BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA

Instituto de Física "Ing. Luis Rivera Terrazas"

"ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DEL COMPÓSITO $Cu@SiO_2$"

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

(EN LA ESPECIALIDAD DE CIENCIA DE MATERIALES)

PRESENTA

I. Q. PAULINA DE LEÓN PORTILLA

ASESORES

Dra. Ana Lilia González Ronquillo

Dr. Enrique Sánchez Mora

PUEBLA, MÉXICO

ENERO, 2017

Le dedico ésta tesis a las personas más importantes de mi vida, mis padres Blanca Andrea Portilla Chávez y Sergio De León García por apoyarme a lo largo de mi vida.

A mis hermanos Eduardo y Ricardo que me aconsejaban en momentos difíciles.

A Dios por ser mi guía y encomendarme en el camino que él desea para mí.

Por el apoyo de mis asesores Dr. Enrique Sánchez Mora y la Dra. Ana Lilia González Ronquillo, por su paciencia y tiempo de proporcionarme todo lo necesario para poder realizar éste trabajo.

A mi amiga Alina y Anilu por su amistad y consejos.

Agradecimientos.

Agradezco a mis asesores, Dr. Enrique Sánchez Mora y Dra. Ana Lilia González Ronquillo, por compartir su conocimiento y por su paciencia.

Agradezco a los miembros del jurado el tiempo dedicado a la lectura de la tesis: al Dr. José Luis Carrillo Estrada, al Dr. Ulises Salazar Kuri y al Dr. Justo. Miguel Gracia y Jiménez.

Agradezco al Dr. Rutilo Silva González y al Dr. José Manuel Romo Herrera por la obtención de las micrografías SEM y TEM en las instalaciones del IFUAP y CNyN, respectivamente. También agradezco a la Dra. María Eugenia Mendoza Álvares, Dr. Ulises Salazar Kuri y al Ing. Leonel San Román Escudero por el difractograma de las nanopartículas (NPs) de cobre.

Agradezco a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, especialmente al Instituto de Física “Ing. Luis Rivera Terrazas”.

Por último, agradezco a CONACyT por el apoyo económico de la beca 330633 durante mis estudios de maestría y a la VIEP por su apoyo económico para el término de éste trabajo de investigación.

Resumen

Las nanopartículas (NPs) de cobre son de gran interés debido a su amplio uso como catalizadores, bactericidas, detectores ópticos, entre otros. Éstas tienen la característica de presentar resonancia de plasmónes de superficie (RPS) en las longitudes de onda del visible en el intervalo de 550 a 750 nm. Sin embargo, tienen las desventajas de ser químicamente poco estables (se oxidan) y tender a aglomerarse. Para evitar la aglomeración éstas se soportan en diferentes sustratos, como en alumina, obleas de silicio, polímeros y SiO_2, entre otros.

El SiO_2 es muy estable químicamente y presenta una alta área superficial específica, por lo que se ha utilizado como soporte para dispersar homogéneamente diferentes metales y `que puedan ser aplicados en los procesos catalíticos.

En el presente trabajo se soportaron NPs de Cu sobre esferas de SiO_2 y se realizaron estudios experimentales y teórico-numéricos de las propiedades ópticas del compósito de $Cu@SiO_2$, en función de la concentración de las NPs de Cu.

Se obtuvieron aglomerados de NPs de Cu con tamaños promedio de 5.4 y 68 nm, usando el método de reducción química con hidracina. Las esferas de SiO_2 fueron preparadas por el método de Stöber con tamaño promedio de 250 nm. Los compósitos de $Cu@SiO_2$ se prepararon a partir de mezclar las soluciones de NPs de Cu con concentraciones de 0.010 M a 0.001 M con una solución de esferas de SiO_2 0.005 M usado una relación en volumen de 1:1. Las muestras obtenidas se caracterizaron mediante espectrofotometría UV-Vis, TEM, SEM, DRX y micro-Raman.

Se empleó la aproximación de dipolo discreto para simular numéricamente las eficiencias de extinción, absorción y dispersión, a fin de dar una interpretación apropiada a los espectros de absorbancia determinados experimentalmente.

Los estudios indicaron que las muestras de NPs contienen Cu y Cu_2O (71.5 % y.28.5 %, respectivamente). La oxidación de las NPs de Cu fue debida a la presencia de los iones

de acetato y del agua, que son los subproductos de reacción. Mediante la técnica de síntesis empleada no se logró obtener una distribución uniforme de las NPs de Cu sobre las esferas de SiO_2. Sin embargo, se determinó que hay un cambio en las eficiencias ópticas, debido a la interacción entre las NPs de Cu y las esferas de SiO_2 en el compósito, con respecto a las NPs de Cu y las esferas de SiO_2 solas. Dicha interacción da lugar a una banda de absorbancia entre 250 y 300 nm de longitud de onda.

En la región del espectro electromagnético, para longitudes de onda mayores a 350 nm, se observó concordancia entre los espectros de absorbancia experimentales con los resultados obtenidos del modelado teórico-numérico, para las NPs de Cu solas y las esferas de SiO_2 solas. Sin embargo, en la región entre 200 y 350 nm los espectros obtenidos mediante simulación numérica no reproducen los resultados experimentales.

En el espectro de absorbancia experimental del compósito $Cu@SiO_2$ se observó un hombro alrededor de los 300 nm. Derivado del análisis de los espectros de absorción y dispersión teórico-numéricos, se concluyó que éste se debe a la interacción de las NPs de Cu con las esferas de SiO_2 y que está asociado a la dispersión de las NPs de Cu debida a los electrones interbanda y a la dispersión generada por las esferas de SiO_2.

En el espectro de absorbancia experimental de los compósitos se observó un máximo alrededor de 580 nm. De los espectros de absorción y dispersión, obtenidos mediante simulación numérica, se concluyó que dicho máximo corresponde a la excitación del plasmón cuadrupolar.

Índice de figuras

Figura 1-1. Imagen de la solución de NPs de Cu sintetizada por el método de reducción química empleando los reactivos mostrados en la tabla 1.1 ….... 7
Figura 1-2. Gráfico modificado de la relación de diámetro de la esfera con respecto al número de moles de Tetraetilortosilicato manteniendo las relaciones molares de $NH_3/H_2O/C_2H_5OH$: las cantidades usadas correspondientes para la curva A 0.46/2.89/2.15 y para la curva B 0.41/2.20/2.15 …….. 9
Figura 1-3. Imagen de la solución coloidal de esferas de SiO_2 ……..….. 10
Figura 1-4. Imagen de la solución de esferas de SiO_2 con concentración de 0.005 M**.** 10
Figura 1-5. Imagen de los compósitos $Cu@SiO_2$ en solución con concentraciones de: A) 0.010 M, B) 0.008 M, C) 0.006 M, D) 0.004 M y E) 0.001 M ……. 12
Figura 1-6. Espectro electromagnético ……... 13
Figura 1-7. Radiación que pasa a través de una celda con una solución …… 14
Figura 1-8. Lectura de la absorbancia en una muestra y el solvente …….. 14
Figura 1-9. Representación esquemática del proceso de dispersión …….. 15
Figura 1-10. Partes del Microscopio Electrónico de Transmisión ……. 16
Figura 1-11. Esquema de difracción de rayos-X …… 17
Figura 1- 12. Partes del Microscopio Electrónico de Barrido …… 19
Figura 1-13. Diagrama de transiciones de dispersión de Raman……. 21
Figura 2-1. Esquema de los fenómenos ópticos (Absorción, Dispersión y Extinción), imagen modificada de la referencia [38] …….. 23
Figura 2-2. El campo EM incidente $(\vec{\mathbf{E}}_{\mathbf{inc}}, \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{inc}})$ da lugar a un campo en el interior de la partícula $(\vec{\mathbf{E}}_{\boldsymbol{p}}, \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{p}})$ y a un campo fuera de ella $(\vec{\mathbf{E}}_{\mathbf{m}}, \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{m}}) \cdot (\vec{\mathbf{E}}_{\mathbf{dis}}, \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{dis}})$ es el campo total que rodea a la partícula …… 26
Figura 2-3. Arreglo de dipolos puntuales de A) una esfera gaussiana, B) un droxtal, C) una esfera Bucky y D) un prisma hexagonal, usando una gran cantidad de dipolos ……..……. 28
Figura 2-4. Representación de un plasmón de superficie en una nanopartícula metálica, donde t es el tiempo y T es el periodo del campo eléctrico incidente, esquema modificado de la referencia [49] …… 32
Figura 3-1. Imágenes de las soluciones durante la síntesis de las NPs de Cu. A) imagen de la solución antes de agregar hidracina. En las imágenes B) a E) se observa el cambio la coloración de la solución de las NPs de Cu al agregar la hidracina y F) al finalizar la reacción …… 39
Figura 3-2. Espectros de absorbancia a lo largo de la reacción de las NPs de Cu. El espectro A es del acetato de cobre (II) disuelto en etilenglicol; el espectro B es después de agregar el hidróxido de sodio a la solución de acetato de cobre en etilenglicol; el espectro C es un minuto después de agregar la hidracina a la solución de acetato de cobre (II) e hidróxido de sodio en etilenglicol; el espectro C es de15 minutos después de agregar la hidracina y el ultimo espectro es después de 30 minutos de agregar la hidracina cuando se observó la banda …….. 39
Figura 3-3. Espectro de absorbancia de las NPs de Cu lavadas y dispersadas en etanol …… 41

Figura 3-4. Micrografías por la técnica TEM de las NPs de Cu……. 42
Figura 3-5. Gráficas de distribución de tamaño de las NPs de Cu A) aglomerados pequeños y B) aglomerados grandes de NPs de Cu. Determinadas de a partir de la Figura 3-4 ……... 43
Figura 3-6. Difractograma de las NPs de Cu y su comparación con los datos cristalográficos de Cu (JPDS 01-071-3761) y Cu_2O (JPDS 01-071-4320) .. 43
Figura 3-7. Refinamiento Rietveld del difractograma de las NPs de Cu con el porcentaje de Cu y Cu_2O ……. 45
Figura 3-8. Espectro de absorbancia de las esferas de SiO_2 en solución coloidal con concentración de 0.005 M ……. 46
Figura 3-9. Índice de refracción del SiO_2 en función de la longitud de onda reportado por Maliston [62] ……. 47
Figura 3-10. Micrografías por la técnica SEM de las esferas de SiO_2. En la micrografía A) se observa una zona de la película formada por una monocapa de esferas de SiO_2 ordenada y compacta a una amplificación de 10, 000x. En la micrografía B) otra zona donde se aprecian multicapas sin periodicidad a una amplificación de 15,000x. En la micrografía C) una amplificación de la misma zona que la B) para observar el tamaño de las esferas de SiO_2……. 48
Figura 3-11. Gráfica de distribución de tamaño de las esferas de SiO_2 ……. 49
Figura 3-12. Espectro de transmitancia de la película de las esferas de SiO_2 ……. 49
Figura 3-13. Espectro micro-Raman de las esferas de SiO_2……..... 50
Figura 3-14. Espectros de absorbancia de las soluciones de NPs de Cu……. 51
Figura 3-15. Imagen de los compósitos de $Cu@SiO_2$ con diferentes concentraciones de NPs de Cu …….. 52
Figura 3-16. Comparación de los espectros de absorbancia de los compósitos de $Cu@SiO_2$ y de las esferas de SiO_2 en solución coloidal…….. 52
Figura 3-17. Imágenes SEM del compósito de $Cu@SiO_2$ con una concentración de 0.010 M. A) una zona de la muestra donde se observa aglomerados de NPs de Cu de menores tamaños que las esferas de SiO_2 con una amplificación de 20,000X, en la micrografía B) se observa con mayor definición los aglomerados de las NPs de Cu en forma esférica a una amplificación de 30,000X ……..……. 53
Figura 3-18. Gráfica de distribución de tamaños de los aglomerados de las NPs de Cu del compósito de $Cu@SiO_2$ con una concentración de 0.010 M ……. 54
Figura 3-19. Espectros micro-Raman de los compósitos de $Cu@SiO_2$ 55
Figura 3-20. Gráficas de la parte real e imaginaria del índice de refracción del cobre medidos experimentalmente por Johnson y Christy [70], por Rakic y colaboradores [71] y por Palik [72] ……..…… 56
Figura 3-21 Parte real e imaginaria de la función dieléctrica de cobre (datos reportados por Johnson y Christy), contribución por electrones interbanda e intrabanda (modelo de Drude) …… …….. 57
Figura 3-22. Espectros calculados de una NP de Cu de morfología esférica en etanol, variando el diámetro de la NP. Para los cálculos se usó el índice de refracción reportado por Johnson y Christy [70] …….. 58

Figura 3-23. Comparación entre los espectros absorbancia (A) y teóricos (B) de las NPs de Cu……. 59
Figura 3-24. Espectros calculados de la eficiencia de A) absorción y B) dispersión de las NPs de Cu…….. 60
Figura 3-25. Espectros calculados de las NPs de Cu de morfología esférica en etanol usando el índice de refracción de Rakic [71] …….. 61
Figura 3-26. Espectros teóricos de la eficiencia de A) absorción y B) dispersión de las NPs de Cu. Espectros obtenidos usando como datos de entrada el índice de refracción de Cu reportados por Rakic [71] ..……... 62
Figura 3-27. Espectro de absorbancia experimental de las esferas de SiO_2 A), espectros teóricos de eficiencias de extinción, absorción y dispersión de un par de esferas tocándose de SiO_2 usando un índice de refracción de 1.4 B), espectro de un par de esferas usando el índice de refracción reportado por Maliston [63] C) …… 63
Figura 3-28. Espectro calculado de una monocapa de SiO_2 formada por esferas de 250 nm de diámetro [63] …….. 64
Figura 3-29. Comparación de los espectros experimentales A) y los calculados con el arreglo de NPs de Cu con un tamaño de 5.45nm de diámetro sobre la superficie de una esfera de SiO_2 B), en el recuadro de la figura B) se observa el arreglo con 7 NPs de Cu alrededor de una esfera de SiO_2 ……. 65
Figura 3-30. Espectros teóricos de eficiencia de A) absorción y B) dispersión de los compósitos Cu@SiO_2 usando un arreglo de NPs de Cu de 5.45 nm de diámetro sobre la superficie de una esfera de SiO_2 ……. 66
Figura C-1. Comparación de los espectros experimentales A) y teóricos B) de los compósitos Cu@SiO_2 usando un arreglo de un cúmulo de Cu con 85 nm de diámetro en la posición (0,0.1725 μm,0) sobre la superficie de una esfera de SiO_2. Una luz incidente con polarización en **y** y **z** da prácticamente la misma respuesta debida a la simetría del sistema. …….. 73
Figura C-2. Espectros teóricos de eficiencia de A) absorción y B) dispersión de los compósitos Cu@SiO_2 formado por una esfera de Cu de 85 nm sobre la superficie de una esfera de SiO_2, al hacer incidir luz con estado de polarización **y** y **z**……. 74

Índice de tablas

Tabla 1.1. Reactivos utilizados para sintetizar NPs de cobre……. 7

Tabla 1.2. Reactivos utilizados para la obtención de esferas de SiO_2…… 9

Tabla 1.3. Tabla 1.3. Volúmenes utilizados para preparar las soluciones diluidas de NPs de Cu a partir de la solución madre de NPs de Cu …….. 11

Tabla 2.1. Frecuencias de plasma de algunos metales nobles …….. 33

Tabla 3.1. Parámetros del refinamiento……... 45

Tabla 3.2. Tamaño de cristalita de las NPs de Cu…….. 45

Tabla 3.3. Posiciones del máximo de la banda de espectros calculados usando los datos de Johnson y Christy [70], mostrados en la Figura 3-22……. 59

Tabla 3.4. Posiciones del máximo de la banda de los espectros teóricos usando los datos de Rakic [71], mostrados en la Figura 3-25…… 62

.

Índice

Resumen ……..... i
Índice de figuras…… iii
Índices de tablas…… vi
Introducción……. 1
Objetivos…… 4
Capítulo I 5
1.1 Síntesis de NPs de Cu ……..……..……. 5
1.2 Sintesis de las esferas de SiO_2: método de Stöber…..…….. 7
1.2.1 Obtención de esferas de SiO_2 ……..…….. 8
1.3 Preparación de los compósitos de Cu@SiO_2 …… 10
1.4 Técnicas de Caracterización…….. 12
1.4.1 Espectrofotometría UV-Vis…… 12
1.4.1.1 Ley de Beer-Lambert……. 13
1.4.1.2 Reflectancia Difusa…….…….. 15
1.4.2 Microscopía Electrónica de Transmisión …….…… 16
1.4.3 Difracción de rayos-X en polvo ……..……... 17
1.4.3.1 Ley de Bragg…… 17
1.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido …….. 18
1.4.5 Espectroscopia Micro-Raman….…… 20
Capítulo II Conceptos fundamentales y modelado teórico 22
2.1 Planteamiento del problema……. 22
2.2 Fenómenos ópticos de dispersión, absorción y extinción de las ondas electromagnéticas……..... 22
2.2.1 Eficiencias ópticas ……. 23
2.3 Aproximación de dipolo discreto……. 26
2.3.1 Ecuación fundamental…… 28
2.3.2 Resonancia de plasmónes de superficie…….. 31
2.4 Algoritmo numérico DDSCAT……. 34
2.4.1 Criterios de validación …… 35

2.4.2 Elección de polarizabilidad……. 36
Capítulo III. Resultados y discusión 38
3.1 Resultados experimentales…… 38
3.1.1 NPs de Cu……... 38
3.1.1.1 Caracterización de las NPs de Cu por espectros de absorbancia ……. 38
3.1.1.2 Caracterización de las NPs de Cu por TEM ……..…….. 41
3.1.1.3 Análisis estructural de las NPs de Cu por Difracción de rayos -X …… 43
3.1.2 Esferas de SiO_2 ……...…….. 46
3.1.2.1 Caracterización de las esferas de SiO_2 por espectros de absorbancia… 46
3.1.2.2 Análisis de la superficie de las esferas de SiO_2 por SEM …… 47
3.1.2.3 Caracterización de las esferas de SiO_2 por espectroscopia Micro-Raman……. 50
3.1.3 Compósitos de $Cu@SiO_2$..... 51
3.1.3.1 Caracterización de los compósitos $Cu@SiO_2$ por espectros de absorbancia …… 52
3.1.3.2 Análisis de la superficie de los compósitos $Cu@SiO_2$ 53
3.1.3.3 Caracterización de los compósito de $Cu@SiO_2$ por espectroscopia Micro-Raman …….…… 54
3.2 Modelados teóricos-numéricos...…….. 55
3.2.1 Modelado teórico-numérico de las eficiencias ópticas de las NPs de Cu… 58
3.2.2 Modelado teórico-numéricos de las eficiencias ópticas de las esferas de SiO_2 …….…… 63
3.2.3 Modelado teórico-numérico de las eficiencias ópticas de los compósitos de $Cu@SiO_2$..... 64
Conclusiones 67
Anexo A Método Rietveld……... 71
Anexo B Tamaño de cristalita…… …… 73
Anexo C Otros cálculos por DDA tomando el tamaño de aglomerados para el compósito de $Cu@SiO_2$ …… 74
Bibliografía…… 77

Introducción

Desde hace varias décadas se han dado descubrimientos y avances tecnológicos importantes derivados de la nanociencia y la nanotecnología. La nanociencia aborda el estudio de las propiedades físicas y químicas de sistemas con dimensiones del orden de nanómetros ($1nm=1x10^{-9}$ m). Mientras que la nanotecnología aprovecha el conocimiento proporcionado por la nanociencia, lo controla y manipula para diversas aplicaciones de uso social.

A escala nano se pueden producir diversos sistemas, por ejemplo, nanopelículas, nanoalambres, nanotubos y nanopartículas, por mencionar algunos. Una nanopartícula (NP) es aquella partícula cuyo largo, ancho y alto mide más de 1nm y menos de 100 nm. El interés en ellas radica en sus propiedades físicas (ópticas, eléctricas, térmicas, etc.) y químicas diferentes a su contraparte en la escala macroscópica. Por ejemplo, una NP de oro presenta propiedades catalíticas, mientras que el oro en bulto no; otro ejemplo muy común es el cambio de sus propiedades ópticas, una NP de plata puede verse amarilla o café dependiendo de su tamaño y forma [1].

Derivado de los grandes avances de la nanociencia, se ha podido identificar la relación entre sus propiedades físicas y químicas con el tamaño, composición y morfología de las NPs. Ello les ha conferido la oportunidad de aplicarlas en diversas áreas de la biología, química, medicina, etc. Las aplicaciones abarcan su uso como biosensores [2], bactericidas [3], en celdas solares, para diagnóstico y tratamiento del cáncer [4].

Aunque en la actualidad el empleo de NPs es novedoso, se han encontrado vestigios de cristales romanos del año 400 a.C. que contienen NPs metálicas a las que se les atribuye la coloración de éstos cristales; también se han encontrado restos de vasijas egipcias, que eran usadas para el almacenamiento de agua, con NPs de Cu. Hoy en día, las aplicaciones principales de NPs de Cu se basan en su alta eficiencia catalítica, conductividad eléctrica, propiedades bactericidas y plasmónicas. El cobre es un metal de transición y en forma de NP tiene la característica de presentar excitaciones plasmónicas en longitudes de onda entre 550 y 750 nm [5,6], intervalo del visible del espectro electromagnético.

La frecuencia de la resonancia de plasmónes de superficie (RPS) se puede modificar mediante el ajuste del tamaño de las NPs y la morfología, por ejemplo, Dusane y colaboradores [7] sintetizaron NPs de Cu por el método de reducción de sales, dando como resultado una morfología cúbica con una RPS en 575 nm, mientras que Daroczi y colaboradores [8] por el mismo método de síntesis, con diferente sal de cobre y agente reductor, obtuvieron NPs de Cu esféricas con una RPS en 580 nm.

En la actualidad existen diversos métodos de síntesis de NPs de Cu con los que se puede lograr un control de tamaño y morfología. La selección de uno u otro dependerá del medio donde se quiere sintetizar, la disponibilidad de reactivos, costos, etc. La técnica más simple es la de reducción química, debido a su accesibilidad de equipo y reactivos a utilizar, así como de su reproducibilidad de los resultados. Por éstas razones ésta ha sido la más empleada para la síntesis de NPs de Cu [9 -14].

Uno de los problemas que se presentan durante la síntesis de las nanopartículas metálicas es su aglomeración. Para evitar esto, se han utilizado diferentes surfactantes para fucionalizar su superficie y/o tratar de distribuir (dispersar) las nanopartículas sobre diferentes soportes como SiO_2 y polímeros, entre otros, formando compósitos.

En este trabajo se eligió al SiO_2 debido a que se ha utilizado como soporte de diferentes catalizadores. El alta área superficial especifica (hasta de 1600 m^2/g) de este material promueve la dispersión y distribución homogénea de diferentes elementos o compuestos sobre su superficie. Para la síntesis de las esferas de SiO_2 el método de Stöber [15-16] es el más empleado y estudiado para su obtención.

Dependiendo del tipo y de las propiedades del elemento o compuesto que se deposite sobre el soporte, la interacción entre éstos puede ser muy fuerte, lo que puede modificar algunas propiedades de ambos componentes. En éste trabajo se estudia el compósito de esferas de SiO_2 con NPs de Cu sobre su superficie, a fin de conocer las propiedades ópticas de éste nuevo material. Se espera que en el compósito se preserven propiedades de dispersión de luz del SiO_2 y las propiedades plasmónicas del Cu.

La excitación de los plasmónes de superficie está relacionada con la energía absorbida por la nanopartícula, sin embargo, no es posible medir directamente la energía absorbida por un sistema, para ello se usan métodos indirectos. La técnica de espectroscopia permite determinar el espectro de absorbancia de una muestra coloidal, la cual está relacionada con la cantidad de luz que la muestra extingue, es decir, lo que resulta de la luz absorbida y dispersada por la muestra. En el presente trabajo nos hemos apoyado de estudios teórico-numéricos para identificar las contribuciones de absorción y dispersión en espectros de absorbancia medidos experimentalmente para los sistemas de interés: NPs de Cu, esferas de SiO_2 y compósitos de esferas de SiO_2 con NPs de Cu sobre su superficie, todos ellos en solución coloidal.

El modelo que se empleó para determinar las eficiencias ópticas de los sistemas fue la aproximación de dipolo discreto y para resolver las ecuaciones involucradas se usó el código computacional DDSCAT [17].

El orden de este trabajo es el siguiente: en primer lugar, se plantean los Objetivos, después, en el Capítulo I, se describen los métodos de Síntesis de las NPs de Cu, las microesferas de SiO_2 y el compósito de $Cu@SiO_2$; también se describen brevemente los fundamentos de las técnicas de caracterización empleadas. En el Capítulo II se hace referencia a los conceptos fundamentales y modelado teórico; donde se introducen los fenómenos ópticos de dispersión, absorción y extinción de las ondas electromagnéticas después de interaccionar con un blanco. También se describe el modelo de Aproximación de dipolo discreto y el Algoritmo numérico DDSCAT. Los resultados experimentales y teóricos, y la discusión de éstos, se exponen en el Capítulo III. Finalmente se presentan las conclusiones y la bibliografía consultada.

Objetivos

El objetivo general de la tesis es: estudiar la eficiencia de extinción óptica del compósito formado por NPs de Cu sobre la superficie de las esferas de SiO_2, mediante técnicas experimentales y modelado teórico-numérico.

Los **objetivos específicos** son:

1. Sintetizar NPs de Cu de aproximadamente 10 a 20 nm de diámetro.
2. Sintetizar esferas de SiO_2 de aproximadamente 300 nm de diámetro mediante el método de Stöber.
3. Estudiar mediante técnicas experimentales la eficiencia óptica de extinción, propiedades morfológicas y estructurales de las NPs de Cu, de las esferas de SiO_2 y del compósito de $Cu@SiO_2$ en función de la concentración de NPs.
4. Realizar un estudio teórico-numérico del sistema de $Cu@SiO_2$ variando la concentración molar de 0.001 M a 0.010 M de NPs de Cu sobre la superficie de las esferas de SiO_2 y correlacionarlo con los espectros de absorbancia experimentales.

Capítulo I

La obtención de materiales a escala nanométrica ha permitido diseñar dispositivos con propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas o catalíticas que no se observan en los materiales en bulto, permitiendo avances científicos y tecnológicos en diversos sectores de gran utilidad para la sociedad.

Hasta la fecha se han realizado estudios para sintetizar NPs de alta calidad de una gran variedad de materiales inorgánicos, tales como el oro, la plata, el cobre, óxidos de hierro y semiconductores. El poder controlar las condiciones de síntesis permite el control de la morfología de las NPs y la estabilidad de éstas, de tal manera que puedan mantener su tamaño y forma en función del tiempo.

Para la obtención de las NPs de cobre, desde el punto de vista práctico, se determinó usar el método de reducción química, debido a que se puede controlar la reacción y el costo de los reactivos es relativamente barato; mientras que para la obtención de esferas de SiO_2 se optó por el método de Stöber.

1.1 Síntesis de NPs de Cu

La primera publicación sobre el método de reducción química de sales metálicas, efectuada en presencia de un estabilizante orgánico, generando coloides metálicos en un medio acuoso u orgánico, fue publicada por Faraday en 1857 [18]. Éste método de obtención de NPs metálicas es ampliamente utilizado debido a que genera suspensiones coloidales, los reactivos utilizados son de uso comercial, el medio puede ser acuoso o alcohólico y permite trabajar en condiciones de temperatura y presión ambientales.

El proceso de la reducción química de sales es muy simple en comparación con otros métodos, éste consiste en utilizar como precursor una sal metálica (nitratos, cloruros, acetatos, sulfuros, etc.) que se disuelve en agua desionizada o un solvente orgánico (hexano, acetonitrilo, alcoholes, entre otros). Por otra parte, los agentes reductores que han sido

reportados son: hidrógeno, monóxido de carbono, borohidruro de sodio, borohidruro de potasio, citrato de sodio e hidracina.

