

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

**“PROPIEDADES ÓPTICAS DE PARTÍCULAS
METÁLICAS DE PLATA GENERADAS EN
NANOREACTORES SOL-GEL”**

TESIS QUE PRESENTA

VÍCTOR MANUEL RENTERÍA TAPIA

PARA OBTENER EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

Febrero de 2002

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA, ÁREA DE INORGÁNICA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

Director de Tesis: **Dr. Antonio Campero Celis (UAM-I)**

Coasesor: **Dr. Jorge García Macedo (IFUNAM)**

Esta tesis fue realizada en el *Departamento de Química de la UAM-I*, bajo la dirección del *Dr. Antonio Campero Celis* y la asesoría del *Dr. Jorge García Macedo del Departamento de Estado Sólido del IFUNAM*.

AGRADECIMIENTOS

Agradezco al *Dr. Antonio Campero Celis* su amistad, apoyo incondicional y también la oportunidad de trabajar en su laboratorio, de donde surgieron muchas de las ideas que se han concretado en esta tesis, particularmente sobre la química del procedimiento sol-gel.

También quiero expresar mi agradecimiento al *Dr. Jorge García Macedo del Instituto de Física de la UNAM*, porque su asesoría en el área de la física de nanoestructuras fue de fundamental importancia para el desarrollo de este trabajo. Además le agradezco su apoyo porque en los momentos más difíciles me alentó para concluir esta tesis.

A los integrantes del jurado les agradezco infinitamente sus valiosas discusiones y sugerencias:

Dr. Oracio Barbosa García.....(CIO)
Dr. David Díaz.....(Fac. de Quím. UNAM)
Dr. Emmanuel Haro Poniatowski.... (UAM-I)
Dr. Gustavo Fuentes Zurita.....(UAM-I)
Dr. Antonio Campero Celis.....(UAM-I)

Deseo también expresar mi gratitud a las siguientes personas:

Ing. Ricardo Rosas Cedillo

M. en IQ. Sara Nuñez

Porque me apoyaron en la obtención de medidas experimentales que sustentaron una parte muy importante de las hipótesis planteadas en este trabajo.

En particular quiero agradecer a *Luis Rendón (IFUNAM)*, por facilitarme las magníficas imágenes de partículas de plata obtenidas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

Agradezco a mis amigos de la UAM-I su tolerancia y los bonitos momentos compartidos:

María Luisa Ojeda, Celso Velázquez, Miguel Angel García, Ana María Soto, Eloísa Anleu, Marco Antonio Nuñez, Dra. María Villa y Dr. Fernando Rojas.

También quiero agradecer la importante colaboración de mis amigos del IFUNAM:

Daniel Cruz, Federico González, Alfredo Franco, Montserrat Bizarro, Guadalupe Valverde y Jorge Reyes.

Agradezco a la ENCB-IPN la oportunidad de trabajar como profesor de Física, porque esta actividad me permitió continuar con mis estudios de doctorado, en particular expreso mi agradecimiento a las siguientes personas:

Ing. Miguel Angel Toledano, Fis. Francisco Nava, Ing. René Fermín, Verónica García y Fis. Francisco Ramírez.

Quiero manifestar mi gratitud a las personas que han seguido de cerca mi desarrollo profesional y que en correspondencia con la gran deuda que tengo con ustedes, deben saber que cuentan conmigo siempre:

A mis hermanos: Arturo, José y Rocío Rentería.

A mis sobrinos: Karen, Edwin, Oscar, Jazmín, Miriam, Sara y Berenice..

A: Lilia Anguiano, Juanita Romero, Alfredo Galicia, Liz, Fredy y Amado Galicia.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la ayuda económica otorgada durante el desarrollo del trabajo doctoral.

DEDICATORIAS

Dedico esta tesis a:

mis bebitas: Isabel Rocío y Daniela Mirielle

mi gran amor: Genoveva Galicia

Porque que me inspiran en la vida las emociones mas maravillosas del universo entero.

También dedico esta tesis a *mi mamá: Rosa María Tapia (Ojalá que te guste este regalo de cumpleaños).*

Una dedicatoria especial es para mi papá *Ubaldo Rentería Sánchez*, porque me cuida desde el lugar donde está (Un día nos veremos otra vez y nos conoceremos mejor).

ÍNDICE

ÍNDICE.....	v
LISTA DE SÍMBOLOS.....	viii
RESUMEN.....	x
INTRODUCCIÓN.....	xii
OBJETIVOS.....	xvii
CAPÍTULO 1.....	1
1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	2
1.1. GELES DE SiO ₂	2
1.2. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PLATA INCORPORADAS EN GELES DE SiO ₂	4
CAPÍTULO 2.....	6
2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	7
2.1. REACCIONES REDOX EN GELES DE SiO ₂	7
2.1.1. INCORPORACIÓN DE ANIONES NO ₃ ⁻ EN REDES SOL-GEL DE SiO ₂	8
2.1.2. LIGADURA DE ANIONES NO ₃ ⁻ CON LA RED SOL-GEL DE SiO ₂	16
2.1.3. REDUCCIÓN QUÍMICA DE ANIONES NO ₃ ⁻ EN REDES SOL-GEL DE SiO ₂	22
2.1.4. OXIDACIÓN DE ETANOL.....	29
2.1.5. OXIDACIÓN DE SILANOLES.....	33
2.1.6. MECANISMO DE REDUCCIÓN DE ANIONES NO ₃ ⁻ EN LAS REDES SOL-GEL SiO ₂	41
2.1.7. DESCRIPCIÓN DE UN "NANOREACTOR" SOL-GEL DE SiO ₂	45

2.2.	DINÁMICA DE GENERACIÓN, NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE PARTÍCULAS METÁLICAS EN LOS "NANOREACTORES" SOL-GEL DE SiO ₂	54
2.2.1.	PROPIEDADES ÓPTICAS DEL SISTEMA GEL DE SiO ₂ CONTAMINADO CON IONES Ag ⁺ Y NO ₃ ⁻	55
2.2.2.	REDUCCIÓN DE ESPECIES DE NO ₃ ⁻ EN EL SISTEMA GEL DE SiO ₂ CONTAMINADO CON AgNO ₃	62
2.2.3.	REDUCCIÓN DE ESPECIES Ag ⁺ EN EL SISTEMA GEL DE SiO ₂ CONTAMINADO CON AgNO ₃	66
2.2.4.	LA RESPUESTA ÓPTICA DEL PLASMÓN DE SUPERFICIE.....	68
2.2.5.	ANCHO DE BANDA A MEDIA ALTURA DEL MÁXIMO DE ABSORCIÓN.....	73
2.2.6.	INTENSIDAD DE LA RESPUESTA ÓPTICA.....	75
2.2.7.	POSICIÓN DEL MÁXIMO DE ABSORCIÓN.....	77
2.2.8.	NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE LAS PARTÍCULAS METÁLICAS.....	82
2.2.9.	AUTOCATÁLISIS DE LA GENERACIÓN DE PARTÍCULAS METÁLICAS DE PLATA.....	89
2.2.10.	DESCOMPOSICIÓN DE NITRATOS Y GENERACIÓN DE PLATA COLOIDAL.....	94
2.2.11.	CICLOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN REPETITIVOS DE PARTÍCULAS METÁLICAS DE PLATA.....	107
2.2.12.	MECANISMO DE REDUCCIÓN QUÍMICA DE IONES Ag ⁺ EN LOS "NANOREACTORES" SOL-GEL SiO ₂	113
2.3.	PROPIEDADES ÓPTICAS DE PARTÍCULAS METÁLICAS EN SISTEMAS SOL-GEL DE SiO ₂	116
2.3.1.	NANOPARTÍCULAS DE PLATA ESFÉRICAS.....	117
2.3.2.	NANOPARTÍCULAS DE PLATA ESFEROIDES.....	127
2.3.3.	AMORTIGUAMIENTO DEL PLASMÓN DE SUPERFICIE.....	130
2.3.4.	CONTROL DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS NANOSCÓPICAS DE PLATA.....	133
2.3.5.	CONFINAMIENTO CUÁNTICO.....	138

CAPÍTULO 3	141
3. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	142
3.1. CONCLUSIONES.....	142
3.2. PERSPECTIVAS.....	145
3.2.1. DESARROLLO DE UNA MEMORIA ÓPTICA.....	147
3.2.2. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS ÓPTICOS.....	149
3.2.3. ESTUDIO DE TRANSFORMACIONES QUÍMICAS DE ESPECIES CONFINADAS EN CAVIDADES NANOSCÓPICAS.....	150
ANEXOS	151
1. BREVE HISTORIA DE LAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS.....	152
2. COLOIDES.....	160
3. EL PROCESO SOL-GEL.....	163
3. ÓPTICA DE DIELECTRICOS.....	169
4. ÓPTICA DE METALES.....	177
5. TEORÍA DE MIE.....	181
BIBLIOGRAFÍA	186
TRABAJOS PRESENTADOS	192

Lista de símbolos

A	Factor de dispersión del soporte
Å	Angstrom
c	Velocidad de la luz
°C	Grados Celcius
CS	Curva de correlación de Smithard
d	Grosor de la muestra en cm
DO	Densidad óptica
DO _∞	Densidad óptica a tiempo infinito
DO _t	Densidad óptica a un tiempo particular
DTA	Análisis térmico diferencial
e ⁻	electrón
E	Energía de las transiciones electrónicas en el ión plata
E(t)	Campo electromagnético dependiente del tiempo
E _{int}	Campo electromagnético inducido en el interior de una esfera
E _{ión}	Valor de energía más bajo del ión plata libre
E _L	Campo local en la vecindad de una esfera metálica
EtOH	Etanol
f	Grupo funcional
f(ω)	Factor de campo local
G	Unidad de campo magnético en Gauss
g	Tensor g
GHz	Unidad de frecuencia de microonda en Gigahertz
h	hora
i	número imaginario
Im ε	Parte imaginaria de la constante dieléctrica compleja de un metal
IRC	Infrarrojo cercano
j	Densidad de corriente
K	Grados Kelvin
k	Constante de velocidad
k ₁ (150)	Constante de velocidad a 150 °C
k ₂ (550)	Constante de velocidad a 550 °C
l'	Trayectoria libre media reducida
l ₀	Trayectoria libre media
M	Concentración molar
m	masa del electrón
MD	Modelo teórico de Mie-Drude
MET	Microscopía electrónica de transmisión
min	minutos
mM	Concentración milimolar
n	Índice de refracción
N	Número de electrones por unidad de volumen
nm	Nanómetros
P	Porcentaje de agua en peso

p	Polarizabilidad media
P(t)	Momento dipolar en función del tiempo
q	Carga del electrón
R	Grupo alquilo
2r	Diámetro de nanopartícula metálica
R ₁	Razón molar entre grupos -OH y NO ₃ ⁻
r ²	Factor de correlación
R ₂	Razón molar entre grupos -COOH y NO ₃ ⁻
Re ε	Parte real de la constante dieléctrica compleja
RPE	Resonancia paramagnética electrónica
s	segundo
T	Temperatura
t	Variable de tiempo
TEOS	Tetraetilortosilicato o tetraetoxisilano
TGA	Análisis termogravimétrico
u.a.	Unidades arbitrarias
UV	Ultravioleta
UV-vis	Ultravioleta visible
v _f	Velocidad de Fermi
W _{1/2}	Ancho de banda a media altura
x	Variable de desplazamiento
α	Coefficiente de absorción
ε	Coefficiente de extinción
σ	Conductividad eléctrica
γ	Constante de amortiguamiento
ω	Frecuencia de luz
ω	Frecuencia del plasmón
θ	Energía del cut-off en función del tiempo
λ	Longitud de onda
v _o	Velocidad inicial
τ	Tiempo de relajamiento
ε(ω)	Constante dieléctrica compleja de un metal independiente de el radio de partícula
ε(ω,r)	Constante dieléctrica de un metal dependiente de la frecuencia y el radio de la partícula
ε(Ag-O)	Energía de enlace entre especies de plata y oxígeno
ω ₀	Frecuencia de resonancia
τ ₀	Tiempo medio entre dos colisiones consecutivas
ε ₁	Parte real de la constante dieléctrica compleja de un metal
ε ₂	Parte imaginaria de la constante dieléctrica de un metal
ΔG	Energía libre de Gibbs
α _m	Coefficiente de absorción máximo
ε _m	Constante dieléctrica del medio
λ _m	Longitud de onda del máximo de absorción
ΔP	Presión capilar
φ	Fracción de volumen ocupada por partículas metálicas

RESUMEN

En este trabajo se estudiaron propiedades ópticas lineales de nanopartículas metálicas de plata en geles de SiO_2 obtenidos por el procedimiento sol-gel. Debido a efectos del tamaño a escala nanoscópica (de 4 a 20 nm) de las partículas metálicas incorporadas en estos geles, se observaron fenómenos ópticos interesantes como son: termocromismo, oscilaciones en la energía del cut-off y desplazamiento de frecuencias ópticas a altas energías. Las propiedades ópticas fueron cuantificadas y la teoría de Mie fue utilizada para explicar la absorción óptica observada en el espectro electrónico, en términos de una resonancia de un gas de electrones de conducción (plasmón de superficie) de las partículas metálicas. A partir del valor de la trayectoria libre media de los electrones de conducción y de un parámetro de dispersión estimado por primera vez en geles, se calculó el tamaño de partícula metálica esférica ($2r = 3.35$ nm) y se observó muy buena concordancia con el diámetro obtenido de la técnica de microscopía electrónica de alta resolución ($2r = 4.0$ nm).

En contraste con la baja estabilidad (milisegundos) reportada en nanopartículas metálicas de plata producidas con técnicas de radiólisis en fase líquida, en este trabajo se observó una alta estabilidad (≈ 2 meses) de las partículas metálicas producidas en muestras sólidas de geles, mediante un simple calentamiento del gel de sílice conteniendo AgNO_3 en una atmósfera de aire. Los átomos de plata forman cúmulos metálicos estables y constituyen los bloques de construcción de estos nuevos materiales. Varios fenómenos debido a nanopartículas metálicas de plata reportados en fase líquida, se reproducen en sistemas sol-gel, por ejemplo: autocatálisis y débil amortiguamiento del plasmón de superficie.

También se estudió el origen de la transferencia electrónica que provoca la transición ión metálico → átomo metálico en geles de sílice. Es interesante notar que la transición señalada ocurre en muestras preparadas sin la presencia de un agente reductor añadido intencionalmente. Este estudio nos permitió conocer la dinámica de la generación, nucleación, crecimiento y control del tamaño a escala nanoscópica de partículas metálicas de plata incorporadas en estos geles.

No obstante, previo a esta transición se observó la producción de óxidos de nitrógeno (NO_x), ácido acético (CH_3COOH) y radicales peróxido (O_2^-), respectivamente. La generación de estos productos se explicó con base a procesos óxido-reducción (redox) en los poros del gel conteniendo líquido residual y especies químicas confinadas en ellos. Las medidas de absorción de nitrógeno mostraron que estos poros tienen dimensiones nanométricas (por ejemplo, 1.5 nm) y debido a que ocurren transformaciones químicas en esta escala, concluimos que estos sistemas sol-gel operan como "nanoreactores" químicos.

INTRODUCCIÓN

La plata es un material tecnológico moderno muy empleado en diversas ramas industriales entre las que destacan la fotografía y la joyería. Juntas, estas categorías representan más del 95 % de consumo anual de plata en el mundo y sólo el 0.3% de la producción se utilizó en la acuñación de monedas [1].

Desafortunadamente, debido a la falta de investigación de nuevas propiedades de la plata y siendo México el primer productor mundial de este metal (en 1998 exportó el 79 % de su producción), no se genera una mayor riqueza económica en nuestro país por falta de nuevos productos tecnológicos hechos a base de plata.

Sin embargo, un mayor aprovechamiento económico de la plata puede obtenerse del conocimiento de las técnicas relacionadas con el control preciso del tamaño y de la forma de la materia a escala atómica, porque permiten crear estructuras metálicas en la escala de milmillonésima de metro (de 1 a 100 nm). La consecuencia de este control efectuado en átomos de metales es la creación de materiales nanoestructurados con propiedades electrónicas, mecánicas, eléctricas, ópticas, magnéticas y catalíticas inusuales, que no se observan en un trozo de metal cualquiera [2-11].

Por consiguiente, la importancia económica que tiene la plata en nuestro país y a la posibilidad de inducir nuevas propiedades en este metal, nos motivaron a investigar como lograr un control del tamaño y forma de partícula metálica a escala nanométrica en geles de SiO_2 preparados por el procedimiento sol-gel [12]. Esta técnica permite confinar partículas metálicas en los poros nanoscópicos que constituyen los geles a bajas temperaturas (comparadas con las utilizadas en la preparación de vidrios por fusión de sus sales componentes).

En este trabajo también estudiamos fenómenos debido a efectos de tamaño de las partículas metálicas de plata incorporadas en las cavidades porosas del gel, por ejemplo: termocromismo, transporte, autocatálisis y absorción óptica. Los fenómenos ópticos y de transporte mencionados no se observan en metales policristalinos de plata. Sin embargo, se hizo énfasis en el estudio de los mecanismos redox durante la generación de las nanopartículas metálicas, porque actualmente se desconocen aspectos fundamentales de este proceso [13-24].

En contraste con las investigaciones realizadas en fase líquida, es relativamente reciente el estudio de las propiedades ópticas de partículas metálicas nanoscópicas confinadas en sólidos dieléctricos preparados por el procedimiento sol-gel [13-24]. La mayor dificultad que existe en la preparación de nanopartículas metálicas en sistemas líquidos o sólidos es lograr la estabilidad, es decir, evitar que no cambie su tamaño por un proceso de oxidación o aglomeración de las partículas metálicas. En los trabajos de la literatura no se informa de los tiempos de vida de nanopartículas metálicas de plata en geles de SiO_2 preparados por el procedimiento sol-gel. Sin embargo, en nuestra investigación pudimos lograr una alta estabilidad (≈ 2 meses) del tamaño de partícula metálica de plata.

La mayor parte de la investigación en estos sistemas esta dirigida al estudio de sus propiedades ópticas lineales de absorción [13-21], y debido al incremento de la razón superficie-volumen con la disminución del tamaño de la partícula metálica, se enfatiza el papel de la estructura electrónica de los átomos de la superficie en estudios de medidas de susceptibilidad no lineal de tercer orden [22-24].

Un fenómeno común es observado en geles de SiO_2 conteniendo partículas metálicas de plata cuando se calientan a diferentes temperaturas: el termocromismo [14-21]. Este fenómeno se ha explicado en términos de procesos de agregación-disgregación de partículas nanoscópicas de plata [14], pero también como un proceso redox [15-16].

Con relación al mecanismo redox involucrado en la generación espontánea de nanopartículas metálicas de plata en sistemas sol-gel, sólo en un trabajo muy reciente se informa sobre la importancia del líquido residual atrapado en los poros que constituyen al gel en la reducción de iones Ag^+ a temperatura ambiente [25]. Sin embargo, las especies químicas reductoras (radicales orgánicos) que participan en este proceso, no explican nuestra observación sobre la reducción química espontánea de iones Ag^+ después de calentar el gel de sílice a altas temperaturas (de 550 a 850 °C).

Por tal razón, una parte de la investigación realizada en este trabajo explica como las reacciones químicas son inducidas por un proceso de confinamiento molecular en los poros nanoscópicos que constituyen al gel. Para estudiar estos fenómenos "nanoquímicos" se incorporaron aniones NO_3^- en el gel y se utilizaron como una sonda de su entorno local. Los resultados obtenidos de este estudio mostraron importantes propiedades redox en el gel de sílice, que nos permitieron conocer el mecanismo de reducción de iones Ag^+ en sistemas sol-gel y que complementan los estudios realizados en fase líquida [8-9] y geles de sílice [25].

Debido a que estas transformaciones químicas se llevaron a cabo en un espacio restringido y con pequeñas cantidades de disolvente, consideramos que las cavidades del gel de SiO_2 operan como "nanoreactores". Este concepto se ha propuesto muy recientemente en sistemas preparados por el procedimiento sol-gel [26-28]. Por ejemplo, se han incorporado complejos de ciclodextrina y compuestos de coordinación de Pd, Pt, Rh, Fe, Ni y Ru en sistemas sol-gel. Las ciclodextrinas generan un sistema de poros uniforme tipo "gusano" donde se producen las nanopartículas metálicas a partir de los compuestos organometálicos [28]. Sin embargo, en contraste con la información proporcionada por estos autores de que un proceso catalítico en materiales de la sílice pura no es posible a menos que se incorporen "aditivos" metálicos, nosotros mostraremos que si es posible efectuar una actividad catalítica sin la presencia de especies metálicas en este sistema.

El estudio de las propiedades, producción y métodos de caracterización de nanoestructuras, actualmente permite tener muy importantes aplicaciones industriales a gran escala [29]. Adicionalmente, nuevas técnicas experimentales permitirán crear artefactos con un impacto social tan importante que la vida de las personas podría cambiar drásticamente en un futuro cercano. Por ejemplo, se ha especulado sobre la posibilidad del desarrollo de nanomáquinas que examinen y reparen células dañadas a nivel molecular o sobre la posibilidad de almacenar hasta 10^{15} bytes/cm² de información en un nanochip de diamante. (Un disco óptico de almacenamiento de información tipo DVD puede grabar tan solo 10^8 bytes/cm²). Estas y muchas otras especulaciones son teóricamente posibles y validadas por las leyes de la física [30].

La rápida evolución de la nanotecnología y las oportunidades para aplicarla en diseño de sistemas y nuevos materiales, indica que será una de las tecnologías predominantes en el siglo XXI que se inicia.

Por otra parte, en relación al contenido de la tesis ha sido dividido en 3 capítulos. En el capítulo 1 se indican los reactivos, equipo de laboratorio utilizado, así como las condiciones de preparación de las muestras. Nuestros resultados se informan y discuten en el capítulo 2. El estudio de las propiedades fisicoquímicas del medio de reacción donde se llevaron a cabo los procesos redox se discute en la sección 2.1. El estudio se realizó en geles preparados con un alcóxido de silicio (TEOS), en un medio ácido sin añadir etanol ni iones Ag^+ . Utilizando aniones nitrato (NO_3^-) como sonda molecular del entorno, mostramos la importancia de grupos hidróxilo (-OH) contenidos en el líquido que llena las cavidades porosas y los que penden de las cadenas poliméricas de sílice, para realizar procesos redox con especies químicas confinadas en pequeñas dimensiones nanométricas. En esta sección también se identificaron las especies reductoras y los productos de reacción de este proceso redox. Este estudio es de fundamental importancia para comprender los mecanismos redox con iones Ag^+ en los poros del gel de sílice.

En la sección 2.2, discutimos los mecanismos redox de la generación espontánea de partículas metálicas de plata y su dinámica de agregación, en geles preparados con alcóxido de silicio en medio ácido, etanol y cationes de plata a diferente concentración. También, calculamos constantes de velocidad de la generación de las nanopartículas metálicas a diferentes temperaturas, y mostramos que los valores calculados dependen de la cantidad de líquido residual contenido en el interior de los "nanoreactores" sol-gel. Dependiendo de estas características de transporte, observamos propiedades termocrómicas notables de nanopartículas metálicas de plata.

La comprensión de los procesos redox en sistemas sol-gel y la dinámica de transición ión metálico \rightarrow cúmulo metálico lograda por medio de este trabajo, nos permite tener un control del tamaño y la forma de nanopartículas metálicas de plata. En la sección 2.3, se describe como se logra este control y los resultados experimentales del tamaño de nanopartícula metálica medidos por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, se comparan con los obtenidos con la teoría de Mie corregida con funciones dieléctricas de Drude, observándose buena concordancia. Utilizando la misma teoría, explicamos las respuestas ópticas en el espectro de absorción como una resonancia de un gas de electrones de conducción en la superficie de la nanopartícula metálica.

En el capítulo 3 se plantean perspectivas y se dan las conclusiones de este trabajo, con base en las propiedades de partículas nanoscópicas de plata incorporadas en geles de SiO_2 y tratados térmicamente en aire.

OBJETIVOS

1. Mostrar que en las cavidades nanoscópicas de oligómeros de SiO_2 que constituyen geles preparados por el procedimiento sol-gel, se pueden realizar reacciones redox.
2. Argumentar que las reacciones redox mencionadas antes, son provocadas por confinamiento de especies químicas en las cavidades de SiO_2 que constituyen a los geles y por lo tanto, operan como un reactor químico.
3. Con base en las propiedades redox de los geles de sílice, producir nanopartículas metálicas de plata y sugerir mecanismos de formación, nucleación y crecimiento.
4. Lograr una estabilidad del tamaño y forma de las nanopartículas metálicas de plata y por lo tanto de sus propiedades ópticas lineales en sistemas sol-gel de SiO_2 .
5. Utilizar la teoría de Mie corregida con una función dieléctrica de Drude para ajustar los espectros experimentales con los teóricos. Así mismo calcular un diámetro de partícula metálica y compararlo con el valor obtenido de la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

CAPÍTULO 1

1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS Y DESARROLLO EXPERIMENTAL.

1.1. GELES DE SiO₂.

La síntesis de geles de sílice se realizó por el procedimiento sol-gel, utilizando como precursor tetraetilortosilicato (TEOS) al 98 %, (Aldrich Chem. Co.). En recipientes de plástico se mezclaron TEOS y agua destilada (H₂O), en las concentraciones molares relativas TEOS/H₂O = 1/4. Bajo agitación fuerte, se añadió ácido nítrico al 66.4% (J.T. Baker) hasta tener concentraciones de protones del orden de 0.6 M en la fase sol. El pH del sol medido se situó entre 0.5 y 1.0. Después de algunos minutos de agitación se observó una reacción exotérmica y una fase líquida homogénea que se vertió en celdas rectangulares de plástico para su estudio UV-vis. El punto de gelación en el proceso sol-gel puede ser observado fácilmente porque la fase líquida adquiere la apariencia de una gelatina transparente. Sin embargo, es difícil determinar el tiempo en el que el sol de sílice pasa de un fluido viscoso a un sólido elástico. Cualitativamente observamos que la gelación se presentó en aproximadamente tres horas y a los geles se les permitió secar a temperatura ambiente cuatro semanas.

Antes y después de alcanzar la fase gel, se procedió a medir los espectros de absorción electrónica (UV-vis) en la región de 200 a 800 nm y del infrarrojo cercano (IRC) en la región de 900 a 2900 nm a temperatura ambiente, usando un espectrofotómetro UV-vis-NIR Cary 5E, y a menos que se indique lo contrario, se utilizó aire como referencia.

La espectroscopía UV-vis registrada en geles añejados se comparó con la de geles impregnados con soluciones de H_2SO_4 al 97 % (J.T. Baker), HNO_3 al 66.4% (J.T. Backer), HCl al 37% (Prod. Quím. Monterrey), HClO_4 al 71% (MCB), CH_3COOH al 100 % (Merck), H_3PO_4 al 85 % (J.T. Baker). Como resultado de las impregnaciones del gel con ácidos fuertes ($[\text{H}]^+ \geq 7.5 \text{ M}$), se observaron espectros ópticos característicos de especies de óxido de nitrógeno.

Se registraron los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) a temperatura ambiente y a 77 K en geles añejados aproximadamente 4 semanas, con un equipo Bruker modelo ESP 300. La frecuencia de microonda y el campo magnético se midieron con un contador de frecuencia de microonda ER041MR banda X.

