran 6 puntos, sin embargo éstos son suficientes para observar el incremento de la absorbancia en función del tiempo.

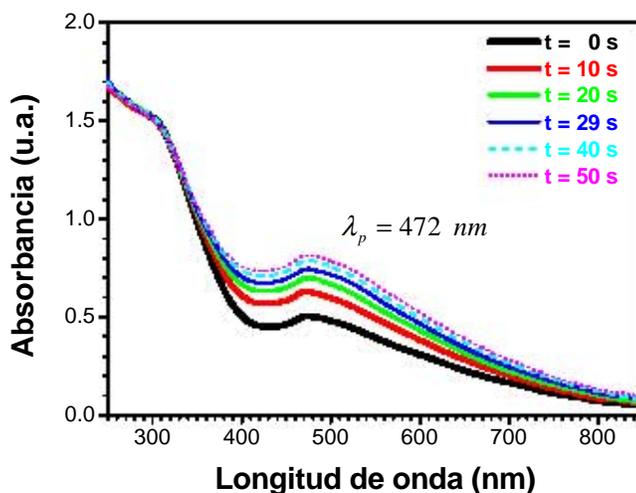
A medida que la muestra era irradiada, la coloración de la muestra cambiaba hacia un tono púrpura. Intuitivamente, se atribuyó este fenómeno al posible estado de oxidación de la plata, debido a que el tratamiento térmico fue llevado a cabo en una atmósfera oxidante, lo que permite obtener especies de plata oxidadas. El polvo utilizado para estudiar el espectro de absorción óptica una vez irradiado, y con regiones que ya presentaban el

### 3. Resultados y análisis

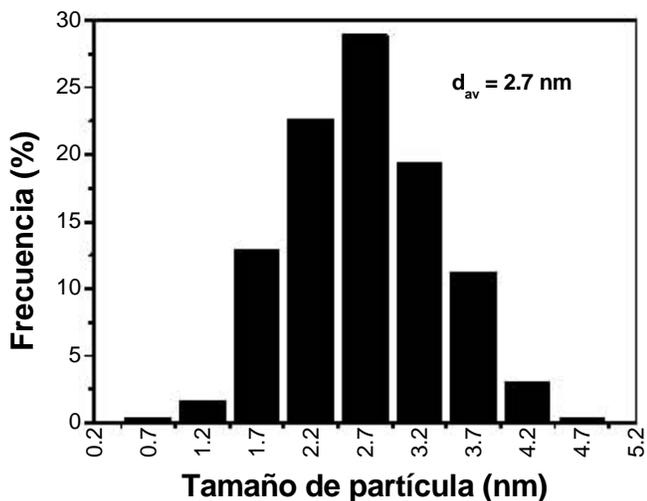
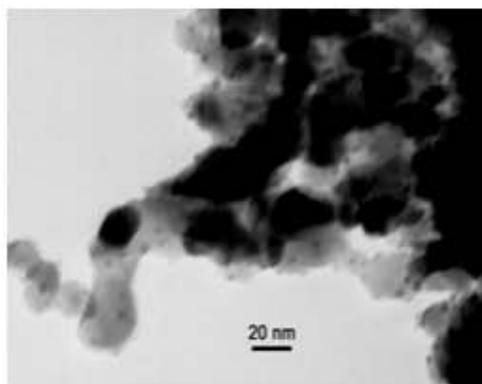
cambio de coloración debido al haz, se dejó en el laboratorio durante una semana en ausencia de luz y bajo condiciones ambientales. El resultado final fue que la muestra, después de este tiempo, ya no presentó las regiones coloreadas por el haz y había regresado a su color original, Figura 3.41.



**Figura 3.41** Ag/TiO<sub>2</sub> 2 h, 200°C, aire.

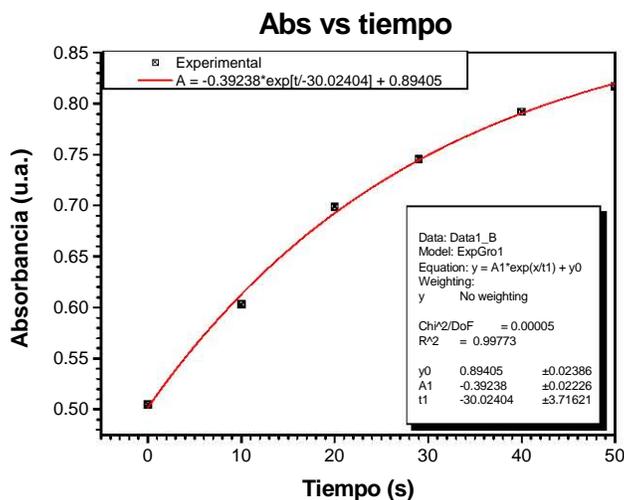


**Gráfica 3.20** Espectros de absorción óptica de la muestra con nanopartículas fotosensibles Ag/TiO<sub>2</sub> con un tamaño promedio de 2.7 nm.