Se ha reportado que el empleo de los agentes reductores como agentes estabilizantes alteran la morfología de las NPs, por lo tanto, se toma en cuenta la interacción de la sal en el medio acuoso u orgánico con los agentes para obtener una morfología determinada.

La reacción de reducción que se lleva a cabo en la preparación de NPs metálicas ha sido objeto de estudio. La propuesta de reacción química de sales metálicas se muestra en la ecuación (1.1) [19].

$$\mathbf{M^{+} + Red \rightarrow M^{0} + Prod\,.} \qquad \mathbf{(1.1)}$$

donde M es el metal de la sal propuesta como reactivo, Red es el agente reductor y Prod son los productos secundarios. En el caso de la reducción de los iones de Cu con hidracina como agente reductor se muestra en la siguiente reacción (1.2):

$$\mathbf{Cu(CH_3COO)_2 + N_2H_4 + 2NaOH \xrightarrow{HO-CH_2-CH_2-OH} Cu + 2NaCH_3COO + N_2\uparrow + 2H_2O + H_2\uparrow.} \quad \mathbf{(1.2)}$$

Una vez formados los átomos del metal se produce un proceso de crecimiento de NPs que todavía no se conoce en detalle. En la literatura, respaldándose de cálculos teóricos, propusieron que primero se forman agrupaciones oligoméricas (clusters) que con el tiempo se aglomeran para formar NPs de carácter metálico [20].

En este método es muy importante lograr un buen control de temperatura, pH, agitación y la cantidad adecuada de agente reductor. Se sintetizaron las NPs de cobre usando la siguiente metodología: 0.3993 g de acetato de cobre (II) se disolvieron en 20 ml de etilenglicol en agitación constante y a una temperatura de 80ºC, posteriormente se agregó 0.018 g de NaOH. Finalmente se agregó, gota a gota, la hidracina (agente reductor), obteniendo así las NPs de Cu. A lo largo de la reacción, se observó un cambio de coloración desde el azul claro hasta un café oscuro (Figura 1-1). Los detalles de los reactivos utilizados en la preparación de las NPs coloidales se resume en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Reactivos utilizados para sintetizar NPs de cobre.

Reactivo	Fórmula	Peso molecular (gr/mol)	Pureza (%)	Marca	Cantidad
Acetato de Cobre (II)	$Cu(CH_3COO)_2$	181.630	98	Sigma Aldrich	0.3993 g
Etilenglicol	$HOCH_3 - CH_3OH$	62.070	99	Sigma Aldrich	20.0 ml
Hidróxido de sodio	NaOH	39.997	99	Sigma Aldrich	0.018 g
Hidracina	N_2H_4	32.000	64	Sigma Aldrich	0.5 ml

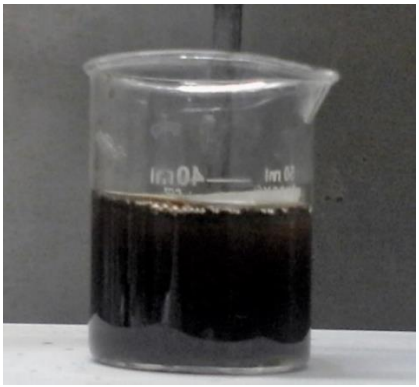


Figura 1-1. Imagen de la solución de NPs de Cu sintetizadas por el método de reducción química empleando los reactivos mostrados en la Tabla 1.1

Durante la reacción química es muy importante controlar el pH de la reacción, debido a que se ha reportado en la literatura [20] que influye en el tamaño de las NPs a obtener, por consiguiente, se monitoreó el pH usando un pH-metro CONDUCTRONIC PC18.

1.2 Síntesis de las esferas de SiO_2: método de Stöber

La obtención de esferas de SiO_2 fue desarrollada por Werner Stöber y Arthur Fink en 1968 [21]. El método consiste en la hidrólisis de un alcóxido de silicio ($Si(OCnH_{2n+1})_4$) en un medio alcohólico amoniacal y la posterior condensación de las especies hidrolizadas formando grupos siloxano. El proceso queda descrito por las reacciones (1.3), (1.4) (1.5) y (1.6).

$$\equiv \mathbf{Si} - \mathbf{OR} + \mathbf{H_2O} \underset{\leftarrow}{\rightarrow} \equiv \mathbf{Si} - \mathbf{OH} + \mathbf{ROH}, \quad \textbf{(1.3)}$$

$$\equiv \mathbf{Si} - \mathbf{OR} + \mathbf{HO} - \mathbf{Si} \equiv \leftrightarrow \equiv \mathbf{Si} - \mathbf{O} - \mathbf{Si} \equiv + \mathbf{ROH}, \quad \textbf{(1.4)}$$

$$\equiv \mathbf{Si} - \mathbf{OH} + \mathbf{HO} - \mathbf{Si} \equiv \leftrightarrow \equiv \mathbf{Si} - \mathbf{O} - \mathbf{Si} \equiv + \mathbf{H_2O}, \quad \textbf{(1.5)}$$

$$\mathbf{Si(C_2H_5O)_4} + \mathbf{2H_2O} \xrightarrow[\text{Etanol}]{\mathbf{NH_4OH}} \mathbf{SiO_2} + \mathbf{4C_2H_5OH}. \quad \textbf{(1.6)}$$

Generalmente las reacciones de condensación comienzan antes de que la hidrólisis sea completada. El uso de alcoholes como medio de reacción se debe a la inmiscibilidad de los alcoxisilanos y el agua [22-24], siendo necesario un disolvente común a ambos como agente homogeneizante.

El mecanismo de la reacción de hidrólisis consiste en un ataque nucleófilo del ion hidróxilo, obtenido de la hidrólisis del amoniaco, sobre el átomo de silicio del alcóxido, formando un intermediario pentacoordinado [23-26]. Un aumento de la concentración de iones $(OH)^{-1}$ induce un aumento en la velocidad de reacción. Por tanto, para que la velocidad aumente es necesario incrementar la concentración de NH_3. De hecho, la velocidad de hidrólisis aumenta casi linealmente con la concentración de NH_3. El efecto del medio alcohólico sobre la constante de hidrólisis es un poco compleja, cuando la reacción tiene lugar en etanol, se puede decir que ésta será tanto mayor cuanto menores sean las interacciones de enlace de hidrógeno entre el alcóxido de silicio y el disolvente.

El hidróxido de amonio y la velocidad de agitación son de suma importancia para este método, debido a que se ha reportado que promueven la formación de las esferas de SiO_2. El tamaño de las microesferas presenta una alta área superficial específica, a causa de la relación volumen-área, y la posibilidad de modificar los grupos Si-OH de su superficie. Por lo tanto, las esferas de SiO_2 se pueden utilizar como soporte de NPs en diversos arreglos, además como recubrimiento de otros materiales.

1.2.1 Obtención de esferas de SiO_2

Para obtener esferas de SiO_2 de un tamaño de 300 nm de diámetro se tomó como base el trabajo reportado por Razo y colaboradores [25]. Se realizó un estudio de la dependencia del tamaño de la esfera de SiO_2 en función del número de moles de tetraetilortosilicato (TEOS), manteniendo contantes los moles de NH_3, H_2O y C_5H_5OH. Los resultados de ese

estudio se muestran en la Figura 1-2. De acuerdo a esto se utilizaron 0.018 moles de TEOS y la relación molar de 0.46/2.89/2.15 de $NH_3/H_2O/C_2H_5OH$ respectivamente (curva A).

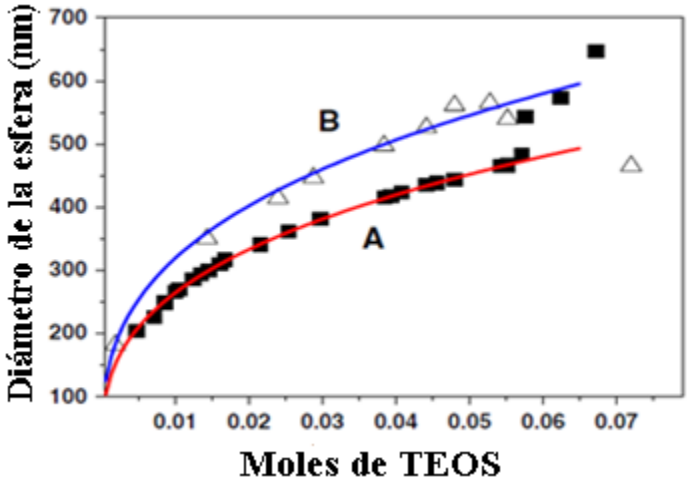


Figura 1-2. Gráfico modificado de la relación de diámetro de la esfera con respecto al número de moles de Tetraetilortosilicato manteniendo las relaciones molares de $NH_3/H_2O/C_2H_5OH$: las cantidades usadas correspondientes para la curva A 0.46/2.89/2.15 y para la curva B 0.41/2.20/2.15 [25].

Las cantidades de cada uno de los reactivos que se utilizaron para obtener esferas de SiO_2, de aproximadamente 300 nm de diámetro, se presentan en la tabla 1.2.

Tabla 1.2. Reactivos utilizados para la obtención de esferas de SiO_2.

Reactivo	**Peso molecular (g/mol)**	**Pureza (%)**	**Marca**	**Volumen (ml)**
Tetraetilortosilicato	208.33	98	Sigma Aldrich	9.0
Etanol	46.07	99	Sigma Aldrich	125.0
Hidróxido de amonio	35.04	28-30	J. T Baker	30.0
Agua desionizada	18.00			52.0

Para sintetizar las esferas de SiO_2 se preparó una solución A formada por TEOS y etanol. Ésta solución se agitó durante 10 minutos a temperatura ambiente. También se preparó una solución B que estuvo formada por agua desionizada e hidróxido de amonio. Una vez obtenidas las dos soluciones, se mezclaron y se agitaron por 3 h a temperatura ambiente. El sistema final presentó una coloración blanquecina que se asoció a la formación de las esferas de SiO_2 (Figura 1-3).

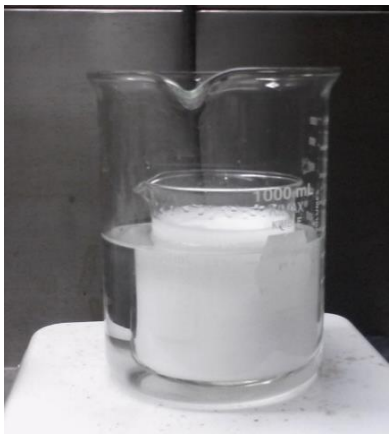


Figura 1-3. Imagen de la solución coloidal de esferas de SiO_2.

Se centrifugó la muestra de las esferas de SiO_2 a 8,000 rpm durante 45 minutos para extraer el etanol, hidróxido de amonio y agua. Las esferas se redispersaron en etanol usando un baño sónico durante 15 minutos para posteriormente volver a centrifugar. Esto se repitió 3 veces.

A 100ºC se calentaron 30 ml de la solución coloidal de las esferas de SiO_2 para evaporar el solvente y obtener las esferas de SiO_2 secas. A partir de éstas se preparó una solución con una concentración 0.005 M de SiO_2 (Figura 1-4).

Figura 1-4. Imagen de la solución de esferas de SiO_2 con concentración de 0.005 M

1.3 Preparación de los compósitos de Cu@SiO_2

Un compósito está formado por dos o más componentes y se caracteriza porque las propiedades del material final son diferentes a las que tienen los materiales constituyentes por separado. En general, sus propiedades físicas son diferentes a la simple suma de las propiedades de sus componentes. Los materiales compuestos binarios están formados por

dos componentes: uno continuo denominado matriz y otro disperso denominado refuerzo. En nuestro caso la matriz son las esferas de SiO_2 y los refuerzos son las NPs de Cu

Uno de los objetivos de este trabajo de investigación es obtener un compósito formado de esferas de SiO_2, con un tamaño de 300 nm de diámetro, con NPs de Cu de 10 a 20 nm de diámetro en su superficie.

La obtención del compósito de $Cu@SiO_2$ se realizó en dos partes: primero se centrifugó la solución de NPs de Cu para separar éstas del solvente, después se secaron a 100°C durante 90 minutos, en un ambiente inerte (Nitrógeno) con un flujo de 2.5 ml/minuto. La masa de NPs de Cu que se obtuvo fue de 0.106 g, que corresponde a un rendimiento de reacción de 86 %. Posteriormente se preparó una solución madre con una concentración molar de 0.060 M de NPs de Cu, para la obtención de las soluciones diluidas de NPs de Cu. Las cantidades usadas para preparar las soluciones diluidas están mostradas en la tabla 1.3.

Tabla 1.3. Volúmenes utilizados para preparar las soluciones diluidas de NPs de Cu a partir de la solución madre de NPs de Cu.

Concentración de NPs de Cu (M)	**Volumen de la solución de NPs de Cu 0.060 M (ml)**	**Volumen de etilenglicol (ml)**
0.010	3	18.0
0.008	3	22.5
0.006	3	30.0
0.004	3	45.0
0.001	1	60.0

La segunda parte del procedimiento fue mezclar las soluciones de NPs de Cu con concentraciones de 0.010 M a 0.001 M en una solución de esferas de SiO_2 con una concentración de 0.005 M usado una relación en volumen de 1:1 (Figura 1-5).

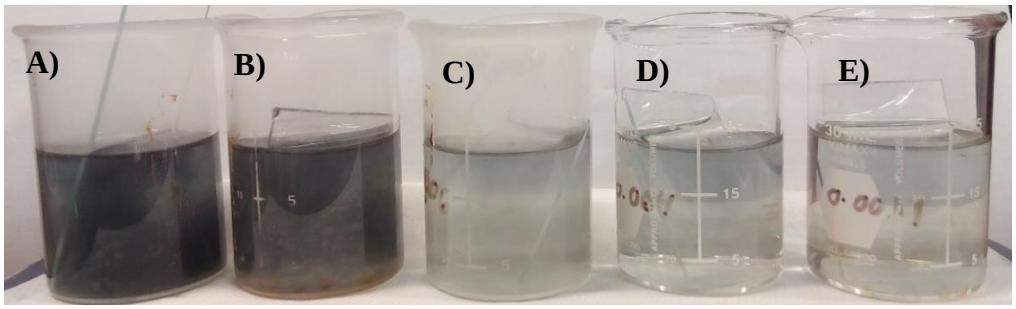


Figura 1-5. Imagen de los compósitos Cu@SiO_2 en solución con concentración de A) 0.010 M, B) 0.008 M, C) 0.006 M, D) 0.004 M y E) de 0.001 M.

1.4 Técnicas de Caracterización

Para este trabajo de investigación se utilizó la espectrofotometría UV-Vis, con el fin de observar la(s) banda(s) óptica(s) de las esferas de SiO_2, las NPs de Cu y los compósitos Cu@SiO_2. Para identificar el tamaño y forma de las NPs de Cu se empleó microscopía electrónica de transmisión (TEM, por sus siglas en inglés) y para determinar la presencia de Cu o sus óxidos, se obtuvo el difractograma de rayos-X. Se utilizó la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) para conocer la morfología y tamaño de las esferas de SiO_2, además de los compósitos de Cu@SiO_2. También se determinaron los modos vibracionales de éstos empleando espectroscopia Micro-Raman.

1.4.1 Espectrofotometría UV-Vis

Es una técnica analítica que permite determinar la concentración del analito de interés. Se basa en que las moléculas o átomos que conforman la solución absorben la radiación electromagnética y a su vez que la cantidad de luz absorbida debe cumplir con la ley de Beer. Para hacer este tipo de medidas se empleó un espectrofotómetro, en el que se puede seleccionar la longitud de onda de la luz que pasa por una solución y determina la cantidad de luz absorbida por la misma.

Cuando la luz es absorbida por una molécula o átomo se origina una transición electrónica desde un estado energético basal o fundamental, E_1, a un estado de mayor energía (estado excitado), E_2. La diferencia de energía tiene una frecuencia υ dada por:

$$h\upsilon = E_2 - E_1. \qquad \textbf{(1.7)}$$

Se estima que la región ultravioleta del espectro electromagnético se encuentra en el rango de longitud de onda de aproximadamente de 180 a 380 nm y la región visible entre los 380 y 780 nm (Figura1-6) [27]. Nuestros sistemas de estudio están en solución coloidal, por lo que la cantidad de energía que estos absorben depende de sus componentes y de sus concentraciones molares.

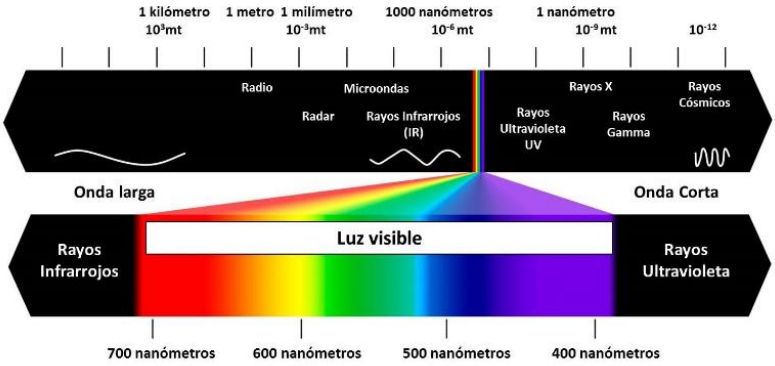


Figura 1-6. Espectro electromagnético [27].

La función de un espectrofotómetro UV-Vis es determinar la absorbancia o la transmitancia. Un material como los metales de transición tienen orbitales **d** incompletos por lo que exhiben bandas de absorción en la región UV-Vis. Estás transiciones de orbitales **d** dependen del metal, el número de grupos coordinados y de la geometría de los grupos coordinados.

El análisis espectrofotométrico cuantitativo se realiza mediante la aplicación de la ley de Beer-Lambert. Éste consiste en relacionar la absorbancia de energía realizada por una sustancia con la concentración molar de dicha sustancia en solución. Es necesario conocer las concentraciones de las NPs de Cu y las esferas de SiO_2 para aplicar la ley de Beer-Lambert.

1.4.1.1 Ley de Beer-Lambert

La ley de Beer-Lambert establece una relación lineal de la absorbancia con la concentración de una sustancia en solución. Cuando una radiación monocromática pasa a través de ella, la razón de la intensidad de la radiación incidente (Io) con la transmitida (I) esta relacionada con la absorbancia a través de la siguiente expresión:

$$Absorbancia = \log\frac{Io}{I} = \varepsilon Cl, \quad \textbf{(1.8)}$$

donde l es el camino que recorre la radiación al atravesar la muestra (normalmente es 10 mm), C es la concentración de las NPs por ml (en el caso de Cu) que absorben en ese camino óptico y ε es la constante de absorptividad molar, la cual depende de la naturaleza del analito y la longitud de onda de la radiación con la que se radia. En la Figura 1-7, Io es la intensidad de la radiación incidente, mientras que, la intensidad de la radiación transmitida es I.

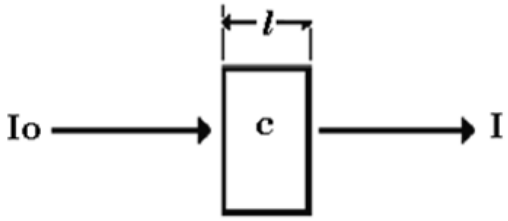


Figura 1-7. Radiación que pasa a través de una celda con una solución [28].

En la práctica, las medidas de absorbancia, son relativas, pues lo que se mide es la diferencia de intensidad transmitida cuando la radiación monocromática atraviesa una solución de referencia, o blanco, con respecto a la intensidad transmitida cuando la misma radiación atraviesa a la muestra o analito. En la Figura 1-8 se representa este proceso. Por ejemplo, en el caso de las NPs de Cu en solución, la referencia fue etanol y el analito fue las NPs de Cu dispersas en etanol.

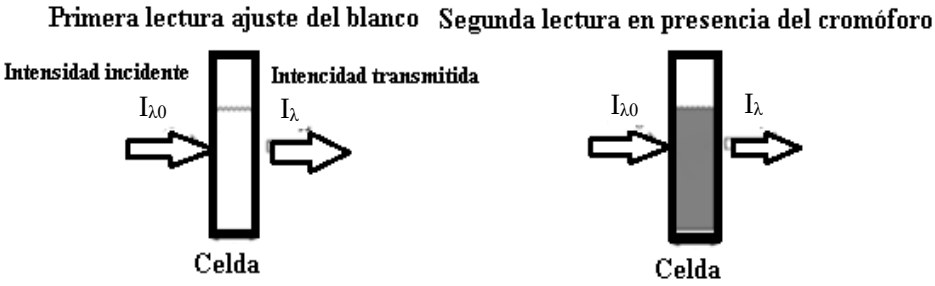


Figura 1-8. Lectura de la absorbancia en una muestra y el solvente [29].

Los materiales de interés son las NPs de Cu con tamaños de 10 a 20 nm de diámetro, el cual está conformado por un conjunto de átomos del mismo elemento, y las esferas de SiO_2 con tamaños de 300 nm de diámetro, las cuales se conforman de moléculas de SiO_2. Al tener partículas conformadas por muchos átomos, en vez de niveles de energía resultan bandas de energía.

Se sabe que las NPs de cobre absorben luz significativamente en la región alrededor de 550 -700 nm del espectro electromagnético [11-13, 29], la banda óptica característica está asociada a la resonancia de plasmónes de superficie (RPS), la cual es sensible a la morfología, tamaño y al medio ambiente que lo rodea.

La obtención de los espectros de absorbancia óptica de las NPs de Cu, de las esferas y de los compósitos fue realizada en el Laboratorio de Cromatografía del Instituto de Física de la BUAP por medio del espectrofotómetro VARIAN modelo CARY 100 Scan.

1.4.1.2 Reflectancia Difusa

Ésta técnica de caracterización proporciona información sobre las transiciones electrónicas que se llevan a cabo en un material orgánico o inorgánico [30], cuando un haz de luz incide sobre la muestra de superficie heterogénea y los haces reflejados sobre la esfera de integración (Figura 1-9), son recolectados en un detector.

Esta técnica consiste en hacer incidir dos haces de luz sobre la muestra, en una esfera de integración, permitiendo determinar la dispersión del haz incidente sobre la muestra. Cabe mencionar que la técnica de reflectancia difusa es muy útil para materiales amorfos, porosos, etc. El equipo que se utilizó fue un espectrofotómetro VARIAN modelo Cary 5000 del Laboratorio Central del Instituto de Física de la BUAP.

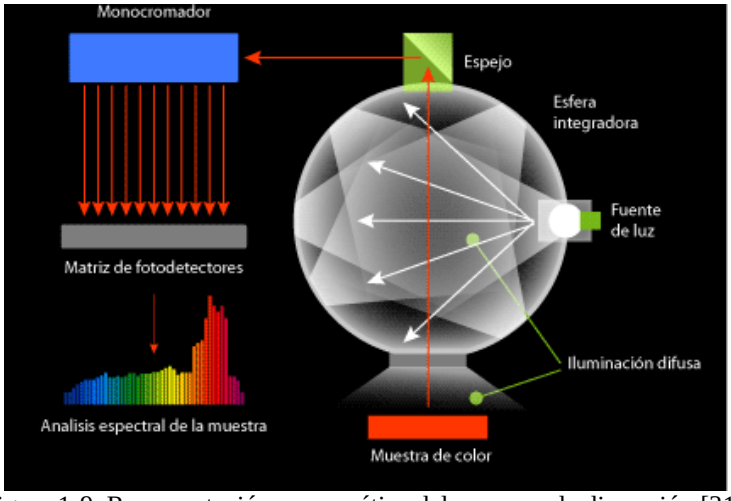


Figura 1-9. Representación esquemática del proceso de dispersión [31].

1.4.2 Microscopia Electrónica de Transmisión

El microscopio electrónico de transmisión opera sobre los mismos principios de un microscopio óptico, la diferencia radica en el uso del haz de electrones. La longitud de onda más pequeña, de los electrones, hace posible una resolución miles de veces más pequeña que la de un microscopio óptico a tal grado de poder observar objetos de unos cuantos Amgstroms ($10^{-10}\ m$) [32].

La fuente del microscopio de trasmisión se encuentra en la parte superior como se muestra en la figura 1-10. El microscopio de trasmisión utiliza lentes electromagnéticas que coliman a los electrones en un haz muy delgado, el cual interactúa con el material en estudio y dependiendo de la densidad del material, algunos electrones son dispersados. Al final de la columna, los electrones que no fueron dispersados interactúan con la pantalla fluorescente, dando lugar a una imagen de campo obscuro.

En el Centro de Nanociencia y Nanotecnología (CNyN) de la UNAM se utilizó un microscopio JEOL modelo JEM 2010, para analizar la morfología de las NPs de Cu (muestra con una concentración de 0.001 M).

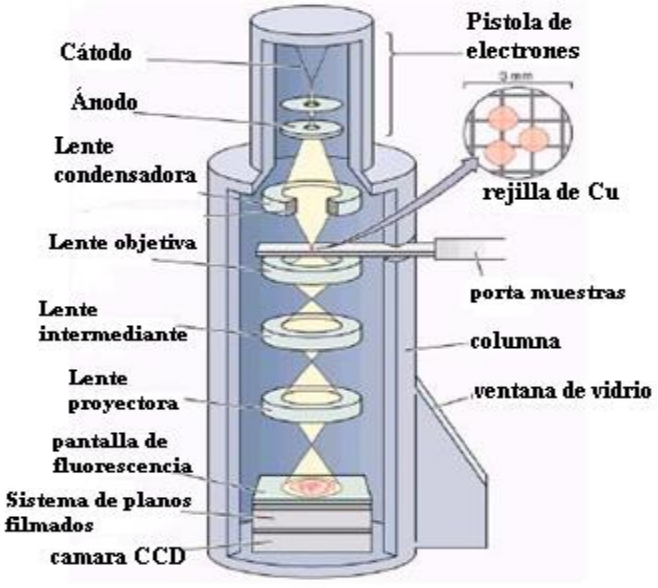


Figura 1-10. Partes del Microscopio Electrónico de Transmisión [32].

1.4.3 Difracción de rayos-X

La interacción de los rayos-X con la materia se da por un proceso de difracción de ondas constructivas que dan lugar a un patrón de difracción, descrito por la ecuación de Bragg. En la figura 1-11 se muestra un arreglo de átomos formando planos paralelos separados por una distancia interplanar “d”.

A partir de un haz de electrones, acelerados con un voltaje de 45 kV hacia un “blanco” de cobre, se obtiene una radiación de rayos-X, Kα=1.54Å, el cual se hace incidir sobre la muestra que se encuentra sobre una película de silicio monocristalino, en una configuración de difractometro Bragg-Bretano.

Normalmente las líneas K son útiles en difracción, las longitudes de onda (λ) más largas son absorbidas con demasiada facilidad. Hay varias líneas en el conjunto K, pero sólo las tres más intensas se observan en el trabajo de difracción habitual: son Kα1, Kα2 y Kβ1 [33]

Uno de los principios para entender la difracción de rayos-X es la ley de Bragg, la cual se describe a continuación.

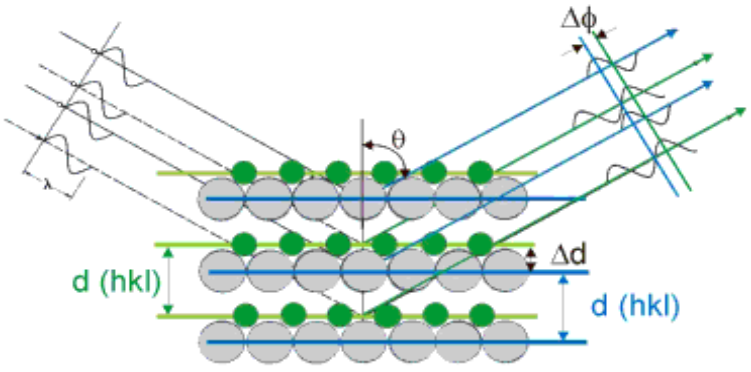


Figura 1-11. Esquema de difracción de rayos-X [33].