El área específica, la isoterma de adsorción y la distribución de tamaño de poro se obtuvieron en una muestra añejada 4 semanas y posteriormente tratada a 60 °C, con un sistema automatizado Autosorb de Quantachrome. El equipo de adsorción automatizado opera con gas nitrógeno. El volumen de adsorción de nitrógeno fue medido como función de la presión relativa P/P_0 .

1.2. NANOPARTÍCULAS METÁLICAS DE PLATA INCORPORADAS EN GELES DE SiO₂.

La síntesis de geles de sílice conteniendo agregados metálicos de plata, se realizó de dos maneras: a) sin alcóxido funcional y b) con alcóxido funcional. En la síntesis a), se mezclaron en recipientes de plástico TEOS al 98% (Aldrich Chem. Co.), agua destilada H₂O, y etanol absoluto, EtOH, (Merck) en las concentraciones molares relativas TEOS/H₂O/EtOH = 1/4/3. Bajo agitación fuerte se añadió la sal AgNO₃ al 99% de pureza (Aldrich Chem. Co.), como precursora de nanopartículas metálicas. El pH del sol se ajustó entre 1.0 y 1.5 con HNO₃ al 66.4% (J.T.Baker). Las concentraciones molares de los iones metálicos calculados en la fase sol fueron: $0.05 \leq [Ag^+] \leq 75 \text{ mM}$.

En la síntesis b), se utilizaron las mismas relaciones molares TEOS/H₂O/EtOH descritas, excepto que se añade 3-isocianatopropiltrióxido de silano C₁₀H₂₁NO₄Si al 99% de pureza (HÜLS-PETRARCH) como agente estabilizador de partícula metálica y cuya concentración en la fase sol fue de 47.5 mM. En estas mezclas la concentración de iones Ag⁺ fue de 0.5 mM y el pH del sol se reguló a 5.0 con una solución acuosa de HNO₃ 0.1M.

Después de aproximadamente 4 semanas de añejamiento las muestras se calentaron en atmósfera de aire en una mufla Thermolyne 1300, a varias temperaturas y durante diversos tiempos de calentamiento. Después de este tratamiento las muestras fueron templadas en aire a temperatura ambiente. Al finalizar el calentamiento y templado, las muestras presentaron un color amarillo característico de nanopartículas metálicas de plata.

Antes y después del calentamiento del gel a temperatura ambiente se obtuvieron los espectros de absorción en la región UV-vis (en el intervalo de 200 a 800 nm), usando un espectrofotómetro UV-vis-NIR Cary 5E, y a menos que se indique otra cosa, se utilizó aire como referencia.

En geles de sílice conteniendo iones plata a concentraciones de 37 mM y 5 mM fueron calentados a 550 y 900 °C respectivamente y se obtuvieron imágenes de microscopía electrónica de transmisión (MET). Este estudio se realizó con un microscopio electrónico de transmisión JEOL 4000 EX a 400 KV y a una longitud de onda $\lambda = 0.0165 \text{ \AA}$, con una resolución de 1.7 Å, punto a punto. La preparación de las muestras se realizó con una rejilla de cobre de 3 mm de diámetro y fueron cubiertas con colodión y carbón.

Para determinar la naturaleza de los procesos físicos y químicos que ocurren durante calcinación de los geles de sílice contaminados con iones plata, se realizaron análisis termogravimétricos desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con una tasa de calentamiento de 10 °C/min con un equipo Netzsch Geräte TA Control System P. 410 en flujo de aire y con un peso de la muestra de 100 mg.

Finalmente, se registraron los espectros de resonancia paramagnética electrónica (RPE) de geles conteniendo iones plata y posteriormente calcinados a 400 y 600 °C en las mismas condiciones que para geles sin contaminar con iones plata.

CAPÍTULO 2

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

2.1 REACCIONES REDOX EN GELES DE SiO₂.

En esta sección se estudiaron características fisicoquímicas de geles de sílice preparados por el procedimiento sol-gel. Para esta investigación se incorporó la especie química HNO₃ en la preparación del gel y se utilizó como sonda molecular para mostrar que la estructura porosa llena de líquido residual y que constituye al gel, influye en la reducción química de aniones NO₃⁻. Observamos que el proceso se induce con una ligadura de aniones NO₃⁻ con grupos -OH a través de un puente de hidrógeno. Estos grupos son proporcionados por etanol y grupos silanol generados durante las reacciones de hidrólisis y de condensación. Se identificaron los productos de la oxidación del etanol y del silanol como ácido acético (CH₃COOH) y radicales peróxido O₂⁻, respectivamente. Tales radicales se observaron mediante resonancia paramagnética electrónica (RPE) en geles de SiO₂, sin ningún tratamiento previo de radiación ionizante y a temperatura ambiente. Debido a que mostramos que estas transformaciones químicas ocurren en cavidades porosas nanoscópicas de sílice (≈0.5-1.4 nm), estos sistemas operan como "nanoreactores" sol-gel y cuyas propiedades redox nos permitieron producir partículas metálicas.

2.1.1. INCORPORACIÓN DE ANIONES NO_3^- EN REDES SOL-GEL DE SiO_2 .

Como ya se indicó en la sección 1.1, en la preparación de los geles de SiO_2 se añadió el catalizador ácido HNO_3 a una concentración de 0.6 M para acelerar la reacción de hidrólisis. En fase gel, esta especie queda incorporada entre las cavidades porosas de sílice que constituyen el sólido amorfo. Adicionalmente, debido a que al anión NO_3^- presenta transiciones electrónicas en la región UV del espectro, se puede utilizar como una sonda molecular de su entorno. En la figura 2.1 se muestran los espectros de absorción UV-vis de un gel de SiO_2 en función del tiempo de añejamiento en horas. También se ha registrado el espectro de absorción de una solución acuosa de ácido nítrico 0.2 M para fines de comparación con la absorción observada en el gel.

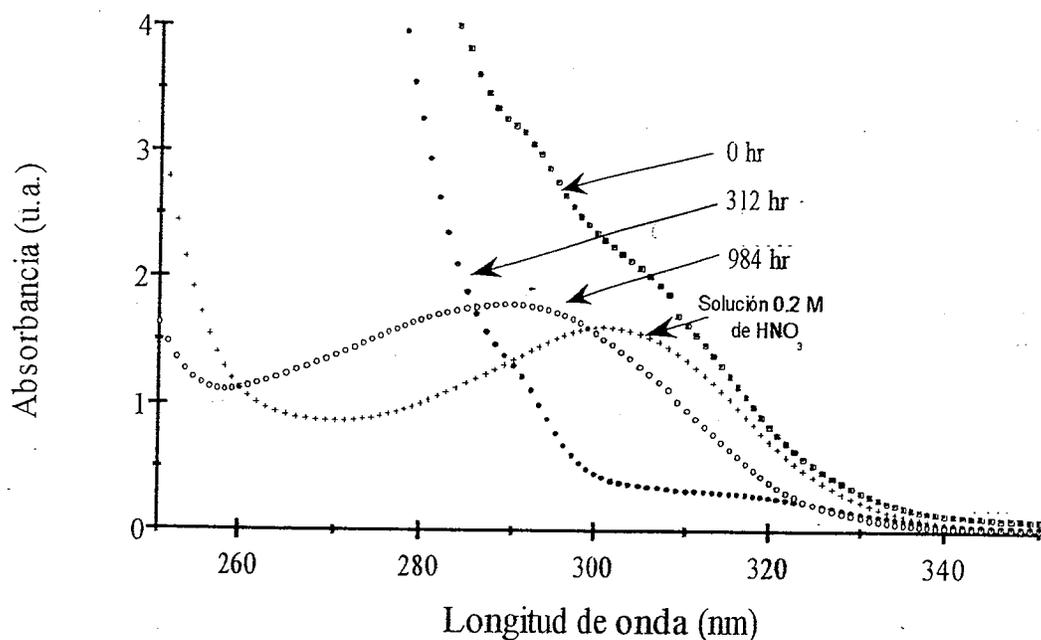


Fig. 2.1. Espectros de absorción de un gel de SiO_2 a diferentes tiempos de añejamiento. Para fines de comparación, también se ha registrado el espectro de absorción de una solución acuosa de HNO_3 0.2 M. En la preparación del gel se utilizó la relación molar $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 1/4/0$

Primero estudiemos el origen de la absorción a 300 nm. En condiciones diluidas el ácido nítrico se debe comportar como un ácido fuerte que en solución acuosa 0.1 M se disocia en un 93 % como se indica a continuación [31]:



Además, el anión NO_3^- hidratado está caracterizado por dos absorciones principales en el espectro UV-vis [32-34]. Una se localiza a corta longitud de onda ($\lambda = 200.3$ nm, a temperatura ambiente) y es muy fuerte con un coeficiente de extinción ϵ del orden de 9600. La banda a mayor longitud de onda ($\lambda = 300$ nm), es débil ($\epsilon = 7$). La banda de más alta energía se debe a una transición electrónica interna $\Pi \rightarrow \Pi^*$ [33]. No obstante, existen dudas sobre el origen de la transición concerniente a la banda de absorción de más baja energía. Ha sido asignada a transiciones prohibidas $n \rightarrow \Pi^*$ y con base a cálculos teóricos también se ha asignado a una transición $n \rightarrow \sigma^*$. Existe la posibilidad que ambas transiciones se presenten en la misma curva de absorción [33]. Por lo tanto, las bandas de absorción observadas a 300 nm en mezclas acuosas de HNO_3 0.2 M corresponden a aniones NO_3^- hidratados.

Debido a la baja concentración de aniones NO_3^- utilizada en la preparación de nuestros geles, aparentemente la disociación descrita en la ecuación 2.1 debe tender hacia la derecha y por consiguiente debe observarse una banda de absorción a 300 nm en el espectro UV-vis. Sin embargo, en las absorciones UV-vis mostradas en la figura 2.1 para geles añejados, no se observaron estas características. El espectro UV-vis medido para el gel de sílice a $t = 0$ h, es idéntico al de la fase sol y también parecido al de soluciones acuosas ≥ 0.6 M de HNO_3 . En este espectro también se observaron dos hombros muy débiles localizados en 300 nm y 290 nm. Sólo hasta que el gel se añeja 984 h (41 días), es cuando se define bien una banda a 290 nm. Enseguida mostramos una serie de experimentos para explicar el origen de esta última absorción.

La banda a 290 nm puede disminuir en intensidad y ser desplazada a longitudes de onda mayores (desplazamiento batocrómico), si diferentes trozos de muestra se impregnan con soluciones acuosas de ácido inorgánico (H_2SO_4 , HClO_4 o HNO_3), para molaridades <7.5 M. Por ejemplo, en las figuras 2.2 y 2.3, se observan las características mencionadas en función del tiempo de impregnación del gel, después de impregnarlo con una solución acuosa 1M de H_2SO_4 .

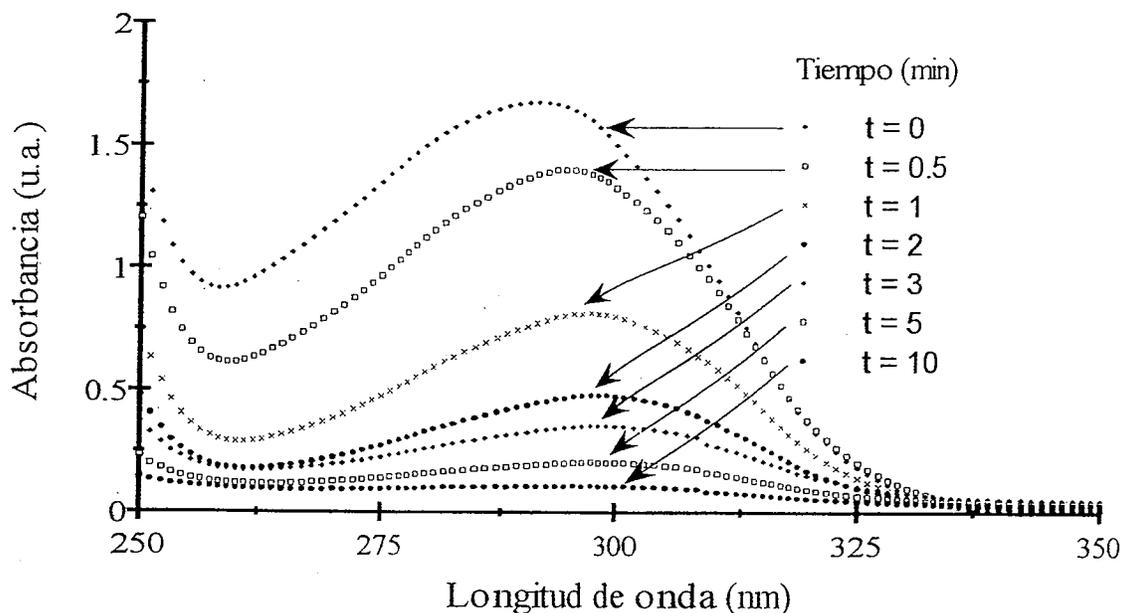


Fig. 2.2. Espectros de absorción de NO_3^- en geles impregnados con una solución de H_2SO_4 1 M, en función del tiempo de impregnación. La especie SO_4^- no presentó absorción en la región mostrada en la figura.

Después de 10 minutos de impregnación la banda del máximo inicialmente localizada en 290 nm, se desplaza a 299 nm y es muy débil. Para mayores tiempos de impregnación únicamente se observa un máximo en 201 nm (no mostrado en la figura), debido a especies NO_3^- en muy baja concentración. La disminución de la intensidad de las bandas se debe a que durante la impregnación, algunos iones nitrato son hidratados en el interior de los poros del gel y son desplazados hacia afuera de la red. Por lo tanto, el agua incorporada por impregnación en la red sol-gel hidrata especies NO_3^- y rápidamente desplaza la posición inicial del máximo de absorción (290 nm) hacia el rojo (299 nm).

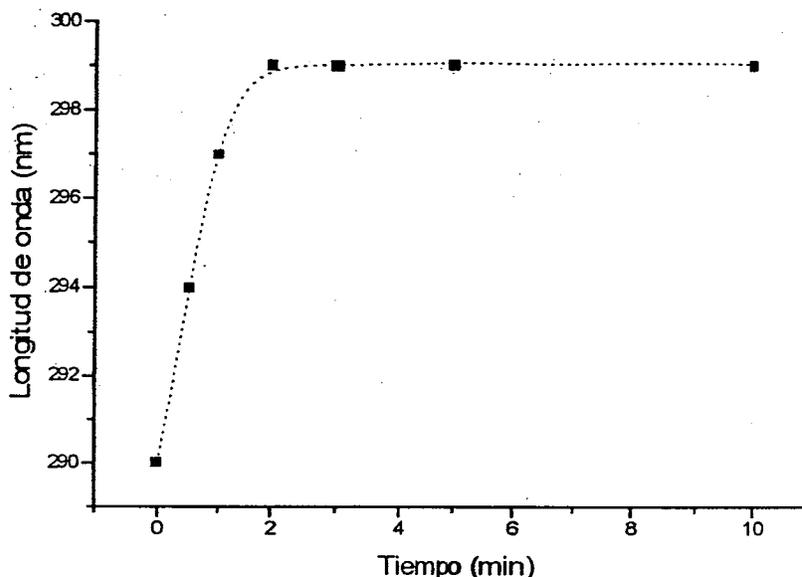


Fig. 2.3. Desplazamiento batocrómico del máximo de absorción de especies de NO_3^- , en función del tiempo de impregnación del gel con H_2SO_4 1M.

Por otra parte, en mezclas acuosas de ácido nítrico (HNO_3) con etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), reprodujimos las características de los espectros de absorción observadas en la figura 2.2. Sin embargo, los espectros registrados en fase líquida son similares a los observados en fase gel sólo si la concentración de aniones NO_3^- es relativamente pequeña comparada con la de grupos $-\text{OH}$ (hidróxilo) presentes en solución. Para discutir el comportamiento espectroscópico del anión nitrato en las soluciones mencionadas y tener mejor explicación, en las figuras correspondientes a los espectros de absorción de las mezclas, denotamos la razón molar $[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]/[\text{NO}_3^-]$ como R_1 y el porcentaje en peso de agua contenido en la mezcla como P .

En la figura 2.4 se muestran los espectros de absorción de mezclas de HNO_3 - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ con concentración inicial de HNO_3 igual a 0.24 M, $R_1 = 70.0$ y cantidades variables de P . Como podemos observar de la figura 2.4, también hay un fenómeno de desplazamiento al rojo del máximo de absorción del anión NO_3^- , de manera similar a como ocurre en geles de SiO_2 cuando se impregnan con soluciones acuosas de ácido inorgánico (ver fig. 2.2).

Ya que en una mezcla de ácido nítrico con etanol es relativamente fácil de explicar estos efectos, este sistema nos permite entender por que los máximos de absorción de nitratos son observados en 290 nm en geles de sílice.

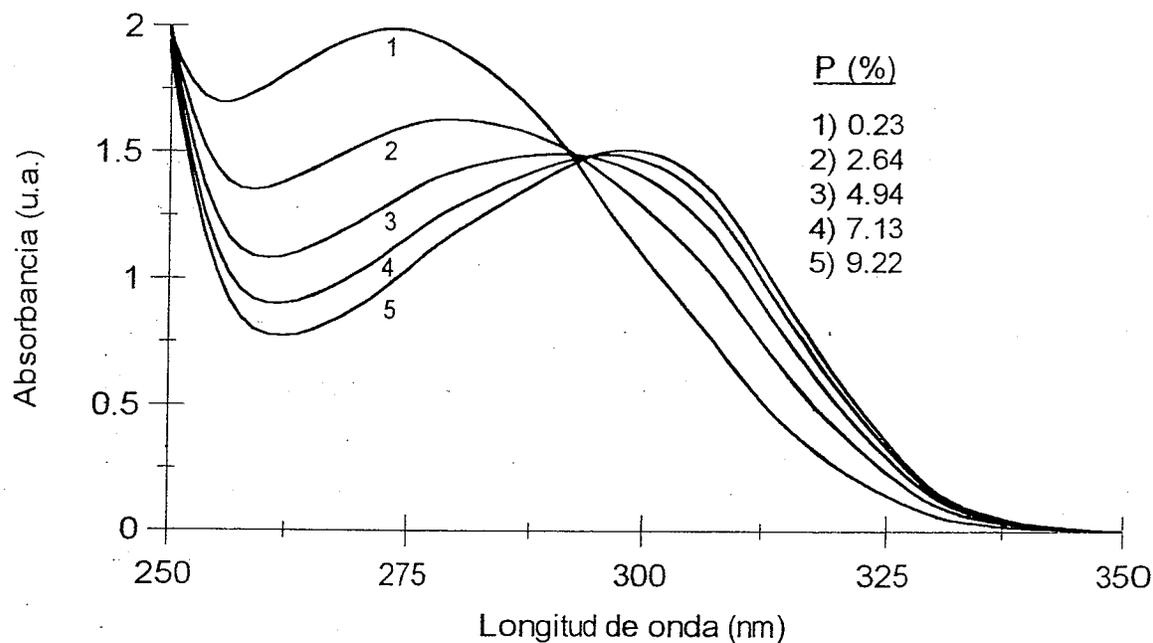
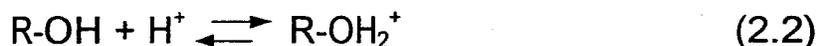


Fig. 2.4. Espectros de absorción de mezclas de HNO₃ y CH₃CH₂OH. Se observa un punto isobéptico en 292 nm. R₁ = 70.0 y [HNO₃]₀ = 0.24 M.

Cuando una sustancia puede existir en dos formas distintas a menudo sus espectros de absorción se cruzan en una o varias longitudes de onda. La longitud de onda para la cual ambas especies tienen la misma absorptividad molar (cantidad proporcional a la absorbancia), se llama punto isobéptico (del griego, iso-, igual, y sbennyai, extinguir). Así, ambas especies tienen la misma capacidad para absorber radiación. Por lo tanto, si una gráfica de absorbancia en función de la longitud de onda exhibe un punto isobéptico, hay dos especies en solución [35].

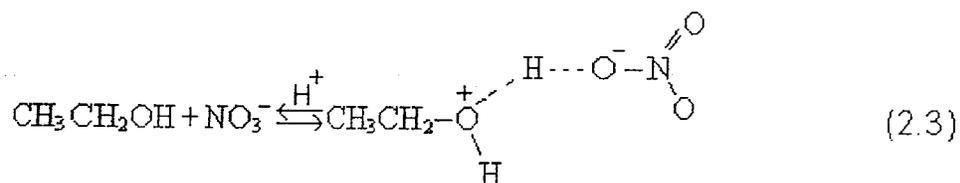
En la figura 2.4 se observa un punto isobéptico en 292 nm y para un sistema en equilibrio es una evidencia muy firme de que en el sistema se hallan implicadas dos y solamente dos especies [35]. Una de éstas es el anión NO_3^- hidratado cuya absorción óptica se sitúa en 300 nm. Las absorciones que se observan a menores longitudes de onda, son características de un enlace por puente de hidrógeno entre un grupo hidróxilo de un alcohol y un átomo de oxígeno perteneciente a una molécula. Por ejemplo, en el complejo metanol-éter se observa una absorción en el espectro UV-vis en 290 nm y es debida a la formación del enlace O-H entre estas especies [36]. En nuestro caso y de acuerdo con la información comentada arriba, la otra especie predicha por el punto isobéptico observado en la figura 2.4, se debe a un complejo entre etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) y el anión nitrato (NO_3^-), unidos por un puente de hidrógeno. Este enlace se genera por una interacción electrostática entre el átomo de hidrógeno parcialmente positivo del grupo hidróxilo del etanol y un átomo de oxígeno parcialmente negativo perteneciente al anión. Adicionalmente, un enlace de esta naturaleza causa un alargamiento de la distancia de enlace O-H del alcohol así como un enlace debilitado.

Para explicar como se forma el complejo entre el anión NO_3^- y el alcohol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, consideremos el hecho de que los alcoholes pueden protonarse de acuerdo a la siguiente ecuación [37]:



La naturaleza del grupo alquilo R podría influenciar el equilibrio descrito por la ecuación 2.2. Esta reacción se facilita de manera significativa con la adición del protón de un ácido a uno de los pares de electrones no compartidos del oxígeno [37].

En estas condiciones el anión nitrato con carga negativa puede unirse a la especie $R-OH_2^+$ para formar el complejo, según la siguiente representación propuesta por nosotros:



El enlace H--O permite la formación del complejo entre un alcohol y al anión nitrato y la evidencia de este puente de hidrógeno se muestra por las absorciones UV-vis situadas hasta 270 nm. Por el contrario, a medida que el contenido de agua en el complejo se incrementa observamos un desplazamiento gradual del máximo de absorción hacia los 300 nm, porque la concentración de NO_3^- hidratado aumenta y la concentración del complejo disminuye.

En la tabla 2.1 se resumen las posiciones del máximo de absorción de especies NO_3^- en diferentes condiciones. Observamos que su banda de absorción en una mezcla de alto contenido de agua y ningún grupo -OH proveniente del alcohol (por ejemplo, $R_1 = 0$ y $P = 98.5$ %), se localiza en 300 nm. Sin embargo, en presencia de bajo contenido de agua y alto contenido del grupo -OH del alcohol ($P = 14.7$ % y $R_1 = 71.6$), la banda de absorción correspondiente se observa en 290 nm.

Tabla 2.1. Posición de los máximos de absorción de nitratos en mezclas acuosas de HNO₃-CH₃CH₂OH.

[HNO ₃] ₀ M	R ₁ [CH ₃ CH ₂ OH]/[NO ₃]	P [H ₂ O] %	λ _{max} nm
0.2	0	98.5	300
0.2	71.6	14.7	290

Por lo tanto, debido a las similitudes espectroscópicas ya comentadas de aniones NO₃⁻ en geles de sílice (fig. 2.2) y en soluciones líquidas (fig. 2.4), las posiciones del máximo de absorción observadas a 290 nm en el sistema sol-gel, también pueden ser debidas a ligaduras entre especies de NO₃⁻ y grupos -OH. Estos grupos hidróxilo pueden ser proporcionados por el etanol producido durante las reacciones de hidrólisis o bien por los grupos silanol Si-OH presentes en la red de sílice. En particular, los grupos -OH de la red pueden favorecer ligaduras de especies químicas (por ejemplo H₂O) por puentes de hidrógeno [38]. Los detalles de esta probable ligadura de aniones nitrato se discuten en los siguientes apartados.

2.1.2. LIGADURA DE ANIONES NO_3^- CON LA RED SOL-GEL DE SiO_2 .

En cristales de NaNO_3 a temperaturas del orden de $-186\text{ }^\circ\text{C}$, la posición del máximo de absorción del anión NO_3^- es observada en 287 nm y en agua la absorción a $20\text{ }^\circ\text{C}$ es observada en 302 nm [34]. Por lo tanto, en este cristal es evidente que una interacción fuerte entre aniones NO_3^- y los iones Na^+ se manifiesta en el espectro UV-vis por una banda de absorción desplazada hacia el azul, pero si el anión se encuentra disuelto en agua la banda de absorción del nitrato se observa a menor energía.

La información mencionada arriba y las experiencias realizadas por nosotros con mezclas de ácido nítrico y etanol, nos sugieren que la posición de las bandas de absorción a 290 nm correspondientes a especies de nitrato en geles añejados, también puede deberse a interacciones fuertes entre aniones NO_3^- con grupos $-\text{OH}$ de la red sol-gel a través de puentes de hidrógeno. Los átomos de hidrógeno que forman este enlace, pueden ser proporcionados por moléculas de agua contenidas en las cavidades porosas, por los protones provenientes del ácido inorgánico y por los protones de los grupos $-\text{OH}$ que penden de la red de siloxanos del gel.

En un gel calentado a alta temperatura se elimina agua, etanol y otros grupos orgánicos y después del tratamiento térmico, en el material resultante prevalecen grupos $\equiv\text{Si-OH}$ [39]. Por consiguiente, con la finalidad de observar la absorción óptica debido a enlaces por puentes de hidrógeno entre grupos silanol y aniones nitrato, un gel de sílice se calentó a $750\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos y posteriormente se impregnó con HNO_3 14.8 M. En la figura 2.5 se muestran los espectros UV-vis de este experimento.

Como puede apreciarse en esta figura después de realizar la impregnación con el ácido inorgánico el máximo de absorción se sitúa en 270 nm. Este resultado nos indica que en las cavidades porosas del gel impregnado existe un equilibrio como el propuesto en la ecuación 2.3, excepto que en este caso, los grupos -OH provienen del silanol.