**Figura 3.42** Micrografía por TEM y distribución de tamaños de nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub> con un tamaño promedio de 2.7 nm

En la Figura 3.42 se observa la micrografía por TEM y la distribución de tamaños de esta muestra con NPs de plata. La micrografía presenta desenfoque y ligero astigmatismo, sin embargo se pueden observar, en las orillas del soporte, puntos grises que corresponden a las partículas de plata. Una vez obtenida la micrografía por TEM de la muestra de Ag, se obtuvo un diámetro promedio de  $2.7 \pm 0.66$  nm. La distribución de tamaños se muestra en la Figura 3.42.



**Gráfica 3.21** Relación exponencial entre el incremento de la absorbancia y el tiempo de irradiación de la muestra con las nanopartículas de Ag/TiO<sub>2</sub> con un tamaño promedio de 2.7 nm.

De los valores del tiempo y la intensidad de la absorbancia se obtuvo la Gráfica 3.21, en la cual se observa cómo va cambiando el espectro de absorción óptica de la muestra a medida que aumenta el tiempo de irradiación de la luz. Para hacer el ajuste de la curva se utilizó el programa ORIGIN ver. 7.0, encontrándose una curva de tipo exponencial, con ecuación dada por:

$$(3.1) \quad A = -0.40 \cdot e^{\left(\frac{t}{-30.00}\right)} + 0.90,$$

donde  $A$  es la absorbancia de la muestra y  $t$  el tiempo de irradiación (en segundos). La ecuación 3.1 nos dice que, si irradiáramos la muestra un tiempo infinito ( $t = \infty$ ), la absorbancia final sería de 0.90. Se puede estimar de acuerdo al incremento de la intensidad de la absorbancia, el incremento porcentual de la concentración de las partículas metálicas de Ag. Esto es evidente si seguimos la ecuación de Kubelka-Munk (Ec. 2.5), en donde se relacionan linealmente las unidades Kubelka-Munk a la concentración de la sustancia

### 3. Resultados y análisis

analizada, en este caso la Ag metálica. Tanto el ajuste dado por la Ec. 3.1, como los resultados experimentales, se muestran en la Gráfica 3.21.

### 3.5.2 Análisis de resultados de Ag/TiO<sub>2</sub>.

Los resultados que exhibe esta muestra son de carácter físico y químico, los cuales están relacionados con las propiedades ópticas y catalíticas de este material. En primer lugar, el color que exhibe la muestra obtenida después del tratamiento térmico, la cual es mostrada en la Figura 3.41, presenta un color claro, similar o casi similar al de la titania pura<sup>29</sup>. Esto es, como si las partículas metálicas de plata “*no estuvieran presentes*” en la muestra.

Este fenómeno óptico está enteramente ligado al estado oxidado en que se encuentran las NPs de Ag, a diferencia del Au. La plata por ser más estable que el Au, al ser tratada en una atmósfera oxidante, presenta especies de Ag oxidadas. La especie más estable es la Ag<sup>I</sup>. Al no haber cargas libres en el sistema oxidado el *plasmón de superficie* no debería observarse. Sin embargo, se observa en la Gráfica 3.24 que, a medida que el tiempo de exposición de la muestra a la luz de la fuente se incrementa, la intensidad del pico de la banda de absorción óptica también aumenta. Este fenómeno es resultado de una reacción de óxido-reducción (REDOX) muy frecuentemente utilizada en la fotografía para obtener negativos en blanco y negro<sup>30</sup>.

En realidad la reacción REDOX se inicia con la excitación de la titania, ya que se sabe que cuando se irradia la TiO<sub>2</sub> con luz UV ( $\lambda < 388$  nm), se incrementa la creación de pares electrón hueco, inyectando con ello electrones en la banda de conducción y generando huecos en la banda de valencia [48]. Un electrón liberado de la titania llena la última orbita de la Ag<sup>I</sup> haciéndola cambiar a un estado metálico. Cuánto más es irradiada la muestra, más NPs de plata metálica hacen que el *plasmón de superficie* cada vez sea más prominente. Debido a esto, se observa el cambio de coloración de un color hueso a un color casi púrpura, antes y después de la irradiación, respectivamente. Al ir aumentando el tiempo de irradiación de la luz en la muestra, se va incrementando exponencialmente la concentración de partículas metálicas, tal como lo dice la Ec. 3.1.

Si se considera que la absorbancia final al tiempo ( $\infty$ ) es 0.89, se puede determinar aproximadamente la concentración en porcentaje de las partículas metálicas en la muestra. De este modo, cuando ya se ha irradiado durante 50 s el % de la concentración ya ha alcanzado el 91%. Como se puede observar en la Gráfica 3.24, al tiempo ( $t = 0$ ) existe una pequeña banda de absorción. Si se sigue la Ec. 3.1, esta nos indica que al tiempo ( $t = 0$ ) la concentración de partículas metálicas debería ser de ~50%.

<sup>29</sup> A simple vista se observa un color hueso, pero cuando se tomó la imagen con una cámara digital se observó gris claro.