1.4.3.1 Ley de Bragg

William Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg visualizaron la difracción de rayos-X en término de reflexiones provenientes de los planos de un cristal. Cuando un haz de rayos-X incide en un cristal, parte de los rayos lo atraviesan y parte son dispersados por los electrones de los átomos del cristal. La mayor parte de las ondas de los electrones

dispersados por los electrones interfieren destructivamente por lo que se anulan. En ciertas direcciones, sin embargo, las ondas salen en fase o sus ondas se refuerzan dando lugar a un haz de rayos X difractados [34].

Las direcciones en que las ondas se refuerzan están determinadas por la **Ley de Bragg**:

$$2dsen\theta = n\lambda, \qquad \textbf{(1.9)}$$

donde:

λ es la longitud de onda del haz incidente,
d es la distancia interplanar,
θ es el ángulo entre el haz incidente y la normal al plano de dispersión,
n es un número entero, denominado orden de difracción.

Cualquier conjunto de planos de un cristal orientado respecto a la fuente de rayos X, de modo que se cumpla la ley de Bragg, es capaz de 'reflejar' ondas en fase y dar lugar a un haz difractado.

La ley de Bragg permite hallar las distancias entre los planos de la red cristalina con los índices (h kl).

El conjunto de haces difractados por un cristal dan lugar a un patrón de difracción. Dado que cada sustancia tiene una distancia interplanar característica que la hace única, el patrón de difracción permite conocer la estructura cristalográfica de un material desconocido.

El equipo utilizado para la obtención del difractograma de NPs de Cu fue un difractometro PANalytical Empyriean, del Laboratorio de Difracción del Instituto de Física de la BUAP. Para la obtención del difractograma se utilizó una radiación Kα de Cu con un tamaño de paso de 0.004 y un tiempo de paso de 93s, con un barrido de 2Ɵ de 30 a 80 grados.

1.4.4 Microscopia Electrónica de Barrido

La microscopia electrónica de barrido (SEM, por sus siglas en inglés) es semejante a la microscopia óptica, la diferencia radica en el uso de una fuente de electrones que se hace incidir sobre la muestra en estudio. La obtención de imágenes por SEM se basa en dos procesos: uno de excitación, debido a que durante la interacción del haz de electrones con la

muestra se liberan electrones de la capa interna o de valencia (para las imágenes SEM), y el segundo proceso es la desexcitación, la cual es el regreso de los electrones a su estado basal, generando rayos-X característicos o cediendo la energía obteniendo electrones Auger.

El funcionamiento del microscopio consiste en hacer incidir un haz de electrones, los cuales son generados en la parte superior del equipo, por medio del calentamiento de un filamento que comúnmente es de Tungsteno (W). Después el haz de electrones viaja a través de una columna de vacío. Para evitar la dispersión de electrones, estos son direccionados por un conjunto de bobinas deflectoras, y atraviesan las lentes condensadoras que permiten que el haz de electrones llegue a la muestra. La lente de barrido permite el recorrido del haz de electrones sobre la muestra lineal, siendo este barrido lo que da nombre a la técnica, en la Figura 1-12 se muestra un esquema de los componentes del microscopio electrónico de barrido.

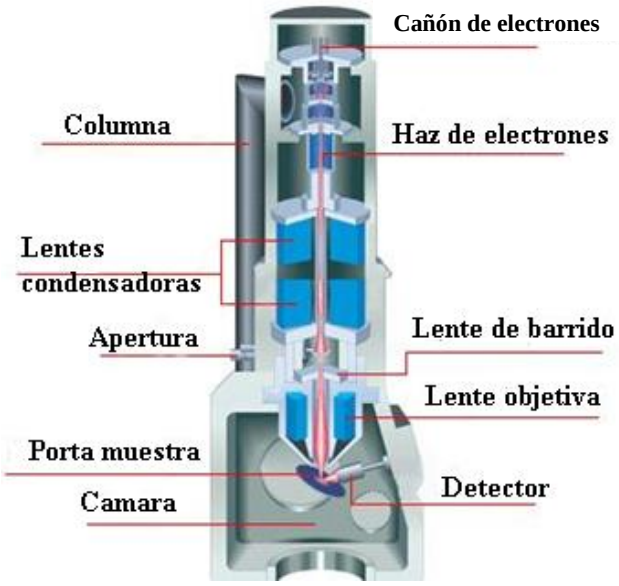


Figura 1- 12. Partes del Microscopio Electrónico de Barrido [35].

La muestra se coloca en un pequeño espacio, al cual se le hace vacío después de cerrada la puerta. La puerta tiene tres palancas que el operador usa para subir, bajar, rotar o acercar la muestra. El portamuestras se introduce a través de la antecámara, en la cual se debe generar un vacío (10^{-4}Torr) con la finalidad de mantener las condiciones óptimas en el brazo del microscopio por donde viaja el haz de electrones [35].

La microscopia electrónica de barrido proporciona información de la morfológica y topográfica de la superficie de los sólidos, permitiendo entender algunas propiedades de los materiales. Esta técnica es muy versátil, permite obtener micrografías con amplificaciones de hasta 200,000 aumentos de las muestras que se analizan, por lo que se puede observar la superficie del sólido, en condiciones óptimas, hasta en algunas decenas de Å.

El equipo con el cual se obtuvieron las imágenes por SEM, de las esferas de SiO_2 y del compósito de $Cu@SiO_2$, fue un JEOL modelo JSM 7800F del Laboratorio de Análisis de Superficies del Instituto de Física de la BUAP.

1.4.5 Espectroscopia Micro-Raman

El efecto de dispersión Raman, es un proceso inelástico, que surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula.

Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas. Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que el incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado basal, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes [36]. La figura 1-13 muestra los tipos de transiciones que se llevan a cabo en la espectroscopia Raman.

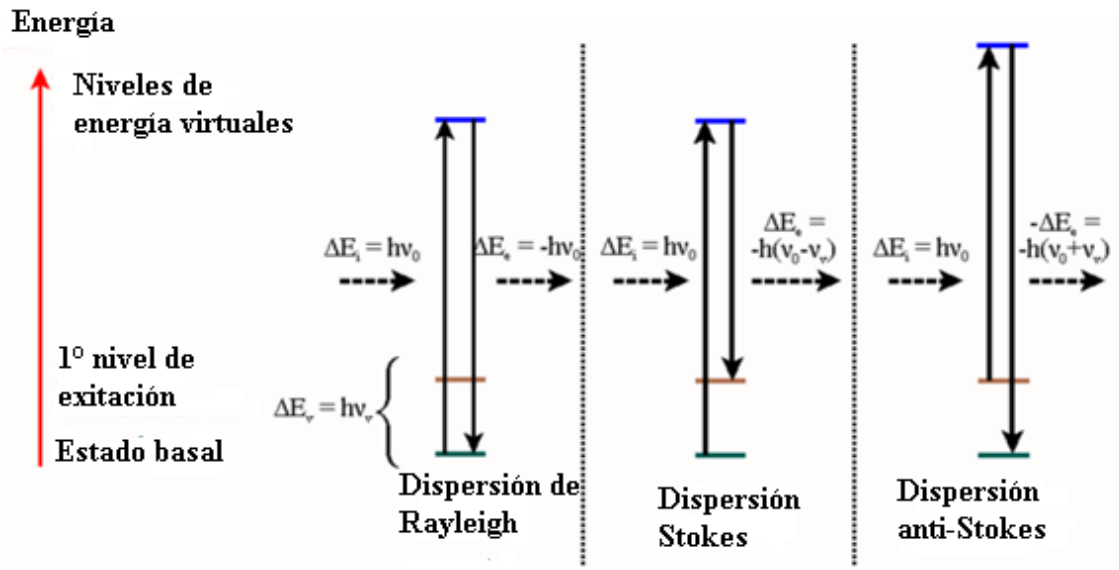


Figura 1-13. Diagrama de transiciones de dispersión de Raman [36].

Para la obtención de los espectros Raman se utilizó el equipo Micro-Raman LabRam HR de la marca HORIBA Jobin Yvon, con un láser monocromático de He-Ne (632.8 nm) y un microscopio OLYMPUS BX41, del Laboratorio Central del Instituto de Física de la BUAP.

Capítulo II

Conceptos fundamentales y modelado teórico

En el capítulo I se describieron, los métodos de síntesis y las técnicas de caracterización, empleadas en el estudio de los sistemas de interés: NPs de Cu, esferas de SiO_2 y el compósito de $Cu@SiO_2$, todos en solución coloidal. Por otro lado, en el capítulo III se presentan los cálculos numéricos de las eficiencias de absorción, dispersión y extinción de los sistemas mencionados, necesarios para justificar la naturaleza de las líneas espectrales de absorbancia. Para ello se recurrió a la aproximación de dipolo discreto y su implementación computacional, el código DDSCAT.

En el presente capítulo se define el problema a resolver, se introducen los fundamentos de la aproximación de dipolo discreto, se presentan los criterios de validez y funcionalidad del código DDSCAT.

2.1 Planteamiento del problema

Se estudia la interacción de una onda electromagnética en el rango del UV y Visible (200-800 nm) en presencia de un blanco de tamaño y forma específicos. Para el estudió teórico se plantearon tres blancos diferentes: a) una NP de Cu en diferentes medios, b) dos esferas de SiO_2 tocándose entre sí [1] y c) una esfera de SiO_2 con varias NPs de Cu sobre su superficie (compósito $Cu@SiO_2$).

Para calcular las eficiencias ópticas (de absorción, dispersión y extinción) es necesario calcular los campos electromagnéticos (EMs) absorbidos, dispersados y extinguidos por cada uno de los blancos.

2.2 Fenómenos ópticos de dispersión, absorción y extinción de ondas electromagnéticas

La materia se compone sencillamente de cargas eléctricas discretas, ya sean protones o electrones. Cuando un campo EM incide sobre un blanco, las cargas eléctricas que lo integran se aceleran y en consecuencia radian energía electromagnética en todas direcciones,

[1] Este blanco fue propuesto a partir de observar la alta concentración de esferas de SiO_2 en la solución de 0.005 M (ver Figura 1)

a ésta radiación secundaria comúnmente se le llama radiación dispersada y da origen al fenómeno de dispersión [37].

La absorción es el fenómeno donde las cargas excitadas pueden transformar parte de la energía electromagnética incidente en otras formas de energía, por ejemplo, en energía térmica. El llamado fenómeno de extinción óptica está relacionado con los fenómenos de absorción y dispersión por:

$$\textbf{Extinción} = \textbf{Absorción} + \textbf{Dispersión}. \qquad (2.1)$$

En la figura 2-1 se muestra un esquema de los fenómenos de dispersión, absorción y extinción de una partícula esférica al incidir una onda EM.

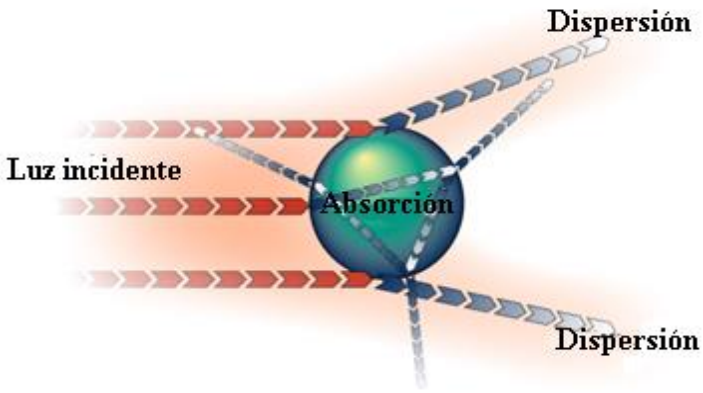


Figura 2-1. Esquema de los fenómenos ópticos (Absorción, Dispersión y Extinción), imagen modificada de la referencia [38].

A continuación, se presentan las expresiones matemáticas de las eficiencias de extinción, absorción y dispersión.

2.2.1 Eficiencias ópticas

En el caso de un blanco con tamaño y forma definidos, sus constantes ópticas (índice de refracción o función dieléctrica) determinan sus eficiencias de absorción, dispersión y extinción. En metales, las constantes ópticas usualmente dependen de la frecuencia de la onda EM incidente, por lo que rigurosamente hablando no son constantes.

Para una partícula embebida en un medio no absorbente e iluminada por una onda, la potencia de radiación incidente (P_{inc}) sobre la partícula es:

$$P_{inc} = I_{inc}A, \tag{2.2}$$

donde I_{inc} es la intensidad que caracteriza el campo EM incidente y A el área de la sección transversal de la partícula que atraviesa la radiación. Considerando una partícula esférica de radio a, el área de la sección transversal es πa^2. De manera similar, se define la potencia de dispersión (P_{dis}) como:

$$P_{dis} = C_{dis}I_{inc}, \tag{2.3}$$

donde C_{dis} es una constante de proporcionalidad conocida como la sección transversal de dispersión y tiene unidades de área. Además, la potencia de absorción (P_{abs}), asociada a la radiación capturada por la partícula, se expresa como:

$$P_{abs} = C_{abs}I_{inc}, \tag{2.4}$$

donde C_{abs} denota la sección transversal de absorción. La potencia de absorción y la de dispersión dan como resultado la potencia de extinción, a través de la siguiente relación:

$$P_{ext} = P_{abs} + P_{dis}. \tag{2.5}$$

En consecuencia, la sección transversal de extinción es:

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{dis}. \tag{2.6}$$

Se define, de manera conveniente, la eficiencia de dispersión (Q_{dis}) como la razón entre la potencia dispersada y la potencia incidente:

$$Q_{dis} = \frac{P_{dis}}{P_{inc}} = \frac{C_{dis}}{A}, \tag{2.7}$$

Q_{dis} es una cantidad adimensional. De igual manera se definen las eficiencias de extinción y de absorción como:

$$Q_{abs} = \frac{\mathrm{P_{abs}}}{\mathrm{P_{inc}}} = \frac{\mathrm{C_{abs}}}{A} \quad \text{y} \quad Q_{ext} = \frac{\mathrm{P_{ext}}}{\mathrm{P_{inc}}} = \frac{\mathrm{C_{ext}}}{A}, \tag{2.8}$$

por lo que las eficiencias cumplen:

$$Q_{ext} = Q_{abs} + Q_{dis}. \tag{2.9}$$

Las eficiencias Q_{abs}, Q_{dis} y Q_{ext} dependen del vector de Poynting de los campos EM dentro y fuera de la partícula. El promedio temporal del vector de Poynting en cualquier punto que pertenezca al medio que rodea a la partícula se escribe como:

$$\langle \vec{S} \rangle = \frac{1}{2} Re\left(\vec{E}_m \times \vec{H}_m^*\right) = \langle \vec{S}_{inc} \rangle + \langle \vec{S}_{dis} \rangle + \langle \vec{S}_{ext} \rangle, \tag{2.10}$$

donde:

$$\langle \vec{S}_{inc} \rangle = \frac{1}{2} Re\left(\vec{E}_{inc} \times \vec{H}_{inc}^*\right), \tag{2.11}$$

$$\langle \vec{S}_{dis} \rangle = \frac{1}{2} Re\left(\vec{E}_{dis} \times \vec{H}_{dis}^*\right), \tag{2.12}$$

$$\langle \vec{S}_{ext} \rangle = \frac{1}{2} Re\left(\vec{E}_{inc} \times \vec{H}_{dis}^* + \vec{E}_{dis} \times \vec{H}_{inc}^*\right), \tag{2.13}$$

$\vec{E}^*$ y $\vec{H}^*$ son los campos eléctrico y magnético complejos, con el superíndice (*) denota el complejo conjugado. $\vec{S}_{inc}$ es el vector de Poynting asociado a la onda incidente y es independiente de la posición si el medio es no absorbente; $\vec{S}_{dis}$ es el vector de Poynting del campo dispersado y $\vec{S}_{ext}$ es el término que surge como consecuencia de la interacción entre la onda incidente y la dispersada.

Como se observa de las ecuaciones (2.10), (2.11), (2.12) y (2.13), para conocer las eficiencias es necesario hallar los campos eléctricos y magnéticos. Para ello, se utilizó el método de aproximación de dipolo discreto, que permite modelar las eficiencias ópticas de partículas con tamaño, forma y composición arbitrarios.

2.3 Aproximación de dipolo discreto

El método de aproximación de dipolo discreto (DDA, por sus siglas en inglés) también conocido como aproximación de dipolos acoplados, permite resolver las ecuaciones de Maxwell de manera aproximada. DDA posibilita el cálculo de los campos absorbidos, dispersados y extinguidos por un objeto de morfología y tamaño arbitrarios [44]. Dichos campos satisfacen las ecuaciones de Maxwell, las cuales en ausencia de cargas y corriente libres se expresa en el sistema internacional de unidades como [38]:

$$\nabla \cdot \vec{\mathrm{E}} = 0 \quad \text{(Ley de Gauss)}, \tag{2.14}$$

$$\nabla \cdot \vec{\mathrm{H}} = 0 \qquad \text{(Ley de Gauss para Magnetismo)}, \tag{2.15}$$

$$\nabla \times \vec{\mathrm{E}} = i\omega\mu\vec{\mathrm{H}} \quad \text{(Ley de Faraday)}, \tag{2.16}$$

$$\nabla \times \vec{\mathrm{H}} = -i\omega\varepsilon\vec{\mathrm{E}} \quad \text{(Ley de Ampere)}, \tag{2.17}$$

siendo $\vec{\mathrm{E}}$ el campo eléctrico, $\vec{\mathrm{H}}$ el campo magnético, ω la frecuencia de oscilación de los campos; μ la permeabilidad magnética y ε la permitividad eléctrica, estas últimas son funciones continuas.

La integración entre el haz incidente y el objeto dispersor es representada, esquemáticamente en la Figura 2-2, donde se muestran los campos.

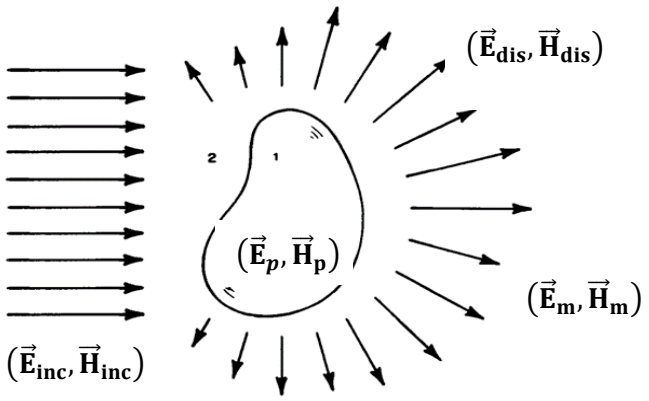


Figura 2-2. El campo EM incidente $(\vec{\mathbf{E}}_{\mathbf{inc}}, \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{inc}})$ da lugar a un campo en el interior de la partícula $(\vec{\mathbf{E}}_{p}, \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{p}})$ y a un campo fuera de ella $(\vec{\mathbf{E}}_{\mathbf{m}}, \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{m}}) \cdot (\vec{\mathbf{E}}_{\mathbf{dis}}, \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{dis}})$ es el campo total que rodea a la partícula [39].

El campo EM dentro de la partícula está caracterizado por $(\vec{\mathbf{E}}_{\boldsymbol{p}}, \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{p}})$ y el campo EM en el medio que la rodea $(\vec{\mathbf{E}}_{\mathbf{m}}, \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{m}})$, es la superposición del campo incidente y el campo dispersado:

$$\vec{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}} = \vec{\mathrm{E}}_{\mathrm{inc}} + \vec{\mathrm{E}}_{\mathrm{dis}} \quad \text{y} \quad \vec{\mathrm{H}}_{\mathrm{m}} = \vec{\mathrm{H}}_{\mathrm{inc}} + \vec{\mathrm{H}}_{\mathrm{dis}}, \tag{2.18}$$

siendo el campo

$$\vec{\mathrm{E}}_{\mathrm{inc}} = \vec{\mathrm{E}}_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{\mathrm{k}}\cdot\vec{\mathrm{r}} \ -\omega \mathrm{t})} \quad \text{y} \quad \vec{\mathrm{H}}_{\mathrm{inc}} = \vec{\mathrm{H}}_0 \mathrm{e}^{\mathrm{i}(\vec{\mathrm{k}}\cdot\vec{\mathrm{r}} \ -\omega \mathrm{t})} \tag{2.19}$$

Los campos $(\vec{\mathbf{E}}_{\boldsymbol{p}}, \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{p}})$ **y** $(\vec{\mathbf{E}}_{\mathbf{m}}, \vec{\mathbf{H}}_{\mathbf{m}})$ deben satisfacer las ecuaciones de Maxwell, (2.14) a (2.17), con sus respectivas $(\varepsilon_p, \mu_p), (\varepsilon_m, \mu_m)$.

Los campos tanto eléctricos como magnéticos deben satisfacen la ecuación de onda vectorial:

$$\nabla^2 \vec{\mathrm{E}} + k^2 \vec{\mathrm{E}} = 0, \tag{2.20}$$

$$\nabla^2 \vec{\mathrm{H}} + k^2 \vec{\mathrm{H}} = 0, \tag{2.21}$$

respectivamente, donde $k^2 = \omega^2 \mu \varepsilon$, k es la magnitud del vector de propagación de la onda EM, $\vec{\mathrm{k}}$.

Las ecuaciones de Maxwell son satisfechas por los campos en todas las regiones donde las constantes ópticas son continuas. Desde el punto de vista macroscópico se tiene una discontinuidad en la frontera de la partícula y el medio; por consiguiente, se deben cumplir las condiciones de frontera siguientes:

$$\left[\vec{\mathrm{E}}_{\mathrm{m}} - \vec{\mathrm{E}}_{\mathrm{p}}\right] \times \hat{n} = 0, \tag{2.22}$$

$$\left[\vec{\mathrm{H}}_{\mathrm{m}} - \vec{\mathrm{H}}_{\mathrm{p}}\right] \times \hat{n} = 0, \tag{2.23}$$

donde $\hat{n}$ es el vector normal a la superficie de la partícula. Las ecuaciones (2.22) y (2.23) establecen una condición suficiente para la conservación de la energía a través de la frontera; además de que las componentes tangenciales de los campos eléctrico y magnético deben ser continuas a través de la frontera que separa los medios de distintas propiedades [39].

Utilizando éstos principios, Edward Purcell y Carlton Pennypacker en 1973, propusieron la base del método de DDA con el fin de calcular, de manera aproximada, la absorción y dispersión de partículas dieléctricas de forma arbitraria [45]. El método propone modelar el objeto dispersor o blanco como un arreglo discreto de N dipolos, entre mayor sea el número de dipolos que representa a la superficie del objeto sólido, mayor es la exactitud, tal como se observa en la Figura 2-3. Pennypacker y Prucell propusieron éste arreglo de entidades po**A)** les de tamaños muy pequ**B)** os cuales se comportan como dipolos puntuales. Éstos eran acomodados en una malla cúbica con una distancia d_0 entre cada dipolo, la cual no debe ser mayor a un medio de la longitud de onda (λ/2) del haz incidente.

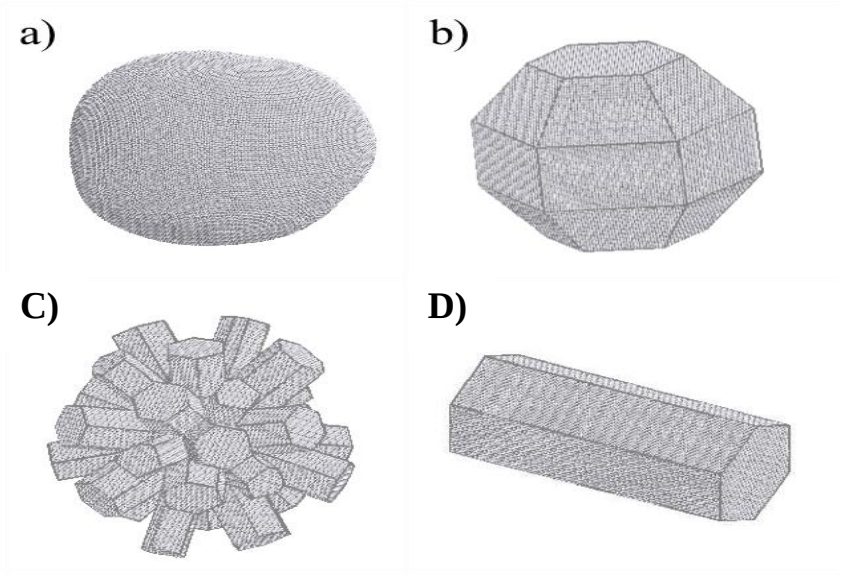


Figura 2-3. Arreglo de dipolos puntuales de A) una esfera gaussiana, B) un droxtal [1], C) una esfera Bucky [2] y D) un prisma hexagonal, usando una gran cantidad de dipolos [44].

2.3.1 Ecuación fundamental

Como se mencionó anteriormente el objeto dispersor se representa como un arreglo de dipolos puntuales, éstos interactúan con una radiación EM incidente, induciendo un momento dipolar en cada uno de ellos dado por:

$$\vec{p}_i = \overleftrightarrow{\alpha}_i \vec{E}_{T,i}, \qquad \textbf{(2.24)}$$

[1] Un droxtal es una morfología común de cristales de hielo.

[2] LA superficie de una esfera de Bucky está formada por pentágonos y hexágonos, de ellos surgen estructuras hexagonales y pentagonales.

donde $\vec{p}_i$, es el momento dipolar inducido y $\overleftrightarrow{\alpha}_i$ el tensor de polazibilidad en la posición $\vec{r}_i$; el $\vec{E}_{T,i}$ es el campo total que percibe el dipolo *i-ésimo*. Éste campo es la superposición del campo eléctrico incidente y el campo inducido por los otros $N-1$ dipolos que se encuentran alrededor del *i-ésimo* dipolo:

$$\vec{E}_{T,i} = \vec{E}_{inc,i} + \vec{E}_{ind,i}, \tag{2.25}$$

donde suponemos que la radiación incidente sobre el i-ésimo dipolo es una onda plana:

$$\vec{E}_{inc,i} = \vec{E}_0 e^{i(\vec{k}\cdot\vec{r}_i - \omega t)}, \tag{2.26}$$

donde $\vec{E}_0$ es el vector de amplitud del campo incidente. Se sabe que el campo inducido es el que resulta de la interacción del dipolo i-ésimo con los demás dipolos y tiene la forma:

$$\vec{E}_{ind,i} = -\sum_j \mathbb{A}_{ij} \cdot \vec{p}_j, \tag{2.27}$$

donde $\mathbb{A}_{ij}$ es una matriz de 3X3 que depende principalmente de la posición relativa ($\vec{r}_{ij}$) entre el dipolo *i*-ésimo, y cada uno de los otros dipolos; de manera convencional se define a los elementos $\mathbb{A}_{jj} = 0$.