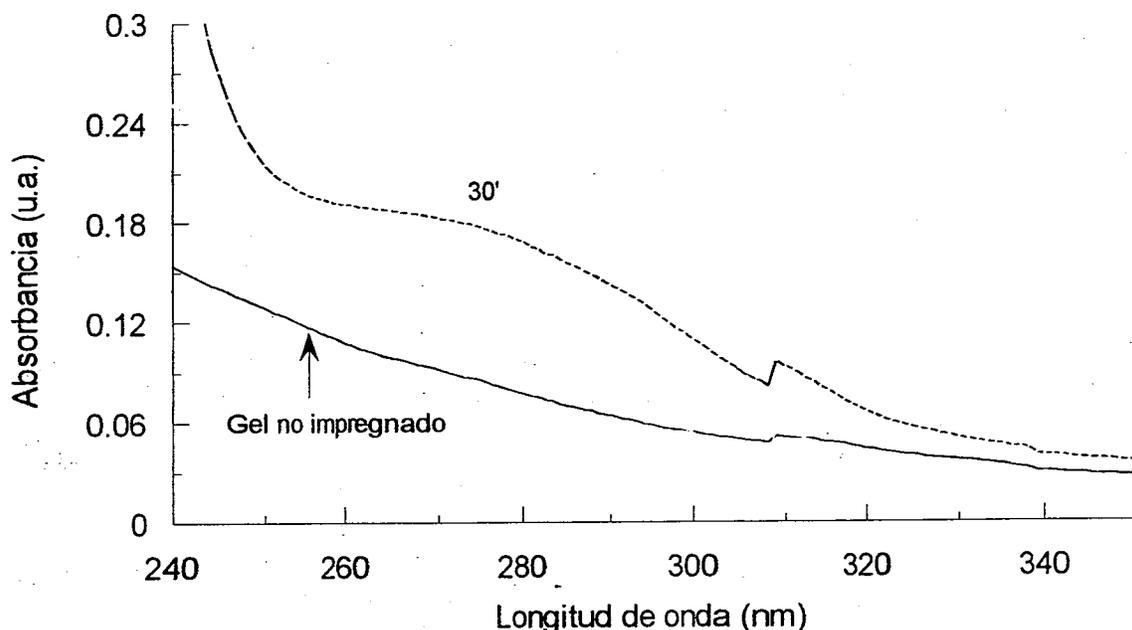


Fig. 2.5. Espectros UV-vis de un gel de SiO_2 calentado a $750\text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente impregnado 30 minutos con HNO_3 14.8 M. La absorción cercana a 310 nm se debe al cambio de lán para que realiza el espectrofotómetro. Gel preparado con $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/ = 1/4/0$.

Para explicar la formación del complejo entre el grupo silanol y el anión nitrato comentada un poco antes, se registraron en la figura 2.6 los espectros en la región del infrarrojo cercano (IRC) de geles de SiO_2 en función del tiempo de añejamiento. Para fines de comparación también se ha registrado el espectro IRC de una solución acuosa 0.2 M de HNO_3 . La espectroscopía IRC es muy usada para distinguir con claridad moléculas de agua y especies de silanol en geles preparados por el procedimiento sol-gel [40].

Las bandas de absorción alrededor de 1907 y 1950 nm corresponden a la frecuencia de alargamiento y flexión de un grupo O-H de agua y disminuyen con el tiempo de reacción [40]. Los grupos hidróxilo del etanol presentan una absorción fuerte en 2080 nm y la absorción cercana a 2240 nm corresponde a grupos silanol [40].

De la figura 2.6a correspondiente al anión hidratado (solución 0.2 M), observamos que su espectro está caracterizado por débiles absorciones en 977 y 1177 nm. Arriba de 1400 nm el equipo se satura en soluciones a alta y baja concentración de HNO_3 . Por otra parte, observamos que durante la transición sol-gel la absorción a 977 nm prácticamente no aparece en estos espectros IRC. Por ejemplo, en la figura 2.6b se muestra el espectro IRC de un gel a $t = 0$ h de añejamiento. Durante el envejecimiento del gel para $t = 432$ h (fig. 2.6c) y 2160 h (fig. 2.6d), simultáneamente observamos que la cantidad de agua disminuye, pues la intensidad de las bandas del espectro IRC asignadas a vibraciones de grupos -OH de moléculas de agua (absorciones en 1907 y 1950 nm), también disminuyen. Similarmente, la cantidad de alcohol producido por las reacciones de hidrólisis y condensación inherentes al procedimiento sol-gel también disminuye (absorción a 2080 nm).

Conforme disminuyó la cantidad de agua (absorción a 1950 nm) en el gel envejecido, observamos que el máximo de absorción de especies de nitrato hidratado (300 nm) gradualmente se desplazó hacia el azul (≈ 280 nm). En la figura 2.7 se registra esta correlación. Como puede observarse, a medida que el gel es más "seco" ($t \approx 70$ días), la banda de absorción de especies de nitrato es fuertemente desplazada hacia el azul.

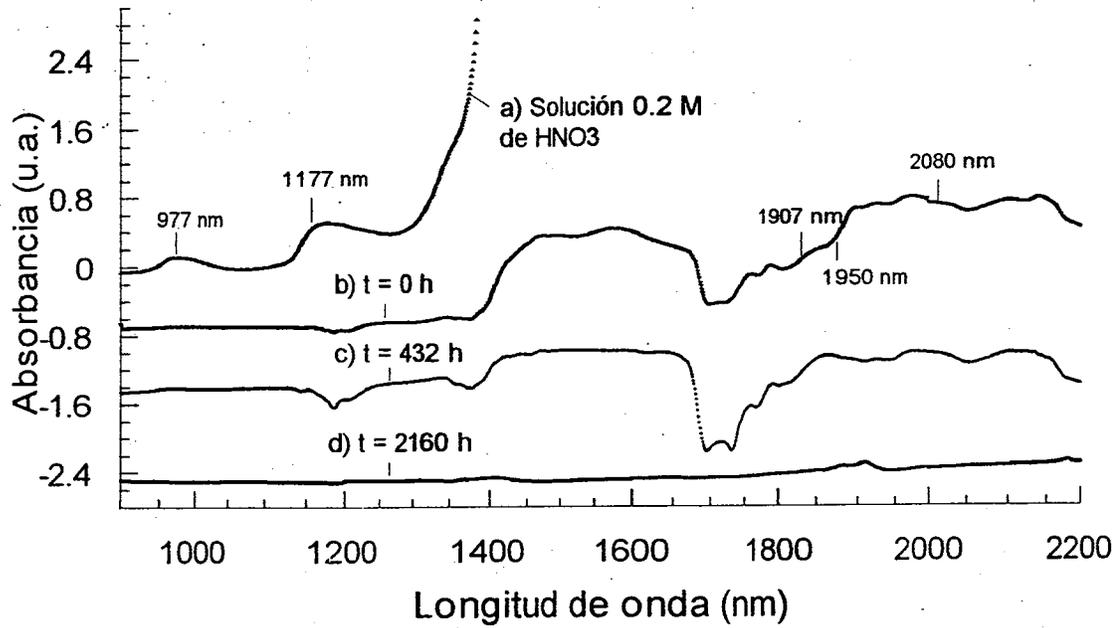


Fig. 2.6. Espectros IRC de especies de nitratos en fase acuosa a) y de sistemas sol-gel (b-d) a diferentes tiempos de añejamiento.

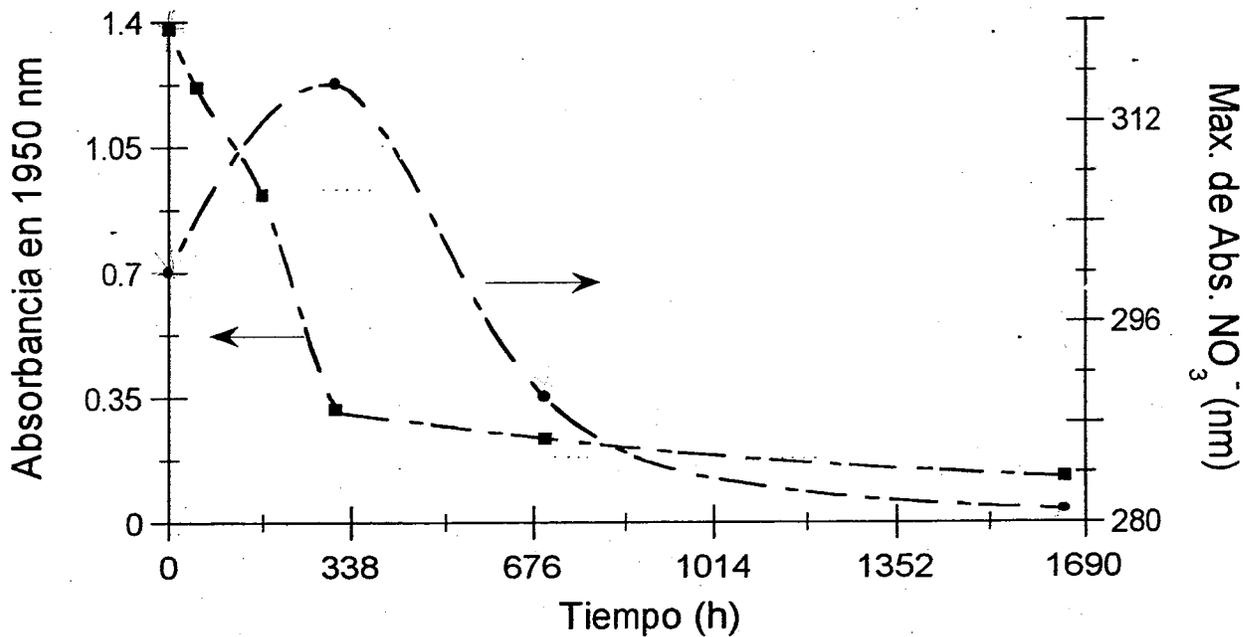


Fig. 2.7. Correlación de la cantidad de agua y el máximo de absorción en la región UV de especies NO_3^- en función del tiempo de envejecimiento del gel de sílice.

Por ejemplo, se preparó una solución con $[\text{HNO}_3]_0 = 14.8 \text{ M}$, $P = 29.6 \%$ y $[-\text{COOH}]/[\text{NO}_3] = 1.16 = R_2$ y posteriormente se registró el espectro de absorción correspondiente (ver figura 2.8).

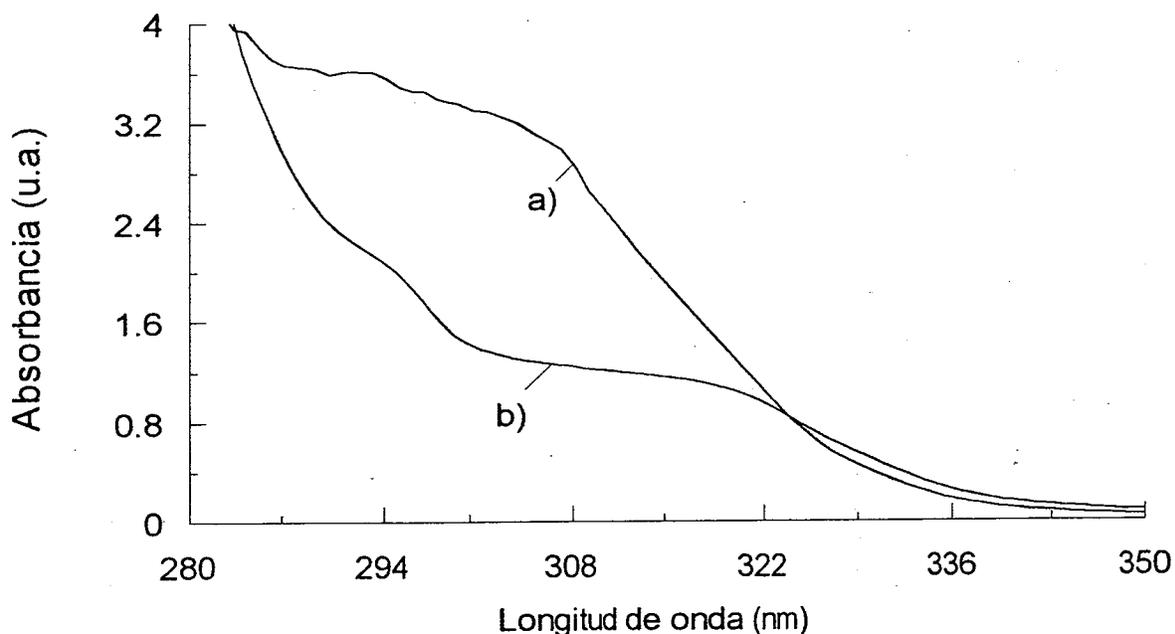


Fig. 2.8. Espectros de absorción de mezclas de HNO_3 14.8 M en CH_3COOH . a) $R_2 = 0$ y b) $R_2 = 1.16$.

El espectro observado en la figura 2.8b fuertemente sugiere que en el gel se ha producido ácido acético. En sistemas sol-gel la generación del CH_3COOH podría realizarse por una oxidación del etanol producido durante las reacciones de hidrólisis y de condensación. En consecuencia, la banda de absorción observada en 315 nm en la figura 2.1 para un tiempo de envejecimiento de $t = 312 \text{ h}$, podría ser indicativo de la formación de un tipo de complejo entre aniones NO_3^- y ácido acético. En la sección siguiente mostraremos que la oxidación del etanol producido durante las reacciones de hidrólisis es factible en las cavidades porosas sol-gel.

2.1.3. REDUCCIÓN QUÍMICA DE ANIONES DE NO_3^- EN REDES SOL-GEL DE SiO_2 .

Recordemos que las absorciones UV-vis observadas en los sistemas sol-gel se deben a las especies de NO_3^- que provienen del ácido nítrico utilizado como catalizador de hidrólisis en la elaboración de los geles de SiO_2 . Por otra parte, a diferencia de los resultados espectroscópicos observados por impregnación de los geles con soluciones acuosas de ácidos relativamente diluidos, en los geles impregnados con soluciones acuosas de ácidos inorgánicos $\geq 7.5 \text{ M}$, se observaron procesos de reducción química de los aniones NO_3^- , los cuales fueron registrados por espectroscopía UV-vis. Por ejemplo, en la figura 2.9 se muestra una evolución espectroscópica de una serie de geles impregnados por 30 segundos con diferentes concentraciones de H_2SO_4 . Para fines de comparación en la figura 2.10a-b se representan los espectros de absorción UV-vis de diferentes compuestos de nitrógeno registrados en la literatura [32, 42-44].

La forma y posición del espectro de absorción de especies NO_3^- se modifica durante la impregnación del gel, lo cual es un fuerte indicativo de reducción química de los nitratos incorporados en la red sol-gel de sílice. Resultados similares de los procesos de reducción química de NO_3^- observados en este trabajo, han sido informados muy recientemente en sistemas sol-gel, excepto que las condiciones experimentales son totalmente diferentes, es decir, los procesos de reducción se llevan a cabo por fotocatalisis de mezclas acuosas de HNO_3 y etanol impregnadas en geles, y los productos de reacción fueron registrados por técnicas de cromatografía [45].

El espectro de absorción que se observa en la figura 2.9 para el gel sin impregnar, es característico de un complejo entre al anión NO_3^- y una especie OH_2^+ (ver sec. 2.1.2).

Para una impregnación con H_2SO_4 7.5 M la banda de absorción se incrementa y se desplaza de 290 nm a 282 nm. Como ya discutimos, esto se debe a un aumento en la concentración del complejo. Para soluciones de ácido > 7.5 M se observa la formación espontánea de un espectro con estructura fina (máximos en 332, 344, 356 y 368 nm), característico del ácido nitroso en solución acuosa [32,46,47]. La intensidad de esta estructura aumenta para una impregnación de ácido > 10.0 M, indicando un incremento en la concentración de HNO_2 y posteriormente aparece una nueva banda ancha centrada en 650 nm. Con relación a esta absorción, se sabe que soluciones de N_2O_3 en ácido perclórico presentan una banda a 650 nm [48]. Su espectro de absorción se caracteriza por una banda débil ($\epsilon = 20$), con fuerte absorción en la región UV [43-44]. El coeficiente de extinción del N_2O_3 a 280 nm es de 290. De acuerdo a esta información la banda ancha de absorción situada a 650 nm y registrada en la figura 2.9 corresponde a especies de N_2O_3

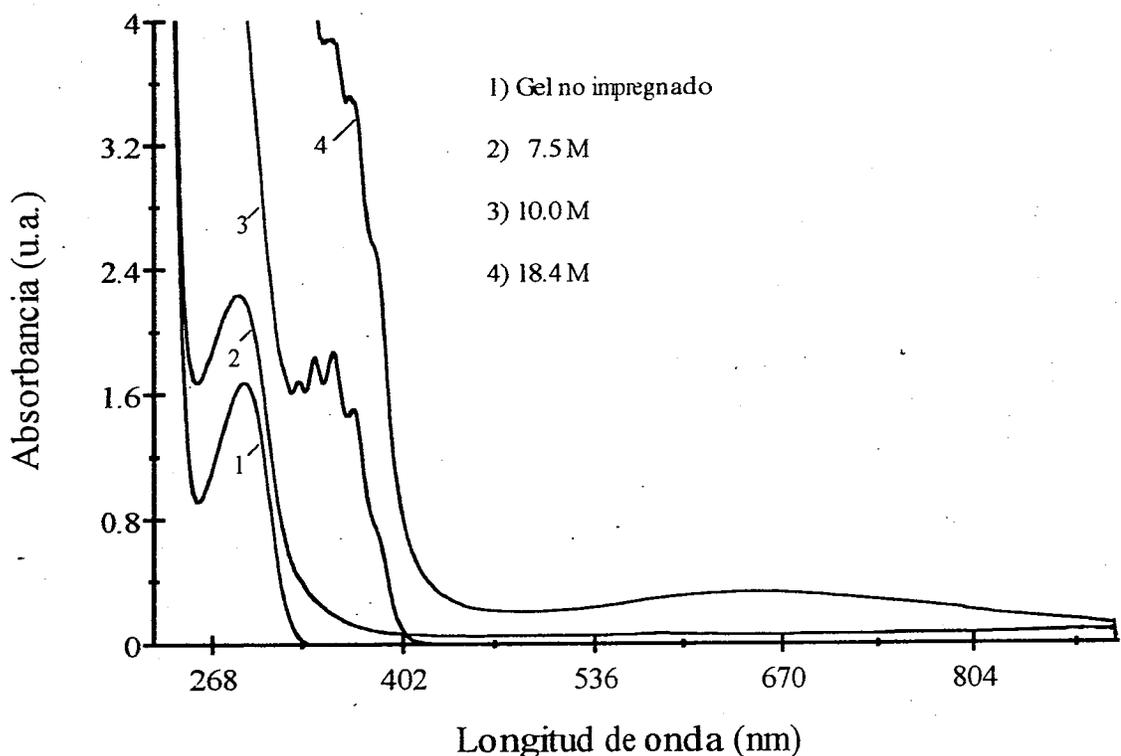


Fig. 2.9. Espectros de absorción de especies de nitrógeno producidos en geles de SiO_2 por impregnación a diferentes concentraciones de H_2SO_4 . 1-2) Complejo entre NO_3^- y $-\text{OH}_2^+$. 3) HNO_2 . 4) N_2O_3 en equilibrio con HNO_2 .

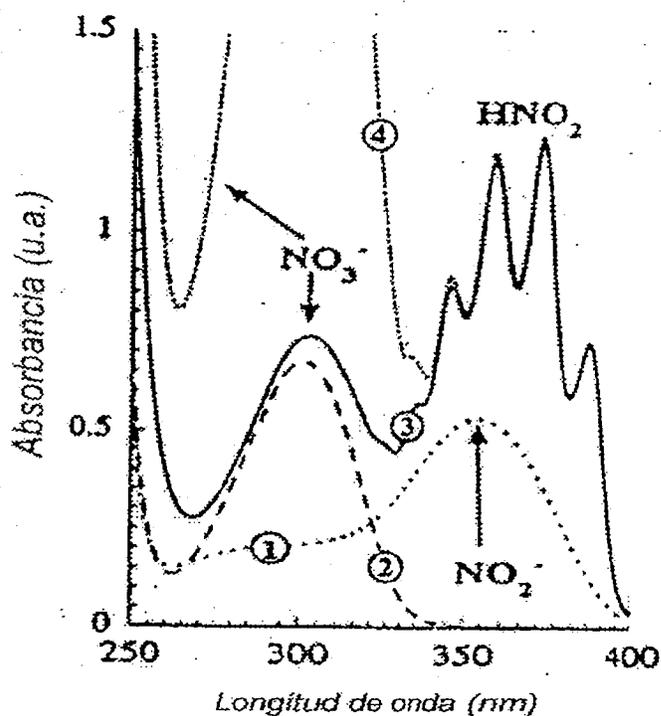


Fig. 2.10a. Espectros de absorción a temperatura ambiente de soluciones acuosas de 1) ión nitrito, 2) ión nitrato y 3) ácido nitroso en equilibrio con el ión nitrato. La figura fue obtenida de la referencia [32].

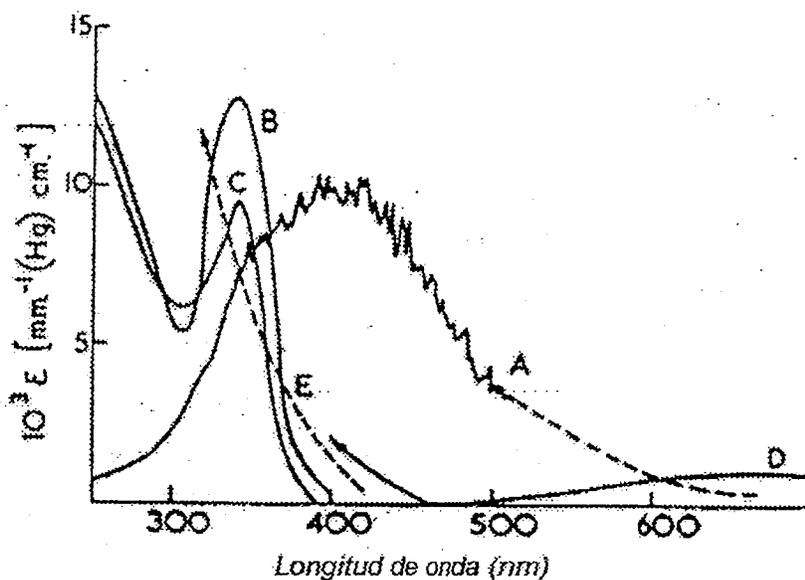


Fig. 2.10b. Espectros UV-vis de compuestos de nitrógeno en diferentes entornos. A) NO_2 en fase gas, B) N_2O_4 en ciclohexano, C) N_2O_4 en fase gas, D) N_2O_3 en tolueno a -80°C y E) N_2O_3 en fase gas. La figura fue obtenida de las referencias [42-44].

Durante la aparición del espectro correspondiente al HNO_2 el gel se colorea azul y el color es muy intenso con la formación de la banda a 650 nm. Resultados similares, son obtenidos si se impregna el gel una sola vez y se registran los espectros en función del tiempo de difusión. Los resultados también son similares para impregnación con los ácidos siguientes: HClO_4 , y HNO_3 . Sin embargo, cuando se impregna el gel con estos ácidos el gel se colorea verde. No se observa un espectro con estructura cuando se impregna con HCl , pero sí hay absorción en la región de 332 a 382 nm.

Para el caso de un gel impregnado con ácidos débiles como el CH_3COOH y el H_3PO_4 , no hay producción de HNO_2 . Este resultado pone en evidencia que el protón H^+ proveniente de un ácido fuerte participa en la formación de un complejo y también induce el proceso redox.

Como ya se comentó durante la formación del N_2O_3 , el gel se colorea azul intenso cuando se impregna con H_2SO_4 y de color verde para los otros ácidos. La oxidación a bajas temperaturas de óxido nítrico en argón, metano o tetrafluorometano produce N_2O_3 , que colorea azul estos disolventes [49]. La oxidación en nitrógeno o monóxido de carbono, produce un color verde en solución [42]. El color verde se debe a la combinación de amarillo pálido del NO_2 en N_2O_4 más el color azul del N_2O_3 [42].

Adicionalmente, cuando un gel se impregnó unos minutos con HNO_3 14.8 M se observó una fase gaseosa de color café (fuera del gel), y el espectro UV-vis registrado presenta una curiosa estructura fina con diferencia de 13 nm entre picos, tal y como se observa en la figura 2.11 y que asignamos a NO_2 [42]. En esta figura, también se observa una absorción en 350 nm debido a formación de dímeros de dióxido de nitrógeno, es decir N_2O_4 [42].

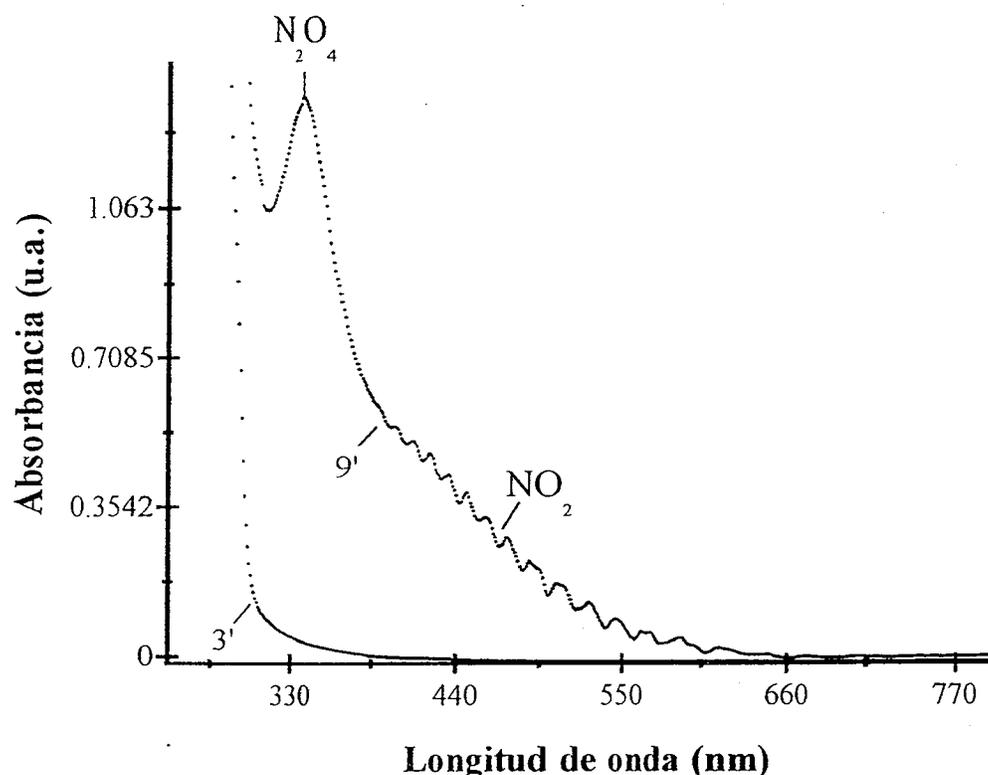


Fig. 2.11. Producción de NO_2 y N_2O_4 en el interior de un gel de SiO_2 . Los números indican tiempo de reacción en minutos. Gel preparado con la razón molar relativa de $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 1/4/0$.

La reducción de aniones nitrato no se favorece cuando se impregna el gel con soluciones acuosas de ácido inorgánico ($< 7.5\text{M}$). La figura 2.12a muestra que cuando el contenido de agua es elevado, se observa un desplazamiento batocrómico del máximo de absorción. Sin embargo, a elevadas concentraciones de protones y bajo contenido de agua, el máximo de absorción a 290 nm se desplaza hacia el azul (fig. 2.12b). Posteriormente a este desplazamiento se observa entonces la reducción de NO_3^- . Es decir, que el enlace de aniones NO_3^- con grupos $-\text{OH}$ protonados en un medio ácido de bajo contenido de agua, favorece los procesos de interconversión de óxidos de nitrógeno. En cambio para alto contenido de agua la hidratación de los aniones NO_3^- y de protones inhibe el proceso de reducción química.