<sup>30</sup> Se utilizan halogenuros de plata, los cuales son fotosensibles. De esta manera, cuanto mayor sea la intensidad de luz recibida, mayor es el incremento de partículas metálicas de plata; lo que se traduce en un color más pigmentado. Por el contrario, cuanto menos intensidad de luz se recibe, menor es la pigmentación. Al resultado de este proceso se le denomina *negativo*.

### 3. Resultados y análisis

Después de la irradiación, la muestra fue colocada en un cuarto oscuro, durante una semana, bajo condiciones ambientales. En el lapso de tiempo mencionado, la coloración del polvo cambió gradualmente hasta acercarse al color que presentaba originalmente. Esto apoya el hecho de que las partículas que se encuentran en la muestra antes de la irradiación están en la fase oxidada  $\text{Ag}^{\text{I}}$ .

# CAPÍTULO 4

## CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

### 4.1 Conclusiones

El método depósito-precipitación es adecuado para llevar a cabo los objetivos de esta Tesis, ya que permite estudiar sistemas de nanopartículas metálicas soportadas, controlar su tamaño mediante el cuidadoso control de los parámetros de preparación, además de permitir el control de la forma al variar la atmósfera en el tratamiento térmico. Durante el desarrollo del trabajo se observa que este método es bastante útil para preparar nanopartículas soportadas menores a 10 nm, ya que a esta escala se obtiene una desviación estándar alrededor del 30 % y una distribución de tamaño más homogénea.

De manera general, se observa que las nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Au/TiO<sub>2</sub> estudiadas en este trabajo presentan espectros de absorción óptica característicos para dos regiones. Una en donde el tamaño promedio es menor a 10 nm, y otra donde es mayor a este valor. En la primera región se observa que si crece el tamaño promedio de las nanopartículas el cambio en el espectro de absorción óptica se refleja como un incremento en la intensidad del máximo de absorción óptica. Mientras que en la segunda región, se tienen dos tipos de contribuciones multipolares. Una contribución está relacionada con el efecto del soporte, la cual hace que el espectro de absorción óptica presente un ensanchamiento hacia el rojo, este fenómeno se observó en las muestras de Au/TiO<sub>2</sub> mayores de 5 nm. La segunda contribución multipolar está relacionada con el tamaño finito de las nanopartículas, la cual produce un ensanchamiento del espectro de absorción óptica hacia el UV. A medida que el tamaño de las nanopartículas va creciendo los efectos del soporte van disminuyendo y los efectos debidos del incremento del tamaño van siendo más evidentes, este fenómeno se observó en las muestras de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mayores de 5 nm.

Las técnicas de microscopía electrónica empleadas en este trabajo (TEM, HRTEM y contraste Z) complementan el estudio de absorción óptica realizado a las muestras. Proporcionándonos los valores estadísticos del tamaño promedio, así como la forma de algunas nanopartículas. Aunque se sabe que los resultados de HRTEM son muy locales y que entonces es difícil hablar de una forma predominante de todas las nanopartículas, se pudo determinar la forma de las nanopartículas de Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tratadas en H<sub>2</sub> y los resultados ópticos apuntan en la misma dirección. Sin embargo, se espera que en los trabajos posteriores estos resultados sean corroborados mediante modelos teóricos.

## 4. Conclusiones y Perspectivas

Para todas las muestras estudiadas es evidente el gran alcance que tiene la técnica de absorción óptica como método de caracterización complementario. Esto se puede observar debido a que existen espectros de absorción óptica bien definidos para cada una de las distintas geometrías en que se arreglan, o pueden arreglar, las nanoestructuras. Ciertamente, el estudio de las propiedades ópticas de formas poliédricas resulta más complejo. Sin embargo, la absorción óptica puede estudiarlas sin dificultad. El desarrollo futuro de esta técnica como método de caracterización promete mucho en el campo de la nanociencia, tanto como un complemento a la microscopía electrónica, como una técnica de caracterización individual. En consecuencia, la utilización de absorción óptica en la preparación de estas muestras también puede reducir el número de sesiones para el estudio de microscopía electrónica.

### 4.2 Trabajos futuros

Se continuará con la preparación y la caracterización de las muestras de Ag/TiO<sub>2</sub> mediante absorción óptica y microscopía electrónica (TEM, HRTEM). Ya que, como se ha mencionado en trabajos recientes, se han podido determinar mediante DDA los espectros de absorción óptica característicos de formas poliédricas de nanopartículas de Ag.

Una posible alternativa para corroborar los resultados de esta Tesis es la utilización del método DDA. Con esto se espera modelar nanopartículas Au aisladas y/o soportadas. Al mismo tiempo que se espera continuar con los estudios de HRTEM para todas las muestras y encontrar una relación directa entre los espectros experimentales y los espectros modelados.