De las ecuaciones (2.24), (2.25) y (2.27) se llega una expresión para el momento dipolar inducido de cada dipolo:

$$\vec{p}_i = \overleftrightarrow{\alpha}_i\left(\vec{E}_{inc,i} - \sum_j \mathbb{A}_{ij} \cdot \vec{p}_j\right) \quad i = 1,2,\dots,N. \tag{2.28}$$

Podemos reescribir la ecuación (2.28) en términos del campo eléctrico incidente:

$$\vec{E}_{inc,i} = \sum_{j=1}^{N}\left[\left\{\delta_{ij}\left(\alpha_j^{-1}\right) + \mathbb{A}_{ij}\right\} \cdot \vec{p}_j\right] \quad i = 1,2,\dots,N, \tag{2.29}$$

donde δ_{ij} es la delta de Kronecker. Para simplificar la ecuación anterior, se define la matriz $\mathbb{B} \equiv \delta_{ij}\left(\alpha_j^{-1}\right) + \mathbb{A}_{ij}$, por lo tanto, la ecuación queda como:

$$\vec{E}_{inc,i} = \sum_{j=1}^{N} \mathbb{B} \cdot \vec{p}_j \quad i = 1,2,\dots,N. \tag{2.30}$$

La ecuación (2.30) representa un sistema de 3N ecuaciones complejas acopladas. Como $\vec{E}_{inc,i}$ y $\vec{p}_j$ son vectores tridimensionales podemos pensar a $\mathbb{B}$ como un arreglo simétrico de $N\times N$ con elementos matriciales 3×3. Obsérvese que la matriz $\widehat{\mathbb{B}}$ es simétrica.

Por último, se define los vectores $\vec{\mathrm{P}} = \left(\vec{p}_1, \vec{p}_{2,\ldots,}\vec{p}_N\right)$ y $\vec{E}_{inc} = \left(\vec{E}_{inc,1}, \ldots, \vec{E}_{inc,N}\right)$ de tal manera que la ecuación matricial queda:

$$\widehat{\mathbb{B}}\vec{\mathrm{P}} = \vec{E}_{inc} \qquad \textbf{(2.31)}$$

ésta es la ecuación fundamental de DDA.

Existen varias formas de resolver la ecuación (2.31), en este trabajo de investigación se empleó el código computacional DDSCAT. En la actualidad DDSCAT ha tenido una serie de modificaciones que lo han ido perfeccionando; gracias a la colaboración de J. J. Goodman, Bruce T. Draine y Piotr J. Flatau, quienes aportaron el empleo de la transformada de Fourier (FFT) [40], incluyeron el método de reacción radiactiva [41] e hicieron correcciones para la utilización de funciones dieléctricas anisotrópicas [41], incluyeron el método de gradiente conjugado [45] y la relación de dispersión de la red para la polarización de *N* dipolos [42]. Todo lo anterior permite cálculos de un gran número de N dipolos bajo cierto esfuerzo computacional.

Una vez que se conocen los momentos dipolares, es posible calcular el coeficiente de extinción óptica que está dado por:

$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2\left|\vec{E}_{inc}\right|^2} Re\left\{\left(\vec{E}^*{}_{inc}\cdot\vec{T}\right)|_{\theta=0}\right\}, \qquad \textbf{(2.32)}$$

donde $\vec{k}$ es el vector de onda, $\vec{T}$ es la matriz de amplitud de dispersión, para mayor información revisar referencia [47], la cual es:

$$\vec{T} = \frac{ik^3}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i=1}^{N}\hat{n}\times(\hat{n}\times\vec{p}_i). \qquad \textbf{(2.33)}$$

donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica del vacío, $\hat{n}$ es la dirección de observación y $\vec{p}_i$ es el momento dipolar eléctrico del *i-ésimo* dipolo. La ecuación (2.33) se sustituye en la ecuación (2.32) para obtener la sección transversal de extinción:

$$C_{ext} = \frac{k}{|\vec{E}_{inc}|^2 \epsilon_0} \sum_{i=1}^{N} Im\{\vec{E}^*_{inc} \cdot \vec{p}_i\}. \quad \textbf{(2.34)}$$

Para calcular la sección trasversal de absorción se usa la relación de potencia de un dipolo:

$$P_{abs}^{dip} = P_{ext}^{dip} - P_{dis}^{dip}. \quad \textbf{(2.35)}$$

Se sabe que la potencia de dispersión de un dipolo es:

$$P_{dis}^{dip} = \frac{c^2 Z_0 k^4}{12\pi} |\vec{p}|^2. \quad \textbf{(2.36)}$$

Una expresión para la potencia de extinción, en funcion de los momentos dipolares, se obtiene de la expresión $P_{ext} = C_{ext} I_{inc}$ al sustituir la ecuacion (2.34) en ella. La C_{abs} del conjunto de N dipolos se obtiene de la relación $P_{abs} = C_{abs} I_{inc}$ y de las ecuaciones (2.34)-(2.36), quedando expresada como:

$$C_{abs} = \frac{k}{|\vec{E}_{inc}|^2 \epsilon_0} \sum_{i=1}^{N} (Im\{\vec{p}_i \cdot (\alpha_i^{-1}) \vec{p}^*_i\} - \frac{\omega}{6\pi} k |\vec{p}|^2). \quad \textbf{(2.37)}$$

Para conocer la sección transversal de dispersión se considera que $C_{dis} = C_{ext} - C_{abs}$.

El código DDSCAT, que se describirá más adelante, es la implementación computacional de DDA que se usó para calcular las eficiencias Q_{ext}, Q_{abs} y Q_{dis}.

2.3.2 Resonancia de plasmónes de superficie

Los plasmónes de superficie son característicos del espectro de absorción de NPs; de tal manera que el espectro de una partícula pequeña presenta estructura donde no la había en el material en bulto. La forma de la nanopartícula, el tamaño, la función dieléctrica y el medio

en el que se encuentra determinan el número, posición y ancho de los modos de superficie o plasmónes [4, 38,47].

Se define al plasmón de superficie como: “Él acoplamiento resonante de los electrones de conducción con un campo EM que se propaga en esa zona” [48]; otra definición es que “los plasmónes son oscilaciones colectivas de los electrones de conducción en la superficie de un metal, excitada por un campo EM” [49].

Una manera sencilla de explicar la excitación de un plasmón de superficie es la siguiente: supongamos una nanopartícula metálica, la cual tiene estructura y un arreglo de electrones libres, que son los electrones de conducción. Cuando la nanopartícula entra en interacción con una onda EM plana, el campo eléctrico de ésta actúa sobre la nube de electrones, al tener los electrones una carga negativa estos se desplazarán en sentido contrario de la dirección del campo eléctrico, acumulándose en un extremo de la NP y generando un dipolo ya que los núcleos atómicos se mantienen fijos (iones de carga positiva), ver Figura 2-4. Como el campo eléctrico oscila periódicamente en el tiempo, a un tiempo t + T/2 su dirección es opuesta respecto a la del tiempo t, lo que implica que el dipolo se invierte. Ésta oscilación dipolar se repite de manera periódica. Por lo tanto, el plasmón dipolar es la oscilación de la distribución de carga sobre la superficie de la NP. Algo similar ocurre para la excitación de los plasmónes cuadrupolares, donde la distribución de carga forma el arreglo de un cuadrupolo, que oscila en el tiempo.

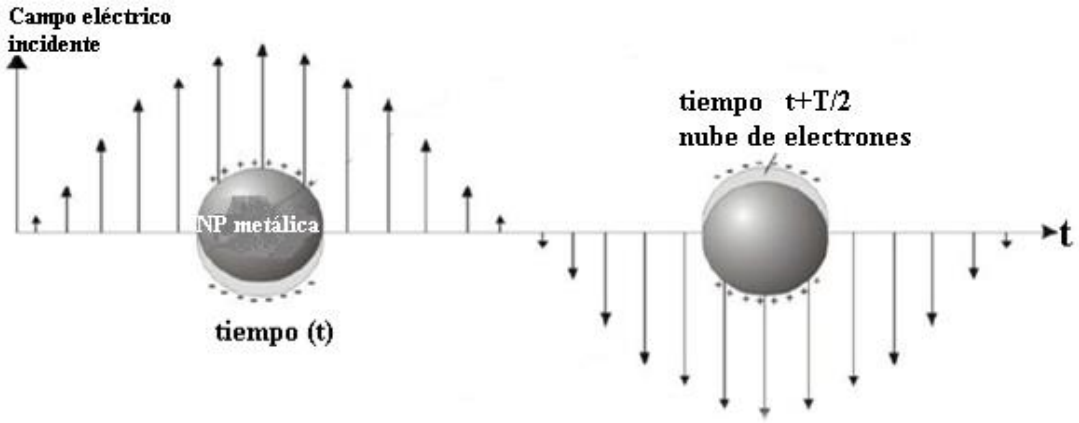


Figura 2-4. Representación de un plasmón de superficie en una nanopartícula metálica, donde t es el tiempo y T es el periodo del campo eléctrico incidente, esquema modificado de la referencia [49].

A escala macroscópica, los electrones de un material metálico, oscilan a una frecuencia característica de cada material (Tabla 2-1) conocida como frecuencia de plasma:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n_e e^2}{m_e}}, \tag{2.38}$$

donde m_e es la masa del electrón, n_e es la densidad de los electrones libres y e es la carga del electrón. En la tabla 2.1 se observan algunas frecuencias de plasma de metales nobles, donde $\hbar$ es la constante de Planck reducida y τ es el tiempo de relajación.

Tabla 2.1. Frecuencias de plasma de algunos metales nobles [50].

Metales	$\hbar\omega_p$ **(eV)**	$1/\omega_p\tau$
Oro	8.55	0.0126
Plata	9.6	0.00188
Cobre	10.8	0.00225

Los metales a escala nano resultan de interés ya que la resonancia de plasmón de superficie tiene una frecuencia comúnmente localizada en la región visible del espectro electromagnético, por esto usualmente se asocia a los espectros de absorbancia una banda de absorción originada por las excitaciones de los plasmónes.

Para la obtención de los espectros teórico-numéricos se utilizó el índice de refracción del Cu que depende de la frecuencia de la onda incidente, ω [39]. Una expresión sencilla que relaciona la frecuencia de plasma del metal ω_p, ω y la función dieléctrica (ϵ) es:

$$\epsilon \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \tag{2.39}$$

además, la ϵ del material está relacionada con el índice de refracción por:

$$n = \sqrt{\frac{\epsilon}{\epsilon_0}}. \tag{2.40}$$

Para tener un cálculo preciso se tomaron en cuenta los criterios de validación del código DDSCAT que se usó para resolver la ecuación fundamental de DDA, ecuación (2.31), de los cuales se hablará en la siguiente sección.

2.4 Algoritmo numérico DDSCAT

Se introduce el código computacional que se utilizó para los cálculos de las eficiencias ópticas de los tres sistemas de interés: una NP de Cu, dos esferas de SiO_2 tocándose y el compósito de Cu@SiO_2.

En nuestro caso empleamos el algoritmo DDSCAT en su versión 7.3, el cual está escrito en lenguaje de programación FORTAN cuyos autores principales son Bruce T. Draine y Piotr J. Flatau. Éste paquete de software es gratuito disponible en Word Wide Web [51], el cual proporciona cálculos precisos de dispersión, absorción y extinción de ondas EM por blancos dispersores.

DDSCAT resuelve la ecuación fundamental de DDA (2.31) usando el método iterativo de gradiente conjugado (GC) complejo. Para ello, el código ofrece al menos 4 logaritmos propuestos y probados por: 1) Petravic y Kuo-Petravic [52], 2) Cunha y Hopkins [53]; 3) Chaument y Rahmani [54-55] y 4) Van der Vorst [56]. Para los cálculos presentados en este trabajo de investigación se utilizó el logaritmo de Van der Vorst, por su rapidez y eficiencia.

El método de GC consiste en resolver la ecuación (2.31) mediante un proceso iterativo (una explicación más detallada se encuentra en [44,46]). Se parte de un valor inicial propuesto para cada dipolo p_i^0 donde el superíndice indica el número de iteración, se va generando una secuencia de valores p_i^n con n = 1, 2, …, que convergen hacia la solución exacta, este proceso se repite hasta que la ecuación fundamental satisface cierto margen de error. La tolerancia de error la marca la siguiente condición:

$$\frac{|\mathbf{A}^\dagger\mathbf{A}\mathbf{P} - \mathbf{A}^\dagger\mathbf{E}|}{|\mathbf{A}^\dagger\mathbf{E}|} < h \quad , \tag{2.41}$$

donde *h* es el error de tolerancia, P es un vector de polarización de 3N componentes, E es el vector del campo eléctrico incidente y $\mathbf{A}^{\dagger}$ es la matriz conjugada de la ecuación (2.31).

Para el uso de este código es necesario contar con la función dieléctrica o índice de refracción del material que se desee investigar. Éste es uno de los archivos de entrada que nos pide el programa. Para los cálculos realizados en el presente trabajo se eligió un margen de error de 10^{-5}, se utilizó aproximadamente 10^5 dipolos para las simulaciones de las NPs de Cu y aproximadamente de 10^4 dipolos para las esferas de SiO_2, siendo estos un buen número para describir al blanco dispersor de acuerdo con los criterios de validez [45].

2.4.1 Criterios de validación

Como se muestra en la figura 2-3, para poder representar un objeto sólido como un conjunto de dipolos de manera satisfactoria, N debe ser lo suficientemente grande, de tal forma que el objeto representado por dipolos puntuales se asemeje lo más posible al objeto sólido, para ello existen dos criterios de validez propuestos por Draine [45,46].

El primer criterio es $|m|kd_0 < 1$, donde m es el índice de refracción complejo del material de la partícula, de modo que el espacio de separación d_0 entre cada dipolo debe ser pequeño, $k = 2\pi/\lambda$, donde λ es la longitud de onda en el vacío, garantizando una representación precisa del objeto homogéneo.

El primer criterio indica que d_0 debe ser lo suficientemente pequeña (N debe ser lo suficientemente grande) para describir la forma deseada satisfactoriamente. Se define el radio efectivo a_{eff}, de un objeto o blanco dispersor con volumen **V** como:

$$a_{eff} = \left(\frac{3\mathbf{V}}{4\pi}\right)^{1/3}. \tag{2.42}$$

Si además suponemos que el volumen **V** es modelado por N dipolos, entonces la distancia de separación entre cada dipolo queda determinada por el radio efectivo de la siguiente manera.

$$d_0 = \left(\frac{4\pi}{3N}\right)^{1/3} a_{eff}, \tag{2.43}$$

usando las expresiones anteriores, el primer criterio equivale a:

$$N > \left[\frac{4\pi}{3}\right]|m|^3\left(ka_{eff}\right)^3. \quad \textbf{(2.44)}$$

Por lo tanto, para los blancos con valores grandes de $|m|$ o problemas de dispersión con valores grandes de ka_{eff}, es necesario un gran número de dipolos para representar al dispersor.

2.4.2 Elección de polarizabilidad

Al representar el objeto dispersor como un conjunto de dipolos es necesario asignar una polarizabilidad adecuada al sistema de dipolos; Clausius-Mossoti [47] y Bruce T. Draine [45] propusieron modelos para la polarizabilidad de los dipolos.

Clausius-Mossoti consideró el problema de un sistema formado por un número finito N de dipolos colocados en una malla cúbica de tamaño de red d_0 y encontró que la polarizabilidad del dipolo colocado en la posición i-ésima es de la forma:

$$\alpha^{CM} = \frac{3}{\eta}\frac{\epsilon_i - 1}{\epsilon_i + 2} \qquad i = 1,2,\dots,N. \quad \textbf{(2.45)}$$

Mientras que, Draine consideró un sistema de N dipolos colocados en una malla, sugirió que cada dipolo de la malla, además de verse afectado por la presencia del campo eléctrico incidente también se veía afectado por el campo debido a los otros $N - 1$ dipolos. En 1993, Draine [59] presentó la deducción de la relación de dispersión (LDR) para la polarizabilidad de un arreglo de puntos polarizables colocados en una malla cúbica. Encontrando para el dipolo en la posición *i-ésima* una polarizabilidad dada por:

$$\alpha_i = \frac{\alpha_i^{nr}}{1-(2/3)i\left(\alpha_i^{nr}/d^3\right)(k_0 d)^3}, \quad \textbf{(2.46)}$$

donde

$$\alpha_i^{nr} = \frac{\alpha_i^{CM}}{1+\left(\alpha_i^{CM}/d^3\right)[b_1 + m^2 b_2 + m^2 b_3 S](k_0 d)^2}, \quad \textbf{(2.47)}$$

donde las constantes son:

$$b_1 = -1.8915316\,, \quad b_2 = 0.1648469 \quad \text{y} \quad b_3 = -1.7700004,$$

y α_i^{CM} está definida por la ecuación (2.45), la $S = \sum_j \left(a_j e_j\right)^2$, a_j y e_j son las componentes de los vectores unitarios que definen la dirección de propagación y de polarización.

El código DDSCAT 7.3 asigna una polarizabilidad a cada uno de los dipolos del arreglo dada por la LDR, ecuación (2.46). Draine demostró [41] que LDR da mejores resultados que el uso de la polarizabilidad propuesta por Clausius-Mosotti (2.45).

Se sabe que la respuesta óptica del objeto dispersor depende de la orientación del blanco y del campo incidente [58]. El código computacional DDSCAT fija, en dirección "x", la propagación de la luz incidente. Para conocer la respuesta óptica del dispersor en diferentes orientaciones, DDSCAT permite rotar el objeto de estudio. El código también contiene subrutinas para generar arreglos de dipolos que representen blancos de varias geometrías; las subrutinas ya incluidas generan esferas, elipsoides, tetraedros, prismas rectangulares o hexagonales con caras planas, dos o tres elipsoides tocándose, etc.

Se escogieron diferentes rutinas para representar los tres sistemas: a) para una NP de Cu se utilizó un elipsoide en un medio; b) el de dos elipsoides tocándose representando dos esferas de SiO_2 y c) para el compósito de Cu@SiO_2 fue un arreglo de una esfera y sobre su superficie esferas de menor tamaño. Para éste último, se utilizó un código externo que genera las coordenadas de las esferas de menor tamaño en posiciones arbitrarias [59].

Para los cálculos realizados se utilizó el cluster de Txamula, el cual contiene 28 procesadores Xeon de 216 cores y 800 GB en memoria RAM, la memoria RAM está distribuida en 8 nodos.

Capítulo III

Resultados y discusiones

En éste capítulo se muestran los resultados experimentales y teóricos de los tres sistemas: NPs de Cu, esferas de SiO_2 y del compósito de $Cu@SiO_2$ en solución coloidal.

3.1 Resultados experimentales

3.1.1 NPs de Cu

En el capítulo I se abordó la síntesis de NPs de Cu por el método de reducción química, se comentó que en éste método el pH influye en el tamaño de las NPs [11]. Como uno de los objetivos es la obtención de NPs de Cu de tamaños 10 a 20 nm se aprovechó la dependencia del tamaño con el pH, para ello se utilizó el hidróxido de sodio; el cual fue agregado a la solución de acetato de cobre (II) y etilenglicol llevando, la solución, a una temperatura de 80°C. Una vez obtenida la solución homogénea se procedió a agregar la hidracina como agente reductor. Se midió el pH durante la síntesis las de NPs Cu teniendo un pH inicial de 5.55, después de disolver el NaOH se obtuvo un pH de 7.03 y al final de la reacción el pH fue de 8.25.

Se ha reportado que, a un pH alcalino, el tamaño de la nanopartícula está entre 5 y 10 nm [10-12]. En este caso el pH final fue de 8.25, por lo que se supuso que se obtuvieron NPs de Cu entre esos tamaños, lo cual se corroboró posteriormente con los resultados de TEM.

3.1.1.1 Caracterización de las NPs de Cu por espectros de absorbancia

Durante el transcurso de la reacción se observaron cambios de coloración en el sistema como se observa en la Figura 3-1. Abdulla-Al-Mamun y colaboradores [9], Sánchez Cortes y colaboradores [22] y Zhu y colaboradores [23], asociaron estos cambios de coloración a la formación de las NPs de Cu, por lo que se realizó un monitoreo de la reacción a diferentes tiempos por medio de espectros de absorbancia (Figura 3-2).

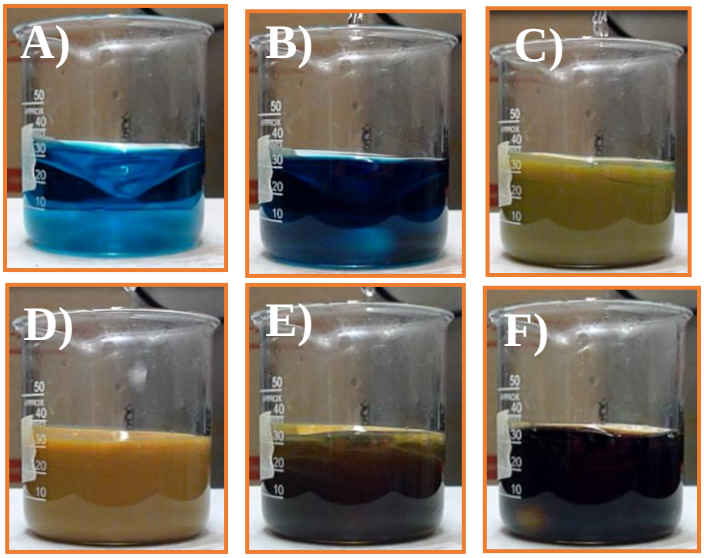


Figura 3-1. Imágenes de las soluciones durante la síntesis de las NPs de Cu. A) imagen de la solución antes de agregar hidracina, B) a E) cambio la coloración de la solución de las NPs de Cu al agregar la hidracina y F) al finalizar la reacción.

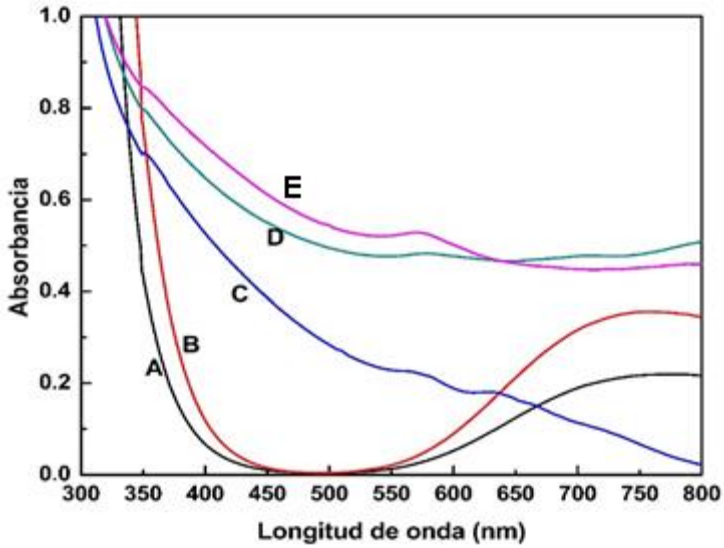


Figura 3-2. Espectros de absorbancia a lo largo de la reacción de las NPs de Cu. El espectro A es del acetato de cobre (II) disuelto en etilenglicol; el espectro B es después de agregar el hidróxido de sodio a la solución de acetato de cobre en etilenglicol; el espectro C es un minuto después de agregar la hidracina a la solución de acetato de cobre (II) e hidróxido de sodio en etilenglicol; el espectro D es de 15 minutos después de agregar la hidracina y el ultimo espectro es después de 30 minutos de agregar la hidracina cuando se observó la banda.

Los espectros A y B de la Figura 3-2 corresponden a la disolución del acetato de cobre en etilenglicol y después de la adición del NaOH respectivamente, estos son muy parecidos y presentan una banda en el intervalo de 550 a 800 nm, la cual se debe a la transición $d \rightarrow d$ que corresponde a electrones que se encuentran en el orbital t_{2g} y pasan al orbital e_g (de acuerdo a la teoría de campo ligando [59]); del complejo formado de la reacción (3.1).

También se observa un ascenso de absorción en el intervalo 300 a 400 nm que corresponde a la transferencia de carga de los electrones de oxígeno hacia el cobre [60].

El espectro C que se observa en la Figura 3-2 corresponde a la etapa cuando se agregó el NaOH y un minuto después de agregar la hidracina; en el espectro se observan dos bandas poco intensas, una situada en 575 nm la cual se ha reportado que corresponde al plasmón de superficie de las NPs de Cu [10-12]; la banda situada a aproximadamente 640 nm corresponde a la transición $d \rightarrow d$ del complejo $[\mathrm{Cu(OH)_4}]^{-2}$ que se forma de acuerdo a la reacción (3.2) [61]. Esto quiere decir que el complejo $[\mathrm{Cu(OH)_4}]^{-2}$ es un intermediario de reacción.

Los espectros D y E de la figura 3-2 corresponden a un tiempo de 15 y 30 minutos después de haber agregado la hidracina. Se observa que la banda situada en 575 nm solo está presente en estos espectros, lo que indica que todo el complejo $[\mathrm{Cu(OH)_4}]^{-2}$ se transformó totalmente en las NPs de Cu, de acuerdo a la reacción (3.3).

$$\mathbf{Cu(CH_3COO)_2 + HOCH_3CH_3OH \rightarrow [Cu(HOCH_2CH_2OH)]^{2+},} \quad \textbf{(3.1)}$$

$$\mathbf{[Cu(HOCH_2CH_2OH)]^{2+} + 4NaOH \rightarrow [Cu(OH)_4]^{-2} + 4Na^{+} + 2[CH_3COO]^{-} + 5H_2O,} \quad \textbf{(3.2)}$$

$$\mathbf{[Cu(OH)_4]^{-2} + N_2H_4 \rightarrow Cu + N_2 \uparrow + 4H_2O} \quad \textbf{(3.3)}$$

Como se puede observar en las reacciones (3.2) y (3.3), se obtienen subproductos de reacción como los iones de sodio, iones acetato, nitrógeno y agua. Para eliminar estos iones se centrifugó la muestra usando una centrifuga Thermo Scientific a 11,000 rpm durante 15 minutos. Una vez centrifugada la muestra se extrajo la mayor cantidad de etilenglicol junto con los productos secundarios. Posteriormente se lavó con etanol y se redispersaron las NPs de Cu usando un baño sónico durante 10 minutos. Éste proceso se repitió tres veces.

Una vez lavadas las muestras, se obtuvo el espectro de absorbancia de las NPs de Cu en etanol (Figura 3-3). En el espectro se observa una banda con un máximo de absorbancia en 580 nm, la cual está ligeramente desplazada a mayores longitudes de onda con respecto al espectro de las NPs de Cu no lavadas. Además, la intensidad de esta banda, que suponemos al plasmón de superficie, es más intensa.

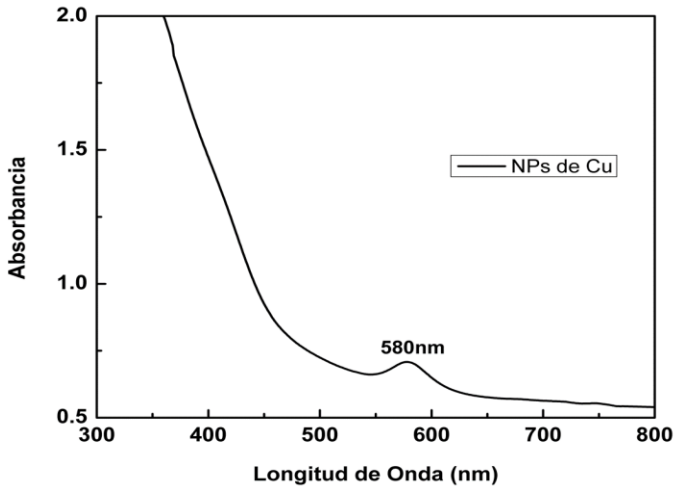
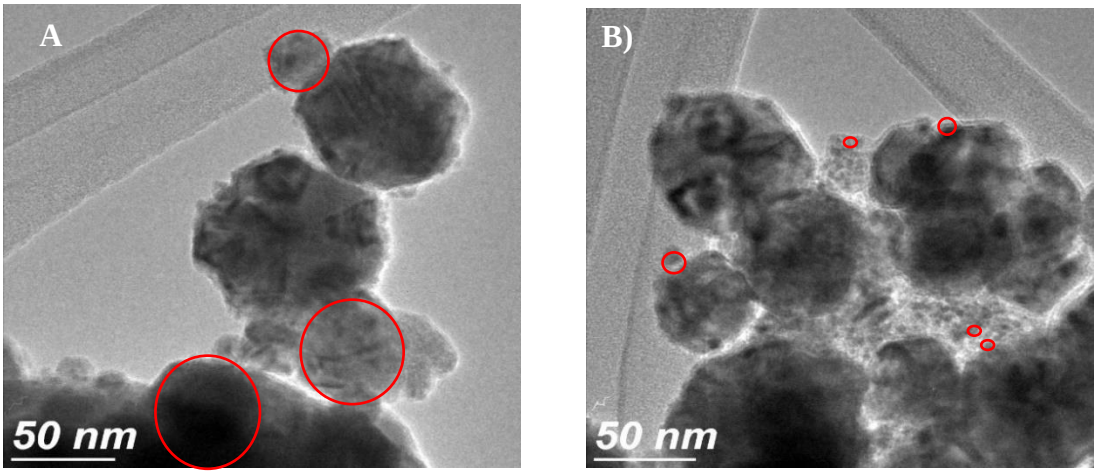


Figura 3-3. Espectro de absorbancia de las NPs de Cu lavadas y dispersadas en etanol.