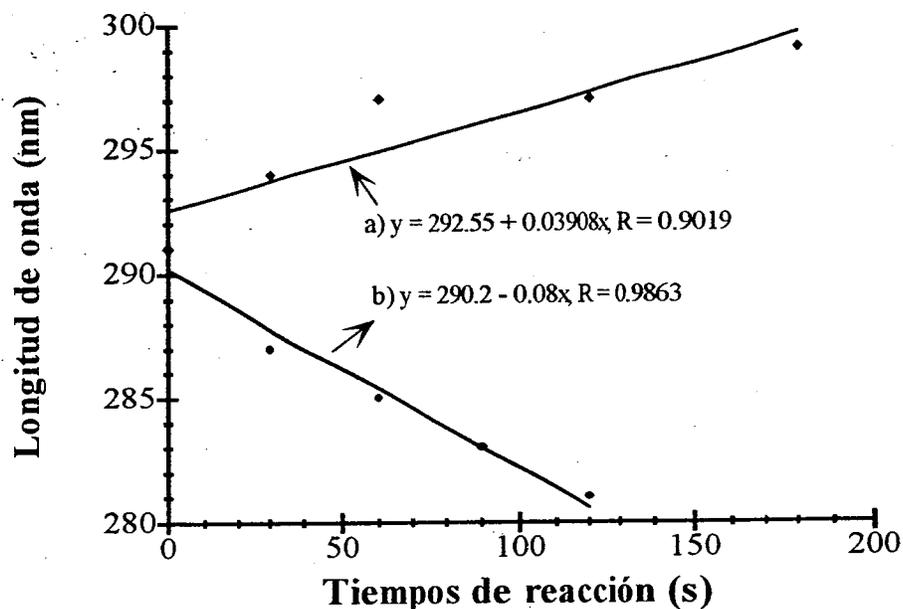


Fig. 2.12. Desplazamientos del máximo de absorción de especies de nitrato, observados en geles impregnados con H₂SO₄ a dos diferentes concentraciones: a) 1 M y b) 7.5 M

Los grupos silanol tienen grupos -OH y no hay ningún inconveniente para que sean protonados y formar complejos con aniones NO₃⁻. Por lo tanto, es verdaderamente interesante e importante conocer si los grupos ≡Si-OH también tienen la propiedad de realizar reacciones redox. Para tal fin se calentaron geles de sílice a T ≈ 200 °C y después del templado se impregnaron con HNO₃ concentrado. La reducción química de NO₃⁻ se observó en pocas horas. Por otra parte, el efecto de reducción de aniones nitrato fue más notable en geles envejecidos pocas semanas (geles "nuevos"), que en geles envejecidos varios meses (geles "viejos"). En sílice comercial y en geles tratados térmicamente a altas temperaturas (800-900 °C) e impregnados posteriormente con HNO₃ concentrado, no fue posible observar reducción de especies de NO₃⁻ durante varias horas de reacción, no obstante de que el complejo entre NO₃⁻ y grupos -OH se observó durante este proceso (banda de absorción en 270 nm).

Las diferencias en la velocidad de reacción de especies de nitrógeno en geles, dependen de los líquidos residuales incorporados en las cavidades porosas. Esto se puede deducir porque en geles calentados a altas temperaturas, la cantidad de líquidos residuales disminuye [39]. Durante el proceso de evaporación y descomposición orgánica a alta temperatura, el agente reductor también podría disminuir. Sin embargo, no añadimos ningún agente de esta naturaleza durante la preparación del gel y por lo tanto debe producirse durante las reacciones de hidrólisis y condensación del proceso sol-gel. Además, en geles calentados a alta temperatura seguramente los nitratos se encuentran en la superficie de SiO_2 en vez de estar confinados en las cavidades porosas.

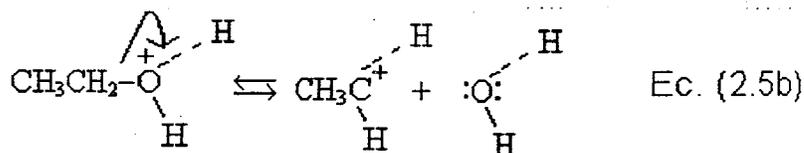
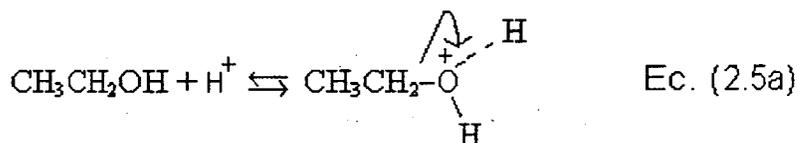
Por otra parte, durante el tratamiento térmico o en fases avanzadas del envejecimiento del gel, los grupos silanol disminuyen debido a reacciones de condensación. Por consiguiente, los eventos de reducción química de nitratos dependen de la presencia de grupos hidróxilo. La transición de una estructura amorfa a cristalina del gel de sílice por tratamiento térmico a alta temperatura [50], probablemente también afecte los procesos redox del anión nitrato.

Entre los líquidos residuales presentes en el interior de los poros sol-gel, el etanol producido en las reacciones de hidrólisis y condensación, podría ser el agente reductor que proporciona electrones al anión inestable NO_3^- para que los procesos redox correspondientes se lleven a cabo. En este sentido, mostramos a continuación que en mezclas preparadas de ácido nítrico y etanol se efectuaron procesos redox. Las redes de sílice constituidas de grupos silanol y formadas en las reacciones sol-gel, también participan en reacciones redox de aniones NO_3^- (ver sección 2.1.5).

2.1.4. OXIDACIÓN DE ETANOL.

Los procesos de reducción química de aniones NO_3^- observados y discutidos en la sección anterior, necesariamente involucran a especies químicas que se oxidan. Una especie que puede donar electrones y por consiguiente oxidarse es el etanol [51]. No obstante de que no añadimos ningún tipo de alcohol en la preparación del gel, el etanol es producido en cantidades apreciables en las reacciones de hidrólisis y condensación inherentes al proceso sol-gel.

La oxidación del etanol a ácido acético puede iniciarse con la ruptura del enlace carbono-oxígeno del alcohol [51]. Sin embargo, la ruptura es muy difícil de realizarse a causa del alto costo energético de romper los enlaces y separar después la carga para formar iones, aunque puede facilitarse de manera significativa con la adición de un protón de un ácido al grupo $-\text{OH}$ del alcohol [37]. El alcohol protonado resultante tiene una carga positiva formal en el oxígeno (ión oxonio) y el valor del pK_a del complejo $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}_2^+$ es -2.4 y el pK_a del etanol $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$ es 16 [52]. Debido a esta carga se puede inducir la ruptura heterolítica del enlace carbono-oxígeno generando un catión etilo y una molécula de agua neutra tal y como se muestra en el siguiente esquema [37]:



El catión etilo es altamente reactivo y podría unirse a una especie negativa u otra molécula básica para producir un ácido carboxílico [37].

Para mostrar la importancia que tiene el etanol en la reducción química del anión NO_3^- , se registró por espectroscopía UV-vis la reacción redox de estas especies en mezclas preparadas con baja cantidad de agua. En la figura 2.13 se muestran los espectros de absorción de una solución 9.4 M de HNO_3 antes y después de añadir etanol ($R_1 = 0.046$). Como puede apreciarse de esta figura, a los cuatro minutos de reacción se genera una débil absorción entre 340 y 400 nm y a los siete minutos de reacción hay un claro aumento en intensidad con máximos de absorción bien definidos. Este espectro tiene la forma y posición de picos similar al espectro registrado para el ácido nitroso HNO_2 en fase líquida [32, 44,45]. A los 11 minutos de reacción se genera la banda con máximo en 650 nm correspondiente a la absorción UV-vis registrada para el N_2O_3 [42,49].

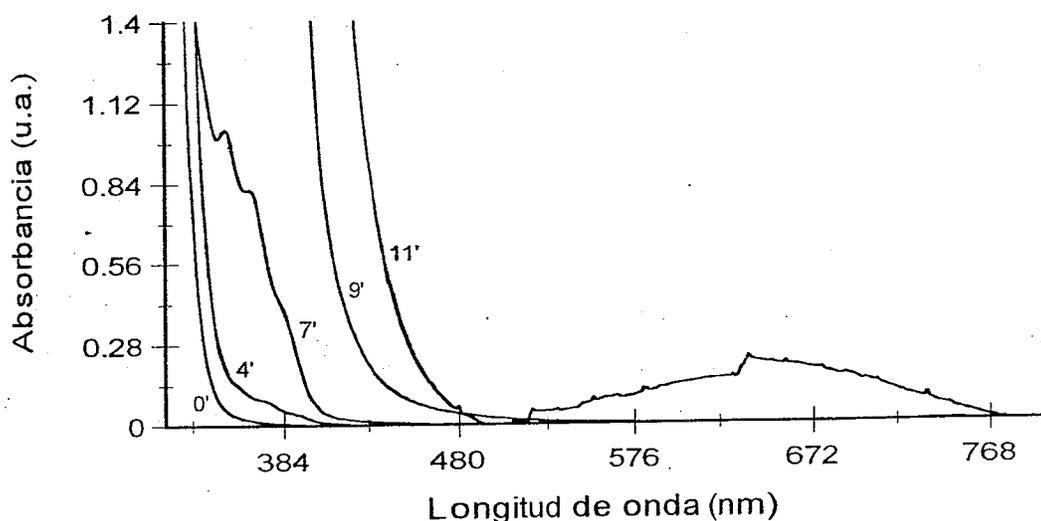


Fig. 2.13. Espectros de absorción de compuestos de nitrógeno obtenidos por la reducción química de NO_3^- con etanol. Los números indican los tiempos de reacción en minutos después de añadir el alcohol a una solución de HNO_3 9.4 M.

Un gran número de agentes oxidantes, por ejemplo el CrO_3 , en ácido acuoso oxida los alcoholes primarios (como el etanol) convirtiéndolos en ácidos carboxílicos. Un aldehído interviene como un intermediario en esta reacción, pero muchos agentes oxidantes, entre ellos KMnO_4 y HNO_3 - este último en caliente -, convierten los aldehídos en ácidos carboxílicos [51].

De acuerdo con la información comentada un poco antes es factible proponer que en nuestros sistemas sol-gel, la reducción química del anión NO_3^- se inicia como resultado de la oxidación del etanol a ácido acético y estos procesos se llevan a cabo en los poros de sílice conteniendo líquidos residuales. Los productos de la oxidación del etanol deben ser aldehídos, que luego se oxidan con mucha rapidez a ácido acético, CH_3COOH .

Los espectros de especies de nitrógeno registrados en fase líquida (fig. 2.13) son similares a los observados para la fase gel (figura 2.9). Sin embargo, en este último caso las bandas con estructura del HNO_2 son mucho más finas que en medio acuoso. También es importante comentar que la producción de óxidos de nitrógeno en mezclas acuosas solamente se observó para concentraciones de $\text{HNO}_3 > 9 \text{ M}$ para la misma razón molar R_1 . No obstante, la reducción química de nitrato se observó en geles preparados con HNO_3 a una concentración igual a 0.6 M , sin impregnar con ácido y a temperatura ambiente (ver sección 2.2.2).

La explicación que damos a estas discrepancias entre sistemas sol-gel y fases líquidas, se basa en la idea de que las moléculas de NO_3^- están confinadas en los poros sol-gel de SiO_2 conteniendo pequeñas cantidades de disolvente (por ejemplo etanol y agua). En estas condiciones, las moléculas de NO_3^- deben tener mayor oportunidad de interaccionar con especies reactivas (por ejemplo, grupos -OH), inclusive a bajas concentraciones. Esta propiedad no se presenta en mezclas acuosas, a menos que las concentraciones de NO_3^- se incrementen de manera importante. En la figura 2.14 se muestra esquemáticamente el estado de confinamiento de una molécula sonda en un gel de sílice y se compara con la alta movilidad que presentaría en una mezcla acuosa a baja concentración.

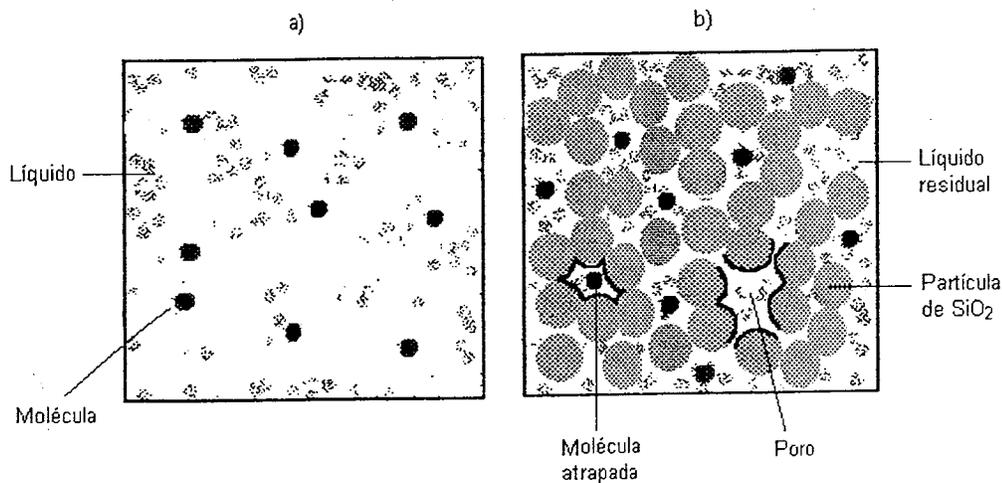


Fig. 2.14. Representación esquemática del estado de movimiento de una molécula sonda en a) una mezcla acuosa y b) un gel de sílice.

Una probable evidencia del confinamiento molecular de las especies de NO_3^- en las cadenas sol-gel de SiO_2 , se observa en las bandas con estructura del HNO_2 mucho más finas en geles que en fase líquida. En el sistema sol-gel los niveles energéticos de los electrones en la especie HNO_2 no se superponen a otros estados energéticos, lo que parcialmente es debido a una contribución relativamente pequeña de vibraciones y rotaciones comparadas con las que suceden en fase líquida, donde las moléculas en este medio presentan constantes colisiones.

Dependiendo de las condiciones de preparación estos pequeños poros pueden tener dimensiones de 1 a 200 nm en diámetro y en ellos puede incorporarse una gran variedad de especies químicas orgánicas e inorgánicas a temperatura ambiente [53-54]. Debido a que los poros pueden ser extremadamente pequeños, el diámetro de poros puede ser similares al tamaño de las moléculas y algunas propiedades como difusión molecular, energía vibracional, transiciones de fase líquido-sólido, son afectadas por la geometría del poro [55]. También, el confinamiento de moléculas en materiales de SiO_2 poroso conteniendo muy pequeñas cantidades de disolvente influye en la reactividad química de éstas [26-27]. Como discutiremos más adelante, estas observaciones nos llevan a proponer el concepto de "nanoreactores" en nuestros geles.

2.1.5. OXIDACIÓN DE GRUPOS SILANOL.

Es verdaderamente interesante e importante verificar la probable reacción redox de grupos silanol ($\equiv\text{Si-OH}$) con moléculas de NO_3^- en medio ácido. No obstante, debido a la complejidad de las reacciones de hidrólisis y condensación durante el procedimiento sol-gel, un proceso redox de esta naturaleza es difícil de estudiar con detenimiento. Sin embargo, la detección de los productos redox podría darnos alguna evidencia de que el proceso mencionado realmente ocurre y podríamos formular un probable mecanismo de reacción. En nuestro laboratorio hemos obtenido geles paramagnéticos de óxido de silicio preparados por la técnica sol-gel con TEOS, a temperatura ambiente y sin irradiación ionizante previa. La figura 2.15 muestra un espectro RPE de un gel en cuya preparación se utilizó HNO_3 como catalizador de las reacciones de hidrólisis necesarias para su formación y añejado varias semanas.

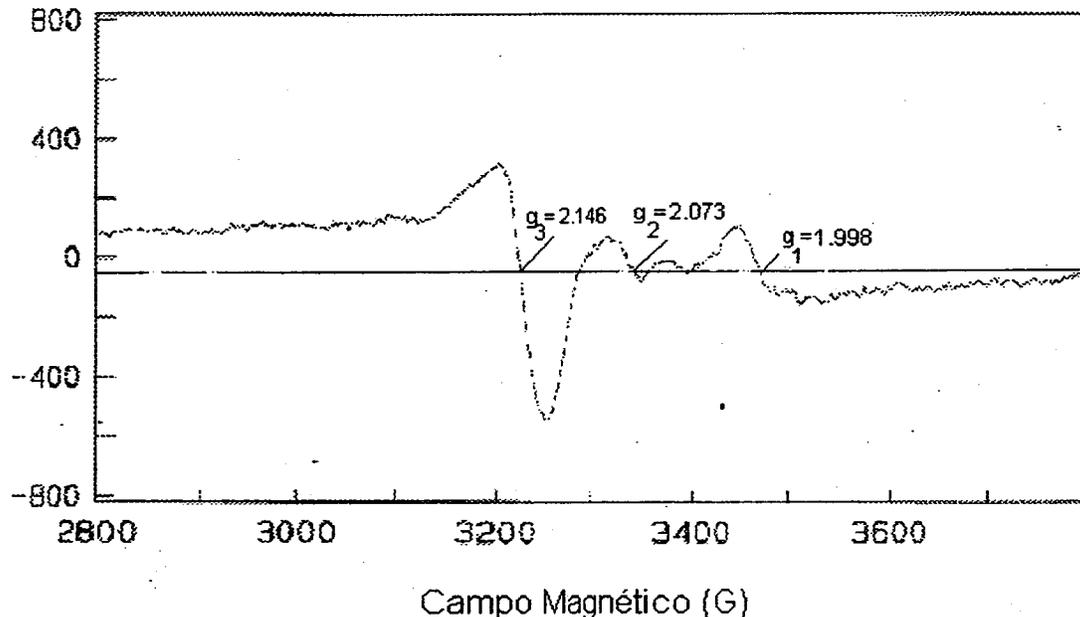


Fig. 2.15. Espectro de RPE registrado a 77 K para un gel de SiO_2 preparado en medio ácido y sin etanol ($\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O} = 1/4$). Frecuencia de microonda $\nu = 9.3686500$ GHz. Los componentes del tensor g se calcularon en 3218 G, 3336.3 G y 3459.0 G.

Los componentes del tensor g indicados en la figura 2.15 se calcularon con la ecuación de resonancia paramagnética electrónica [56-57]:

$$g = \frac{h\nu}{\beta H} \quad \text{Ec. (2.6)}$$

h es la constante de Planck, ν la frecuencia de microonda, β es el magnetón de Bohr (9.27410×10^{-27} erg G⁻¹) y H es el valor del campo magnético en el que se observa la condición de resonancia. Esta expresión indica transiciones entre dos estados magnéticos cuánticos (niveles Zeeman) y pueden ser inducidos por un campo electromagnético de una apropiada frecuencia ν . Se han calculado tres componentes para el tensor g , porque las especies responsables de la respuesta de RPE tienen propiedades magnéticas anisotrópicas.

La identificación de la especie generada en nuestros geles de SiO₂, responsable de la respuesta de RPE, puede realizarse comparando el valor de su tensor g con el tensor de varias especies que se han generado después de un tratamiento de radiación ionizante en geles de SiO₂ preparados por el procedimiento sol-gel. En la tabla 2.2 se registran y comparan estos valores obtenidos de la referencia [58].

Tabla 2.2. Valores del tensor g para radicales que pueden generarse en sistemas sol-gel de SiO₂.

Radical	g_1	g_2	g_3
CO ₂ ⁻	1.9975	2.0014	2.0032
CO ₃ ⁻	2.0066	2.0086	2.0184
NO ₃	2.0066	2.0203	2.0114
NO ₃ ²⁻	2.0015	2.0057	2.0057
O ₂ ⁻	2.004	2.01	2.04
Nuestro defecto	1.998	2.073	2.146

Como podemos observar de la tabla anterior el valor del tensor g que más se aproxima al nuestro, es el correspondiente al ión molecular superóxido O_2^- (a veces sólo llamado radical peróxido), generado después de irradiar un gel de sílice con rayos γ . Bajo estas condiciones experimentales los valores del tensor g medidos fueron $g_1 = 2.004$, $g_2 = 2.01$, $g_3 = 2.04$. En este mismo trabajo [58], se observó resonancia paramagnética en geles preparados con alto contenido de agua (relación TEOS/ H_2O = 1/16) y posteriormente calentados a $1000^\circ C$. En estas nuevas condiciones experimentales se observaron varios defectos, asignados al radical O_2^- localizado en tres diferentes sitios con un componente del tensor $g_3 = 2.114$. También se observaron otros defectos intrínsecos, como el centro E' y oxígenos no ligantes después del tratamiento térmico de las muestras.

Se han detectado radicales orgánicos en geles de sílice obtenidos por el procedimiento sol-gel de TEOS preparados con etanol y utilizando el catalizador ácido HCl [59]. En este estudio se argumenta que las intensas señales paramagnéticas provenientes de radicales etilo (originados del etanol), podrían ocultar resonancias debido a especies O_2^- , centros E' o defectos de oxígeno no ligante. Sin embargo, calentando los geles a $T > 500^\circ C$ se observó que la resonancia debido a radicales orgánicos disminuyen y se intensifican la de radicales O_2^- . Paralelamente, se han realizado estudios de RPE para identificar especies paramagnéticas de oxígeno en matrices amorfas de SiO_2 y Al_2O_3 y entender la importancia que tienen en reacciones de oxidación [60].

En la tabla 2.3, se han agrupado los valores del tensor g correspondientes a la especie O_2^- en diferentes entornos y se comparan con las asignaciones observadas en el espectro de la figura 2.15, cuyos valores calculados del tensor g son: $g_1 = 1.998$, $g_2 = 2.073$, $g_3 = 2.146$.

De las observaciones realizadas en la tabla 2.3 concluimos que nuestros valores del tensor g , son muy parecidos a los calculados para el radical O_2^- generado sobre catalizadores Pt/Al_2O_3 y muy probablemente indican la existencia de especies O_2^- unidas a la red sol-gel de sílice de nuestros sistemas. Similares valores del tensor g los hemos obtenido en geles preparados con etanol, bajo las mismas razones molares de $TEOS/H_2O = 1/4$.

Tabla 2.3. Valores del tensor g correspondientes al radical O_2^- en diferentes entornos.

Entorno	g_1	g_2	g_3
Gel de SiO_2 [58]	2.000	?	2.114
NaO_2 [58]	2.000	2.000	2.175
Pt/Al_2O_3 [61]	1.963	2.010	2.141
NaY [62]	2.002	2.007	2.113
Gel de SiO_2 (este trabajo)	1.998	2.073	2.146

El ión molecular superóxido O_2^- es la especie de dióxígeno molecular más frecuentemente generada sobre la superficie de óxidos, por lo que es la especie más estudiada en estas condiciones. Su energía libre de formación en fase gas es de -10.15 Kcal/mol. Otras especies (O_2^+ y O_2^{2-}), no son estables en fase gas, sin embargo pueden ser estabilizadas en el estado sólido debido a una estabilización coulombiana de la red cristalina del sólido anfitrión [60]. El ión O_2^{2-} se conoce como el ión peróxido y es diferente al radical peróxido O_2^- , porque es diamagnético y se considera como un dímero de especies O^- [60]. También se caracteriza por su banda ancha de absorción óptica con máximo en 260 nm y la cual es muy similar a la del radical peróxido [60].

Los niveles de energía en el estado base de las especies O_2^+ , O_2 y O_2^- , son mostrados en la figura 2.16. Como puede observarse de esta figura hay un electrón extra del ión superóxido, y podría ser responsable de la reducción química de cationes metálicos o también ser el producto de la reacción redox entre el grupo silanol protonado y el anión nitrato y cuyo mecanismo de formación discutimos a continuación.

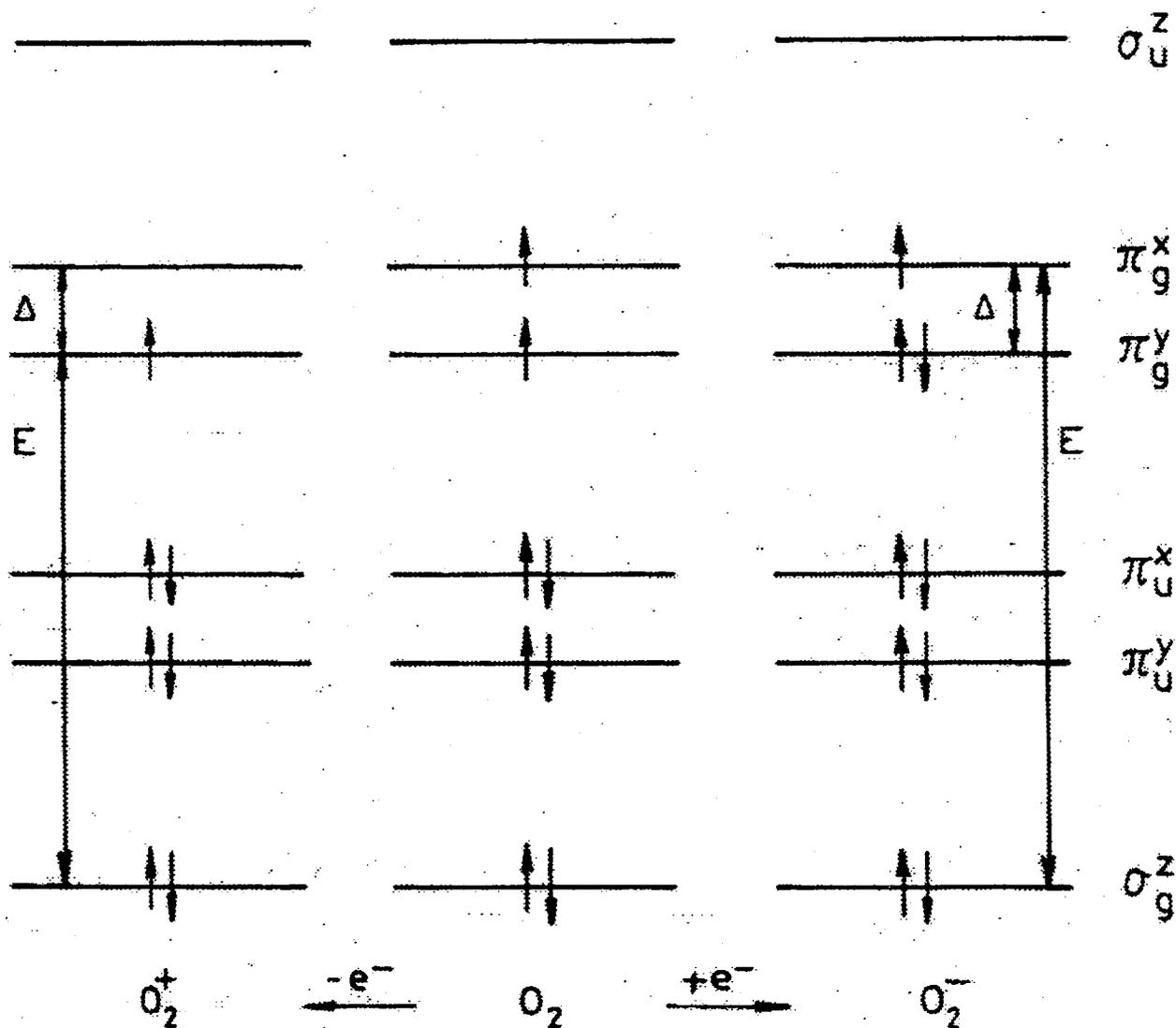
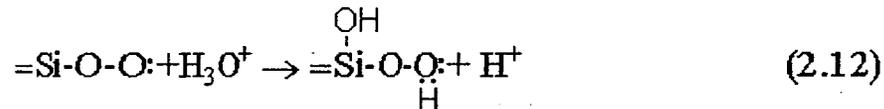
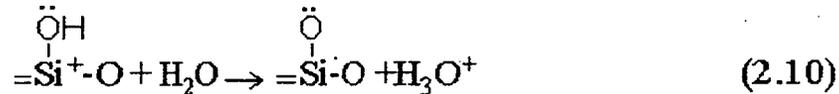
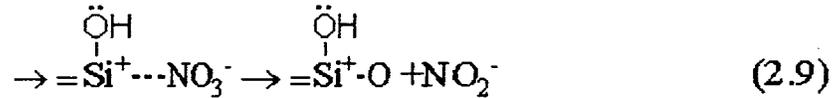
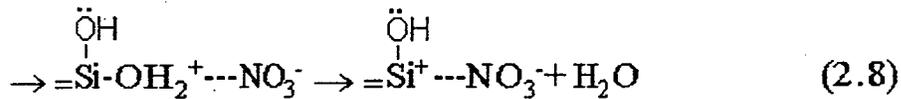
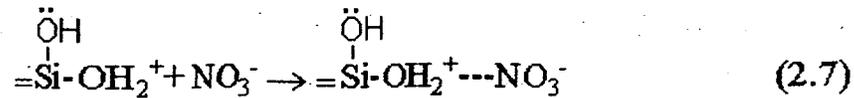


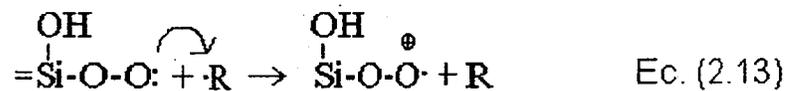
Fig. 2.16. Diagrama de niveles de energía simplificado de las especies O_2^+ , O_2 y O_2^- obtenido de la referencia [60]. Como puede apreciarse, O_2^- tiene un electrón adicional con relación a O_2 .