Otro trabajo que se pretende realizar son estudios *in situ* durante el tratamiento térmico de las muestras o durante la agitación de la *muestra precursora*, los cuales hasta ahora se podrían realizar a una temperatura de 150 °C debido a las limitaciones técnicas de la sonda con la que se cuenta. Esta es la limitación más importante debido a que la sonda de absorción óptica R200 empleada en este trabajo no puede ser utilizada por arriba de este valor.

# APÉNDICE A

## ECUACIONES DE MAXWELL

Las ecuaciones que engloban los fenómenos electromagnéticos son:

$$(A.1) \quad \nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho,$$

$$(A.2) \quad \nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t},$$

$$(A.3) \quad \nabla \cdot \mathbf{B} = 0,$$

$$(A.4) \quad \nabla \times \mathbf{H} = \frac{4\pi}{c} \mathbf{J} + \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t},$$

en donde  $\mathbf{E}$  es el campo eléctrico,  $\mathbf{B}$  el campo de inducción magnética,  $\rho$  la densidad de carga eléctrica,  $\mathbf{J}$  la densidad de corriente eléctrica y  $c$  la velocidad de la luz. Cada una de estas ecuaciones representa una generalización de algunas observaciones experimentales: la ecuación (A.1) es la ley de Gauss; la ecuación (A.2) es la forma diferencial de la ley de inducción electromagnética de la ley de Faraday; la ecuación (A.3) representa generalmente el hecho de que nunca se han observado los monopolos magnéticos; y la ecuación (A.4) representa una extensión de la ley de Ampere.

Cuando se requiere estudiar fenómenos electromagnéticos en medios materiales se tiene en la aproximación de respuesta lineal,

$$(A.5) \quad \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4\pi\mathbf{P} = \varepsilon\mathbf{E}, \quad \mathbf{H} = \mathbf{B} - 4\pi\mathbf{M},$$

donde  $\mathbf{P} = \chi\mathbf{E}$  y  $\mathbf{M} = \chi_m\mathbf{H}$  son los campos de polarización eléctrica y magnética, respectivamente, y  $\varepsilon = 1 + 4\pi\chi$  es la función dieléctrica.



## APÉNDICE B

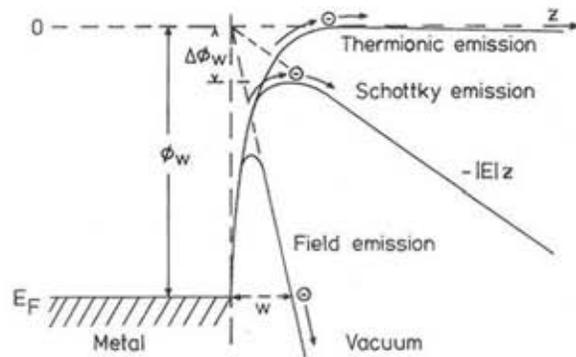
### LA FÍSICA DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA

#### B.1 Emisión electrónica

##### a. Emisión termoiónica

Para conseguir la emisión de electrones de un cátodo, en el vacío, es necesario que los electrones de conducción en el metal logren vencer la función de trabajo  $\phi_w$ . La Figura B.1 muestra la dependencia de la energía potencial en el eje coordenado  $z$  normal a la superficie del cátodo. La energía potencial  $V(z)$  de un electrón enfrente de una superficie conductora, a una distancia mayor que el diámetro atómico, puede ser calculada considerando una carga de signo opuesto situada atrás de la superficie, con campo eléctrico  $\mathbf{E}$ , energía potencial  $V = -e|\mathbf{E}|z$ , lo que equivale a tener una carga imagen. De este modo se tiene:

$$(B.1) \quad V(z) = \phi_w - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0} \frac{1}{z} - e|\mathbf{E}|z.$$



**Figura B.1** Condiciones para obtener las emisiones: termoiónica, Schottky o de campo.

Si se incrementa la temperatura del cátodo, se aumenta la distribución de Fermi,  $f(E)$ , al nivel de Fermi  $E_F$ , y para altas temperaturas, los últimos electrones de la distribución de Fermi adquieren suficiente energía como para vencer  $\phi_w$ . La densidad de corriente  $j_c$  [A cm<sup>-2</sup>] de la emisión catódica puede ser estimada de la ley de Richardson:

$$(I.2) \quad j_c = AT_c^2 \exp(-\phi_w/kT_c),$$

## Apéndice B

donde  $k = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$  es la constante de Boltzmann,  $T_c$  es la temperatura del cátodo y  $A \approx 120 \text{ A K}^{-2} \text{ cm}^{-2}$  es la constante que depende del material del cátodo.

Muchos metales se funden antes de lograr una temperatura suficientemente alta que permita la emisión termoiónica. Una excepción es el tungsteno, el cual es ampliamente utilizado a una temperatura de operación  $T_c$  de 2500–3000 K (con punto de fusión de  $T_f = 3650 \text{ K}$ ). Los cátodos de hexaboro-lantano ( $\text{LaB}_6$ ), con  $T_c = 1400\text{--}2000 \text{ K}$ , son también utilizados debido a que su función de trabajo es más baja.