Se ha reportado que la posición de la banda asociada al plasmón de superficie está relacionada con la morfología y el tamaño de las NPs de Cu, por lo que éstas se caracterizaron por TEM.

3.1.1.2 Caracterización de las NPs de Cu por TEM

Se obtuvieron micrografías por TEM (Figura 3-4) de las NPs de Cu redispersadas en etanol y se observó, en primera instancia, que la mayoría de las NPs de Cu están aglomeradas. A partir de las imágenes por TEM se determinó el tamaño de las NPs de Cu sin aglomerar y aglomeradas usando el programa ImageJ. La curva de distribución de tamaño de las NPs Cu se muestra en la Figura 3-5. La mayoría de las NPs de Cu tienen un tamaño de 5.4 nm, mientras que los aglomerados de NPs de Cu presentan un tamaño de 68 nm (Figura 3-5 B).



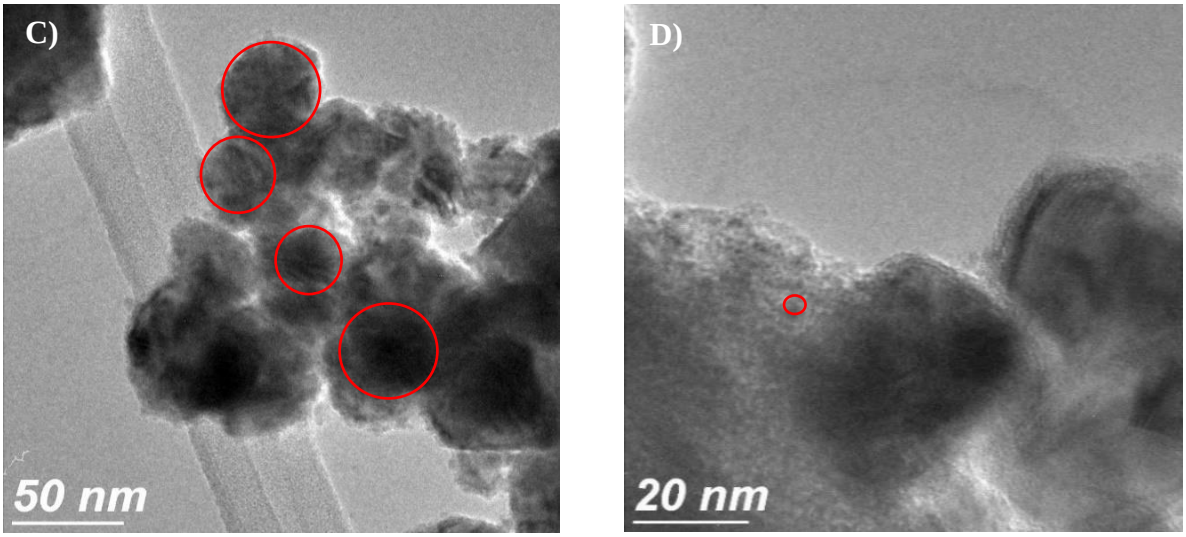


Figura 3-4. Micrografías por la técnica TEM de las NPs de Cu.

En la Figura 3-4 se observa que las NPs de Cu presentan diferente grado de aglomeración. Para conocer el tamaño de los cúmulos, se consideró los contrastes de grises de la imagen y también el grado de aglomeramiento. Se realizó un análisis estadístico para conocer el tamaño promedio de alta y baja aglomeración.

En las imágenes A) y C) se observó un alto grado de aglomeración, estos fueron medidos, usando imagesJ, obteniendo un tamaño promedio de 68 nm con una σ de 23 nm. En las imágenes se observa que los aglomerados de mayor tamaño, que se midieron tomando en cuenta los contrastes de grises, presentan un aglomeramiento semiesféricos, como se muestra por los círculos rojos. Mientras en la Figura B) y D) se observan zonas con poco aglomeramiento, los cuales también fueron medidos usando los criterios mencionados y usando imagesJ. Se obtuvo un tamaño promedio de los pequeños aglomerados de las NPs de Cu de 5.4 ± 1.5 nm, al igual que los grandes aglomerados éstos presentan un aglomeramiento esférico. Por simplicidad a los de baja aglomeración nos referiremos por simplicidad como NPs de Cu.

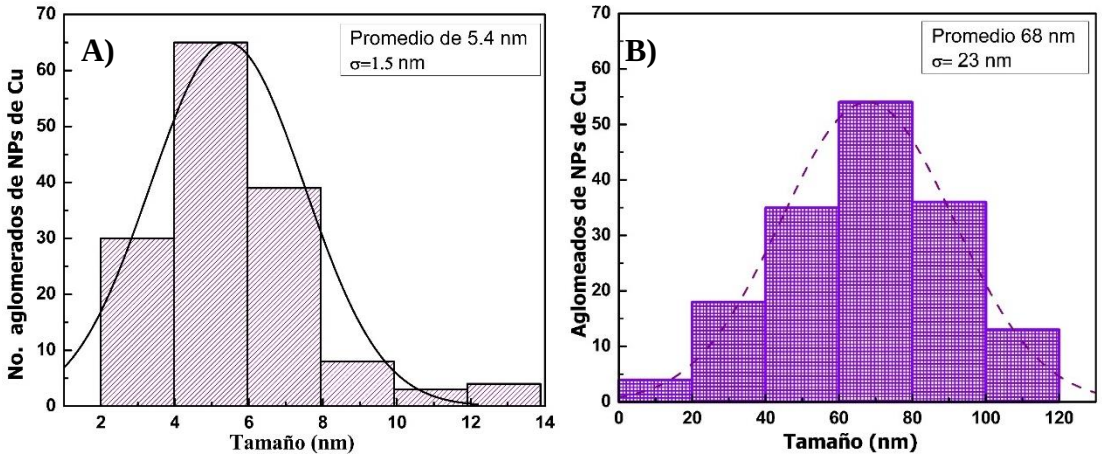


Figura 3-5. Gráficas de las distribuciones de tamaño de los A) aglomerados pequeños y B) aglomerados grandes de NPs de Cu. Determinadas a partir de la Figura 3-4.

3.1.1.3 Análisis estructural de las NPs de Cu por Difracción de rayos -X

Para la caracterización de las NPs de Cu, se evaporó el solvente (etanol) en un ambiente inerte (nitrógeno) hasta obtener una cantidad de muestra que permitiera realizar su análisis.

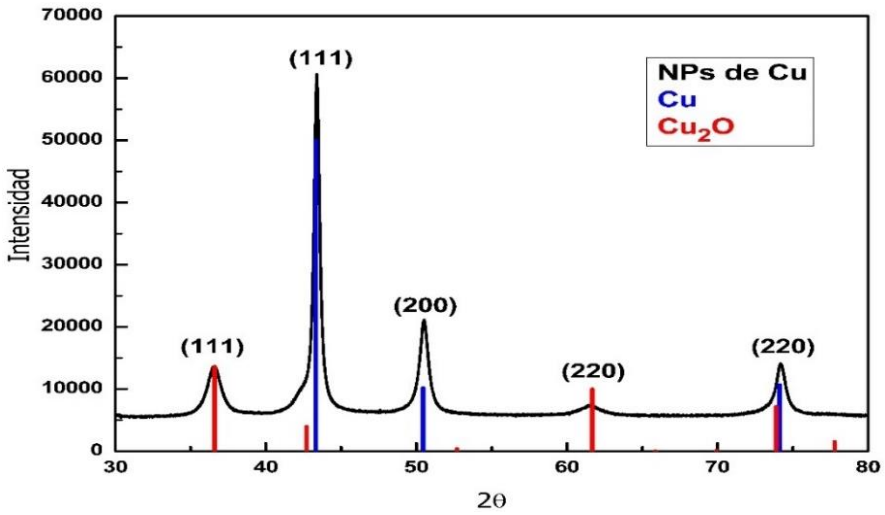


Figura 3-6. Difractograma de las NPs de Cu y su comparación con los datos cristalográficos de Cu (JPDS 01-071-3761) y Cu_2O (JPDS 01-071-4320).

En el difractograma (Figura 3-6) se observaron 5 de picos de difracción, los picos ubicados en 36.6 (111) y 61.7 (220) corresponden al oxido cuproso (Cu_2O) de acuerdo con JPDS (01-071-4320), mientras que los picos de difracción ubicados en 43.3 (111), 50.4 (200) y 74.1 (220) corresponden al Cu de acuerdo con JPDS (01-071-3761). Se observó que los picos de difracción característicos del cobre son más intensos y su anchura a media altura es

angosta en comparación con los picos de difracción del óxido cuproso, por lo que se infiere que la cristalinidad de las NPs de cobre es mayor que la de las del óxido cuproso.

De acuerdo a estos resultados, un porcentaje de las NPs de Cu se oxidaron debido a la presencia de los productos secundarios. Jinhe y colaboradores [61] propusieron un mecanismo de la oxidación de las NPs de Cu en presencia de los iones de sodio y el etilenglicol. Las reacciones que propusieron se indican a continuación:

$$\mathbf{2Na^{+} + [Cu(OH)_4]^{-2} \rightarrow Na_2[Cu(OH)_4],} \quad \textbf{(3.4)}$$

$$\mathbf{Na_2[Cu(OH)_4] + 2HOCH_2CH_2OH \rightarrow Na[Cu(OCH_2CH_2O)_2] + 4H_2O,} \quad \textbf{(3.5)}$$

$$\mathbf{2Na[Cu(OCH_2CH_2O)_2] + H_2O \rightarrow Cu_2O + CH_3COCOCH_3 + 2Na_2(OCH_2CH_2O).} \quad \textbf{(3.6)}$$

Se observó en la reacción (3.2) que uno de los subproductos de ésta son los iones de sodio, los cuales interactúan con el complejo $[Cu(OH)_4]^{-2}$ como se muestra en la reacción (3.4) formando $Na_2[Cu(OH)_4]$. Este $Na_2[Cu(OH)_4]$ interacciona con el etilenglicol generando un compuesto complejo ($Na[Cu(OCH_2CH_2O)_2]$) (reacción 3.5). Por último, al estar en contacto con el agua, que es otro subproducto de la reacción, se forman las NPs de Cu_2O (reacción 3.6). Debido a esto fue de gran importancia eliminar los subproductos de la reacción mediante el procedimiento indicado anteriormente.

Para determinar el porcentaje de Cu y Cu_2O se realizó el refinamiento Rietveld (ver anexo A) sobre el difractograma obtenido de la Figura 3-6. El refinamiento Rietveld es una técnica que permite determinar con mayor precisión parámetros estructurales y porcentajes de los compuestos, entre otros. La técnica consiste básicamente en ajustar un patrón teórico con uno experimental mediante el método de mínimos cuadrados. El resultado del refinamiento se muestra en la Figura 3-7. La cuantificación de los componentes dio 71.5 % de Cu y 28.5 % de Cu_2O. El valor de calidad del refinamiento (Rwp, por sus siglas en inglés) fue de 3.4360, lo cual indica que los porcentajes estimados tiene un bajo margen de error. En la tabla 3.1se muestran los parámetros del refinamiento de las NPs de Cu y Cu_2O.

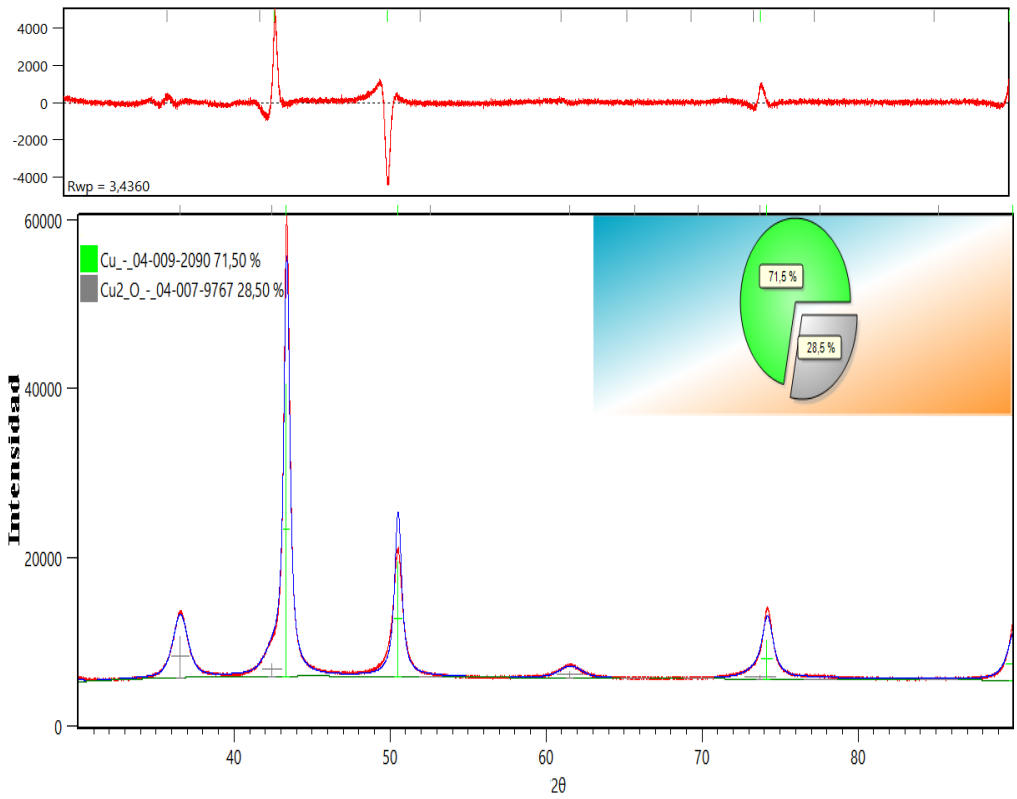


Figura 3-7. Refinamiento Rietveld del difractograma de las NPs de Cu con el porcentaje de Cu y Cu_2O, proporcionado por el Dr. Salazar Kuri.

Tabla 3.1. Parámetros del refinamiento.

Componentes	Grupo espacial	Parámetro de celda	Parámetro de celda Ritveld
Cu	Fm3m	3.6150	3.6161 (±0.0011)
Cu_2O	Pn3m	4.2500	4.2620(±0.012)

También se estimó el tamaño de cristalita que fue de 21.4 nm, la cual se obtuvo a partir de la ecuación de Scherrer (ver Anexo B). Para calcular el tamaño de cristalita fue necesario conocer la anchura a media altura (B(2Θ)) del pico más intenso, la longitud de onda de la fuente de rayos-X la cual fue de Cu Kα, la constante de Scherrer (K) y la posición del pico más intenso (Θ) (Tabla 3.2).

Tabla 3.2. Tamaño de cristalita de las NPs de Cu.

Cu Kα	K	B(2Θ)	2Θ	Tamaño de cristalita
1.54 Å	0.9	0.3940	43.3893	21.4 nm

3.1.2 Esferas de SiO_2

3.1.2.1 Caracterización de las esferas de SiO_2 por espectros de absorbancia

En la Figura 3-8 se presenta el espectro de absorbancia del coloide de esferas de SiO_2 disueltas en etanol con una concentración de 0.005 M.

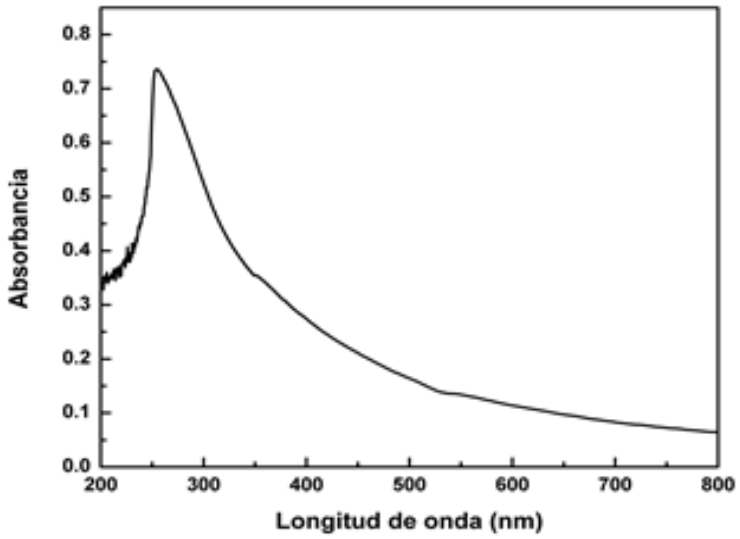


Figura 3-8. Espectro de absorbancia de las esferas de SiO_2 en solución coloidal con concentración de 0.005 M.

En el espectro se observó una banda en la región de 200 a 350 nm con un máximo en 255 nm. Se ha reportado que el SiO_2 tiene un índice de refracción real [66], por lo tanto, la banda que aparece en el espectro de absorbancia se asoció al fenómeno de dispersión de la luz al interactuar con las esferas de SiO_2 que presentan un tamaño de aproximadamente 250 nm (como se muestran en las micrografías de SEM de la siguiente sección).

El índice de refracción del SiO_2 en función de la longitud de onda fue reportado por Maliston [62] (Figura 3-9). Se observa que el índice de refracción decrece exponencialmente (de 1.54 a 1.44) a medida que aumenta la longitud de onda. Para conocer los efectos de este comportamiento sobre la dispersión generada por las esferas de SiO_2, se realizó un estudio teórico-numérico el cual se muestra en la sección 3.2.2.

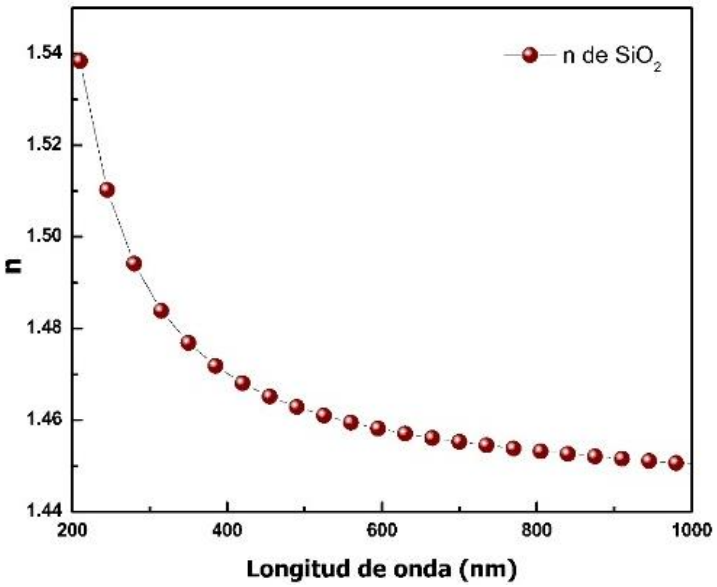
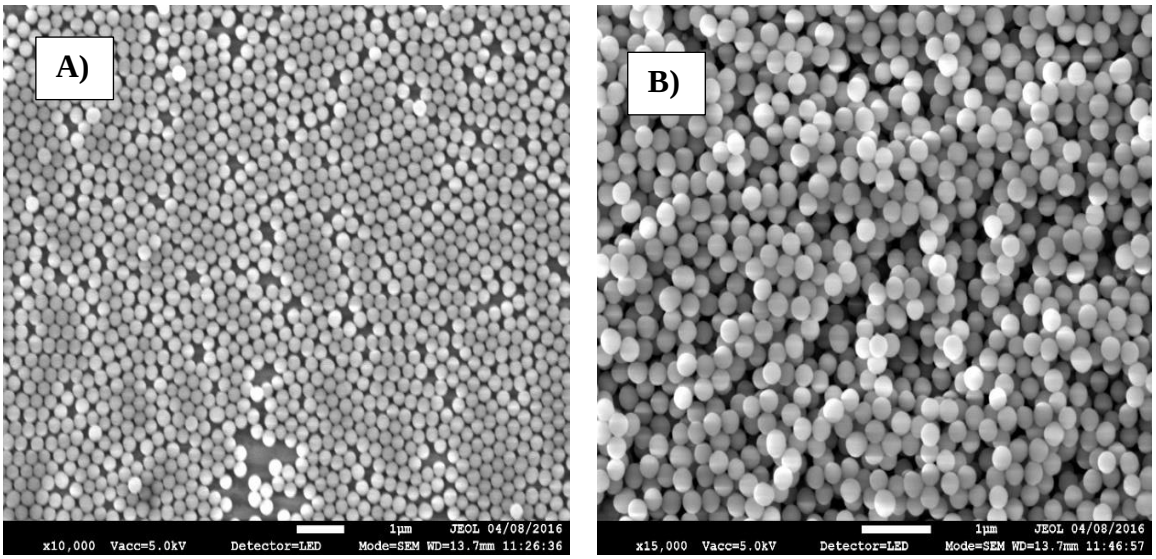


Figura 3-9. Índice de refracción del SiO_2 en función de la longitud de onda reportado por Maliston [62].

3.1.2.2 Análisis de la superficie de las esferas de SiO_2 por SEM

Para el análisis morfológico por SEM, se preparó una película de esferas de SiO_2 para determinar la morfología y tamaño de las esferas. Para ello se prepararon 20 ml de solución de 0.005 M de esferas de SiO_2, se introdujo un sustrato de vidrio en la solución y se evaporó el solvente a una temperatura de 70°C durante 6 h, con lo cual se formó una película de esferas de SiO_2. Las imágenes de SEM se muestran en la Figura 3-10.



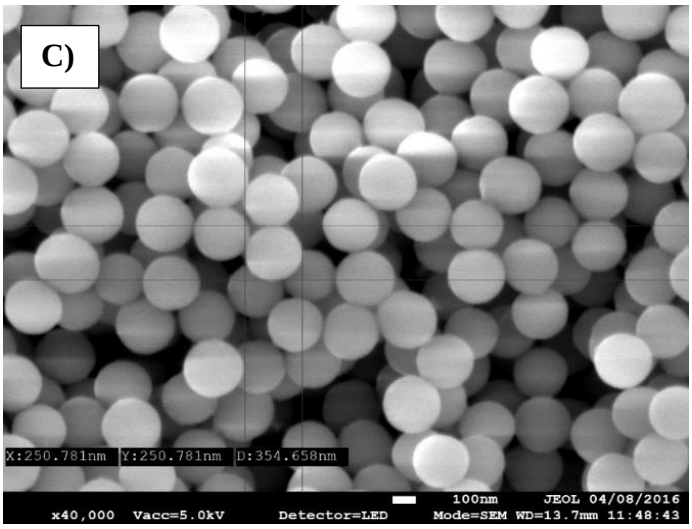


Figura 3-10. Micrografías por la técnica SEM de las esferas de SiO_2. En la micrografía A) se observa una zona de la película formada por una monocapa de esferas de SiO_2 ordenada y compacta a una amplificación de 10,000X. En la micrografía B) otra zona donde se aprecian multicapas sin periodicidad a una amplificación de 15,000X. En la micrografía C) una amplificación de la misma zona que la B) para observar el tamaño de las esferas de SiO_2. Proporcionadas por el Dr. Rutilo Silva.

En la Figura 3-10 A) se observó una monocapa con empaquetamiento hexagonal, como también algunas zonas donde no se depositaron las esferas de SiO_2. En otra zona de la muestra, Figura 3-10 B), se perdió el ordenamiento y también se observaron multicapas. Se hizo un acercamiento de esta zona, Figura 3-10 C, para medir el tamaño de las esferas.

De la Figura 3-10 C se escogieron 60 esferas de SiO_2 y se les determino su tamaño con la ayuda del programa ImagesJ, se obtuvo su gráfica de distribución de tamaño, la cual se muestra en la Figura 3-11. El tamaño promedio es de aproximadamente 250 nm de diámetro con una desviación estándar (σ) de 6.5 nm. Se esperaba obtener esferas de SiO_2 con un diámetro de 300 nm, sin embargo, la diferencia de tamaños se debió probablemente a la velocidad de agitación. Aun así, las esferas son de mayor tamaño que las NPs de Cu y sus aglomerados, por lo que éstas se utilizaron para la preparación de los compósitos.

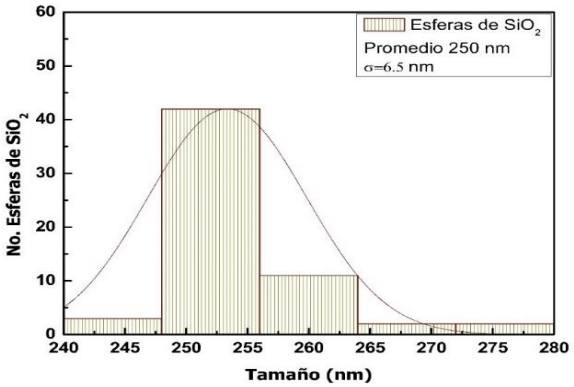


Figura 3-11. Gráfica de distribución de tamaño de las esferas de SiO_2.

Una vez depositadas las esferas de SiO_2 sobre el sustrato, formando una película, se procedió a obtener el espectro de transmitancia (usando el accesorio de reflectancia difusa) el cual se muestra en la Figura 3-12.

En el espectro se observan dos bandas: una relativamente angosta cuyo mínimo se encuentra en 347 nm y otra banda muy ancha cuyo mínimo se encuentra en aproximadamente 600 nm. Correlacionamos el espectro de transmisión de las esferas de SiO_2 con la reflexión de éstas usando:

$$R + T + A = 1, \qquad \textbf{(3.7)}$$

Se sabe que el SiO_2 es un material que no absorbe radiación en el intervalo del Visible y del ultravioleta cercano, por lo que en este caso la absorción es nula. R es la reflectancia y T la transmitancia. Teniendo en cuenta la ecuación (3.7) se asociaron las bandas observadas alrededor de los mínimos, ver Figura 3-12, a la reflexión de las esferas de SiO_2.

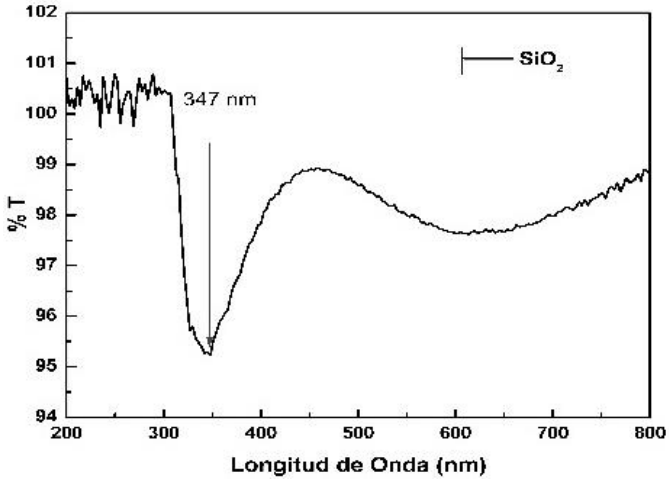


Figura 3-12. Espectro de transmitancia de la película de las esferas de SiO_2.