En vidrios convencionales de SiO_2 tratados con diversas formas de irradiación (rayos X, rayos gamma y neutrones), el radical peróxido ($\bullet\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv\text{O}_3$) y el defecto debido a huecos de oxígeno no ligante NBOHC ($\bullet\text{O}-\text{Si}\equiv\text{O}_3$), han sido identificados como dos centros de oxígeno paramagnético que predominan en sílice "seca" (bajo contenido de agua y $< 5\text{ppm OH}$) y "húmeda" (alto contenido de agua), respectivamente [63-64]. Los precursores para el radical peróxido y NBOHC son especies del tipo $\text{O}_3=\text{Si}-\text{O}-\text{O}-\text{Si}\equiv\text{O}_3$ y sitios hidroxilo ($\text{O}_3=\text{SiO}-\text{H}$), respectivamente [65-66]. Otras investigaciones han identificado al defecto puntual intrínseco E' , el cual se debe a un electrón desapareado sobre un átomo de silicio ligado a tres átomos de oxígeno [67]. De acuerdo con esta información, es factible tener radicales de oxígeno en sistemas de SiO_2 ; ésto ha sido claramente demostrado por nosotros en este trabajo (ver página 33).

Ahora intentaremos dar un mecanismo de la generación del radical peróxido en nuestros sistemas sol-gel de sílice. Para dar tal explicación, recordemos que los grupos silanol que forman parte de la red de sílice tienen grupos $-\text{OH}$ y pueden ser protonados. Debido a la presencia del anión nitrato NO_3^- puede formarse un complejo de silanol (denotado como $\text{Si}-\text{OH}_2^+ \cdots \text{NO}_3^-$) tal y como lo mostramos en la sección 2.1.2. En este complejo es probable que el enlace $\text{Si}-\text{O}$ sea más débil que el enlace $\text{O}-\text{H}$ y en estas condiciones, la ruptura silicio-oxígeno podría realizarse, de manera similar al enlace $\text{C}-\text{O}$ en el complejo $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_2^+ \cdots \text{NO}_3^-$ (ver ec. 2.5). Adicionalmente, debido a que el ácido nítrico HNO_3 es un agente oxidante fuerte (alto potencial positivo redox), puede capturar electrones y reducirse a especies de nitrógeno de menor estado de oxidación. La especie que podría proporcionar electrones en esta reducción es probablemente un grupo silanol de acuerdo al siguiente mecanismo óxido-reducción propuesto por nosotros:



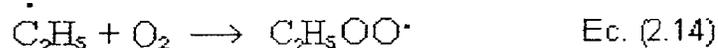
El exceso de iones H^+ rápidamente protona al nitrito para producir HNO_2 , el cual se identificó en los espectros UV-vis registrados en la figura 2.9. De estas ecuaciones redox, proponemos la generación de un ión peróxido O_2^{2-} [60] ligado a la red de sílice, es decir, una especie del tipo $=\text{Si}-\text{O}-\text{O}: \dot{\text{y}}$ que probablemente genera un radical peróxido $\text{O}_2^{\cdot -}$, según el siguiente mecanismo que también hemos propuesto:



$\text{R}\cdot$ denota cualquier radical alquilo (por ejemplo metilo o etilo) y han sido identificados por medidas RPE en geles de sílice preparados por el procedimiento sol-gel [59]. En este mecanismo puede observarse que un radical alquilo se reduce por la transferencia de un electrón proveniente del ión peróxido O_2^{2-} unido a la red sol-gel de sílice.

De acuerdo con las reacciones 2.7-2.13 estamos proponiendo que la formación de un radical peróxido (-O-O•), es un producto resultante de la reactividad química del silanol protonado con una molécula de NO₃⁻. El radical tiene un electrón desapareado (denotado como un punto) y por lo tanto es paramagnético.

Sin embargo, se sabe que los radicales peróxido pueden ser producidos a alta temperatura por la reacción química entre radicales alquilo (por ejemplo •C₂H₅) con oxígeno, según el siguiente mecanismo [60]:



Podríamos considerar que el radical peróxido en nuestros geles se produce de acuerdo con la ecuación anterior, pero esta reacción no es consistente con nuestros resultados, porque el radical O₂⁻ se observó en geles sin tratamiento térmico alguno.

Como ya comentamos un poco antes, no conocemos ningún antecedente en la literatura que haya informado sobre geles, que sin haber sufrido ningún tratamiento térmico o de irradiación ionizante previos, muestre paramagnetismo de especies de O₂⁻. Mucho menos que este radical sea generado como consecuencia de reacciones redox de grupos silanol a temperatura ambiente. Las razones de lo anterior pueden ser varias: 1) El ácido nítrico no es frecuentemente utilizado como catalizador de hidrólisis. 2) Cuando es utilizado como catalizador de hidrólisis, las concentraciones empleadas están varios órdenes de magnitud por debajo de las que se utilizan en este trabajo. 3) No es frecuente la preparación de geles sin alcohol (como en este caso) y 4) Las cantidades de agua empleadas en la preparación de nuestros geles son relativamente pequeñas.

2.1.6. MECANISMO DE REDUCCIÓN DE ANIONES NO_3^- EN LAS REDES SOL-GEL DE SiO_2 .

Para explicar el mecanismo de reducción del anión NO_3^- en sistemas sol-gel de sílice, debe considerarse su alto potencial positivo de reducción o energía libre relativa en medio ácido, ya que dependiendo de estos valores se favorece la espontaneidad de la reacción [68]. Los diagramas de Frost [69], permiten mostrar la información acerca de los numerosos estados de oxidación del nitrógeno en forma de diagrama de estados de oxidación. Un diagrama así nos permite extraer visualmente información acerca de las propiedades de los diferentes estados de oxidación del nitrógeno y de la estabilidad de los compuestos que forma. En la figura 2.17 se muestra este diagrama para las especies oxidadas de nitrógeno en solución ácida y básica. El eje vertical muestra la energía libre relativa y el eje horizontal el estado de oxidación.

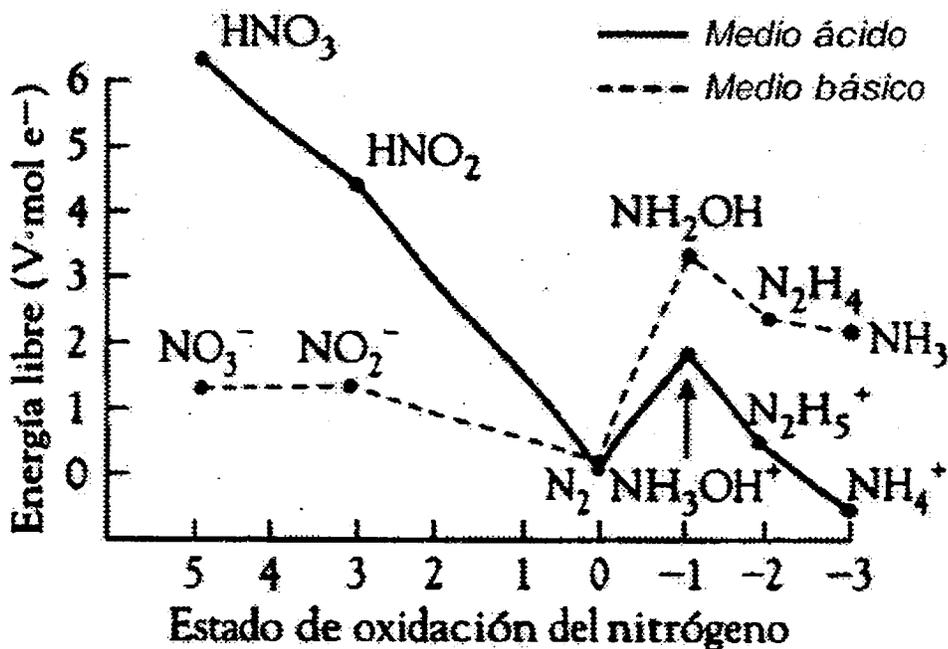


Fig. 2.17. Diagrama de Frost de las especies nitrogenadas comunes en medio ácido (—) y básico (-----).

Lo primero que podemos apreciar, es que la química del nitrógeno es compleja y que el nitrógeno puede asumir estados de oxidación que van desde +5 hasta -3. En segundo lugar, puesto que el nitrógeno tiene un comportamiento tan diferente en condiciones ácidas y básicas, podemos concluir que la estabilidad relativa de un estado de oxidación depende en gran medida del pH. Examinemos algunos casos específicos de la química del nitrógeno.

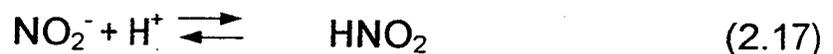
a) El N_2 se encuentra en el mínimo del diagrama de Frost. Por lo tanto, se trata de una especie muy estable desde el punto de vista termodinámico. b) Las especies que aparecen más arriba a la izquierda son fuertemente oxidantes. Así por ejemplo, el ácido nítrico HNO_3 es un oxidante fuerte pero también es una especie muy inestable.

Con base en la explicación anterior, los mecanismos de reducción del anión NO_3^- en geles de SiO_2 preparados en medio ácido se describen a continuación:

- 1). Las reacciones de hidrólisis y condensación que tienen lugar en el proceso sol-gel, favorecen la transición de un sol a un gel. Durante estas reacciones se produce etanol.
- 2). El HNO_3 (utilizado como catalizador de hidrólisis) queda atrapado en una cavidad porosa de sílice cuyas dimensiones se sitúan en las de nanómetros.
- 3). En geles envejecidos (≈ 1 mes) hay una disminución de su volumen inicial, indicando una disminución de la cantidad de disolventes atrapados en la cavidad porosa de SiO_2 . En este proceso probablemente la concentración efectiva de HNO_3 se incrementa. Sin embargo, el confinamiento molecular de NO_3^- y las pequeñas cantidades de etanol contenidas en las cavidades de sílice, son las características más importantes para favorecer la reducción química de NO_3^- .

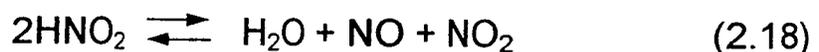
4). En dimensiones nanoscópicas y con muy pequeñas cantidades de disolvente se induce la protonación de grupos -OH de etanol contenido en los líquidos residuales y de silanoles pertenecientes a la red de sílice. Simultáneamente se favorecen ligaduras por puente de hidrógeno entre grupos -OH y aniones NO_3^- . La generación de complejos de etanol-nitrato y de silanol-nitrato permiten la ruptura del enlace C-O (ec. 2.5) y Si-O (ec. 2.8) respectivamente, generando agua. El producto de oxidación del etanol es ácido acético y del silanol es un radical peróxido. Se requiere de un umbral de concentración mínima de nitratos ligados y/o concentración de H^+ , para detectar espectroscópicamente los productos redox.

5). La oxidación del etanol y grupos silanoles permiten la reducción del anión NO_3^- a NO_2^- , el cual rápidamente se protona:

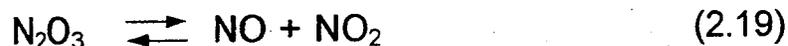


El átomo de oxígeno indicado en la ecuación 2.16 puede unirse a un carbocatión generado por la ruptura C-O en el etanol protonado o a una especie $\equiv\text{Si}^+$ (ec. 2.9) generada por la ruptura del enlace Si-O del silanol protonado.

6). El ácido nitroso es un ácido débil que se descompone fácilmente en agua, de acuerdo con la siguiente reacción [70]:



7). Cuando NO, NO₂ y H₂O son mezclados, el equilibrio siguiente puede ser factible [71]:



8). Finalmente, a alta concentración NO₂ dimeriza a N₂O₄.



De acuerdo con el diagrama de Frost para especies de óxido de nitrógeno explicado un poco antes, el elemento N₂ es muy estable y los procesos de reducción de los óxidos de nitrógeno podrían favorecer su formación.

Como ya mencionamos anteriormente, las especies de HNO₂, NO₂, N₂O₄ y N₂O₃ fueron registradas por espectroscopía UV- vis. No obstante que los mecanismos de reducción de NO₃⁻ en medio ácido son bien conocidos desde hace mucho tiempo, en nuestro caso han sido el resultado de reacciones redox realizadas en el interior de los poros sol- gel, inducidas por confinamiento molecular de NO₃⁻ en cavidades porosas nanoscópicas de SiO₂ y conteniendo muy pequeñas cantidades de disolvente (por ejemplo etanol). Estos fenómenos óxido-reducción pueden ocurrir de forma autónoma y hasta donde sabemos esta propiedad no se observa en otros sistemas inorgánicos. Por lo tanto, las características de los sistemas sol-gel que hemos investigado aquí, nos permite concebir una idea respecto a las dimensiones de los poros sol-gel y sus propiedades redox autónomas: el "nanoreactor" sol-gel.

2.1.7. DESCRIPCIÓN DE UN “NANOREACTOR” SOL-GEL DE SiO₂.

Un reactor químico es un recipiente manufacturado de vidrio, metal u otro material en el que se llevan a cabo reacciones químicas. Tienen diversos tamaños, formas y condiciones de operación, dependiendo de la naturaleza del sistema de reacciones que se llevan a cabo (ver fig. 2.18). Las reacciones químicas pueden ser catalizadas y efectuarse en presencia de una sola fase (líquido o gas), en cuyo caso se conocen como homogéneas, o pueden ocurrir en presencia de más de una fase y se conocen como heterogéneas [72]. De particular interés para nosotros son las reacciones redox, por ejemplo la oxidación del etanol por aniones nitrato ya discutida en la sección 2.1.4.

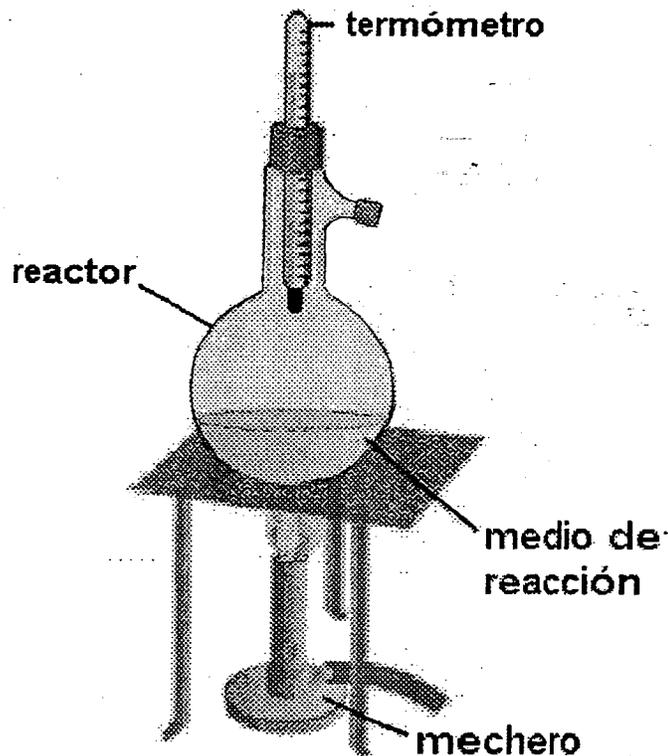


Fig. 2.18. Ejemplo de un reactor químico fabricado con vidrio de borosilicato, operando a alta temperatura.

Como podemos apreciar en la información comentada un poco antes, nuestros sistemas porosos tienen características análogas a las de un reactor químico: son "recipientes" hechos de cadenas poliméricas de SiO_2 , contienen disolventes donde se realizan reacciones redox, hay varias fases presentes, contiene un catalizador y opera a temperatura ambiente y presión constante. Sin embargo, nuestro reactor químico sol-gel tiene dimensiones nanoscópicas. Para mostrar esta aseveración, se utilizó la técnica de adsorción de nitrógeno para medir el tamaño de distribución de poros en nuestros geles. En la figura 2.19 se registró esta medida y lo primero que observamos es una distribución bimodal en el radio de poro con dimensiones predominantes de 2.22 Å y 2.85 Å, respectivamente. No obstante, también hay una amplia variedad de tamaños en el radio de poro (entre 1.5 y 10 Å).

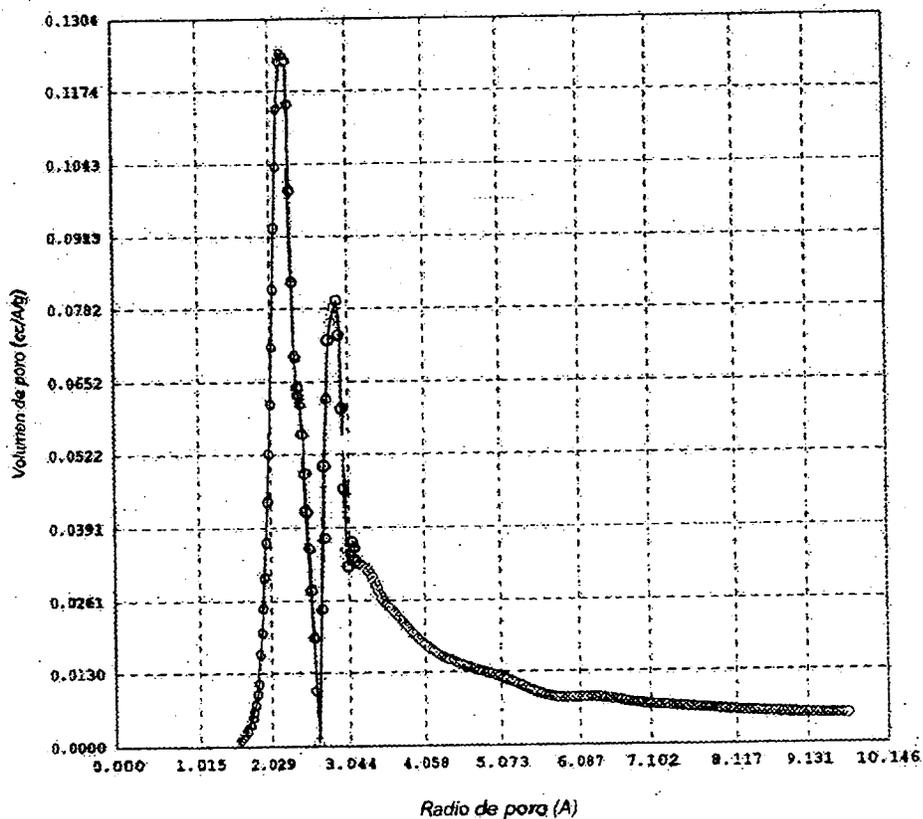


Fig. 2.19. Distribución del tamaño de poro en un gel de SiO_2 preparado sin etanol y con una concentración molar relativa de $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O} = 1/4$.

Las características observadas en la figura 2.19 indican que las partículas del gel de sílice constituyen agregados de naturaleza compleja. Se ha sugerido que una distribución angosta en el tamaño de poros se debe a grupos de partículas de sílice compactadas y uniformes en tamaño [73]. La distancia entre las unidades poliméricas individuales que constituyen un gel disminuye cuando el disolvente se evapora. En estas condiciones podrían generar una estructura densa porque los polímeros tipo cadena penetran entre sí por la fuerte tensión superficial generada durante la evaporación del disolvente. Al mismo tiempo, el polímero en sí mismo se contrae con incremento en su conectividad. Por lo tanto, se forma una estructura densa y en geles catalizados con ácido inorgánico los poros probablemente tienen una forma de ranura [73].

Por otra parte, en la figura 2.20 se registró la isoterma de adsorción obtenida en nuestro sistema en estudio. Los volúmenes de gas adsorbidos a muy bajas presiones nos indican que los geles tienen principalmente microporos [74].

Otras propiedades obtenidas por absorción de nitrógeno para el gel constituido por microporos, se registraron se registran en la tabla 2.4.

Con base a los resultados anteriores consideramos que nuestros geles están constituidos de partículas primarias con microporos y agregados secundarios, según un modelo estructural para geles preparados por el procedimiento sol-gel ya propuesto [74]. No obstante, el tipo de distribución bimodal observada en la figura 2.19 nos sugiere que las partículas coloidales de SiO_2 forman dos tipos de cavidades predominantes. Proponemos que una de las cavidades esta intercomunicada (poro tipo 1) y otra no (poro tipo 2), tal y como lo mostramos esquemáticamente en la figura 2.21.

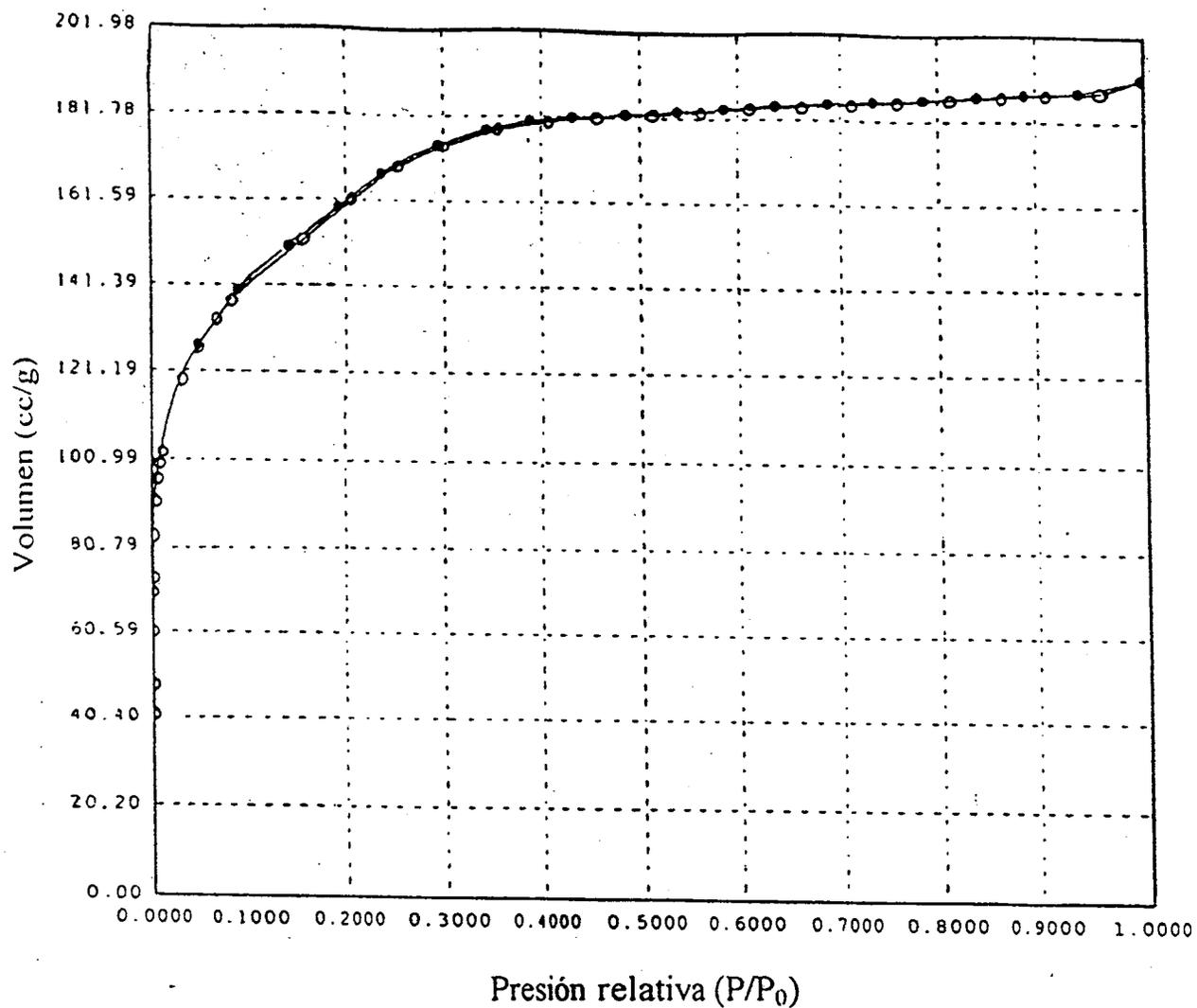


Figura 2.20. Isotherma de adsorción de nitrógeno de un gel de SiO₂ preparado sin etanol y con una concentración molar relativa de TEOS/H₂O = 1/4.

Tabla 2.4. Datos de área superficial, volumen y diámetro de microporos obtenidos por adsorción de nitrógeno en un gel de SiO₂.

Área Superficial m ² /g	Volumen de poro m ³ /g	Diámetro de poro nm
659.7	0.234	1.4

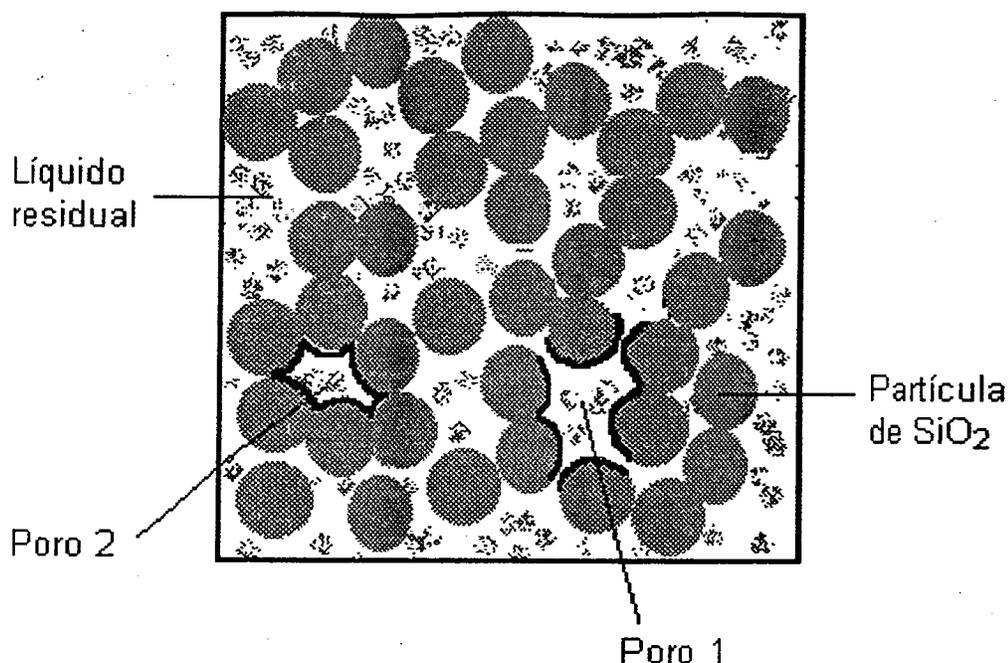


Figura 2.21. Representación esquemática de dos tipos de cavidades porosas en geles de SiO₂.