### b. Emisión Schottky

Cuando la magnitud del campo  $\mathbf{E}$  en el cátodo se incrementa, la suma de los potenciales en la Ec. B.1 da como resultado un decremento  $\Delta\phi_w$  de la función de trabajo (efecto Schottky). En el máximo de la Fig. B.1 la función de trabajo efectiva disminuye a

$$(B.3) \quad \phi_{w,ef} = \phi_w - \Delta\phi_w = \phi_w - e \sqrt{\frac{e|\mathbf{E}|}{4\pi\epsilon_0}}.$$

Este decremento puede despreciarse en cátodos termoiónicos normales. Cuando se utiliza un cátodo Schottky con un radio  $r \leq 1 \mu\text{m}$  en la punta y una magnitud de campo  $10^6 \text{ V/cm}$ , el decremento es de  $\Delta\phi_w \approx 0.4 \text{ eV}$ . Contrario a la emisión de campo, que se describirá en la siguiente sección, los electrones todavía tienen que vencer la función de trabajo reducida  $\phi_{w,ef}$  por su energía cinética, la cual es suministrada por el calentamiento del cátodo. Si se sustituye la Ec. (B.3) en (B.2), se encuentra una gráfica semilogarítmica de la corriente de emisión  $\log I$  contra la raíz cuadrada de la magnitud del campo eléctrico  $|\mathbf{E}|$ , la cual da como resultado una línea recta cuando la temperatura de la punta se hace constante y  $|\mathbf{E}|$  se incrementa por el incremento del voltaje de extracción. Como en un cátodo termoiónico, la emisión se incrementa a medida que se incrementa la temperatura del filamento. Por arriba de  $|\mathbf{E}| = 4 \times 10^6 \text{ V/cm}$ , el incremento más fuerte de la emisión indica el inicio de la emisión de campo; este último es independiente de la temperatura del cátodo cuanto más grande sea  $|\mathbf{E}|$ , y en una gráfica Fowler-Nordheim de  $\log I$  contra  $1/|\mathbf{E}|$ , se obtiene una línea recta.

### c. Emisión de campo

El ancho  $w$  de la barrera de potencial en la frontera vacío-metal disminuye cuando se incrementa  $\mathbf{E}$ ; para  $|\mathbf{E}| \geq 10^7 \text{ V cm}^{-1}$ , utilizando un radio de la punta de  $r \leq 0.1 \mu\text{m}$ , el ancho  $w$  se hace menor de 10 nm y los electrones en el nivel de Fermi pueden penetrar la barrera de potencial por efecto túnel. Esto significa que las ondas electrónicas cerca de la

energía de Fermi son reflejadas en la barrera de potencial, pero penetran con un decaimiento exponencial en la barrera de su amplitud de probabilidad  $\psi$ . Cuando el ancho  $w$  de la barrera es pequeño, la amplitud del lado del vacío de la barrera es todavía apreciable y la probabilidad de que pase a través de ella es proporcional a  $\psi\psi^*$ . Los electrones emitidos no necesitan superar la barrera de potencial, y no es necesario calentar el cátodo, mientras que para el caso de la emisión termoiónica y de Schottky esto es esencial. Si la fuente de emisión de campo es calentada, es principalmente para prevenir la adsorción de moléculas de gas.

La densidad de corriente de la emisión de campo puede ser estimada de la formula de Fowler-Nordheim:

$$(B.4) \quad j = \frac{k_1 |\mathbf{E}|^2}{\phi_w} \exp\left(-\frac{k_2 \phi_w^{3/2}}{|\mathbf{E}|}\right),$$

donde las constantes  $k_1$  y  $k_2$  dependen débilmente sólo de  $|\mathbf{E}|$  y  $\phi_w$ .

## B.2 Aceleración y desviación de electrones

### a. Mecánica relativista y aceleración de electrones

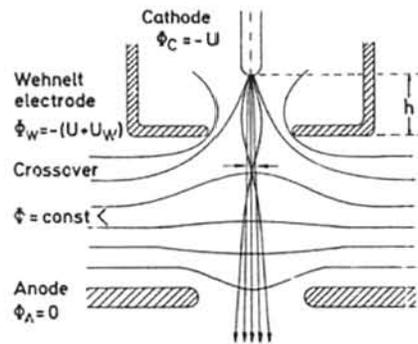
En la óptica de partículas, las propiedades relevantes son la masa en reposo  $m_0$  y la carga  $-e$ . En presencia de un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  y campo magnético  $\mathbf{B}$ , los electrones experimentan la fuerza de Lorentz

$$(B.5) \quad \mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}).$$

Introduciendo (I.5) en la ley de Newton se tiene que

$$(B.6) \quad m\ddot{\mathbf{r}} = \mathbf{F},$$

lo que da las leyes de la óptica de partículas.