De la imagen mostrada en la Figura 3-10 A), se observa que las esferas presentan un ordenamiento periódico. Es importante mencionar que sistemas ordenados y en multicapas presentan una banda muy angosta y bien definida en el espectro de transmitancia (o reflectancia especular) denominada espejo de Bragg [63, 64], el cual consiste en multicapas de un material dieléctrico que cumple con la condición de $nd = \frac{\lambda_0}{4}$; donde n es el índice de refracción del material dieléctrico, d es el espesor de cada monocapa, λ_0 es la longitud de onda del espejo de Bragg [63,64]. En nuestro caso se determinó la posición en que se encuentra el mínimo de transmitancia (347 nm) de la banda asociada a las esferas de SiO_2. El ancho de la banda se asocia al grado de ordenamiento de las esferas.

3.1.2.3 Caracterización de las esferas de SiO_2 por espectroscopia Micro-Raman

En la Figura 3-13 se muestra el espectro micro-Raman de las esferas de SiO_2. En él se observan las bandas características del SiO_2, en 433 cm^{-1}, 495 cm^{-1} y 601 cm^{-1}. La primera corresponde al modo $E_{(TO)}$ de estiramiento de flexión simétrica del enlace Si-O-Si [65]; la segunda banda se atribuye a la estructura amorfa del SiO_2 que corresponde a un modo vibracional activo A_1 del enlace Si–O [66-68] y la banda ubicada en 601 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión débil en los enlaces Si–O en los anillos de 3 y 4 miembros [69]. La banda situada en 714 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de los modos $E_{(TO+LO)}$, dominados por alargamientos del enlace Si-O [65]. Finalmente, las bandas ubicadas en 1263 cm^{-1} y 1392 cm^{-1} son atribuidas a modos $E_{(LO)}$ de alargamientos del enlace Si-O; estas bandas son regularmente atribuidas a la sílice vítrea [65,69].

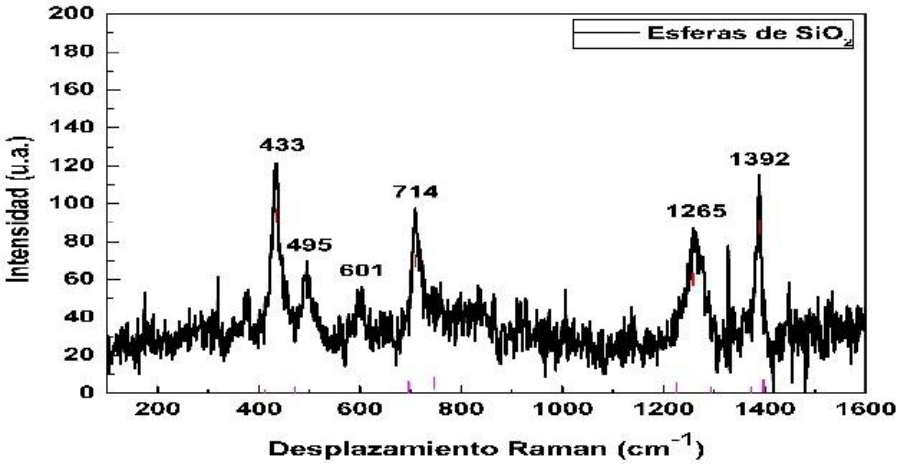


Figura 3-13. Espectro micro-Raman de las esferas de SiO_2.

3.1.3 Compósitos de Cu@SiO_2

La preparación de los compósitos de Cu@SiO_2 fue hecha a partir de diferentes soluciones de las NPs de Cu, con concentraciones entre 0.010 M y 0.001 M, una solución de esferas de SiO_2 con una concentración de 0.005 M utilizando una relación 1:1.

Se decidio preparar las soluciones de NPs de Cu con concentraciones de 0.010 M, 0.008 M, 0.006 M, 0.004 M y 0.001 M a partir de una solución de 0.060 M. Posteriormente se obtuvieron los espectros de absorbancia de cada solución, ver Figura 3-14.

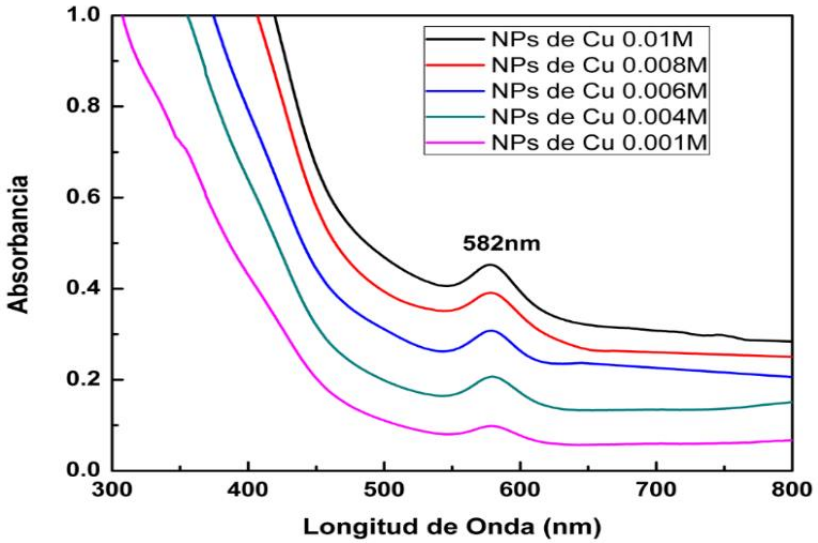


Figura 3-14. Espectros de absorbancia de las soluciones de NPs de Cu.

Una vez obtenidas las soluciones de las NPs de Cu se procedió a la preparación de los compósitos de Cu@SiO_2 en solución. Se utilizaron 10 ml de las soluciones de NPs de Cu con 10 ml de una solución de esferas de SiO_2 con una concentración de 0.005 M (la cual fue escogida en relación a las concentraciones de las NPs de Cu), obteniendo cinco compósitos de Cu@SiO_2 (Figura 3-15); para mezclar las soluciones se utilizó un baño sónico durante 10 minutos.

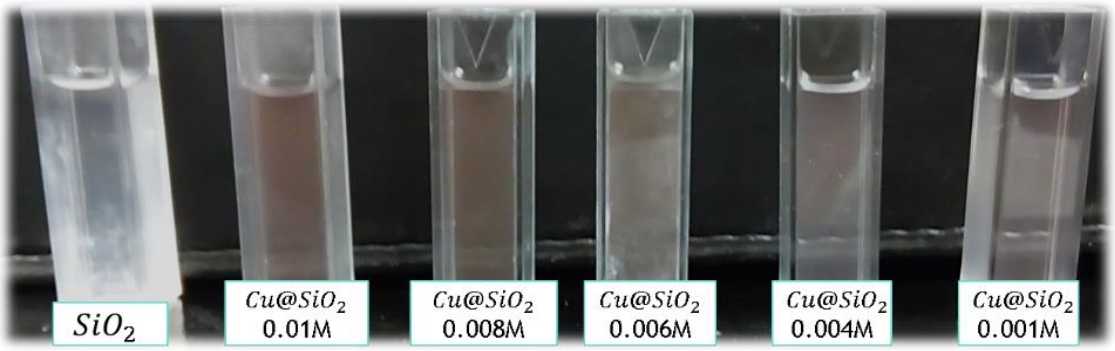


Figura 3-15. Imagen de los compósitos de Cu@SiO2 con diferentes concentraciones de NPs de Cu.

3.1.3.1 Caracterización de los compósitos Cu@SiO_2 por espectros de absorbancia

Al igual que para las soluciones de SiO_2 y de NPs de Cu también se obtuvieron los espectros de absorbancia de los compósitos de Cu@SiO_2 en solución (Figura 3-16). Se comparó el espectro de absorbancia de las esferas de SiO_2 con los de los compósitos, con el fin de observar las diferencias entre cada uno de los espectros de absorbancia.

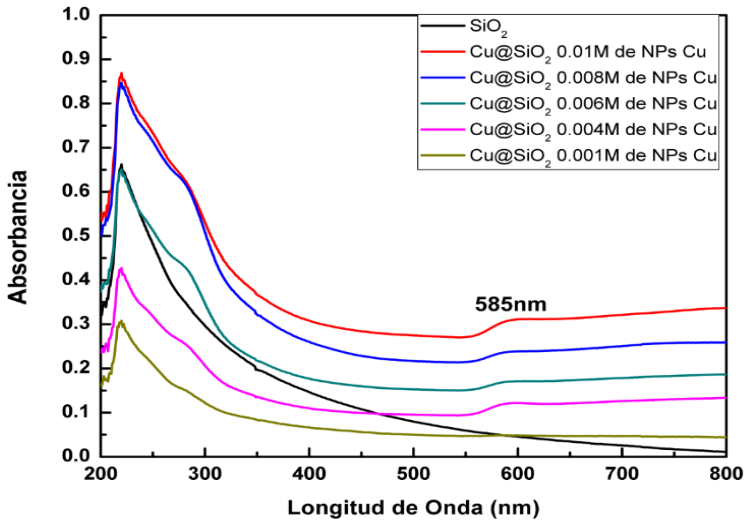


Figura 3-16. Comparación de los espectros de absorbancia de los compósitos de Cu@SiO_2 y de las esferas de SiO_2 en solución coloidal.

En todos los espectros se observa una banda cuyo máximo se encuentra en 225 nm, el cual corresponde a la dispersión de luz de las esferas de SiO_2 como se indicó en la sección 3.1.2.1. También se observa un hombro situado en el intervalo de 250 a 300 nm, que se define mejor a medida que se aumenta la concentración de NPs de Cu. Este comportamiento puede deberse a la interacción de las esferas de SiO_2 con las NPs de Cu.

Finalmente se observa una banda que intuimos está asociada al plasmón de superficie de las NPs de Cu, que se encuentra en 585 nm y que suponemos se asocia a los aglomerados de las NPs de Cu, como se observa en las imágenes de SEM, ver Figura 3-17.para corroborar el origen de dicha banda nos apoyamos de estudios teóricos-numéricos que son presentados más adelante.

3.1.3.2 Análisis de la superficie de los compósitos Cu@SiO_2

Las micrografías por SEM del compósito Cu@SiO_2 se obtuvieron utilizando la misma metodología que para las esferas de SiO_2, es decir, se calentaron 20 ml de las soluciones de los compósitos a 150°C durante 24 h sobre los sustratos de vidrio. Las micrografías se muestran en la Figura 3-17.

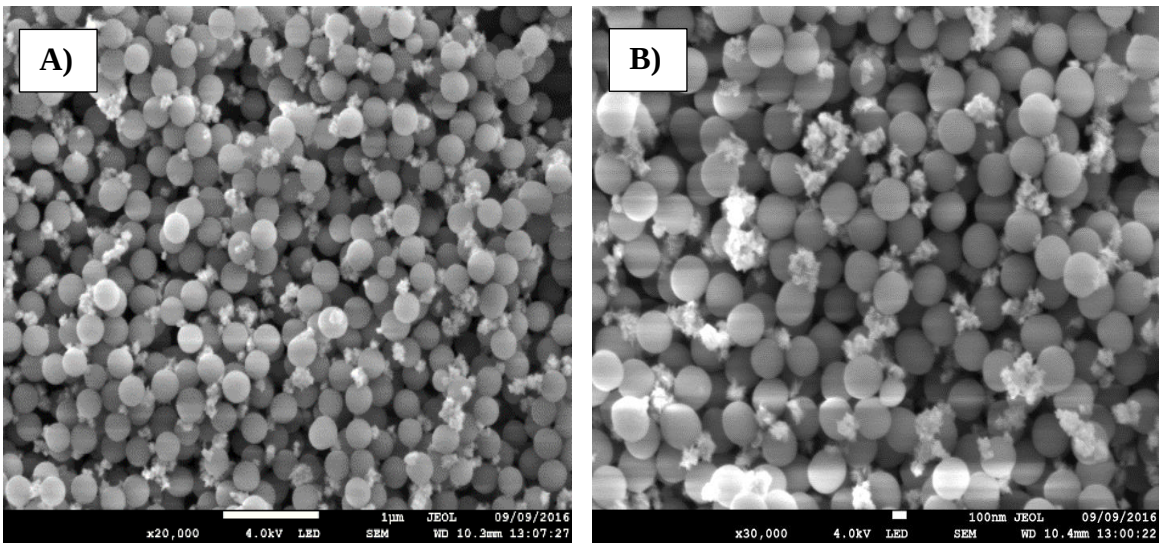


Figura 3-17. Imágenes SEM del compósito de Cu@SiO_2 con una concentración de 0.010 M. A) una zona de la muestra donde se observa aglomerados de NPs de Cu de menores tamaños que las esferas de SiO_2 con una amplificación de 20,000X, en la micrografía B) se observa con mayor definición los aglomerados de las NPs de Cu en forma esférica a una amplificación de 30,000X.

En estas imágenes se observan multicapas de esferas de SiO_2 desordenadas con aglomerados de las NPs de Cu (se realizó un estudio de espectroscopia de energía dispersiva (EDS), no mostrado aquí, que corrobora la presencia del Cu en la muestra).

Se obtuvo la curva de distribución de tamaño de los aglomerados de las NPs de Cu para conocer el tamaño promedio de éstas (Figura 3-18) y se compararon con los aglomerados

NPs de Cu observados en las micrografías por TEM (Figura 3-5). Se midieron 250 aglomerados usando el programa ImageJ y el tamaño promedio fue de 85 nm con una desviación estándar (σ) de 14 nm.

El tamaño de los aglomerados de las NPs de Cu solas es de 68 ± 23 nm y en el compósito es de 85 ± 14 nm. Tal como se verá más adelante (sección 3.2.1), la diferencia en los tamaños de los aglomerados implica un corrimiento de la banda asociada al plasmón de superficie hacia longitudes de onda mayores [46].

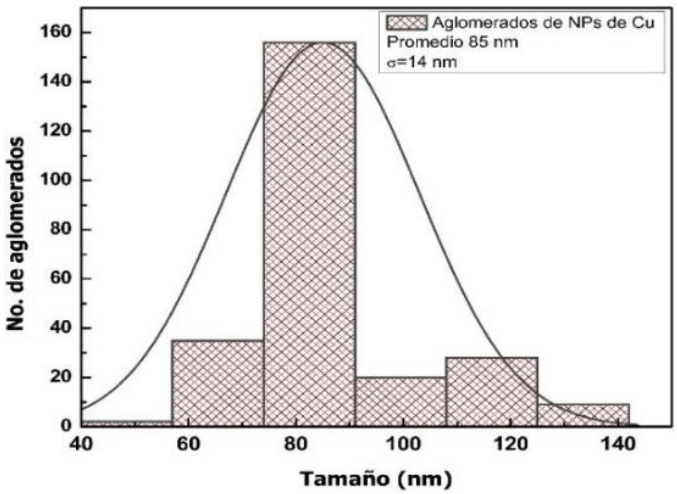


Figura 3-18. Gráfica de distribución de tamaños de los aglomerados de las NPs de Cu del compósito de Cu@SiO_2 con una concentración de 0.010 M.

3.1.3.3 Caracterización de los compósito Cu@SiO_2 por espectroscopia Micro-Raman

Los espectros micro-Raman de los compósitos de Cu@SiO_2 se muestran en la Figura 3-19. En ésta se observan las bandas características del SiO_2, cuyo origen se detalló en la sección 3.1.2.1. También se va definiendo una banda ancha y poco intensa en el intervalo de 500 a 700 cm^{-1}, conforme aumenta la concentración de NPs de Cu. De acuerdo con las bandas de Cu reportadas por Carron y colaboradores [69], hay una banda del Cu alrededor de 502 cm^{-1}, cercana a la de 495 cm^{-1} asociada al SiO_2, lo que explica la banda observada.

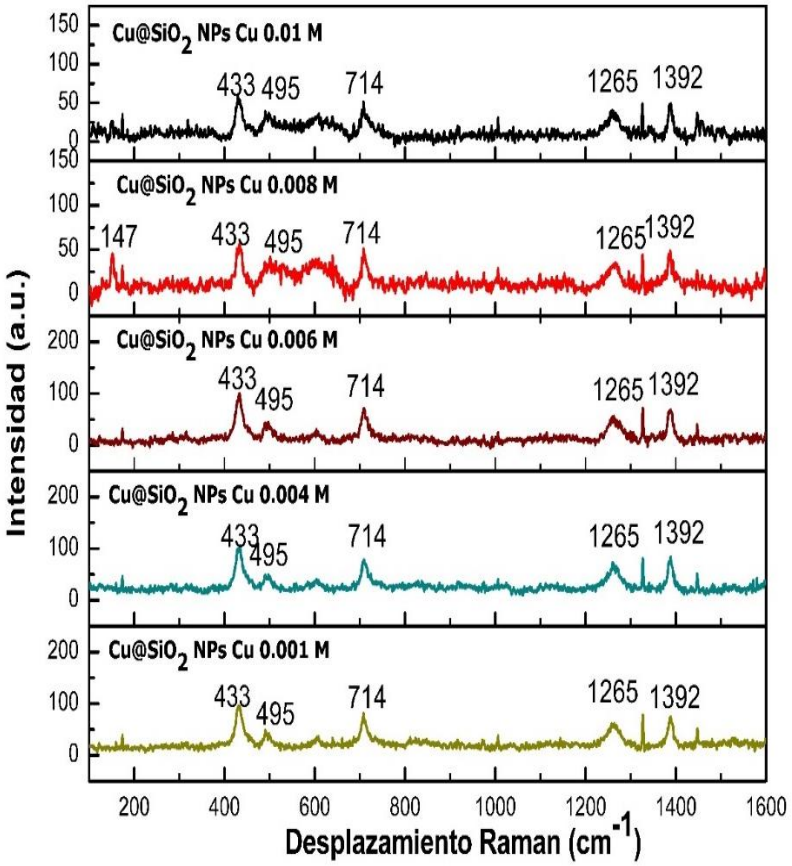


Figura 3-19. Espectros micro-Raman de los compósitos de Cu@SiO2.

3.2 Modelados teórico-numéricos

Experimentalmente se determinó la absorbancia de las soluciones coloidales, y para interpretar apropiadamente dichos espectros nos hemos apoyado de la aproximación de dipolo discreto y del código DDSCAT. El código nos proporciona las eficiencias de absorción, extinción y dispersión, las cuales están relacionadas a través de la siguiente expresión:

$$Q_{ext}=Q_{abs}+Q_{dis}. \qquad (3.7)$$

Para calcular las eficiencias ópticas, se utilizaron datos determinados experimentalmente, de la parte real e imaginaria, del índice de refracción del cobre en función de la frecuencia. En la Figura 3-20 se muestran los datos reportados por Johnson y Christy [70], Rakic y colaboradores [71] y Palik [72].

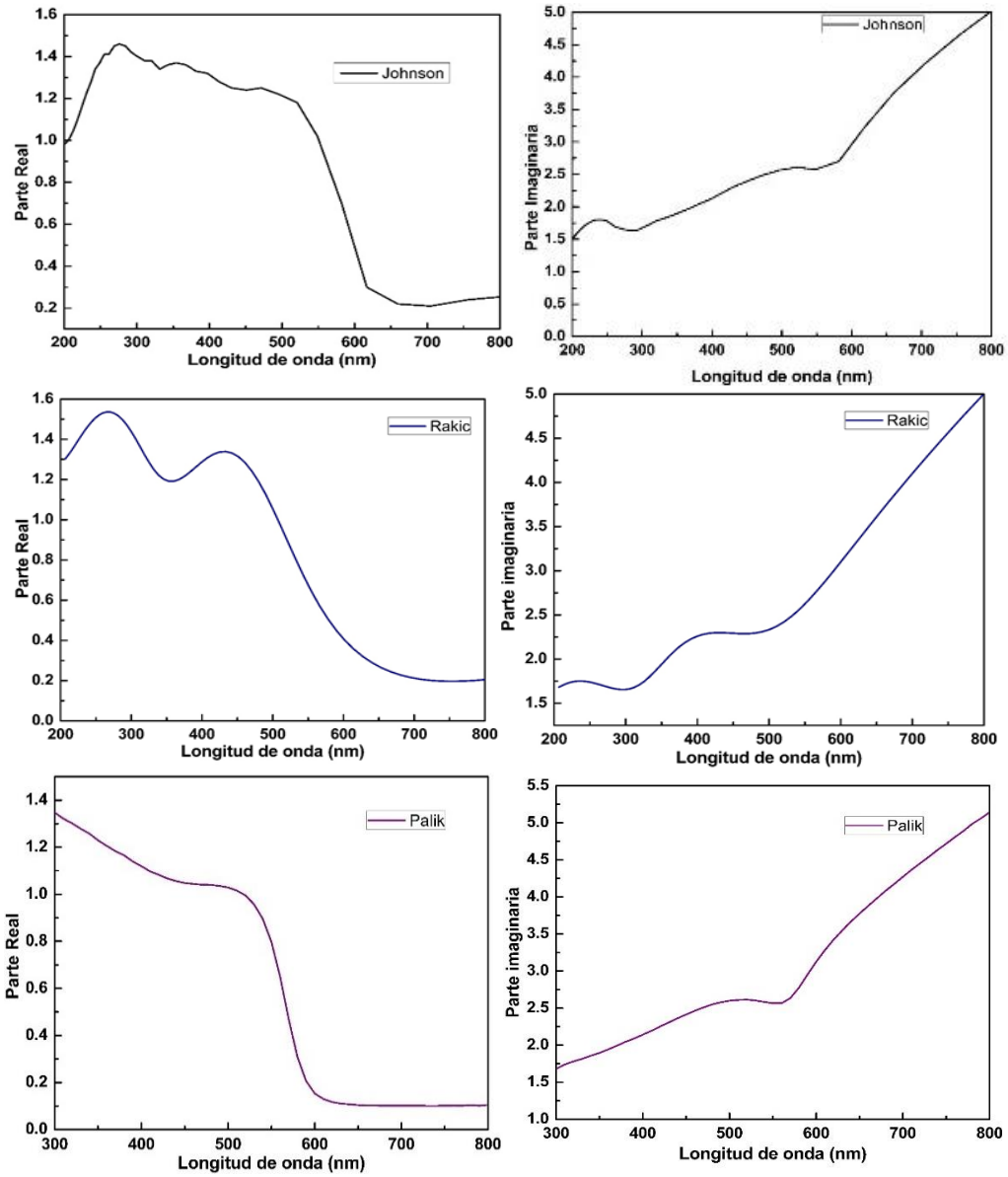


Figura 3-20. Gráficas de la parte real e imaginaria del índice de refracción del cobre medidos experimentalmente por Johnson y Christy [70], por Rakic y colaboradores [71] y por Palik [72].

De la Figura 3-20 se observa que los tres conjuntos de datos tienen comportamiento cualitativamente similar, sin embargo, solo se utilizaron los índices de refracción de Johnson y Christy y los de Rakic y colaboradores, debido a que los espectros de absorbancia determinados van de 200 a 800 nm en longitud de onda y Palik solo reporta de 300 a 800 nm faltando los valores del índice de refracción de 200 a 299 nm.

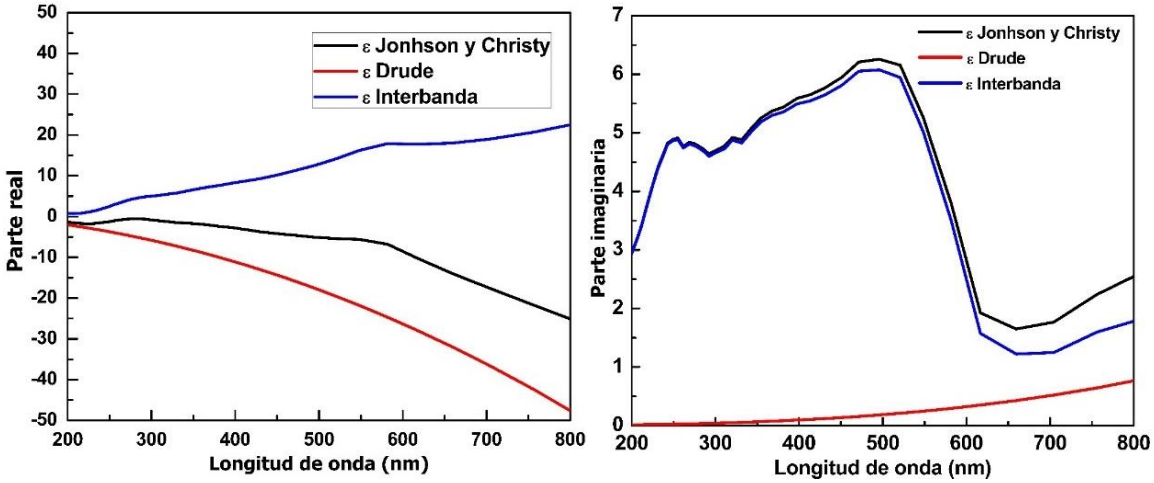


Figura 3-21. Parte real e imaginaria de la función dieléctrica de cobre (datos reportados por Johnson y Christy [71]), contribución por electrones interbanda e intrabanda (modelo de Drude).

En la Figura 3-21 se grafica solo la parte real e imaginaria (datos reportados por Johnson y Christy) de la función dieléctrica del Cu y su contribución por las transiciones electrónicas interbanda e intrabanda (modelo de Drude) [46]. En la ecuación 2.40 se da la expresión que relaciona el índice de refracción y la función dieléctrica.

La relación entre la Absorbancia y la sección transversal de extinción está dada por [40,47]:

$$Absorbancia = -\log e^{-\emptyset C_{ext} D}, \tag{3.8}$$

donde $\emptyset$ es la concentración de partículas/ml, C_{ext} es la sección transversal de extinción y D es el espesor de la celda que contiene la solución (1 cm). Utilizando propiedades de la función logaritmo es fácil observar que:

$$Absorbancia = BC_{ext}, \tag{3.9}$$

es decir, la absorbancia es proporcional a la sección transversal de extinción. En este trabajo se calcularon las Q_{ext}, por lo que usamos la siguiente relación:

$$Q_{ext} = \frac{C_{ext}}{\pi a_{eff}^2}, \tag{3.10}$$

donde a_{eff} es el radio efectivo de la esfera, por lo tanto:

$$Absorbancia = B'Q_{ext} = B'(Q_{abs} + Q_{dis}), \quad \textbf{(3.11)}$$

donde B’ depende del tamaño y concentración de las partículas. Usando la ecuación (3.11) podemos correlacionar los espectros calculados con los de absorbancia.

3.2.1 Modelado teórico-numérico de las eficiencias ópticas de las NPs de Cu

Dado que las eficiencias son aditivas [40], los espectros ópticos que se muestran en ésta sección se obtuvieron considerando una sola nanopartícula de cobre. Dicha NP tiene morfología esférica y se encuentra en etanol (índice de refracción N=1.36).

Se obtuvieron los espectros teórico-numéricos de la eficiencia de extinción de una esfera de Cu con diferentes tamaños, se muestran en la Figura 3-22, usando el índice de refracción reportado por Johnson y Christy [70]. Las posiciones del máximo en la longitud de onda de los espectros de extinción se muestran en la tabla 3.3, se observa que a mayor tamaño el máximo de la banda se va corriendo hacia mayores longitudes de onda.