Las cavidades porosas de diámetro promedio ≈ 1.4 nm operan como "nanoreactores" porque el confinamiento de moléculas de NO₃⁻ y la presencia de grupos -OH₂⁺ permiten iniciar una reacción redox en estas cavidades. Es importante resaltar que este tipo de estudios son de muy reciente desarrollo en el mundo y muy pocos grupos de investigación las realizan. Por ejemplo, se ha estudiado reactividad química bajo condiciones de confinamiento en poros de sílice para la preparación de polioxometalatos, partículas metálicas y materiales híbridos de sílice-carbono [26-27]. Las reacciones químicas correspondientes se llevan a cabo por impregnación de los precursores en el material de sílice poroso y por lo tanto, los poros mencionados se usan como "nanoreactores".

En otro trabajo se ha informado sobre la reducción fotocatalítica de NO_3^- en catalizadores tipo Holandita preparados por el procedimiento sol-gel e impregnados con mezclas de etanol-nitrato [43]. Similarmente, en un estudio realizado en cavidades porosas de zeolitas tipo MCM-41, se han mostrado procesos de transferencia electrónica fotoinducida que favorecen la reducción química de moléculas orgánicas confinadas en los "minireactores" de 2 nm de diámetro [75].

En los ejemplos mostrados se inducen transformaciones químicas porque se agregan al "nanoreactor" los reactivos correspondientes o se proporcionan las condiciones necesarias para su realización. No obstante, hay una propiedad inusual en nuestro reactor sol-gel y que lo distingue de otros reactores inorgánicos: su autonomía para dirigir una reacción, es decir, el reactor puede generar los agentes reductores (etanol y radicales libres), que a su vez reducen especies con alto potencial redox (como NO_3^-), dando lugar a una gran diversidad de productos de reacción a temperatura ambiente (HNO_2 , NO_2 , N_2O_4 , NO , CH_3COOH). No se requiere de luz para promover los procesos de reducción química de NO_3^- y de hecho el reactor mismo es generado por las reacciones de hidrólisis y de condensación del procedimiento sol-gel.

En la figura 2.22 se representa con un diagrama de flujo el procedimiento de la autogeneración del "nanoreactor" sol-gel, las especies químicas que se reducen y los agentes reductores y oxidantes resultantes de las complejas reacciones que hay en nuestros sistemas sol-gel.

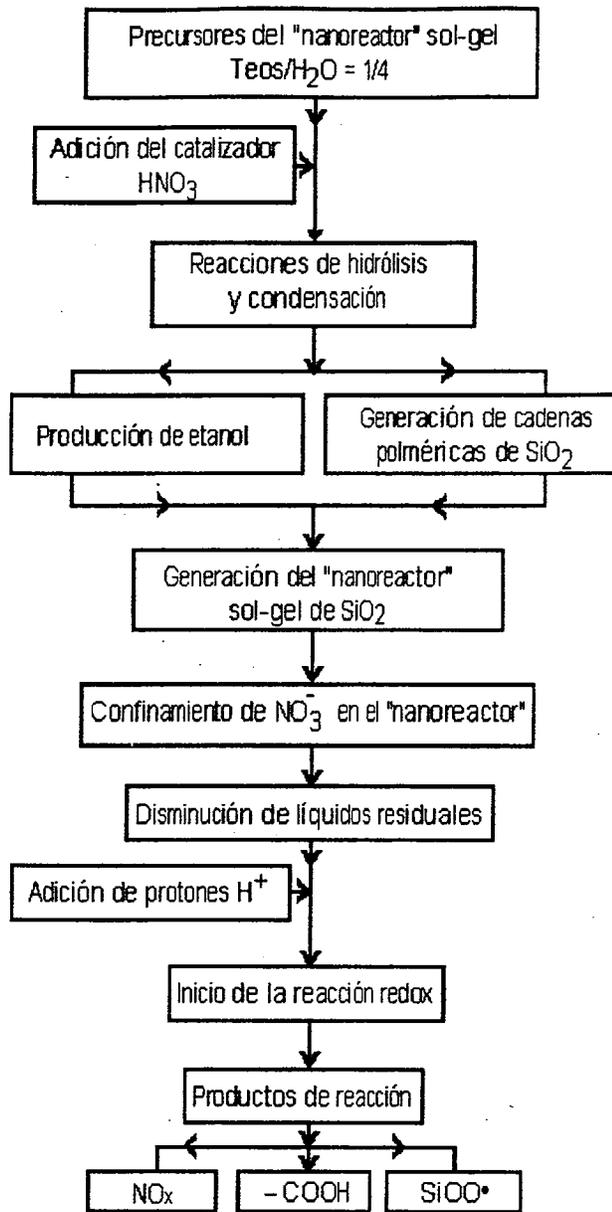


Fig. 2.22. Representación esquemática de la autogeneración de un "nanoreactor" sol-gel y de su forma de operar. También se indican los productos de la reacción redox del "nanoreactor" con especies NO_3^- .

La adición de protones indicada esquemáticamente en la figura 2.22 no siempre fue necesaria para inducir la reacción redox correspondiente, es decir, de forma espontánea el sistema puede iniciar este proceso. Manipulando las propiedades del reactor y de las especies presentes en su interior, es posible tener un control sobre la selectividad de una reacción redox particular. Además, debido a las características del "nanoreactor" sol-gel de sílice, podrían efectuarse procesos redox con otras especies químicas. Fácilmente pueden agregarse al inicio de las reacciones sol-gel y un proceso redox con el "nanoreactor" podría generar otros productos diferentes y nuevas propiedades en el material resultante. (ver sección siguiente).

El descubrimiento realizado en este trabajo sobre reducción de NO_3^- a HNO_2 , NO_2 , N_2O_3 , NO , N_2 y oxidación del etanol a ácido acético CH_3COOH en cavidades porosas sol-gel de dimensiones nanoscópicas, nos permite indicar que estos sistemas pueden funcionar como un **"nanoreactor"**. Proponemos este concepto y lo utilizaremos para describir un espacio físico nanométrico constituido por cadenas cerradas tridimensionales de oligómeros del gel de sílice, que forman cavidades llenas de líquidos residuales interconectadas o no, en las cuales se realizan reacciones químicas. El "nanoreactor" también tiene centros paramagnéticos posiblemente provenientes del ión superóxido O_2^- , los cuales están distribuidos a lo largo de toda la red sol-gel.

En la figura 2.23 se muestra una representación esquemática del "nanoreactor" sol-gel.

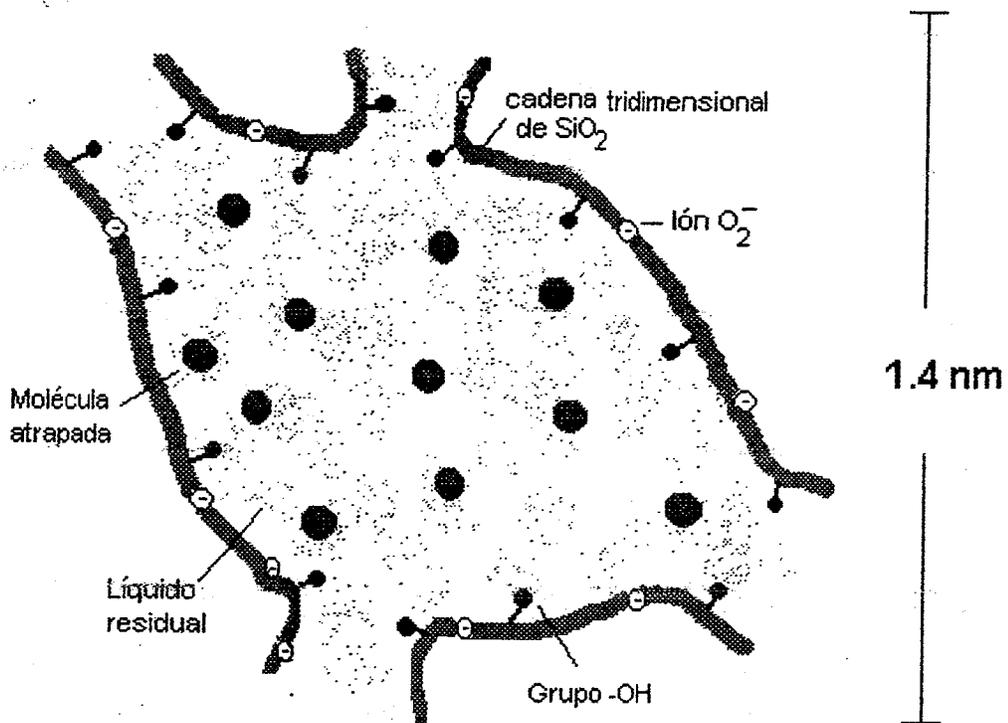


Fig. 2.23. Representación esquemática de una cavidad de oligómeros de sílice conteniendo líquido residual operando como un "nanoreactor" sol-gel.

En las siguientes secciones investigamos la reducción química de cationes metálicos de Ag^+ , corroborando la operatividad del "nanoreactor" como tal, que en nuestro caso nos permitirá generar especies metálicas coloidales y estudiar sus propiedades ópticas lineales de absorción, fenómenos de transporte, autocatálisis y efectos termocrómicos. Este tipo de estudio es muy atractivo por sus potenciales aplicaciones prácticas.

2.2. DINÁMICA DE GENERACIÓN, NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE PARTÍCULAS METÁLICAS EN LOS "NANOREACTORES" SOL-GEL DE SiO₂.

Las propiedades redox de los sistemas sol-gel de SiO₂ estudiadas en la sección precedente, nos permitieron generar partículas metálicas nanoscópicas de plata a partir de sus iones incorporados en los "nanoreactores" sol-gel. Los mecanismos de formación de estas partículas metálicas se discutieron a partir de medidas de RPE y espectroscopía UV-vis. Estas medidas se obtuvieron durante las reducciones de aniones NO₃⁻ y cationes metálicos observadas en geles de SiO₂ que fueron preparados utilizando AgNO₃ como fuente de iones Ag⁺. Con un tratamiento térmico aplicado a los geles, se observó que los aniones NO₃⁻ son reducidos a óxidos de nitrógeno de bajo estado de oxidación. Los iones Ag⁺ en presencia de óxido nítrico forman Ag₂O (óxido de plata) y durante el calentamiento del gel, se descompone en partículas metálicas nanoscópicas. Éstas crecen de tamaño originando grandes agregados metálicos en las cavidades porosas que constituyen el "nanoreactor" sol-gel. Los fenómenos de agregación se llevaron a cabo por medio de un proceso autocatalítico, incluso a temperatura ambiente. Otro mecanismo de la generación de partículas metálicas en este proceso, lo explicamos por la transferencia de electrones provenientes del radical SiOO[•] hacia los iones Ag⁺. También se estudiaron los efectos de superficie de nanopartículas metálicas de plata con su entorno local y procesos óxido-reducción repetitivos en éstas. El conocimiento de los procesos redox y de los fenómenos de agregación de partículas metálicas en sistemas sol-gel, nos permitió conocer la forma de controlar el tamaño y la estabilidad de los agregados metálicos y por lo tanto las propiedades ópticas.

2.2.1. PROPIEDADES ÓPTICAS DEL SISTEMA GEL DE SiO₂ CONTAMINADO CON IONES Ag⁺ Y NO₃⁻.

En la fase sol, la adición de la sal de AgNO₃ en solución proporciona especies de aniones NO₃⁻ y de cationes metálicos Ag⁺. Durante la aparición de la fase gel ambos iones son atrapados en la red sol-gel y debido a que tienen espectros UV-vis característicos pueden ser utilizados como sondas para estudiar la transición ion → átomo de plata. En geles envejecidos (≈1 mes) y preparados en condiciones similares pero a diversas concentraciones de sal metálica AgNO₃, las formas de los espectros de absorción tienen las características mostradas en la figura 2.24. Se observan las absorciones correspondientes a especies de aniones NO₃⁻ alrededor de 300 nm. La absorción que se observa alrededor de 310 nm se debe al cambio de lámpara que realiza el espectrofotómetro durante la corrida de la muestra.

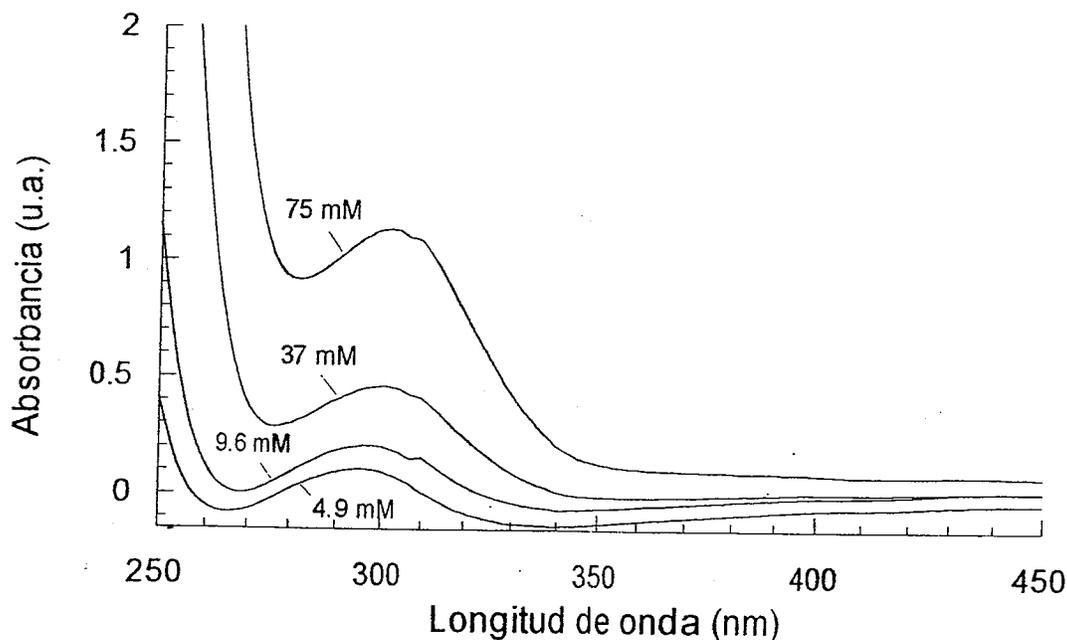


Fig. 2.24. Espectros de absorción de geles de sílice contaminados con varias concentraciones de la sal metálica AgNO₃. La preparación de los geles se efectuó con relaciones molares TEOS/H₂O/EtOH = 1/4/3. Tiempo de envejecimiento, 1 mes.

En etapas tempranas de envejecimiento del gel la cantidad de líquidos residuales en el interior de los "nanoreactores" sol-gel es todavía importante, razón por la cual con un envejecimiento cercano a un mes, los aniones NO_3^- están hidratados y sus máximos de absorción se observan a 300 nm particularmente para $[\text{Ag}^+]_0 \geq 33 \text{ mM}$. Aparentemente en estos geles preparados con alcohol no se favorece el establecimiento de ligaduras de los aniones NO_3^- con la red, tal y como se observa en las figura 2.24 y más claramente en la figura 2.25. Sin embargo, para tiempos muy largos de envejecimiento de los geles (meses) e independientemente de la concentración de aniones NO_3^- , siempre observamos un desplazamiento hacia el azul del máximo (absorción a 290 nm). De acuerdo con los resultados discutidos en la sección 2.1.2, en estos geles también se presenta una ligadura del anión NO_3^- con grupos $-\text{OH}$ a través de un puente de hidrógeno.

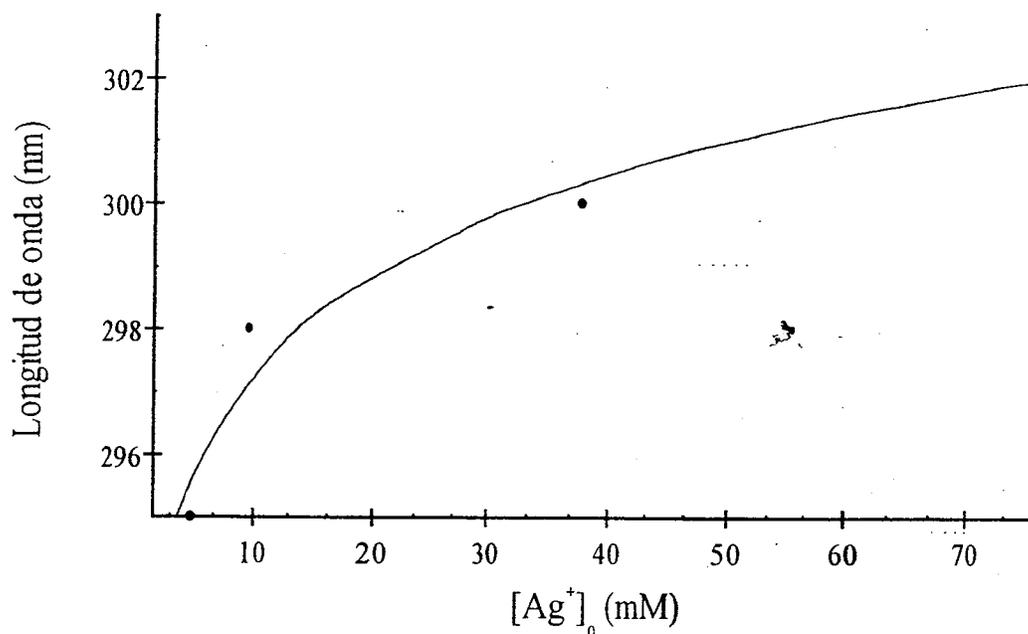


Fig. 2.25. Desplazamiento batocrómico del máximo de absorción de especies de NO_3^- en geles de SiO_2 en función de la concentración de iones Ag^+ . Estos cationes fueron añadidos en la fase sol y su concentración molar se denota como $[\text{Ag}^+]_0$.

Por otra parte, la identificación en el espectro UV-vis de especies correspondientes a iones Ag^+ no es sencilla, debido a que la absorción de los iones plata se localiza en la región UV (en el intervalo de 200-250 nm) y su espectro de absorción sólo puede ser estudiado en vidrios ultrapuros con bajo contenido de otros iones absorbentes en la región UV, tales como iones metálicos de transición. No obstante, se han observado espectros de absorción UV-vis de iones Ag^+ incorporados a muy baja concentración en vidrios de borosilicato y borato [76].

El estudio en vidrios de las propiedades ópticas de iones Ag^+ ha sido limitado porque a la temperatura de fusión de estos vidrios (1300-1500 °C), los iones plata se reducen a partículas metálicas [76]. Sin embargo, la alta pureza de fabricación que se logra en los sistemas sol-gel y la facilidad de incorporación de iones metálicos, nos permite estudiar propiedades ópticas del sistema $\text{SiO}_2\text{-Ag}^+$. Por consiguiente, para estudiar las probables transiciones electrónicas provenientes de estos iones contenidos en vidrios preparados por el procedimiento sol-gel utilizamos la espectroscopía UV-vis.

Primero estudiemos las transiciones en geles "secos", es decir, en geles tratados térmicamente con la finalidad de eliminar especies de nitrato, agua y residuos orgánicos. En la figura 2.26, se muestran las absorciones de iones Ag^+ para tres concentraciones diferentes, en geles de sílice tratados térmicamente a 900 °C por 30 minutos. Como puede observarse en la fig. 2.26, la presencia de los iones plata produce una fuerte absorción en la región del UV cercano. Los espectros de absorción no cambiaron en función del tiempo, indicando la relativa estabilidad a la reducción de iones Ag^+ en vidrios sol-gel de sílice ultrapuros.

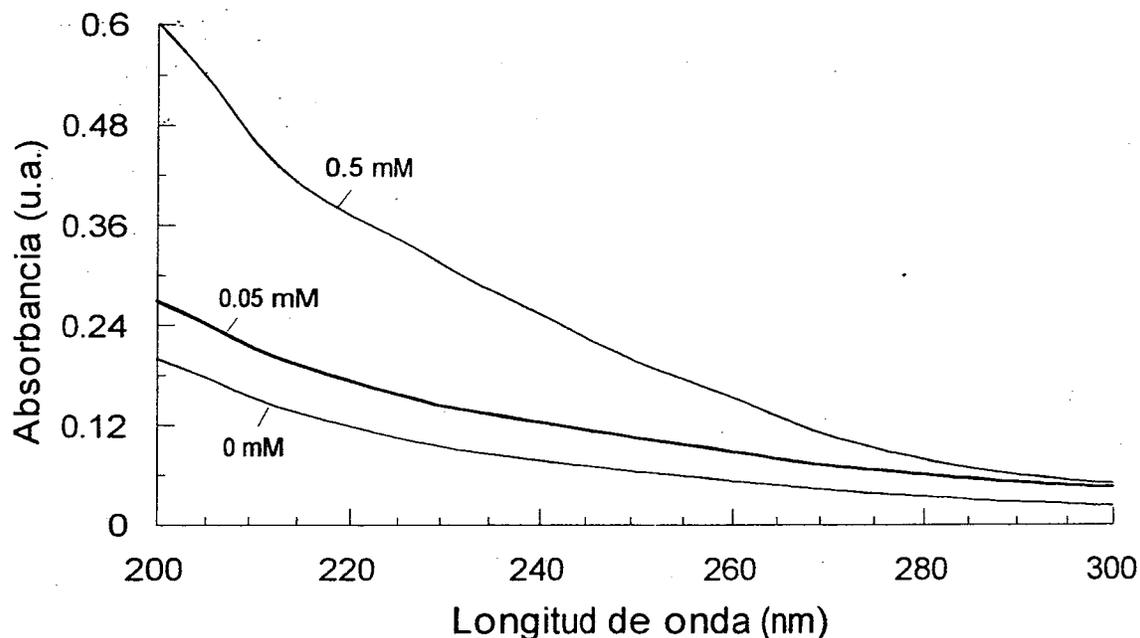


Fig. 2.26. Espectros de absorción de iones Ag^+ incorporados en vidrios preparados por el procedimiento sol-gel de SiO_2 a diferentes concentraciones. $T = 900^\circ\text{C}$, $t_{\text{cal}} = 30$ min. Línea base: aire.

En la figura 2.27 se muestra el espectro de absorción de iones Ag^+ a 0.5 mM obtenido por sustracción de la línea base de un gel no contaminado con iones plata (curva 0 mM de la fig. 2.26). Dos hombros principales se observan en 204 y 223 nm. Estas energías de absorción son comparables con las observadas en vidrios de borosilicato- Ag^+ , cuyos máximos de absorción se localizan en 202 y 227 nm y se atribuyen a transiciones electrónicas en niveles $4d \rightarrow 5s$ de iones Ag^+ [76].

Por otra parte, en geles "húmedos" existe una gran cantidad de líquidos residuales en los "nanoreactores" sol-gel, y para observar las transiciones electrónicas debido a iones Ag^+ es necesario restar una línea base correspondiente al gel sin contaminar con iones plata (ver sección siguiente). El resultado observado en el espectro UV-vis es una banda localizada a 250 nm y en la tabla 2.5, se resumen las posiciones de los máximos de absorción de iones plata registradas en diferentes entornos [76] y también las registradas en nuestros geles.

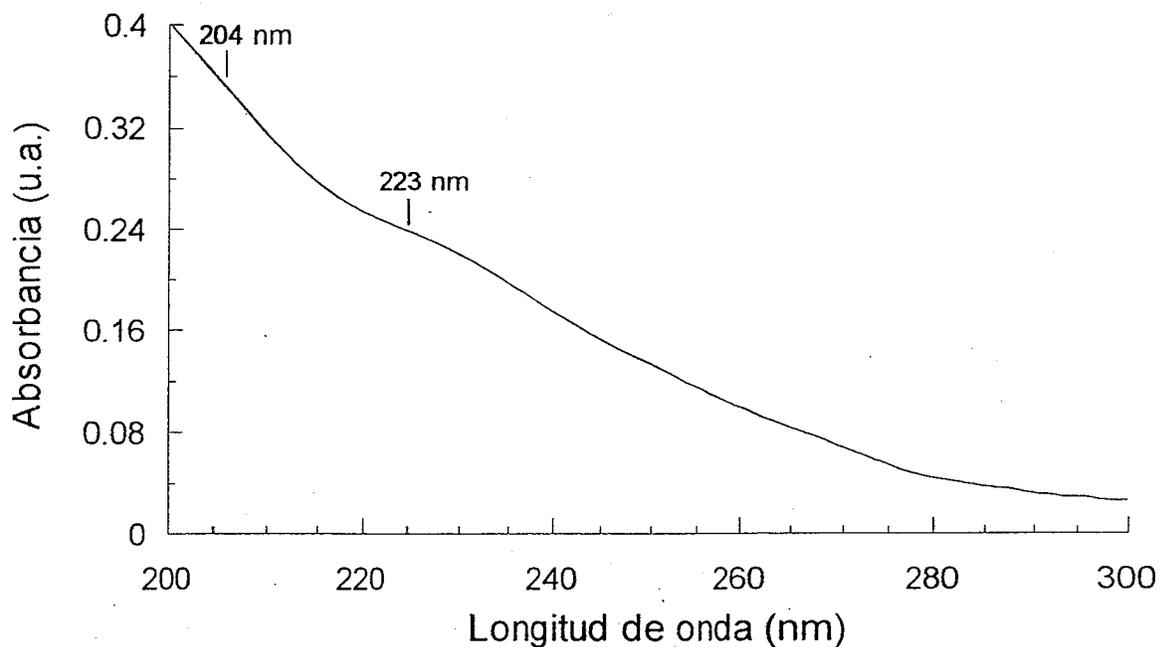


Fig. 2.27. Espectro de absorción de iones Ag⁺ en un gel de SiO₂ con [Ag⁺] = 0.5 mM. Se ha restado la absorción correspondiente al gel de SiO₂ sin contaminar.

Tabla 2.5. Valores de los niveles de energía en nm de iones Ag⁺ medidos en diferentes entornos [76] y en gels de SiO₂ obtenidos en este trabajo.

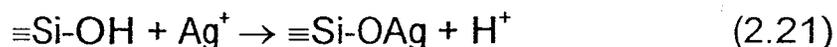
Íon libre	Ag ⁺ en Sol. Ac. KOH	Ag ⁺ -Borato	Ag ⁺ -Boro silicato	Ag ⁺ en gel de SiO ₂ calentado a 900 °C	Ag ⁺ en gel de SiO ₂ a 20 °C
255	225	208	227	223	250
245		192	202	204	
229					
217					

Comparando las absorciones de iones Ag^+ en vidrios de borosilicato y en vidrios obtenidos por calentamiento del gel a $900\text{ }^\circ\text{C}$, deducimos que en este último sistema las absorciones son debidas a transiciones electrónicas de iones plata de los niveles 4d a 5s. Adicionalmente, el valor de los máximos de absorción para iones Ag^+ en diferentes entornos e indicados en la tabla 2.5, nos da una idea de la magnitud del enlace de iones Ag^+ con átomos de oxígeno y con base a esta información, queremos discutir el carácter iónico o covalente de una probable ligadura Ag-O en vidrios sol-gel.