**Figura B.2** Aceleración electrónica, trayectorias y equipotenciales ( $\Phi = cte$ ) en el cañón de tres electrodos.

Los electrones abandonan el cátodo como resultado de la emisión termoiónica o de campo. El cátodo se mantiene a un potencial negativo  $\Phi_C = -U$  ( $U$ : voltaje de aceleración) relativo al ánodo, el cual está aterrizado,  $\Phi_A = 0$  (Fig. B.2). El electrodo de Wehnelt de un cañón termoiónico, mantenido a un potencial  $\Phi_W = -(U + U_W)$ , limita la emisión a un área pequeña alrededor de la punta del cátodo.

Los potenciales de los electrodos crean un campo eléctrico  $\mathbf{E}$  en el vacío entre el cátodo y el ánodo, el cual también puede estar caracterizado por las equipotenciales  $\Phi_W = cte$ . El campo eléctrico es el gradiente negativo del potencial

$$(B.7) \quad \mathbf{E} = -\nabla\Phi = -\left(\frac{\partial\Phi}{\partial x}, \frac{\partial\Phi}{\partial y}, \frac{\partial\Phi}{\partial z}\right).$$

La existencia de un potencial implica que la fuerza  $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$  es conservativa y que la ley de la conservación de la energía puede ser aplicada,

$$(B.8) \quad E + V = cte .$$

La energía cinética en el cátodo es  $E = 0$ , mientras que la energía potencial  $V$  es cero en el ánodo. La energía potencial en el cátodo puede ser obtenida del trabajo  $W$  que se requiere para mover un electrón del ánodo al cátodo en contra de una fuerza  $\mathbf{F}$ :

$$(B.9) \quad \begin{aligned} V = -W &= -\int_A^C \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} = e \int_A^C \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = -e \int_A^C \nabla\Phi \cdot d\mathbf{s} \\ &= -e(\Phi_C - \Phi_A) = eU \end{aligned}$$

En la dirección contraria, los electrones adquieren esta cantidad  $eU$  de energía cinética en el cátodo. Esto implica que la ganancia de energía cinética  $E = eU$  de un electrón acelerado, depende únicamente de la diferencia de potencial  $U$ , independientemente de la trayectoria real entre el cátodo y el ánodo.

### b. Desviación debido al campo eléctrico y magnético.

La fuerza generada por la parte magnética en la fuerza de Lorentz (Ec. B.5) es normal, tanto a la velocidad  $\mathbf{v}$ , como al campo magnético  $\mathbf{B}$  con una magnitud  $|\mathbf{F}| = evB \sin \theta$ , donde  $\theta$  es el ángulo entre  $\mathbf{v}$  y  $\mathbf{B}$ . Un electrón que entra en un campo magnético con velocidad  $\mathbf{v}$  experimenta una aceleración que es normal, en todos los puntos, al vector local de la velocidad. Esto no causa cambio alguno en la magnitud de  $\mathbf{v}$ , si no más bien altera su dirección. En el campo magnético, por lo tanto, la energía se conserva.

El cambio continuo de dirección de  $\mathbf{v}$  da como resultado una trayectoria circular donde  $\mathbf{v} \perp \mathbf{B}$  o  $\theta = 90^\circ$ . En una trayectoria circular la fuerza centrífuga  $F = mv^2/r$  y la fuerza centrípeta  $F = evB$  son iguales, de esta manera el radio del círculo puede ser calculado de

$$(B.10) \quad \begin{aligned} r &= \frac{mv}{eB} = \frac{[2m_0E(1 + E/2E_0)]^{1/2}}{eB} , \\ &= 3.37 \times 10^{-6} [U(1 + 0.9788 \times 10^{-6}U)]^{1/2} B^{-1} \end{aligned}$$

con  $r$  [m],  $U$  [V] y  $B$  [T] (1 T = 1 tesla = 1 V s m<sup>-2</sup>).

### B.3 El electrón como una onda

En 1924, Louis de Broglie mostró que un electrón puede ser tratado como una onda y que la relación  $E = h\nu$  para el cuanto de luz debía ser válida también para los electrones. Como consecuencia, postuló que el momento  $\mathbf{p} = m\mathbf{v}$  está relacionado también al vector de onda  $\mathbf{k}$  por  $\mathbf{p} = h\mathbf{k}$ , la magnitud del número de onda puede ser escrita  $|\mathbf{k}| = 1/\lambda$  ( $\lambda$ : longitud de onda); esto es análogo a  $p = h\nu/c = hk$  para el cuanto de luz. Esto implica que  $\lambda = h/p$  con momento relativista  $p$ . Substituyendo estos valores en  $\lambda = h/\sqrt{2m_0E(1 + E/2E_0)}$ , se obtiene la fórmula

$$(I.11) \quad \lambda = \frac{h}{mv} = \frac{1.226}{\left[U(1 + 0.9788 \times 10^{-6}U)\right]^{1/2}}$$