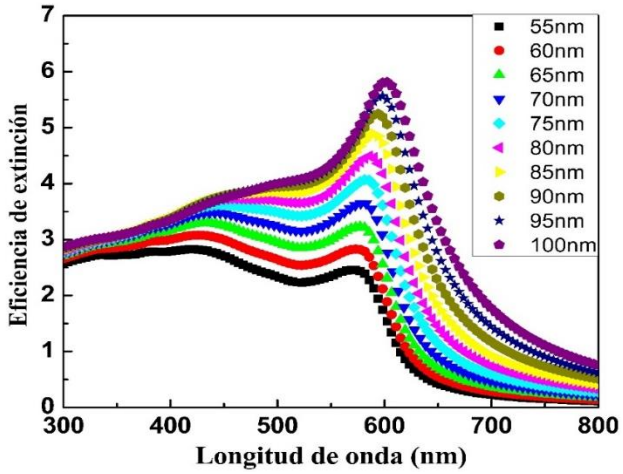


Figura 3-22. Espectros calculados de una NP de Cu de morfología esférica en etanol, variando el diámetro de la NP. Para los cálculos se usó el índice de refracción reportado por Johnson y Christy [70].

De las imágenes obtenidas por TEM, se estimó que los aglomerados tienen un tamaño promedio de 68 nm y están formados de NPs de Cu de un diámetro cercano a 5 nm. Una manera aproximada de verificar el tamaño promedio de los aglomerados es a partir de las eficiencias de extinción. A una primera aproximación consideramos un aglomerado de NPs de Cu como una NP esférica. Para hacer una estimación del tamaño promedio de los

aglomerados se ajustó el máximo de la eficiencia de extinción calculada al máximo de la Absorbancia, variando el diámetro de la NP.

Tabla 3.3. Posiciones del máximo de la banda de espectros calculados usando los datos de Johnson y Christy [70], mostrados en la Figura 3-22.

Diámetro de NPs de Cu (nm)	Longitud de onda del máximo de la banda (nm)
55	569
60	573
65	577
70	578
75	581
80	585
85	589
90	594
95	598
100	602

El espectro de absorbancia mostrado en la Figura 3-3 se asoció inicialmente a NPs de Cu, pero las imágenes por TEM permiten comprobar que es el espectro correspondiente a los aglomerados. Por otro lado, en base a los datos mostrados en la tabla 3.3 podemos ver que la posición del máximo de absorbancia nos da cuenta del tamaño del aglomerado.

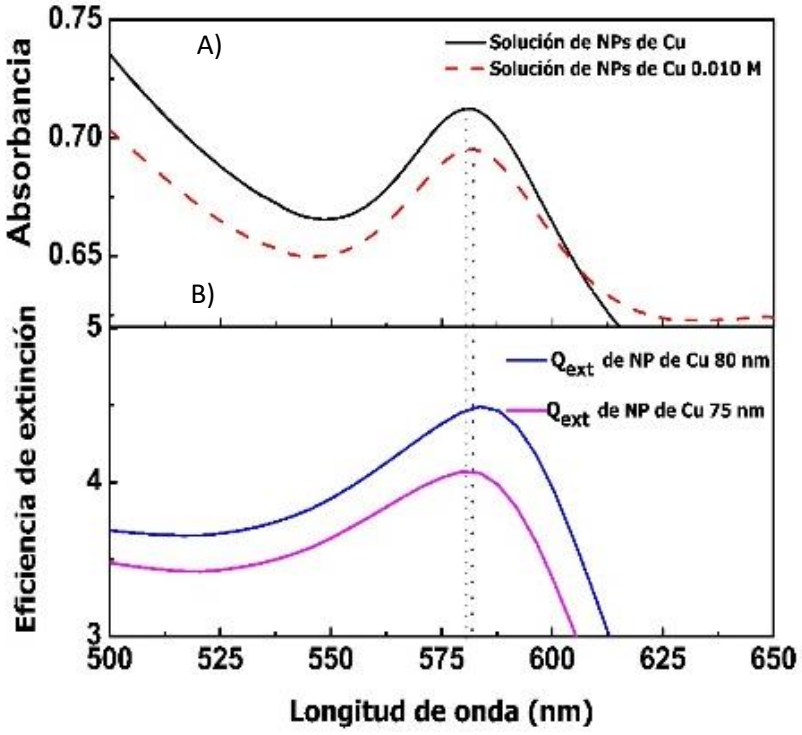


Figura 3-23. Comparación entre los espectros de absorbancia (A) y teóricos (B) de las NPs de Cu.

Debido a que hay una relación entre la absorbancia y la eficiencia de extinción (ecuación 3.11), en la Figura 3-23 se presentan los espectros experimentales de absorbancia (A) y las eficiencias de extinción calculadas teóricamente (B) de las NPs de Cu. De los espectros se observa que la banda de absorbancia de la solución concentrada de NPs de Cu está centrada en 580 nm, mientras que el de la solución de 0.010 M está centrada en 582 nm. Las eficiencias de extinción cuyo máximo mejor se ajusta a esas posiciones corresponde a los tamaños de 75 y 80 nm de diámetro respectivamente, por lo que, se asocia un tamaño del aglomerado de NPs de Cu entre 75 y 80 nm de diámetro.

De acuerdo con la ecuación 3.11 el espectro de absorbancia es la contribución de la absorción y de la dispersión. Por otro lado, el plasmón de superficie está correlacionado con el fenómeno de absorción, como se describió en el capítulo II. Por consiguiente, para identificar la frecuencia de resonancia del plasmón de superficie se graficaron las eficiencias de absorción. También se calculó la contribución de la eficiencia de dispersión, Figura 3-24.

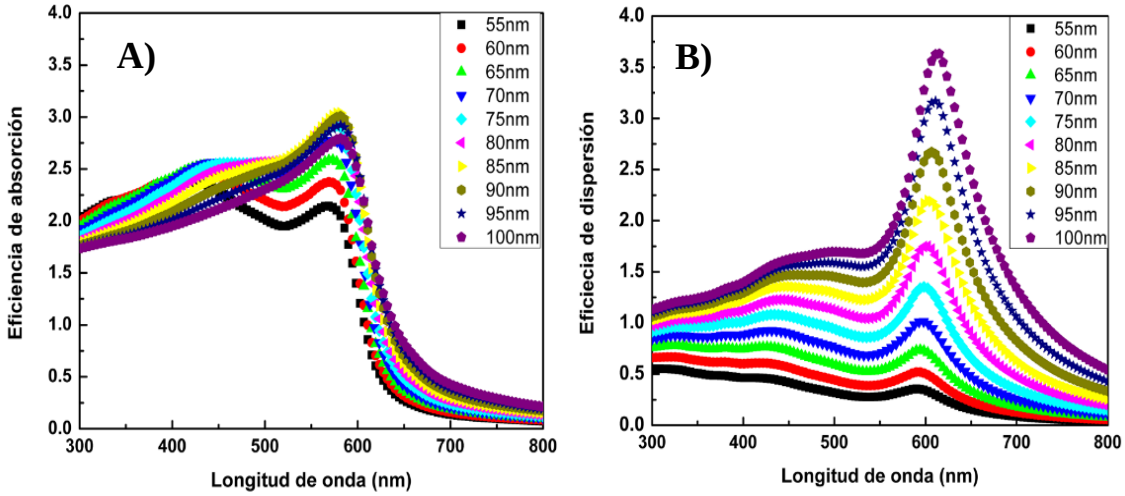


Figura 3-24. Espectros calculados de la eficiencia de A) absorción y B) dispersión de las NPs de Cu.

En los espectros teóricos de absorción se observa una banda que se corre hacia el rojo cercano a medida que aumenta el tamaño de la NP. De acuerdo con la Figura 3-21 esa banda se asocia a las transiciones de los electrones libres o intrabanda, por lo tanto, se asocia a la excitación de los plasmónes de superficie, mientras que a longitudes de onda menores a 500 nm la absorción se asocia a las transiciones de los electrones interbanda. En cuanto a los espectros de eficiencia de dispersión también se observa un ligero corrimiento hacia el infrarrojo a mayor tamaño. Además, a tamaños pequeños (55 a 65 nm) la principal

contribución a la extinción es la absorción, mientras que a tamaño de 80 a 100 nm la dispersión y absorción contribuyen significativamente a la extinción

En conclusión, las micrografías por TEM mostraron un tamaño promedio de los aglomerados de 68 nm $\pm$ 23 nm, mientras que el análisis teórico-numéricos es posible estimar diámetro promedio entre 75 y 80 nm. Las variaciones entre uno y otro método las atribuimos a que muchos aglomerados no son esféricos y a que no todos están conformados por el mismo número de NPs de Cu.

En la Figura 3-25 se presentan los espectros de las eficiencias ópticas de las NPs de Cu, considerando el índice de refracción reportado por Rakic y colaboradores [71] y variando el tamaño de la NP de Cu. Se observa un comportamiento similar a los espectros mostrados en la Figura 3-21, en el sentido de que la banda principal sufre un corrimiento a mayores longitudes de onda a medida que aumenta el tamaño de la NP. La diferencia más notable es el ensanchamiento de la banda a medida que aumenta el tamaño. En los espectros de la Figura 3-25 se observa una banda en la región de transiciones interbanda, algo que no se apreció en los espectros mostrados en la Figura 3-21.

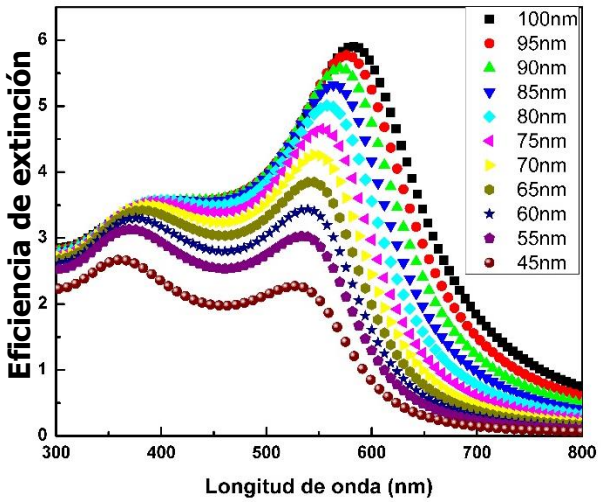


Figura 3-25. Espectros calculados de las NPs de Cu de morfología esférica en etanol usando el índice de refracción de Rakic [71].

Se compararon las posiciones del máximo de las bandas para compararlos con la experimental, debido que aparecen dos bandas solo se tomó en cuenta la de mayor intensidad.

Tabla 3.4. Posiciones del máximo de la banda de los espectros teóricos usando los datos de Rakic [71], mostrados en la Figura 3-25.

Diámetro de NPs de Cu (nm)	Longitud de onda del máximo de la banda (nm)
55	533
60	539
65	545
70	551
75	557
80	560
85	563
90	569
95	575
100	587

Usando este índice de refracción los resultados nos indican que el tamaño de los aglomerados está entre 95 y 100 nm de diámetro, resultando ligeramente diferente al tamaño determinado a partir de los espectros calculados usando los datos de Johnson y Christy. También, usando este índice de refracción se obtuvieron las eficiencias de dispersión y absorción, que se muestra en la Figura 3-26.

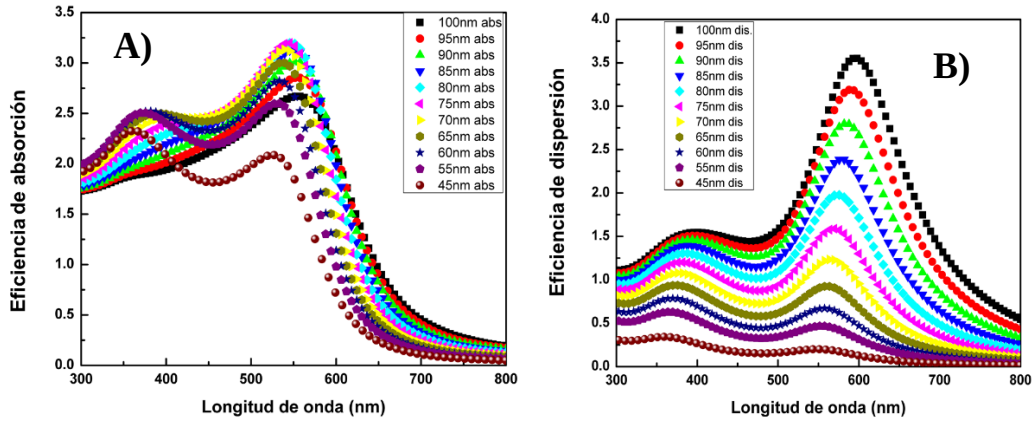


Figura 3-26. Espectros teóricos de la eficiencia de A) absorción y B) dispersión de las NPs de Cu. Espectros obtenidos usando como datos de entrada el índice de refracción de Cu reportados por Rakic [71].

En los espectros de absorción de la Figura 3-26 se observa un aumento de intensidad en la banda de absorción a medida que aumenta el tamaño de NP, además se observa una banda aproximadamente en 380 nm asociadas a las transiciones interbanda. En cuanto a los espectros de dispersión se observa el mismo comportamiento de los espectros de la Figura 3-24.

A partir de las imágenes obtenidas por TEM se estimó que el tamaño promedio de los aglomerados es de 68 $\pm$ 23 nm, por otro lado, de los espectros teóricos-numéricos calculados usando los datos de Johnson y Christy se estimó el tamaño de los aglomerados entre 75 y 80 nm de diámetro, mientras que con los datos de Rakic se estimaron tamaños entre 95 y 100 nm. Por lo tanto, se decidió utilizar, para el cálculo de los espectros de los compósitos Cu@SiO_2, solo el índice de refracción reportado por Johnson y Christy.

3.2.2 Modelado teórico-numérico de las eficiencias ópticas de las esferas de SiO_2

Dado que algunos de los resultados experimentales muestran una muy alta concentración de esferas de SiO_2, decidimos calcular los espectros de extinción, dispersión y absorción de un par de esferas de SiO_2 que se encuentran tocándose, ver Figura 3-27 B).

Para el cálculo se escogió el tamaño real de la esfera de SiO_2, 250 nm de diámetro. En la Figura 3-9 de la sección 3.1.2.1 se mostró que el índice de refracción varía en función de la longitud de onda en particular, en el intervalo de 200 a 700 nm decrece 1.54 a 1.46. Se hizo unos cálculos prueba (no mostrados aquí) de eficiencias ópticas considerando los valores 1.54 y 1.46 y no hay cambios apreciables. Un valor común usado para el SiO_2 es 1.4, con éste se decidió trabajar (Figura 3-27 B)). Cabe mencionar que de 200 a 350 nm está la respuesta de SiO_2 del espectro de absorbancia (Figura 3-27 A)) y de 500 a 700 nm se observó la resonancia de plasmón de superficie de Cu en el espectro experimental, además se consideró que las esferas están en etanol.

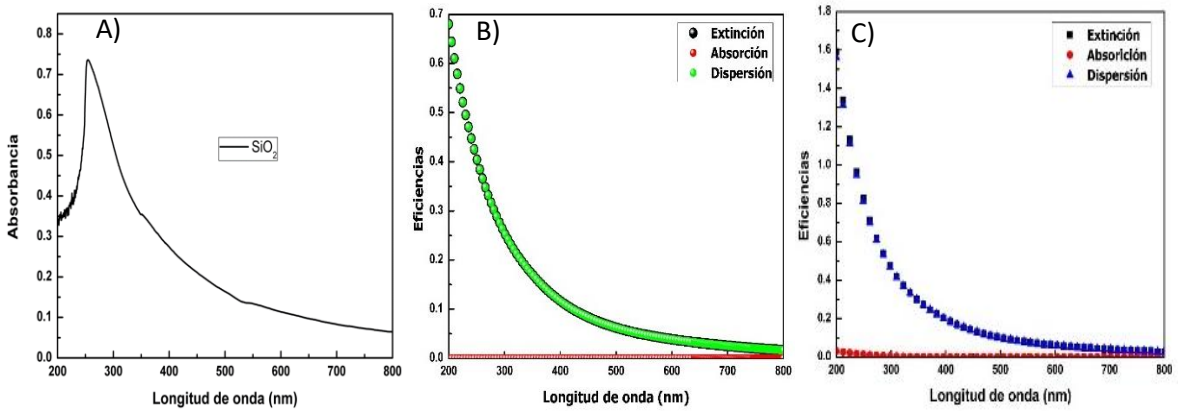


Figura 3-27. Espectro de absorbancia experimental de las esferas de SiO_2 A), espectros teóricos de eficiencias de extinción, absorción y dispersión de un par de esferas tocándose de SiO_2 usando un índice de refracción de 1.4 B), espectro de un par de esferas usando el índice de refracción reportado por Maliston [62] C).

Los espectros teórico-numéricos y el de absorbancia experimental no se asemejan en la región de 200 a 300 nm donde está la respuesta de las esferas de SiO_2, esto probablemente se debe a que se usó DDA para calcular los espectros considerando el blanco como un par de esferas en etanol, pero debido a la alta concentración de esferas en la solución es probable que la interacción con un mayor número de esferas no sea despreciable. También se consideró realizar los cálculos usando el índice de refracción del SiO_2 en función de la frecuencia [63], ver Figura 3-27 C), sin embargo, no se logró reproducir la banda mostrada en el espectro experimental.

Se han realizado cálculos preliminares sobre la eficiencia de extinción de una monocapa de esferas de SiO_2 con un tamaño de 250 nm de diámetro y considerando que está en el vacío [73], cuyo resultado se muestra en la Figura 3-28. En el espectro se observa una banda óptica en la región de longitudes de onda entre 200 y 300 nm, que coincide con la región donde se encuentra la máxima absorbancia del espectro experimental mostrado en la Figura 3-27.

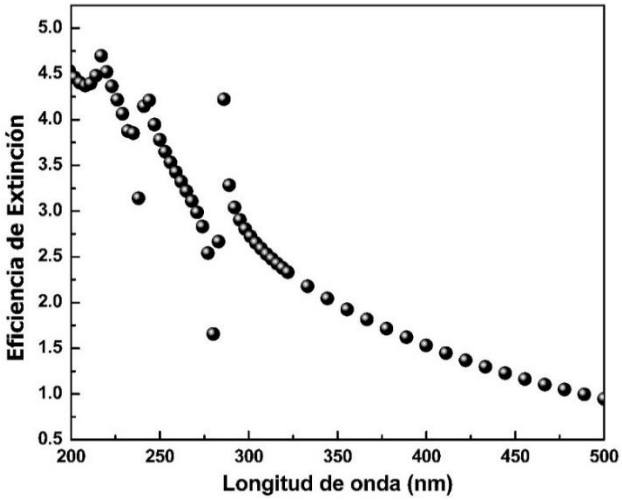


Figura 3-28. Espectro calculado de una monocapa de SiO_2 formada por esferas de 250 nm de diámetro [73].

3.2.3 Modelado teórico-numérico de las eficiencias ópticas de los compósitos de Cu@SiO_2

El programa computacional DDSCAT permite analizar el sistema formado por un arreglo de una esfera de gran tamaño la cual representa una esfera de SiO_2 y sobre la

superficie de ésta NPs de Cu de menor tamaño. Se utilizó un código programado por Feranik que genera las posiciones de las esferas de menor tamaño (NPs de Cu) al azar sobre la esfera de mayor tamaño teniendo en cuenta su radio y el radio de las esferas de menor tamaño [58]. Se escogió el tamaño de 250 nm de diámetro para una esfera de SiO_2 y el tamaño promedio de las NPs de Cu de bajo aglomeramiento obtenidas de las micrografías por TEM, 5.4 nm. En la Figura 3-29 se muestra los espectros de extinción variando el número de NPs de Cu sobre la superficie de la esfera de SiO_2.

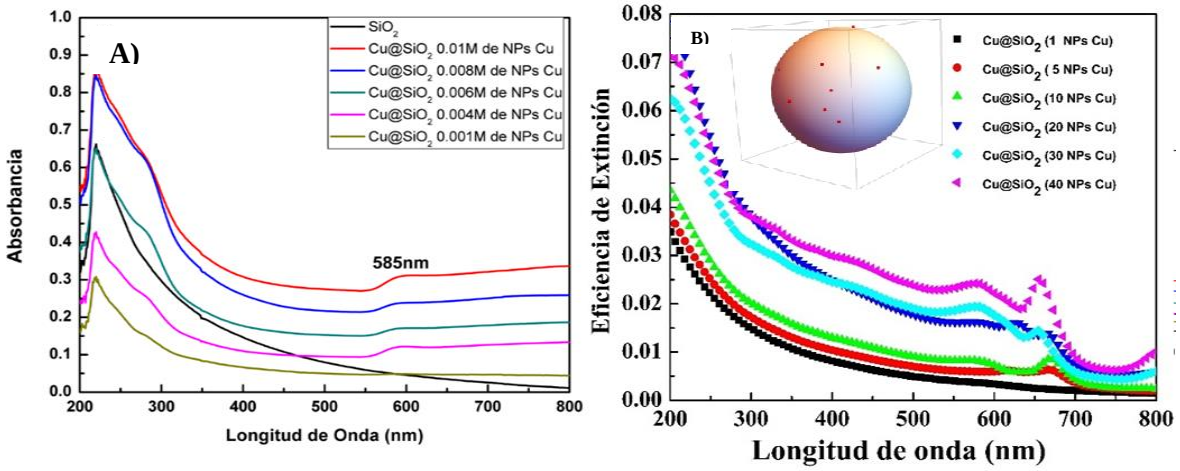


Figura 3-29. Comparación de los espectros experimentales A) y los calculados con el arreglo de NPs de Cu con un tamaño de 5.45nm de diámetro sobre la superficie de una esfera de SiO_2 B), en el recuadro de la figura B) se observa el arreglo con 7 NPs de Cu alrededor de una esfera de SiO_2.

El espectro teórico de la eficiencia de extinción, Figura 3-29 B), se asemeja al experimental Figura 3-29 A) en la forma de la banda en la región de 200 a 300 nm de longitud de onda, a medida que aumenta el número de NPs de Cu la banda aumenta en intensidad y se vuelve más ancha. También se observa un hombro centrado en 300 nm aproximadamente, la cual se asocia a la interacción de las NPs de Cu con las esferas de SiO_2 como se comentó en la sección 3.1.3.1. Éste hombro también se observa en el espectro B) cuando el número de NPs es grande.

En los espectros de la Figura 3-29 B) se observa una banda alrededor de 580 nm y otra en 650 nm, las cuales aumentan en intensidad a medida que aumenta el número de partículas de Cu sobre la esfera de SiO_2

Para interpretar apropiadamente los espectros de extinción, y por lo tanto los espectros de absorbancia, se muestran los espectros de eficiencia de absorción y dispersión de estos arreglos en la Figura 3-30.

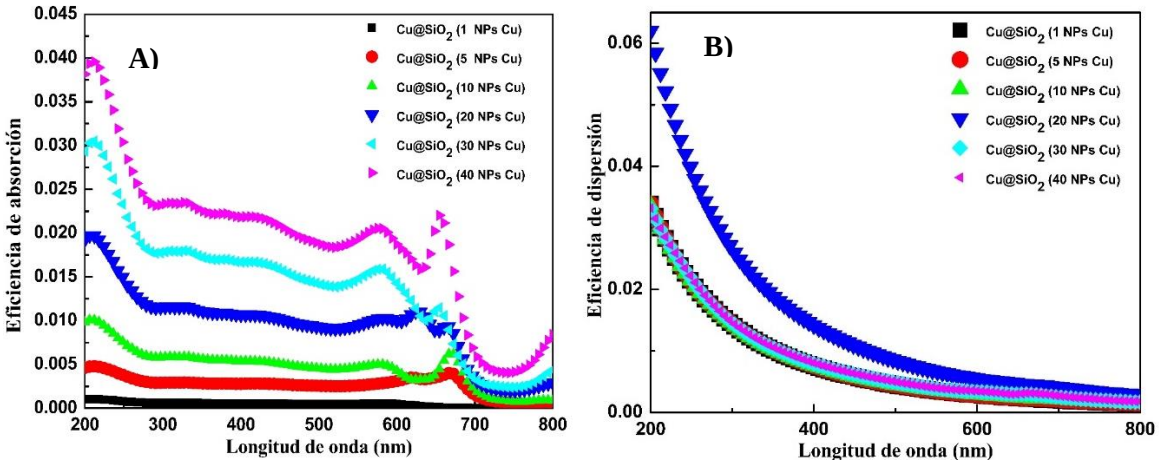


Figura 3-30. Espectros teóricos de eficiencia de A) absorción y B) dispersión de los compósitos $Cu@SiO_2$ usando un arreglo de NPs de Cu de 5.45 nm de diámetro sobre la superficie de una esfera de SiO_2.

De la figura 3-28, considerando la región de 200 a 300 nm se observa que hay una contribución importante de la eficiencia de absorción y de dispersión por el compósito a la absorbancia, lo que da lugar a la banda intensa mostrada en el espectro de la Figura 3-30 (a). Además, de las eficiencias de absorción se observa la banda en 580 nm, la cual se asocia al plasmón cuadrupolar de la NP de Cu y otra banda en 650 nm, asociada al plasmón dipolar [47]. Por lo tanto, corroboramos que la banda observada en el espectro 3-29 (a) en 585 nm corresponde a un plasmón.

Conclusiones

Las conclusiones de este trabajo de investigación son las siguientes:

1. Se obtuvieron aglomerados de NPs de Cu relativamente pequeños y grandes, de un tamaño promedio de 5.4 y 68.0 nm, lo que indica que el método de reducción química fue efectivo. Pero aún falta realizar estudios para evitar la aglomeración y su oxidación, con el fin de depositarlas uniformemente sobre la superficie de las esferas de SiO_2.
2. Derivado del refinamiento Rietveld se logró cuantificar las cantidades de Cu y Cu_2O siendo 71.5 % y 28.5 %, respectivamente. La oxidación de las NPs de Cu fue debida a la presencia de los iones de acetato y del agua, que son los subproductos de reacción.
3. No se obtuvieron las esferas de SiO_2 con un diámetro de 300 nm, debido a que probablemente la velocidad de agitación no fue la adecuada. Sin embargo, se obtuvieron esferas de 250 nm de diámetro. Aun así, resultaron ser de un tamaño aceptable para poder usarlas como soporte de las NPs de Cu en solución coloidal.
4. Mediante la técnica de síntesis empleada no se logró obtener una distribución uniforme de las NPs de Cu sobre las esferas de SiO_2, sin embargo, mediante las técnicas de caracterización se determinó que hay un cambio en las eficiencias ópticas (extinción, absorción y dispersión), debido a la interacción entre las NPs de Cu y las esferas de SiO_2 en el compósito, con respecto a las NPs de Cu y las esferas de SiO_2 solas. Dicha interacción también origina una banda de absorbancia entre 250 y 300 nm de longitud de onda.
5. En la región del espectro electromagnético entre 200 y 350 nm no se observó concordancia entre los espectros de absorbancia experimentales con los resultados obtenidos del modelado teórico-numérico, para las NPs de Cu solas y las esferas de SiO_2 solas. En el caso de las esferas de SiO_2 la discordancia se atribuye a que en el modelo se consideró un sistema diluido de esferas de SiO_2, sin embargo, la muestra experimental presenta un color blanquecino característico de soluciones concentradas de esferas de SiO_2. Otra posibilidad es que en el modelo se utilizó un

índice de refracción del SiO_2 obtenido de muestras de películas de este compuesto, pero se sabe que las esferas de SiO_2 presentan poros que modifican el índice de refracción. En el caso de las NPs de Cu no se consideró la presencia de NPs de Cu_2O las cuales se sabe que dispersan la radiación electromagnética en esa región. En la región del espectro electromagnético para longitudes de onda mayores a 350 nm los espectros obtenidos mediante simulación numérica reproducen los resultados experimentales.