De la tabla 2.5 observamos que la energía de las absorciones de iones Ag^+ en vidrios sol-gel "secos", es muy similar a la observada en vidrios de borosilicato- Ag^+ y en la solución acuosa 10 M de KOH . En vidrios de borato de sodio- Ag^+ , el desplazamiento al azul (192 nm) comparado con las energías de absorción de los iones libres (255 nm), se ha explicado por el carácter parcialmente covalente de las ligaduras Ag-O [76]. Por el contrario, las absorciones observadas en vidrios de borosilicato- Ag^+ se han asociado a una ligadura Ag-O de carácter iónico [76].

De forma similar, en nuestros geles de $\text{SiO}_2\text{-Ag}^+$ calentados a alta temperatura existe un carácter iónico de Ag^+ proveniente de un enlace Ag-O más que un carácter parcialmente covalente. Después del tratamiento térmico de los geles, la movilidad del ión metálico disminuye significativamente. Debido al aumento de densidad de la red de SiO_2 y a las características del entorno de estos iones, es muy probable la formación de ligaduras Ag-O. Las cantidades relativas de oxígenos ligados o no ligados a la red sol-gel pueden influenciar el carácter iónico de la ligadura Ag-O. Por el contrario, en geles "húmedos" observamos que la energía del máximo de absorción es muy cercana a la del ión libre (ver tabla 2.5), lo cual indica que en geles sin tratamiento térmico los iones Ag^+ no se encuentran ligados.

De acuerdo con los resultados anteriores estamos proponiendo la existencia de especies Ag-O-Si, debido a la probable formación de un silicato de plata en nuestros geles. Sin embargo, se realizó una investigación bibliográfica sobre los minerales de plata conocidos y no se encontró ninguna información de la existencia de silicatos de plata en la naturaleza. A pesar de esto, en otros trabajos también se han propuesto enlaces Ag-O-Si en sistemas sol-gel de SiO₂ contaminados con iones Ag⁺ [16, 18]. De hecho se ha observado una banda en 883 cm⁻¹ en el espectro infrarrojo registrado en películas sol-gel contaminadas con iones Ag⁺, y se asignó a grupos terminales Si-O que dan origen a la especie Si-O-Ag según el siguiente proceso [18]:



Paralelamente se ha informado sobre la preparación de un silicato de plata por el procedimiento sol-gel y se han caracterizado sus propiedades eléctricas [77].

En nuestra opinión la posible existencia de una ligadura Si-O-Ag puede ser un resultado fundamental para lograr un control en el tamaño de nanopartículas metálicas de plata, porque podría lograrse una distribución de tamaños de partícula más homogéneo, de manera similar que cuando se utiliza un agente estabilizador de tamaño de partícula en fase líquida [78] o cuando se añade un alcóxido funcional como acomplejante de iones Ag⁺ [79].

2.2.2. REDUCCIÓN DE ESPECIES DE NO_3^- EN EL SISTEMA GEL DE SiO_2 CONTAMINADO CON AgNO_3 .

Como ya hemos mencionado antes, la reducción química de compuestos de nitrógeno se induce por la impregnación de un ácido inorgánico en el gel. Recordemos que por este procedimiento inicialmente se genera un complejo entre aniones NO_3^- y grupos hidróxilo $-\text{OH}$ (absorción a 290 nm), que a su vez favorece el proceso redox. Sin embargo, en geles de SiO_2 contaminados con iones Ag^+ y aniones NO_3^- se observaron procesos espontáneos de reducción química de NO_3^- a temperatura ambiente, sin necesidad de impregnar el gel con ácido inorgánico. En la figura 2.28 se muestran estos cambios en el espectro de absorción con el tiempo de envejecimiento del gel como parámetro.

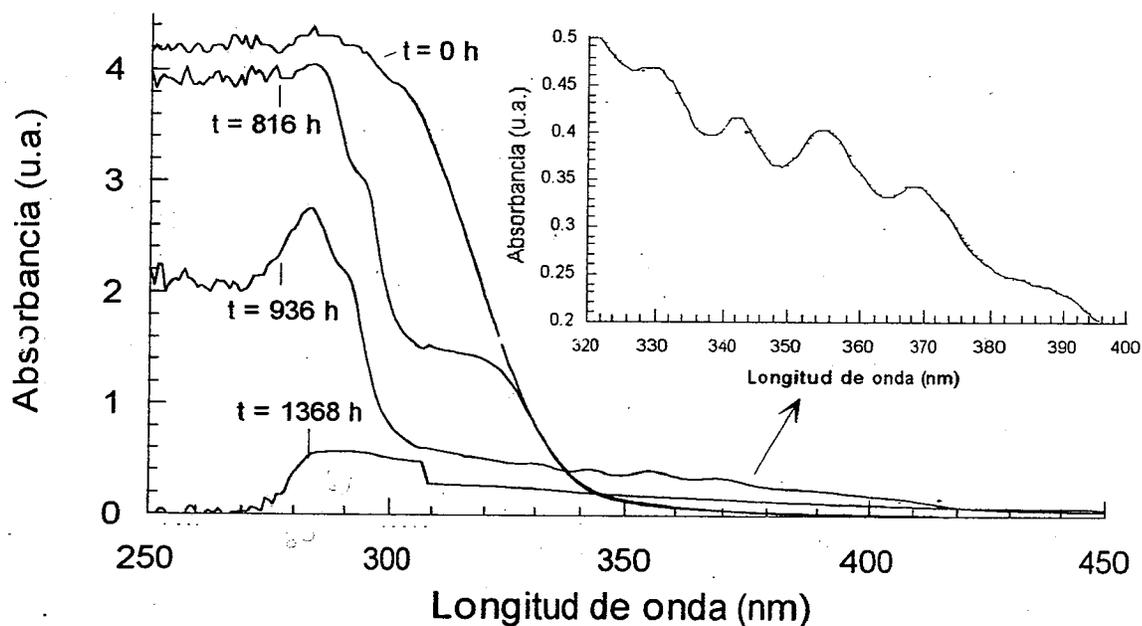


Fig. 2.28. Reducción química de especies de NO_3^- en función del tiempo de envejecimiento de un gel preparado con $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}/ = 1/4/3$. El espectro de la figura insertada corresponde a HNO_2 producido a $t = 936$ h. Línea base: celda de plástico conteniendo TEOS. $[\text{AgNO}_3]_0 = 75$ mM.

En el espectro del gel que apenas se ha originado ($t = 0$ h), se observan absorciones con intensidad alta a alrededor de 290-300 nm, probablemente correspondientes a complejos de nitrato y aniones de nitrato hidratados, respectivamente. Durante las primeras fases de evolución se observa que los geles preparados en estas condiciones son transparentes y sin color. A $t = 816$ h (34 días) de envejecimiento observamos en el espectro UV-vis la banda a 315 nm. Sin embargo, en fases avanzadas del añejamiento del gel ($t = 936$ h), espontáneamente se observa que el gel presenta un color verde, fenómeno ya mencionado en la sección 2.1.3. En esta fase, el espectro de absorción presenta la estructura fina con bandas separadas 13 nm entre sí (ver figura insertada), correspondiente al ácido nitroso HNO_2 . A $t = 1368$ h (57 días) se observa claramente la banda asignada a complejos de NO_3^- -etanol (absorción a 290 nm).

No obstante, el espectro registrado para $t = 816$ h (34 días) en la figura 2.28, nos da un indicio de que probablemente ocurrió un proceso redox de NO_3^- antes de la evidente generación de la banda a 290 nm (espectro a $t = 1368$ h). Este resultado sugiere que probablemente existan ciclos redox repetitivos de aniones NO_3^- .

Por otra parte, el etanol utilizado en la preparación de estos geles (≈ 6.4 M medido en fase sol) y la cantidad adicional de especies NO_3^- provenientes de la sal de plata, pone en evidencia que el proceso de reducción química de nitratos depende de la razón molar $-\text{OH}/\text{NO}_3^-$, siempre y cuando la cantidad de agua disminuya notablemente. En geles no contaminados con AgNO_3 , el color verde y la estructura fina no son observados espontáneamente durante el añejamiento del gel.

La formación de la estructura fina observada espontáneamente en la figura 2.28 es reproducida si un gel de SiO_2 contaminado con AgNO_3 y envejecido pocas semanas, es "impregnado" durante 5 minutos con un ácido inorgánico fuerte (excepto HCl). La figura 2.29 muestra un ejemplo de la evolución en el tiempo del espectro de absorción después de impregnar con HNO_3 14.80 M. En la realización de estas medidas, también colocamos en el espectrofotómetro un gel sin contaminar con iones plata, con la finalidad de restar las transiciones del gel no contaminado con AgNO_3 , por lo que los espectros presentados son originados únicamente por las transiciones de especies de Ag^+ y aniones NO_3^- , pero no las provenientes del gel de SiO_2 puro.

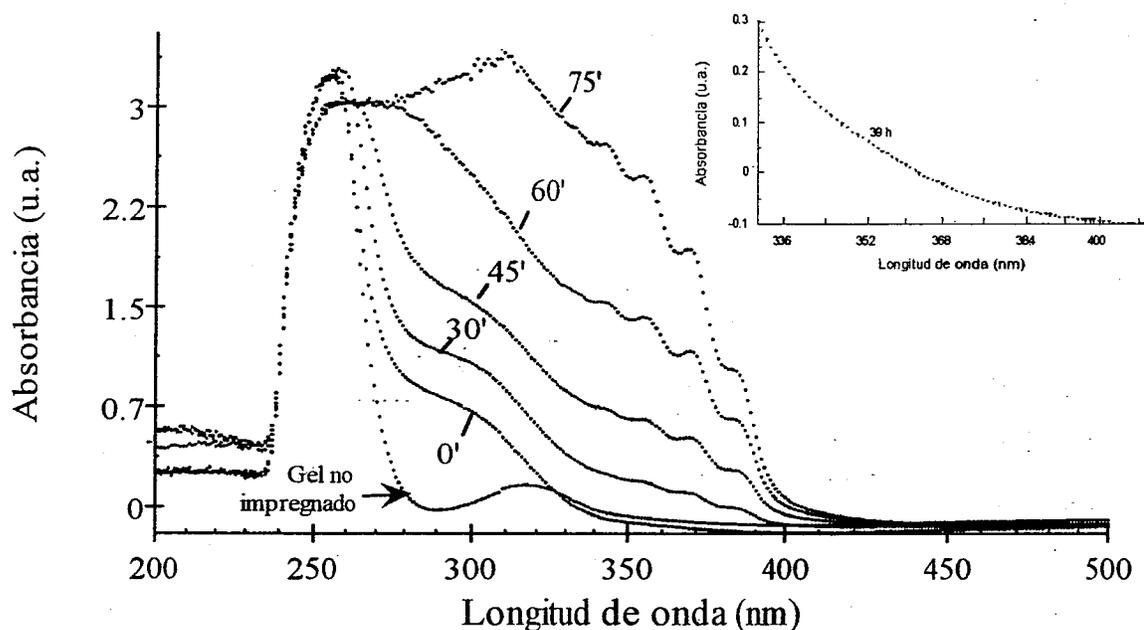


Fig. 2.29. Reducción de NO_3^- en un gel de SiO_2 - AgNO_3 añejado varias semanas y posteriormente impregnado con HNO_3 14.8 M. Los números indican el tiempo transcurrido en minutos después de impregnar. La figura insertada muestra el espectro de absorción a las 39 horas siguientes.

En estos espectros se observa una banda de absorción localizada en 250 nm. Esta es asignada a iones Ag^+ no ligados, es decir en estado "libre". Bandas a 250 nm con características similares a las observadas en geles de sílice, son observadas en soluciones acuosas de AgNO_3 usando como línea base en el registro del espectro, soluciones acuosas de ácido nítrico.

Antes de la formación de HNO_2 (espectro con estructura), suceden todos los eventos ya discutidos antes. No obstante, aquí estamos interesados en estudiar la probable influencia que tienen las especies de nitrógeno en la formación de plata coloidal. Una respuesta parcial se observa en la figura insertada. Pasadas 39 horas después de impregnar con HNO_3 , la especie HNO_2 desaparece. Sin embargo, durante la evolución observada o al final de ésta, no hay formación de nanopartículas metálicas de plata caracterizadas por una absorción UV-vis alrededor de 400 nm [13-21].

Estos resultados son consistentes con el hecho de que el ión NO_3^- , siendo un agente oxidante, obviamente nunca reduce a los iones Ag^+ . Por consiguiente, en una primera aproximación podemos decir que los electrones que reducen los cationes metálicos, no provienen de óxidos de nitrógeno.

A continuación mostramos que las propiedades redox que hemos discutido en los sistemas sol-gel de sílice con aniones nitrato, también permiten la generación de partículas metálicas de plata.

2.2.3. REDUCCIÓN DE ESPECIES Ag^+ EN EL SISTEMA GEL DE SiO_2 CONTAMINADO CON AgNO_3 .

Geles conteniendo diversas concentraciones de iones Ag^+ se calientan a 150 y a 550 °C por 30 minutos. Después de este tratamiento se registran por espectroscopía UV-vis los cambios en el espectro de absorción de los geles preparados a base de $\text{SiO}_2\text{-Ag}^+$. Para fines de comparación, a partir de ahora la absorbancia en las gráficas UV-vis ya no se dará en unidades arbitrarias, sino en términos del coeficiente de absorción α . Resultados típicos se muestran en la figuras 2.30 y 2.31.

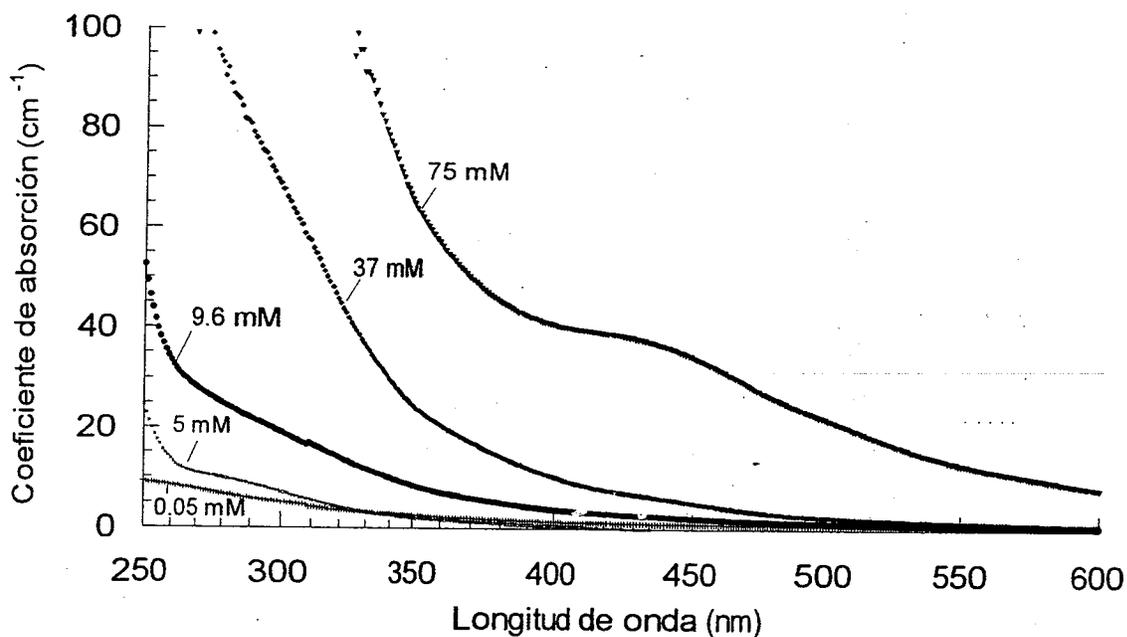


Fig. 2.30. Cambios en los espectros de absorción en geles de SiO_2 contaminados con Ag^+ y calentados a 150 °C. Los números indican las concentraciones molares del ión Ag^+ en fase sol. Relación molar para la síntesis del gel: $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 1/4/3$. Línea base : aire.

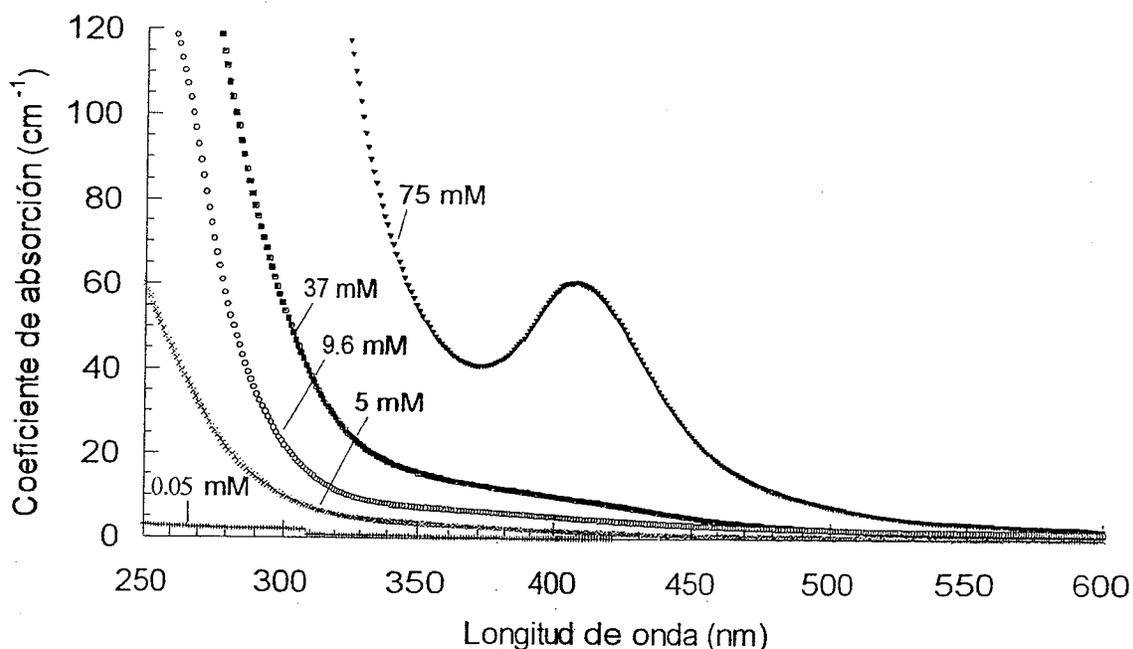


Fig. 2.31. Cambios en los espectros de absorción en geles de SiO_2 contaminados con Ag^+ y calentados a 550°C . Los números indican las concentraciones molares del ión Ag^+ en fase sol. Relación molar para la síntesis del gel: $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 1/4/3$. Línea base : aire.

Físicamente observamos que todos los geles presentan un color amarillo, excepto para concentraciones de ión metálico $\leq 0.05 \text{ mM}$, los cuales son transparentes e incoloros. El espectro de absorción para geles tratados térmicamente con el intervalo de concentración de iones plata entre $0.05 < [\text{Ag}^+] < 75 \text{ mM}$, no definen una banda de absorción, sino que se aprecia un comportamiento asintótico del espectro UV-vis. También deducimos de manera cualitativa que para altas concentraciones de iones Ag^+ incorporados en el gel (por ejemplo, 75 mM), y posteriormente calentados a 150 y 550°C se favorecen absorciones selectivas de luz tipo Lorentz localizadas a 420 y 407 nm , respectivamente. Estas absorciones corresponden a modos dipolo colectivos de los electrones de conducción de partículas metálicas nanoscópicas de plata y son llamados plasmones de superficie [13-17]. Esta respuesta óptica y otras características observadas en los espectros de las figuras 2.30 y 2.31 se discuten a continuación.

2.2.4. LA RESPUESTA ÓPTICA DEL PLASMÓN DE SUPERFICIE.

Si se considera que los electrones de la superficie de las partículas metálicas esféricas son altamente deslocalizados, la presencia de un campo electromagnético E incidiendo en éstas, causa un movimiento oscilatorio de los electrones de conducción y un campo inducido E_{int} en su interior. Debido a este efecto aparece un campo local E_L en la vecindad de la esfera (ver fig. 2.32) y tiene un valor máximo a una frecuencia de resonancia ω_s que puede observarse en la parte visible o ultravioleta del espectro electromagnético.

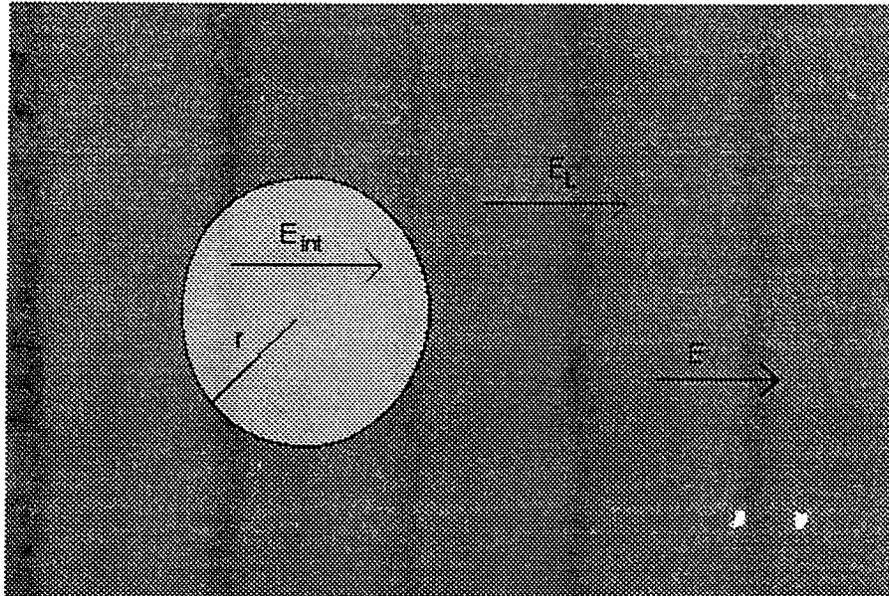


Fig. 2.32. Una pequeña esfera metálica de diámetro $2r$ introducida en un medio dieléctrico. Los campos E_{int} , E_L y E están definidos en el texto.

Utilizando el modelo de un gas de electrones libres se predice que a la frecuencia de resonancia del plasmón de superficie, puede haber un gran aumento del campo local E_L en la vecindad de la partícula metálica y en el límite cuasi-estático, este campo local se relaciona con el campo aplicado E por la siguiente expresión [80]:

$$f(\omega) = \frac{E_{int}}{E} \approx \frac{E_{int}}{E_L} \approx \frac{3\epsilon_m}{\hat{\epsilon}(\omega) + 2\epsilon_m} \quad (2.22)$$

$f(\omega)$ se define como el factor de campo local, $\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$ es la constante dieléctrica compleja del metal y ϵ_m es la constante dieléctrica del medio respectivamente. El denominador de la ecuación 2.22, establece la condición de resonancia del plasmón de superficie para una esfera:

$$\epsilon_1(\omega_s) + 2\epsilon_m = 0 \quad (2.23)$$

Se puede demostrar que el coeficiente de absorción $\alpha(\omega)$ de pequeñas partículas metálicas de forma esférica, depende del campo local como se indica a continuación [80]:

$$\alpha(\omega) = \frac{\omega}{c\sqrt{\epsilon_m}} \phi |f(\omega)|^2 \epsilon_2 \quad (2.24)$$

c es la velocidad de la luz y ϕ es la fracción de volumen ocupada por el metal (generalmente <1).

El color de los coloides metálicos se debe a la resonancia del plasmón de superficie gobernado por el término $|f(\omega)|^2$ en la ecuación anterior. El coeficiente de absorción es igual al coeficiente de extinción calculado utilizando la teoría de Mie para la aproximación dipolar cuasi-estática, como se indica en la siguiente expresión [81]:

$$\alpha(cm^{-1}) = \frac{18\pi\phi \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\omega)}{(2\epsilon_m + \epsilon_1(\omega))^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (2.25)$$

La aproximación esta justificada para pequeñas partículas esféricas tales que $2r < \lambda$, donde λ es la longitud de onda de la luz incidente [80].

De la ecuación 2.25 observamos que la respuesta esperada del plasmón de superficie en el espectro de absorción óptico es tipo Lorentz. Experimentalmente, la forma del espectro de absorción que medimos en geles contaminados con iones plata a una concentración de 75 mM y posteriormente calentados a 150 y a 550 °C, es consistente con la predicción teórica.

Otras propiedades ópticas de estos sistemas se han registrado en la tabla 2.6 y observamos diferencias en la longitud de onda del máximo de absorción (λ_m), la intensidad de absorción (α_m), así como el ancho de banda a media altura del máximo ($W_{1/2}$). Estas diferencias muestran que las condiciones de preparación de la muestra (por ejemplo, temperatura de calentamiento), influyen mucho en el tipo de la respuesta óptica del plasmón de superficie.

Tabla 2.6. Propiedades ópticas de partículas metálicas de plata obtenidas después de un tratamiento térmico en geles de SiO₂-Ag⁺. Geles preparados con la relación molar TEOS/H₂O/EtOH = 1/4/3. [Ag⁺]₀ = 75 mM

Temperatura (°C)	$W_{1/2}$ (nm)	α_{max} (cm ⁻¹)	λ_{max} (nm)
150	150	38.72	420
550	69	60.50	407

Otro ejemplo sobre la dependencia de las propiedades ópticas de pequeñas partículas metálicas con las condiciones de preparación del gel, se observó cuando se calentaron geles de SiO₂-Ag⁺ preparados en iguales condiciones, excepto que sólo se varió la cantidad de etanol. Después del tratamiento térmico los espectros de absorción de estas muestras tuvieron diferentes respuestas ópticas, tal y como se observa en la figura 2.33.