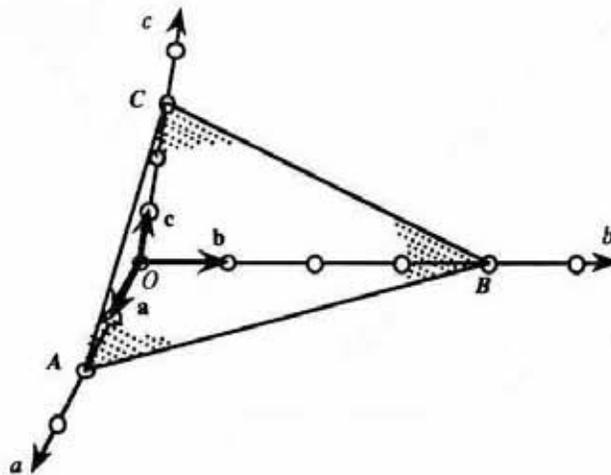
En la microscopía electrónica tanto las propiedades ondulatorias como las corpusculares del electrón son explotadas para analizar las muestras. De este modo, se encuentran tantos estudios como fenómenos de interacción existan entre los electrones y la muestra.

## APÉNDICE C

### ÍNDICES DE MILLER

Un cristal puede tratarse como formado por un conjunto de planos equidistantes paralelos que pasan a través de los puntos de la red, a los cuales se les conoce como planos de la red. Para una red dada, los planos pueden ser elegidos de diferentes modos y el problema central es la designación de este conjunto infinito de planos.

La posición y la orientación de un plano en general pueden ser determinadas por tres puntos en el plano, asegurando que estos puntos sean colineales. En cada punto cae un eje del cristal. El plano puede ser especificado por medio de la posición de los puntos a lo largo de los ejes en términos de las constantes de red. Sin embargo, Miller desarrolló un proceso a partir del cual se especifica el plano por medio de índices (hkl), conocidos como *índices de Miller*, los cuales están relacionados con la ecuación del plano y el vector normal unitario del plano.



**Figura C.1** Obtención de los *índices de Miller* para el plano (634).

Los pasos a seguir para la obtención de los *índices de Miller* son los siguientes:

- 1) Se toma el origen en cualquier punto de la red del cristal y ejes de coordenadas en la dirección de la base del vector de la celda unitaria.
- 2) Se localizan las intersecciones del plano deseado con cada uno de los ejes coordenados y se expresa como múltiplo entero de la respectiva base.
- 3) Se toma el recíproco de esos números y se multiplican por el mínimo común múltiplo (mcm), para luego escribirse como la triada (hkl).

## Apéndice C

Por ejemplo, en la Figura C.1 se ilustra el plano al cual se le encontrarán los índices de Miller.

- 1) Designado el origen como se muestra en la figura se procede al siguiente paso.
- 2) Intersecciones (2,4,3).
- 3) El mcm de (2,4,3) está dado por el producto de todos los factores con su más grande exponente. Así el mcm resulta ser 12.

$$(II.1) \quad \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{3} \right)_{12} = (6, 3, 4)$$

Por lo tanto, los *índices de Miller* son (634).

## REFERENCIAS

- [1] Yacamán, M. J.; Arenas, J.; Rendón, L. and Serra-Puche, M. C., *Science* 273, 223, **1996**.
- [2] Corcoran, E. and Zorpette, G., Diminishing dimensions. *Scientific American*, October **1997**.
- [3] Corcoran, E. and Zorpette, G., Electrons traveling one by one. *Scientific American*, October **1997**.
- [4] Leutwyler, K., The new nanofrontier. *Scientific American*, November **2000**.
- [5] Ver el sitio [www.nano.gov](http://www.nano.gov)
- [6] Noguez, C., Notas de clase.
- [7] Reimer, L., Transmission Electron Microscopy. *Springer-Verlag*, Fourth edition, New York, **1997**.
- [8] Yacamán, M. J.; Ascencio, J. A.; Liu, H. B. and Gardea-Torresdey, J., *J. Vac. Sci. Technol. B* 19, 1091, **2001**.
- [9] Kreibig, U. and Vollmer, M., Optical Properties of Metal Clusters. *Springer-Verlag*, New York, **1993**.
- [10] Mirabella, Francis M., Modern Techniques in Applied Molecular Spectroscopy. *Wiley-Interscience*, **1998**.
- [11] Haruta, M., Catalysis of gold nanoparticles deposited on metal oxides. *CATTECH*. 6(2), **2002**.
- [12] Bond, G. C. and Thompson, D. T., *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 41, 319, **1999**.
- [13] Haruta, M., *Chem. Record* 3, 75, **2003**.
- [14] Dirix, Y.; Bastiaansen, C.; Caseri, W. and Smith, P., *Adv. Mater.* (Weinheim, Ger.) 11, 223, **1999**.
- [15] Gotschy, W.; Vonmetz, K.; Leitner, A. and Aussenegg, F. R., *Opt. Lett.* 21, 1099 **1996**.
- [16] Haes, A. J. and Van Duyne, R. P., *J. Am. Chem. Soc.* 124, 10596, **2002**.
- [17] Haynes, C. L. and Van Duyne, R. P., *J. Phys. Chem. B* 105, 5599, **2001**.