6. Con el modelo de una esfera de SiO_2 y con 30-40 NPs de Cu sobre su superficie se reprodujo teóricamente el espectro de absorbancia experimental del compósito $Cu@SiO_2$. Derivado del análisis de los espectros de absorción y dispersión, se concluye que el hombro alrededor de los 300 nm observado en el espectro de absorbancia experimental se debe a la interacción de las NPs de Cu con las esferas de SiO_2. Éste hombro está asociado a la dispersión de las NPs de Cu debida a los electrones interbanda y a la dispersión generada por las esferas de SiO_2.
7. En el espectro de absorbancia experimental de los compósitos se observó un máximo alrededor de 580 nm. De los espectros de absorción y dispersión, obtenidos mediante simulación numérica, se concluyó que dicho máximo corresponde a la excitación del plasmón cuadrupolar.

Perspectivas del trabajo

A partir de los estudios y discusiones presentamos esta Tesis de Maestría, las perspectivas de trabajos futuros se orientan a:

- Mejorar la técnica de síntesis de NPs de Cu para evitar el aglomeramiento, otra opción es recubrirlas para evitar que se aglomeren, como también estabilizarlas para evitar que se oxiden y en consecuencia que se pierda el plasmón de superficie.
- Obtener esferas de SiO_2 con un tamaño de 300 nm de diámetro, en vez de las de 250 nm. Para ello, suponemos que hay que aumentar la velocidad de agitación durante el proceso de síntesis.
- Considerar otras morfologías de los cúmulos o bien incluir en los cálculos la presencia de NPs de Cu_2O.

Anexo A

Refinamiento Rietveld

Éste método es una técnica de refinamiento de estructuras cristalina. Consiste en el uso de patrones de difracción determinados a partir de modelos teóricos que incluyen información estructural del material de interés, éste se compara con el de difracción experimental y se van ajustando mediante el método de mínimos cuadrados.

Se sigue un proceso de variación sistemática en las características del patrón simulado, calculando los efectos de diversas variaciones sobre éste, hasta lograr que se asemeje lo más posible al experimental. Para corroborar si el refinamiento es el adecuado, la calidad de refinamiento (Rwp, por sus siglas en inglés) debe ser menor de 10, indicando un refinamiento aceptable [74].

Por la técnica de difracción de rayos-X se obtienen difractogramas del material de interés en los cuales se observan de manera sistemática picos en las posiciones 2θ. Las intensidades de los picos se determinan a partir de los factores de estructura y otros datos. Con esta información, se selecciona una fórmula $\phi = \phi(2\theta)$ para describir la forma de los picos. La intensidad y_{ci} del patrón calculado en el punto de observación $2\theta i$ estará dada por una superposición de contribuciones de todos los picos de difracción en el ángulo considerado:

$$y_{ci} = s\sum_k L_k |F_k|^2 \emptyset(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi}.$$

Las variables en la ecuación significan lo siguiente: *s* es el factor de escala; L_k agrupa los factores de Lorentz, polarización y multiplicidad; F_k es el factor de estructura (incluye lo factores de temperatura de los diferentes átomos); $\emptyset(2\theta_i - 2\theta_k)$ es la función de la anchura de los picos; $\emptyset$ es la función perfil para la reflexión; P_k describe la textura y *A* es el factor de absorción (constante en la geometría de Bragg-Brentano).

La idea general del refinamiento por mínimos cuadrados es como sigue: se calcula el residuo S_y:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2.$$

En esta expresión y_i son las intensidades experimentales del patrón de difracción y w_i son los pesos respectivos dados a estas intensidades. Generalmente se adopta el criterio $w_i = 1/y_i$, y_{ci} es la intensidad calculada en el paso i-ésimo mientras la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar

Los parámetros que pueden ser refinados para cada fase son las posiciones atómicas, ocupación, fondo, aberraciones debidas a la muestra, presencia de componentes amorfos y factores que puedan producir un ensanchamiento de las reflexiones. Puesto que la función S_y depende principalmente de parámetros estructurales e instrumentales, una rutina de minimización es aplicada para calcular el mejor conjunto de parámetros que den la cantidad S tan pequeña como sea posible. Esto significa que el método de Rietveld no es más que un proceso de minimización [75].

Anexo B

Tamaño de la cristalita

La cristalita se define como la partícula más pequeña que puede generar difracción. En general, su tamaño no coincide con el tamaño de la NP cristalina.

Existen varios métodos para calcular el tamaño de la cristalita, de los cuales destacan: 1) El método Scherrer que se basa en el uso del ancho a media altura (FWHM por sus siglas en inglés) del pico más intenso (FWHM) definido a través de la formula $B(2\theta) = 2\sigma\sqrt{2In2}$ donde σ es la desviación estándar, que está dada por $\sqrt{{\theta_i}^2 - {\theta_0}^2}$. 2) El método de Stokes y Wilson que determina el volumen medio del espesor de la cristalita medida perpendicularmente al plano que refleja y 3) El de varianza, el cual relaciona el volumen total de la cristalita con su superficie total y su proyección en un plano paralelo a los planos que reflejan.

El método más utilizado por su sencillez y exactitud es el método de Scherrer, usando su ecuación se calculó el tamaño de la cristalita, L:

$$L = \frac{K\lambda}{B(2\theta)cos\theta}$$

siendo $B(2\theta)$el FWHM en el difractograma de interés; K es la constante de Scherrer, la cual depende de los valores de simetría del material, los valores comunes son 0.89 a 0.94; λ es la longitud de onda de los rayos-X (en nuestro caso la fuente es de Cu Kα y es de 0.154 nm) y θ es la mitad de la posición del pico más intenso en el difractograma [76].

Anexo C

Otros cálculos por DDA tomando el tamaño de aglomerados para el compósito de $Cu@SiO_2$.

A partir de las micrografías de los compósitos $Cu@SiO_2$ obtenidas por SEM, se concluyó que el tamaño promedio es de 85 nm. En este anexo se presentan las eficiencias ópticas de un compósito formado por una esfera de SiO_2 de 250 nm de diámetro y un cumulo esférico de Cu de diámetro 85 nm. El cumulo está colocado sobre la superficie de la esfera a lo largo del eje y (esfera de SiO_2 centrada en (0,0,0) y la esfera de Cu en (0,0.1675,0)). En la Figura C-1 A) se muestran los espectros de Absorbancia experimentales, y en B) la eficiencia de extinción calculada del compósito considerando luz incidente en dirección ***y*** y ***z***. Se observa una banda principal centrada en 599 nm.

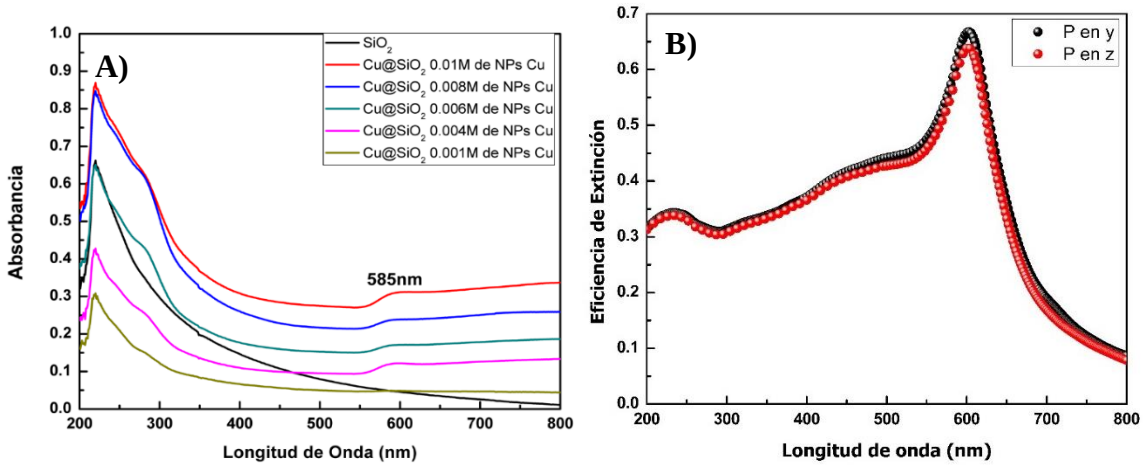


Figura C-1. Comparación de los espectros experimentales A) y teóricos B) B). Los espectros calculados corresponden a un compósito formado por una esfera de SiO2 (diámetro de 250nm) y a un cúmulo esférico de cobre (diámetro de 85 nm) sobre la superficie de la esfera a lo largo del eje y. En B) se muestra la respuesta óptica del cúmulo al incidir luz polarizada paralela al eje **y** y **z**.

Se observa claramente que espectros teóricos no empatan con los experimentales, esto se debe a que el modelo de un compósito de una esfera de SiO_2 con un cúmulo grande de 85 nm no reproduce la respuesta óptica promedio del experimento, lo cual no es de sorprender, ya

que al poner atención a las imágenes SEM se observa que una misma esfera puede estar en contacto con varios aglomerados.

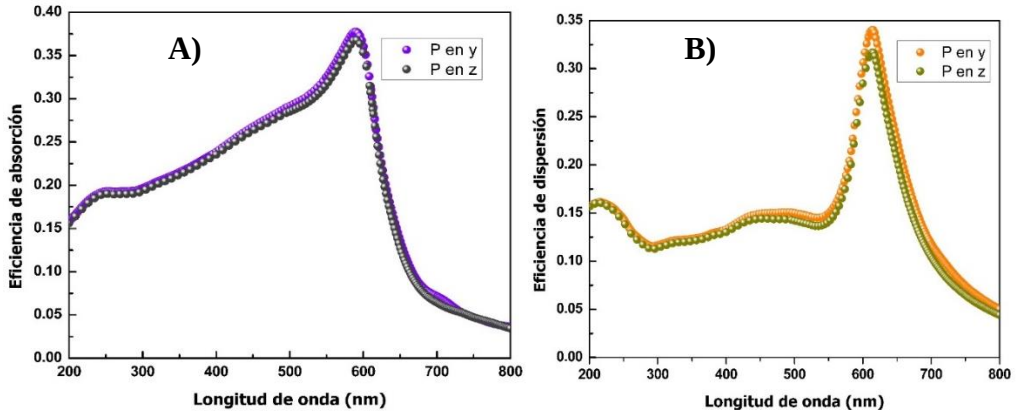


Figura C-2. Espectros teóricos de eficiencia de A) absorción y B) dispersión de los compósitos Cu@SiO_2 formado por una esfera de Cu de 85 nm sobre la superficie de una esfera de SiO_2, al hacer incidir luz con estado de polarización **y** y **z**.

En la Figura C-2 se muestran los espectros de absorción y dispersión del modelo del compósito con aglomeramiento grande. Comparando los 3 espectros calculados, el de absorción, dispersión y extinción, podemos ver que la banda centrada en 600 nm (espectro de extinción) es consecuencia de la excitación de los plasmónes de superficie (espectro de absorción) del aglomerado de Cu y de la dispersión de los mismos (espectro de dispersión). Además, la amplia línea espectral de 200 a500 nm es la suma de la absorción originada por electrones interbanda del Cu más efecto de dispersión por el gran tamaño del aglomerado.

Participación a congresos y eventos

Asistencia y presentación del poster “Experimental and numerical techniques to study the optical response of the composite $Cu@SiO_2$”, en el congreso “XXV International Materials Research Congress”, agosto 13-19 de 2016, Cancún, Quintana Roo, México.

Presentación del poster “Estudio de las propiedades ópticas del compósito de $Cu@SiO_2$ por técnicas experimentales y numéricas” en el 1er Taller de la Red Materiales Magnetofotónicos, 8 de agosto, Puebla, Puebla, México.

Bibliografía

[1] Ponce, A. A.; Klabunde, K. J.; "Chemical and catalytic activity of copper nanoparticles prepared via metal vapor synthesis". Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. **225**; 1-6, 2005.

[2] Huang, Z; Cui, F.; Kang. H.; Chen, J.; Zhang, X.; Xia, C.; "Highly dispersed silica-supported copper nanoparticles prepared by precipitation gel method: a simple but efficient and stable catalyst for glycerol hydrogenolysis". Chemistry of Materials. **20**, 5090–5099, 2008.

[3] Morones, J. R.; Elechiguerra, J. L.; Camacho, A.; Holt, K.; Kouri, J. B.; Ramírez, J. T.; "The bactericidal effect of silver nanoparticles". Nanotechnology. **16**; 2346–2353; 2005.

[4] H. El-Sayed, I.; Huang, X.; El-Sayed, M. A; "Surface plasmón resonance scattering and absorption of anti-EGFR antibody conjugated gold nanoparticles in cancer diagnostics: applications in oral cancer". Nano Letters**, 5,** 829-834, 2005.

[5] Wang, Y.; Asefa, T.; "Poly(allynamine)-Stabilized Colloidal Copper Nanoparticles: Synthesis, Morphology and Their Surface-Enhanced Rama Scattering Proprieties". Langmuir. **26,** 7469-7474, 2010.

[6] Lutz, T.; Estournès, C.; Merle, J.; & Guille, J.; "Optical proprieties of copper-doped silica gels". Journal of Alloys and Compounds. **263**, 438-442, 1997.

[7] Dusane, D. H.; Rajput, J. K.; Kumar, A. R.; Nancharaiah, Y. V.; Venugopalan, V. P.; Zinjarde, S. S.; "Disruption of fungal and bacterial biofilms by lauroyl glucose". Lett Appl Microbiol. **47**, 374–379, 2008.

[8] L. Daroczi, M.T.; Beck, D.L.; Beke, M.; Kis-Varga, L.; Harasztosi, N. Takacs; "Copper and Copper Oxide Nanoparticle Formation by Chemical Vapor Nucleation from Copper (II) Acetylacetonate". Journal of Nanoparticle Research. **3**, 383-398, 2001.

[9] Abdulla-Al-Mamun; Kusumoto, Yoshihumi; Muruganandham, Manickavachagam; "Simple new synthesis of copper nanoparticles in water/acetonitrilemixe disolvent and their characterization". Materials Letters. **63**, 2007–2009, 2009.

[10] Deng, D.; Jin, Y.; Cheng, Y.; Qi, T.; Xiao, F.; "Copper nanoparticles: aqueous phase synthesis and conductive film fabrication at low sintering temperature". Applied Materials & Interfaces.**5**, 3839-3846, 2013.

[11] S. Chen, J.M. Sommers, J.; "Alkanethiolate-Protected Copper Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Solid-State Morphological Evolution". Journal of Physical Chemistry. **105**, 8816–8820, 2001.

[12] Baco-Carles, Valérie; Datas, Lucien; Tailhades, Philippe; "Copper Nanoparticles Prepared from Oxalic Precursors", Nanotechnology. **2011**, 1-7, 2011.

[13] Diaz-Droguett, D. E.; Espinoza, R.; Fuenzalida, V. M.; "Copper nanoparticles grown under hydrogen: Study of the surface oxide". Applied Surface Science. **257**, 4597-4602, 2011.

[14] Cioffi, N.; Torsi, L.; Ditaranto, N.; Tantillo, G.; Ghibelli, L.; Sabbatini, L.; "Copper nanoparticle/polymer composites with antifungal and bacteriostatic properties". Chemistry of Materials. **17**, 5255–5262, 2005.

[15] Kovtyukhova, N. I.; Mallouk, T. E.; Meyer, T.S.; "Template Surface Sol-Gel synthesis of SiO_2nanotubes and SiO_2- insulated metal nanowires". Journal Advance Materials. **15**, 780-785, 2003.

[16] Ibrahim, Ismail; Zikry, A. A.; Sharaf, Mohamed; "Preparation of spherical silica nanoparticles: Stober silica". Journal of American Science. **6**, 985-989, 2010.

[17] E. M. Purcell y C. R. Pennypacker. "Scattering and absorption of light bynonspherical dielectric grains". Astrophys. J., **186**:705-714, 1973.

[18] Faraday, M.; “Experimental relations of gold (and other metals) to light”. Philosophical Transaction of the royal society of London, **147**, 145-181,1857.

[19] Henglein, A.; Bunsenges, B.; “Electronics of colloidal nanometer particles”. Phys. Chem. **99**, 903-013, 1995.

[20] Sánchez-Cortes, Santiago; “SERS on colloids”. Óptica Pura y Aplicada. **37**, 33-42, 2004.

[21] Zhu, Haitao; Zhang, Canying; Yin, Yansheng: “Novel synthesis of copper nanoparticles: influence of the synthesis conditions on the particle size”. Nanotechnology. **16,** 3079-3083, 2005.

[22] W. Stöber, A. Fink and E. Bohn, J. “Colloid Interface” Sci. **26**, 62-69,1968.

[23] K. Iler, Ralph; “The Chemistry of Silica. Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry”. Wiley-Interscience, 1979.

[24] “The Colloid Chemistry of Silica”. Advances in Chemistry Series 234. Ed. H. E. Bergna. American Chemical Society, Washington 1994.

[25] Razo, D. A. S., Pallavidino, L., Garrone, E., Geobaldo, F., Descrovi, E., Chiodoni, A., & Giorgis, F.; “A version of Stöber synthesis enabling the facile prediction of silica nanospheres size for the fabrication of opal photonic crystals”. Journal of Nanoparticle Research, **10**, 1225-1229, 2008.

[26] Bogush, G. H., M. A. Tracy and C. F. Zukoski IV; “Preparation of Monodisperse Silica Particles: Control of Size and Mass Fraction”, J. Non-Cryst. Solids, **104**, 95-106, 1988.

[27] Imagen de espectro electromagnético obtenida de la página: http://cultivoconinduccionmagnetica.com/category/espectro-electromagnetico/

[28] Settle, F.; “Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry”. New Jersey: Prentice Hall. 1997.

[29] Skoog, H. C.; "Principles of Instrumental Analysis" Sixth Edition. Toronto: Thomsom Brooks, 2007.

[30] Caspins Falcó, P.; Querol Piñon, F. M.; "Aplicaciones del uso de la técnica de espectroscopia de reflectancia difusa en química forense para la caracterización de autenticidad de sellos de correos de España". Gac. Int. Cienc. Forense. **5,** 48-77, 2012.

[31] Imagen 1-9 representación de proceso de dispersión obtenida de la página: http://www.gusgsm.com/funciona_espectrofotometro_reflectancia

[32] Williams, David B.; Carter, C. Barry; "The Transmission Electron Microscope", Springer, Huntsville AL, USA, 2009.

[33] Bragg, William Lawrence; Ewald, Paul Peter; "The Growing power of X-ray analysis ". Fifty Years of X-Ray Diffraction. International Union of Crystallography, 1962.

[34] Cullity, B. D.; "Elements of X-Ray Difraction". Addison-Welsey Publishing Company, Inc., USA, 1978.

[35] Golstein, J.; Newbury, D.; Joy, D.; Lyman, C.; Echlin, P.; Lifshin, E.; Sawye, L.; Michel, J.; "Scanning electron microscopy and X-Ray microanalysis" Springer, New York, 2003.

[36] Turrell, G.; Corset, J.; "Raman Microscopy", Academic Press, France,1996.

[37] Bohren, C. F.; Huffman, D. R.; "Absorption and scattering of light by smallparticles". John Wiley and Sons Inc., New York, 1983.

[38] Ordal, M. A.; Bell, Robert J.; Alexander, R. W.; Long, L.L.; Querry, M. R.; "Optical properties of fourteen metals in the infrared and far infrared: Al, Co, Cu, Au, Fe, Pb, Mo, Ni, Pd, Pt, Ag, Ti, V, and W", Applied Optics**, 24**, 4493-4499, 1985.

[39] Van de Hulst, H. C.; "Light scattering by small particles". Dover Publications, Inc., New York, 1981.

[40] Goodman, J. J.; Draine, B. T.; Flatau, P. J.; "Application of fast-fourier transform techniques to the discrete-dipole approximation", Optics Letters, **16**,1198-1200, 1991.

[41] Draine, B. T.; “The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains”, Astrophys. J., **333**,848-872, 1988.

[42] Draine, B. T.; Goodman, J. J.; “Beyond Clausius-Mossotti: Wave propagation on a polarizable point lattice and the discrete dipole approximation”. Astrophys. J., **405**, 685-697, 1993.

[43] Laczik, Z.; “Discrete-dipole-approximation-based light-scattering calculations for particles with a real refractive index smaller than unity”, Applied Optics, **35**, 3736-3745, 1996.

[44] Draine, B. T.; Flatau, P. J.; “User guide for the Discrete-dipole approximation code DDSCAT 7.3”.

[45] Draine, B. T.; Flatau, P. J.; “Discrete-dipole approximation for scattering calculations”. Journal of Optical Society of America A. **11**, 1491-1499, 1994.

[46] González Ronquillo, Ana Lilia; “Propiedades Ópticas de Nanopartículas Metálicas", Tesis doctoral, Instituto de Física, UNAM, 2008.

[47] González Ronquillo, Ana Lilia; Reyes-Esqueda, J. A.; Noguez, Cecilia; “Optical Properties of Elongated noble metal nanoparticles”. J. Phys. Chem. C., **112**, 7356-7362, 2008.

[48] Kittel, Charles; “Introduction to solid state physics” John Wiley &Sons, Inc, eight editions, 2005.

[49] An, J; Zhang, M.; Wang, S.; Tang, J.; “Physical, Chemical and Microbiological changes in stored green asparagus spears as effected by coating of silver nanoparticles-PVP”, Lebenmittel Wiss. And Tech, **41**, 1100-1107, 2008.

[50] Um, J.; McFarquhar, G. M.; “Optimal numerical methods for determining the orientation averges of single-scattering propieties of atmospheric”. Journal of Quantitative Spectroscopy & radiative transfer, **127**, 207-223, 2013.

[51] Draine, B. T.; Flatau, P. J.; "Algoritmo DDSCAT 7.3". El software se encuentra en la página http://code.google.com/p/ddscat/

[52] Petravic, M.; Kuo-Petravic, G.; "An ILUCG algorithm which minimizes in the euclidean norm", J. Comput. phys., **32**, 263-269, 1979.

[53] Cunha, R.; Hopkins, T.; "PIM 2.0 The Parallel Iterative Methods Package for Systems of Linear Equations User's Guide (Fortran 77 version)", Technical report. UKC, University of Kent, Canterbury, UK,1996.

[54] Chaumet, P. C.; Rahmani, A.; "Coupled-dipole method for magnetic and negative-refraction materials", J. of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, **110**, 22-29, 2009.

[55] Chaumet, P. C.; Rahmani, A.; "Efficient iterative solution of the discrete dipole approximation for magnetodielectric scatterers". Optics Letters, **34**, 917–919, 2009.

[56] Van der Vorst, H. A.; "BI-CGSTAB: A Fast and Smoothly Converging Variant of Bi-CG for the Solution of Nonsymmetric Linear Systems". SIAM J. Sci. Stat. Comput., **13**, 631–644, 1992

[57] González, A. L.; Noguez, Cecilia; "Influence of Morphology on the Optical Properties of Metal Nanoparticles". Journal of computation and theoretical nanocience, **4**, 231-238, 2007.

[58] El código de Random Sphere se encuentra en; https://github.com/feranick/ddscat-tools

[59] Solá de los Santos, Jaime; Hernández Pérez, José Luis; Fernández Cruz, Ricardo; "Enseñanza de la Física y la Química" Grupo Heurema, de la página: http://www.heurema.com/index.html

[60] H. Chao, Yen-Yau; Kearns, David R.; "Electron spin resonance incestigation of the soluble blue copper (II) hydroxide". J. Phys. Chem., **81**, 666–668, 1977.

[61] Sun, Jinhe; Jing, Yan; Jia, Yongzhong; Tillard, Monique; Belin,Claude; "Mechanism of preparing ultrafine copper powder by polyl process". Materials Letters, **59**, 3933-3936, 2005.

[62] Malitson, I. H.; "Interspecimen Comparison of the Refractive Index of Fused Silica", J. Opt. Soc. Am. **55**, 1205-1208, 1965.

[63] Liu, Shijie; Jin, Yunxia; Cui, Yun; Ma, Jianyong; Shao, Jianda; Fan, Zhengxiu; "Characteristics of high reflection mirror with an SiO_2 top layer for multilayer dielectric grating". Journal Physic D: Appl. Phys, **40**, 3224-3228, 2007.

[64] Sheppard, C.J. R.; "Approximate calculation of the reflection coefficient from a stratified médium", Pure Appl. Opt. **4,** 665-669. 1995.

[65] Kingma, K. J.; Hemley, R. J.; "Raman spectroscopic study of microcrystalline silica", *American Mineralogist*, **79**, 269–273, 1994.

[66] Kanzawa, Y.; Hayashi, S.; Yamamoto, K.; "Raman spectroscopy of Si-rich films: possibility of Si cluster formation", *Journal of Physics: Condensed Matter*, **8,** 4823–4835, 1999.

[67] Vargas-Ortiz, R. A.; Espinoza-Beltrán, F. J.; "Structural and Chemical Composition of Si-Al Oxy-Nitride Coatings Produced by Reactive DC Magnetron Sputtering", AZOMaterials, **1**, 1–7, 2005.

[68] Ivanda, M.; Clasen, R.; Hornfeck, M.; Kiefer, W.; "Raman spectroscopy on SiO_2 glasses sintered from nanosized particles". Journal of Non-Crystalline Solids, **322**, 46–52, 2003.

[69] Carron, K. T.; Hurley, L. G.; "Axial and Azimuthal Angle Determmination with Surface-Enchanced Raman Spectroscopy; Thiophenol on Copper, Silver and Gold Metal Surface", J. Phys. Chem**., 95.** 9979-9984, 1991.

[70] Johnson, P. B.; Christy, R. W.; "Optical Constants of the Noble Metals", Phys. Rev. B, **6**, 4370-4379, 1972.

[71] Rakić, A. D; Djurišic, A. B.; Elazar, J. M.; Majewski, M. L.; “Optical properties of metallic films for vertical-cavity optoelectronic devices”, Appl. Opt. **37**, 5271-5283,1998.

[72] Palik; Edward D.; “Handbook of optical constant of solid I”. 1st editions, Academic Press, University of Maryland, College Park, U.S.A.., 1991.

[73] Santos Gómez, Arturo; “Propiedades ópticas de nanopartículas plasmónicas sujetas a ópalos dieléctricos y su interacción en sistemas biológicos”. (Tesis doctoral de C. Física), IFUAP, BUAP, en proceso.

[74] Ramon Garcia, Luisa; “Introducción al método Rietveld”, Centro de Investigación en Energía, UNAM, 2007.

[75] Fuentes, L; “Introducción al método de Rietveld”, Sociedad Mexicana de Cristalografía, 2004.

[76] Patterson, A.; "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination". Phys. Rev. **56**, 978–982, 1939.

BUAP

MEMORANDUM

Para:	Dr. José Luis Eustolio Carrillo Estrada, (Presidente). Dr. Justo Miguel Gracia y Jiménez. Dr. Ulises Salazar Kuri. Dr. Ana Lilia González Ronquillo, (Asesora).
De:	Dr. Juan Francisco Rivas Silva, Director.
Asunto:	Se cita al examen de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) de Paulina De León Portilla.
Fecha:	06 de enero, 2017

Me permito informarles que el Comité Académico del IFUAP, los ha designado integrantes del Comité para el EXAMEN DE GRADO de Maestría en Ciencias (en la especialidad de Ciencia de Materiales) de **Paulina De León Portilla**, con su tesis intitulada: **"Estudio de las propiedades ópticas del compósito Cu@SiO_2"**, que presentará el día viernes 20 de enero de 2017 a las 09:00hrs. en el auditorio del IFUAP.

Dr. Juan Francisco Rivas Silva
DIRECTOR

BENEMÉRITA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE PUEBLA
INSTITUTO DE FÍSICA "LUIS RIVERA TERRAZAS"
1578

Instituto de Física
"Ing. Luis Rivera
Terrazas"

Av. San Claudio esq. 18 sur, edif 110 A, B y C.
Ciudad Universitaria, Col. San Manuel,
Puebla, Pue. C.P. 72570
01(222) 2295610, Fax: ext. 5611

/LAEmhr