- [18] Elghanian, R.; Storhoff, J. J.; Mucic, R. C.; Letsinger, R. L. and Mirkin, C. A., *Science* 277, 1078, **1997**.
- [19] Henglein, A. and Meisel, D., *J. Phys. Chem. B* 102, 8364, **1998**.
- [20] Hermans, L. A. M. and Geus, J. W., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 4, 113, **1979**.
- [21] Haruta, M.; Kageyama, H.; Kamijo, N.; Kobayashi, T. and Delannay, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 44, 33, **1998**.
- [22] Haruta, M., *Catal. Surv. Jpn.* 61, **1997**.
- [23] Zanella, R. and Louis, C., *Catalysis Today* 107–108, 768, **2005**.
- [24] Geus, J. W., *Surf. Sci. Catal.* 16, 1, **1983**.
- [25] Dekkers, M. A. P.; Lippits, M. and Nieuwenhuys, B. E., *Catal. Lett.* 56, 195, **1998**.
- [26] Zanella, R.; Giorgio, S.; Henry, C. R. and Louis, C., *J. Phys. Chem. B* 106, 7634, **2002**.
- [27] Tsubota, S.; Cunningham, D.A.H.; Bando, Y. and Haruta, M., *Stud. Surf. Sci. Catal.* 91, 227, **1995**.
- [28] Zanella, R.; Delannoy, L. and Louis, C., *Applied Catalysis A: General* 291, 62, **2005**.
- [29] Román-Velázquez, C. E.; Noguez, C. and Barrera, R. G., *Phys. Rev. B* 61, 10427, **2000**.
- [30] Noguez, C., *Optical Materials* 27, 1204, **2005**.
- [31] Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L. and Schatz, G. C., *J. Phys. Chem. B* 107, 668, **2003**.
- [32] Kreibig, U., *J. Phys. F: Metal Phys.* 4, 999, **1974**.
- [33] Purcell, E. M. and Pennypacker, C. R., *Astrophys. J.* 186, 705, **1973**.
- [34] Draine, B. T., *Astrophys. J.* 333, 848, **1998**.; Draine, B.T. and Goodman, J. J., *Astrophys. J.* 405, 685, **1993**.; Draine, B. T. and Flatau, P. J., *J. Opt. Am. A* 11, 1491, **1994**.
- [35] Mishchenko, M. I.; Hovenier, J. W. and Travis, L. D., Light Scattering by Nonspherical Particles. *Academic Press*, San Diego, **2000**.

- [36] Sosa, I. O.; Noguez, C.; and Barrera, R. G., *J. Phys. Chem. B* 107, 6269, **2003**.; Román-Velázquez, C.; Noguez, C. and Garzón, I. L., *J. Phys. Chem. B (Letter)* 107, 12035, **2003**.
- [37] González, A. L. and Noguez, C., Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles. Special Issue on Nanomorphology. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*. (En prensa)
- [38] Oliver, A.; Reyes-Esqueda, J. A.; Cheang-Wong, J. C.; Román-Velázquez, C. E.; Crespo-Sosa, A.; Rodríguez-Fernández, L.; Seman, J. A. and Noguez, C., Controlled Anisotropic Deformation of Ag Nanoparticles by Si Ion Irradiation. *J. Phys. Chem. B*, 2006. (En revisión)
- [39] Román-Velázquez, C. E.; Noguez, C. and Garzón, I. L., *J. Phys. Chem. B (Letter)* 107, 12035, **2003**.
- [40] Fuchs, R., *Phys. Rev B*, 11, 1732, **1975**.
- [41] Berger, A.; Berg, K.-J. and Hofmeister, H., *Z. Physik D* 20, 309, **1991**.
- [42] Akita, T.; Lu, P.; Ichikawa, S.; Tanaka, K. and Haruta, M., *Surf. Interface Anal.* 31, 73, **2001**.
- [43] Reyes-Esqueda, J. A., Estudio de los efectos producidos por la irradiación ionizante de las propiedades ópticas de los monocristales de LiF dopados con Mg y Ti y de geles de SiO<sub>2</sub> dopados con rodamina B. Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNAM, **1996**.
- [44] Ascencio, J. A.; Gutierrez-Wing, C.; Espinosa, M.E.; Matin, M.; Tehuacanero, S.; Zorrilla, C. and Yacamán, M. J., *Surf. Sci.* 396, 349, **1998**.
- [45] Wang, Z. L., *J. Phys. Chem. B*, 104, 1153, **2000**.
- [46] Ozbay, E., *Science* 331, 189, **2006**.
- [47] González, A. L.; Noguez, C.; Ortiz, G. P. and Rodríguez-Gattorno, G., *J. Phys. Chem. B* 109, 17512, **2005**.
- [48] Mi Sung-Suh, Hyung; Ran Choi, Jae; Jin Hah, Hoe; Man Koo, Sang and Chan Bae, Young., *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* 163, 37, **2004**.