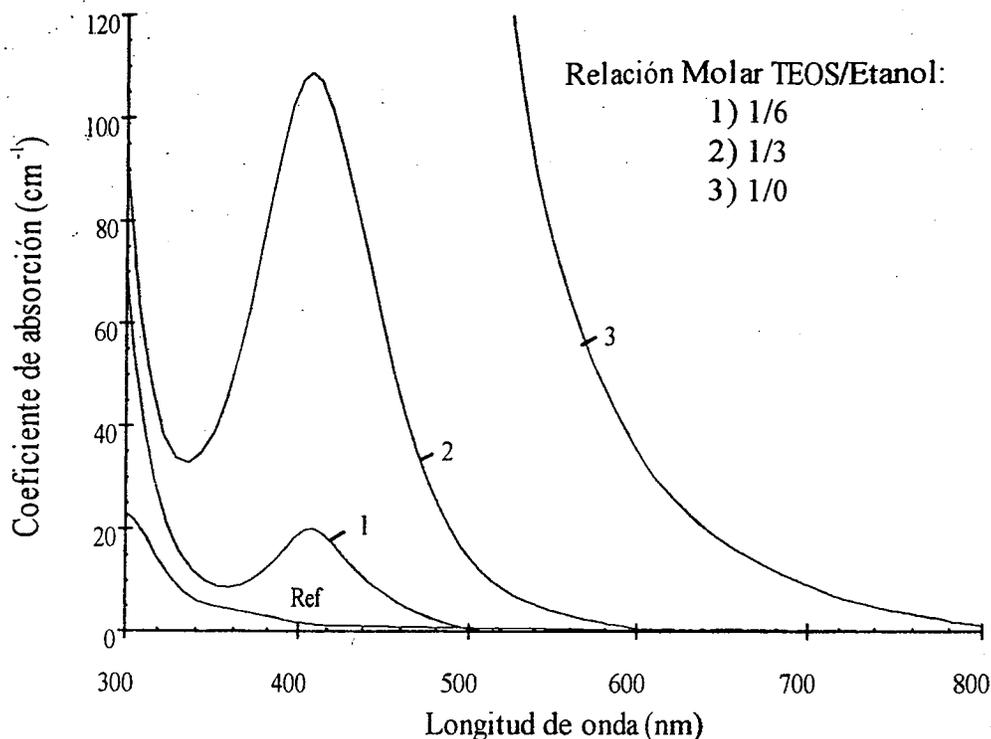


Fig. 2.33. Espectros de absorción de geles de $\text{SiO}_2\text{-Ag}^+$ después de un tratamiento térmico a 550°C por 1 h. En la preparación de estos geles sólo se varió la relación molar TEOS/EtOH indicada en la figura. La razón molar TEOS/ Ag^+ se mantuvo constante. Línea base: Gel de SiO_2 .

En geles conteniendo partículas metálicas y preparados sin etanol no tuvimos un buen control de las propiedades ópticas, ya que se presentaron efectos de agregación de partículas metálicas muy notables en cortos periodos de tiempo (minutos). Este efecto causó que los espectros de absorción fueran asimétricos y con valores de $W_{1/2}$ muy grandes. En cambio, en geles conteniendo partículas metálicas y preparados con etanol, se logró un mejor control en las propiedades ópticas y por esta razón se eligió la relación molar TEOS/ H_2O /EtOH = 1/4/3 para los estudios que realizamos en este trabajo con partículas metálicas. La influencia del etanol en las propiedades ópticas de pequeñas partículas metálicas en sistemas sol-gel fue recientemente reportado por nosotros [82]. Recordemos que las propiedades redox del "nanoreactor" no desaparecen en geles preparados con etanol y el estudio realizado en la sección 2.1 se utilizará para explicar el mecanismo de generación de partículas metálicas en estos nanosistemas sol-gel.

Por otra parte, en la figura 2.34 se muestra una fotografía de microscopía electrónica de transmisión de la muestra preparada con la razón molar TEOS/EtOH = 1/3 (ver figura 2.33). La imagen observada confirma la existencia de las partículas metálicas incorporadas en los geles de sílice y que han sido obtenidas por tratamiento térmico. Como podemos observar de esta imagen el agregado metálico tiene forma aproximadamente esférica. En un barrido de la muestra se observaron agregados pequeños y grandes (hasta 20 nm en diámetro), pero predominaron los agregados pequeños con un diámetro promedio de 4 nm. Adicionalmente, se observó que las partículas metálicas fueron cristalinas [83].

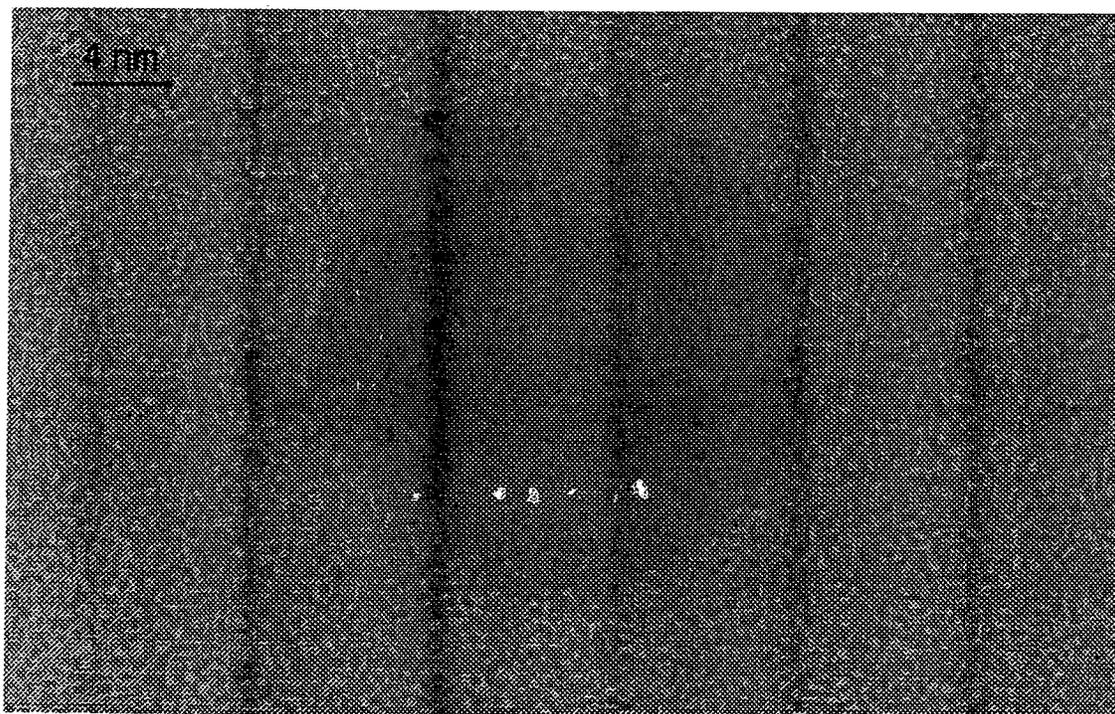


Fig. 2.34. Microscopía electrónica de transmisión de un agregado metálico de plata incorporado en un gel de SiO_2 preparado con TEOS/ H_2O /EtOH = 1/4/3. $[\text{Ag}^+]_0 = 37 \text{ mM}$.

2.2.5. ANCHO DE BANDA A MEDIA ALTURA DEL MÁXIMO DE ABSORCIÓN.

La presencia del campo electromagnético aplicado a las partículas metálicas causa que los electrones de conducción adquieran un movimiento más o menos ordenado, pero debido a que hay constantes colisiones entre los electrones de conducción con fonones, defectos de red cristalina o electrones, la fuerza de resistencia proporcional y opuesta a su velocidad que adquieren es importante [84]. Debido a este amortiguamiento, la trayectoria libre media de los electrones se modifica y ahora la constante dieléctrica compleja depende del tamaño de partícula y de la frecuencia de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\hat{\varepsilon}(\omega, r) = \varepsilon_1(\omega, r) + i\varepsilon_2(\omega, r) \quad (2.26)$$

Utilizando el modelo del electrón libre de Drude la constante dieléctrica del metal, depende del tiempo medio τ_0 entre dos colisiones consecutivas y esta dada explícitamente por la siguiente ecuación [84]:

$$\hat{\varepsilon} = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega/\tau_0)} \quad (2.27)$$

Donde ω_p es la frecuencia del plasmón. De la ecuación 2.27 se deduce que si la parte imaginaria de $\hat{\varepsilon}$ es pequeña comparada con su parte real, el material se comporta como un dieléctrico, por lo que la parte imaginaria rige el comportamiento metálico. Sin embargo, debido a un aumento de la frecuencia de colisiones de los electrones de conducción, el tiempo medio τ_0 indicado en la ecuación 2.27 debe reemplazarse por el tiempo τ siguiente [80]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A \frac{v_f}{r} \quad (2.28)$$

v_f es la velocidad de Fermi y A es un factor que incluye los detalles de dispersión del soporte [85]. El inverso $1/\tau$ es la constante de amortiguamiento fenomenológica γ y es proporcional al ancho de banda a media altura $W_{1/2}$ del espectro de absorción [85]. De la ecuación 2.29 se observa claramente la dependencia del ancho de banda a media altura $W_{1/2}$ con el tamaño r de partícula metálica:

$$\gamma = \frac{cW_{1/2}}{\lambda_m^2} = \frac{v_f}{l_0} + A \frac{v_f}{r} \quad (2.29)$$

c es la velocidad de la luz, λ_m la longitud de onda del máximo y l_0 es la trayectoria libre media. De acuerdo con la ecuación 2.29 observamos que para valores de $W_{1/2}$ grandes los radios de partícula metálica son pequeños y viceversa.

No obstante, el valor de $W_{1/2} = 150$ nm medido en nuestros geles contaminados a una concentración de 75 mM de iones plata y calentados a 150 °C, no necesariamente representa un tamaño de partícula muy pequeño. Otra posible explicación del valor tan grande en el ancho de banda a media altura, se da en términos de una elevada agregación de las partículas metálicas y desviación de su forma esférica, particularmente en espectros de absorción de forma asimétrica [79]. También se ha informado que la anchura del espectro de absorción depende de las interacciones de la partícula metálica con su entorno local [86]. Por consiguiente, para poder asegurar una buena correlación entre $W_{1/2}$ obtenido del espectro de absorción y el tamaño de partícula metálica, es recomendable confirmar los resultados con microscopía electrónica de transmisión, particularmente en espectros de absorción asimétricos o con múltiples picos [17].

2.2.6. INTENSIDAD DE LA RESPUESTA ÓPTICA.

Para explicar las diferentes intensidades observadas en el espectro de absorción óptico, se representa el comportamiento del aumento del coeficiente de absorción α obtenido de las figuras 2.30 y 2.31, en función de la concentración de Ag^+ inicialmente añadida al gel de SiO_2 . Las curvas observadas sugieren un crecimiento rápido y espontáneo de α , debido a un umbral de tamaño crítico de nucleación (ver fig. 2.35).

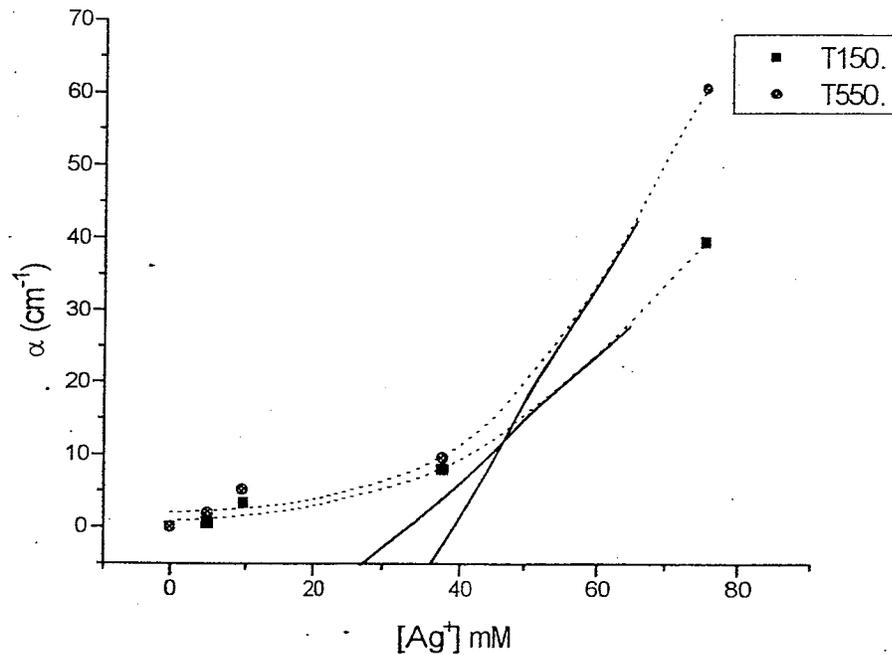


Fig. 2.35. Incremento en la generación de nanopartículas metálicas de plata en vidrios sol-gel. La intersección de las rectas en el eje $[\text{Ag}^+]_0$ indica la concentración mínima de cationes metálicos para tener nucleación de partículas de plata.

Las concentraciones de iones plata que corresponden a este umbral son 28.18 mM a 150 °C y 36.7 mM a 550 °C, respectivamente. No obstante, en este intervalo de concentraciones los espectros de absorción UV-vis observados en las figuras 2.30 y 2.31 no son curvas tipo Lorentz y aparentemente no corresponden a respuestas de plasmones de superficie. Sin embargo, desde el punto de vista teórico observamos de la ecuación 2.28 que si $\tau \rightarrow 0$, entonces $W_{1/2} \rightarrow \infty$ y de acuerdo con la ecuación 2.27 $\alpha \rightarrow 0$. Por lo tanto, se predice que cuando el tamaño de las partículas metálicas es muy pequeño ($r \rightarrow 0$), la absorción también es muy pequeña y debido a que $W_{1/2} \rightarrow \infty$ la absorción es asintótica en un amplio intervalo de longitud de onda [87].

De estas aproximaciones deducimos que las respuestas ópticas asintóticas y el color amarillo observado en los geles, son debido a pequeñas partículas metálicas de plata en un estado de agregación bajo. Paralelamente se ha mostrado que la intensidad del plasmón de superficie disminuye cuando el tamaño y número de partículas metálicas de plata también disminuye [88]. En otro trabajo [18], se observaron espectros de absorción asintóticos en películas delgadas sol-gel contaminadas con iones plata y tratadas térmicamente. Los estudios de microscopía electrónica de transmisión correspondientes, revelaron pequeñas partículas metálicas de plata de 1 nm de tamaño.

Adicionalmente mostramos en las siguientes secciones que los espectros asintóticos cambian en el tiempo a temperatura ambiente, hasta definir bandas de absorción Lorentzianas características de plasmones de superficie de partículas metálicas en un estado de agregación grande.

2.2.7. POSICIÓN DEL MÁXIMO DE ABSORCIÓN.

La posición del máximo predicho por la teoría es alrededor de 400 nm para partículas metálicas de plata entre 2 y 20 nm incorporadas en SiO₂ [89]. En nuestros geles conteniendo partículas nanoscópicas de plata obtenidas por tratamiento térmico a 550 °C la predicción teórica para la longitud de onda del máximo de absorción se cumple, pero no en geles que han sido tratados térmicamente a 150 °C. Para explicar estas diferencias, preparamos un gel contaminado con iones plata y lo calentamos a diferentes temperaturas a un tiempo constante de 15 minutos (ver figura 2.36). En estos geles contaminados con iones Ag⁺ y tratados térmicamente, la posición del máximo de absorción de partículas metálicas de plata es observada en 420 nm para T < 250 °C, pero se desplaza alrededor de 450 nm para tratamientos cercanos a 400 °C. Para mayores temperaturas, el máximo se localiza aproximadamente en 400 nm y prácticamente se mantiene constante entre 500 y 700 °C.

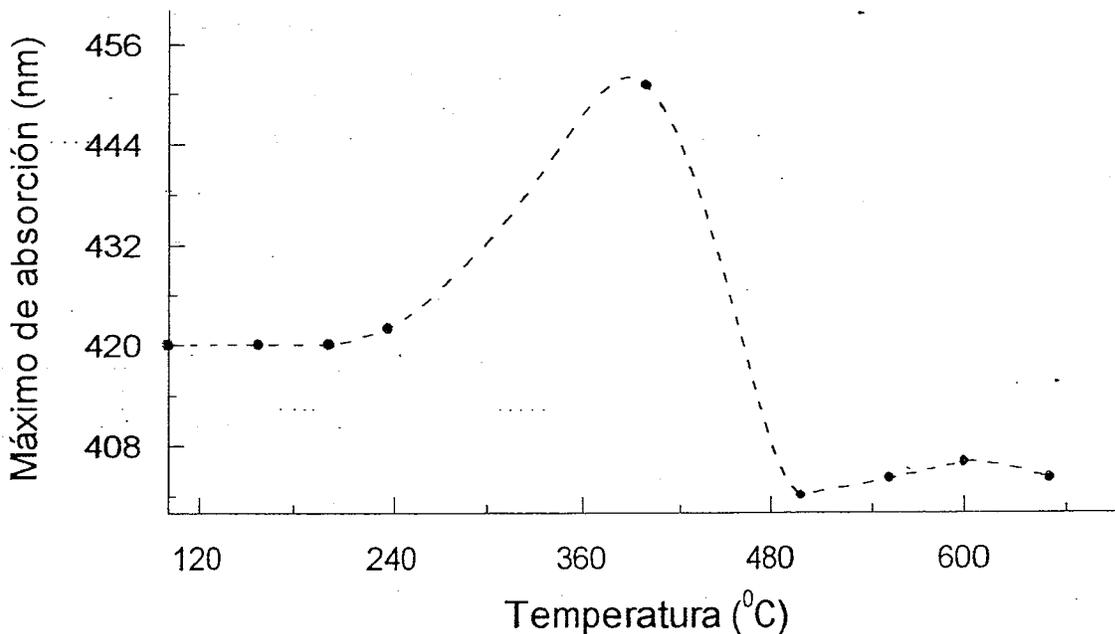


Fig. 2.36. Desplazamiento del máximo de absorción de nanopartículas metálicas en función de la temperatura. [Ag⁺]₀ = 37 mM. Gel preparado con la razón molar TEOS/H₂O/EtOH/ = 1/4/3.

Para explicar los desplazamientos del máximo de absorción observados en la figura 2.36, debemos referirnos a los desplazamientos al rojo observados en medios acuosos [90-92]. Por ejemplo, se ha informado que la presencia de iones Ag^+ , Cd_2^+ , Pb_2^+ e In_3^+ sobre la superficie de partículas metálicas de plata disminuye su densidad electrónica, ya que los iones metálicos del entorno atraen hacia sí parte de ésta, es decir, existe una interacción electrónica entre metal y entorno local. Este efecto de superficie desplaza el máximo de absorción del plasmón de superficie hacia el rojo [90].

Sin embargo, en nuestros sistemas descartamos la posibilidad de que los máximos de absorción observados en 420 nm se deban a interacciones entre iones Ag^+ y partículas metálicas Ag^0 , porque los valores de λ_m y $W_{1/2}$ obtenidos de los espectros UV-vis de geles conteniendo nanopartículas metálicas de plata, no se modifican significativamente por la impregnación con soluciones acuosas de iones Ag^+ .

No obstante, se ha informado que en la generación de partículas metálicas de plata efectuada en medio acuoso, algunas de éstas partículas reaccionan con oxígeno para formar especies de Ag_2O [91]. El contacto entre Ag^0 y Ag_2O también disminuye la densidad electrónica del metal y debido a esta interacción, el máximo de absorción del plasmón de superficie también puede desplazarse hacia el rojo. Ya que las nanopartículas metálicas son muy reactivas al oxígeno, en nuestros geles calentados a $T < 250\text{ }^\circ\text{C}$ pueden oxidarse y ser factible la interacción entre Ag^0 y Ag_2O . (Otro mecanismo de generación de óxido de plata en los "nanoreactores" sol-gel se discute en la sección 2.2.10).

Para validar la hipótesis anterior, se impregnaron geles conteniendo partículas metálicas con soluciones acuosas de KOH a diferentes concentraciones. Un resultado de estos experimentos se muestra en la figura 2.37.

Como puede observarse de la figura 2.37 hay desplazamiento batocrómico del máximo de absorción de partículas metálicas contenidas en un gel de SiO₂, cuando éste se impregna con una solución acuosa de KOH 7.5 mM. Las partículas metálicas se obtuvieron por un tratamiento térmico a 600 °C durante 24 horas en un gel contaminado con iones plata, cuya concentración inicial es 75 mM.

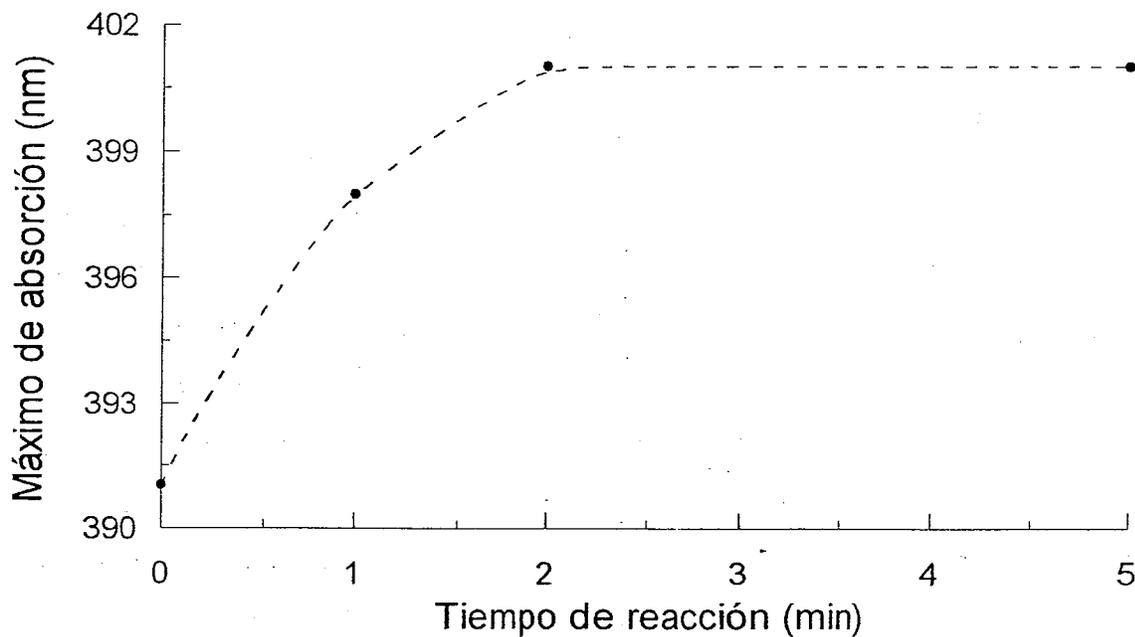


Fig. 2.37. Desplazamiento hacia el rojo del máximo de absorción de partículas metálicas de plata, debido a la formación de Ag₂O por reacción química en el interior del "nanoreactor" sol-gel con una solución acuosa de KOH y con iones Ag⁺.

En relación al desplazamiento batocrómico del máximo de absorción observado en geles impregnados con KOH, lo podemos explicar de acuerdo a la siguiente hipótesis. En el gel calentado a 600 °C hay partículas metálicas, pero no hay una reducción completa de los iones Ag⁺. Durante el proceso de impregnación de los geles con KOH, la formación de especies de Ag₂O coloidal podría realizarse de manera similar a como ocurre en medio acuoso [91]:



Por consiguiente, los desplazamientos del máximo de absorción observados en la figura 2.35 es factible que se deban a la interacción de nanopartículas metálicas de plata con especies de Ag_2O . En este ejemplo, en un tiempo de difusión de KOH de aproximadamente 2 minutos se inicia un proceso de saturación en la superficie de la partícula metálica. Similarmente, la posición del plasmón de superficie localizado a 420 nm en geles calentados a $T < 250\text{ }^\circ\text{C}$ (ver fig. 2.34), puede explicarse como una consecuencia de las interacciones entre Ag^0 y Ag_2O , las cuales disminuyen la densidad electrónica sobre la superficie de partículas metálicas de plata y desplazan el máximo de absorción hacia el rojo.

Por el contrario en geles "secos" o mejor dicho calentados a alta temperatura (entre 500 y 700 $^\circ\text{C}$), la concentración de óxido de plata coloidal Ag_2O debe ser muy pequeña comparada a la que hay en geles calentados a $T < 250\text{ }^\circ\text{C}$, porque este óxido se descompone a plata metálica espontáneamente a temperaturas cercanas a 300 $^\circ\text{C}$ [93]. Por lo tanto, para el intervalo de calentamiento $500 < T < 700\text{ }^\circ\text{C}$ las interacciones entre Ag^0 y Ag_2O ya no son notables y predominan mezclas metal-ión ($\text{Ag}^0\text{-Ag}^+$). Estas mezclas no afectan la posición ni el ancho de la banda de absorción del plasmón de superficie, debido a que los cationes de plata se encuentran ligados a átomos de oxígeno de la red de sílice. En estas circunstancias la interacción metal-ión es despreciable comparada con la que hay entre iones plata y átomos de oxígeno pertenecientes a la red sol-gel. A temperaturas muy elevadas (900 $^\circ\text{C}$), las pequeñas partículas metálicas de plata están encapsuladas en la cavidad porosa que constituye al "nanoreactor" sol-gel (ver sec. 2.3.2)

No obstante, se ha informado que en películas sol-gel contaminadas con iones Ag^+ y tratadas a altas temperaturas, pueden estar presentes óxidos de plata coloidal del tipo Ag_xO_y [15]. Sin embargo, en nuestra opinión es poco probable que estas especies prevalezcan en geles calentados a alta temperatura, ya que la posición del máximo de absorción de partículas nanoscópicas de plata es consistente con la predicción teórica para la respuesta del plasmón de superficie en vidrios de SiO_2 puros [89]. En particular, nosotros proponemos la existencia de especies AgO y Ag_2O en geles calentados a baja temperatura, pero no en geles tratados a alta temperatura.

Por otra parte, en la región de 250 a 500 °C de la figura 2.34 hay un desplazamiento inusual al rojo. Este hecho no se debe a una interacción metal-semiconductor. Desplazamientos al rojo del máximo de absorción del orden de magnitud observado en la figura 2.34, se han informado en partículas metálicas de plata no esférica [94], por lo que este gran desplazamiento batocrómico lo asignamos a la deformación de la partícula metálica en el "nanoreactor" sol-gel.

Concluyendo con la información de estas investigaciones, notamos como resultado importante adicional de que la presencia de Ag_2O coloidal en geles de sílice calentados a baja temperatura, favorece amplias distribuciones de tamaño (espectros asimétricos) y deformación de las partículas metálicas de plata durante tratamientos térmicos entre 250 y 500 °C (ver fig. 2.30). Por el contrario, en el intervalo $500 < T < 700$ °C predominan mezclas $\text{Ag}^0\text{-Ag}^+$ las cuales favorecen formas esféricas de las partículas metálicas y debido a la disminución de las propiedades de transporte de los coloides de plata se inhibe la agregación (ver fig. 2.31). El equilibrio entre especies de óxido de plata coloidal y partículas metálicas juega un papel perjudicial en el control de las propiedades ópticas de las nanopartículas metálicas incorporadas en los "nanoreactores" sol-gel y por lo tanto, no permite el control preciso del tamaño y forma esférica de las partículas metálicas.

2.2.8. NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE LAS PARTÍCULAS METÁLICAS.

Como ya comentamos anteriormente, una característica que siempre se observa en los geles que se colorean de amarillo, es que la intensidad y el ancho de banda a media altura de sus espectros de absorción aumentan en función del tiempo. Este fenómeno se presenta en muestras mantenidas en la oscuridad y a temperatura ambiente. Consideraremos las evoluciones en el espectro de absorción en función del tiempo registradas después de que las muestras son calentadas a 150 y 550 °C por 30 minutos, para alta y baja concentración de iones plata. En las figuras 2.38a-b y 2.39a-b se registraron estos eventos.

Los geles cambian su coloración en función del tiempo a temperatura ambiente. Inicialmente se observa un color amarillo, y gradualmente cambian de un color ámbar a un color rojizo conforme la intensidad de la banda en el espectro de absorción aumenta y se ensancha. Al final de la evolución los geles presentan en su superficie una apariencia metálica grisácea, tipo "espejo".

A altas temperaturas (550 °C), el fenómeno de evolución espectroscópica es más lento (días) y en geles tratados a baja temperatura (150 °C) es más rápido (minutos), para las mismas concentraciones iniciales de iones plata. En todos los casos el fenómeno es inhibido si la muestra se enfría a temperaturas bajas, del orden de 0 °C.

En las muestras preparadas a baja concentración y calentadas a 150 °C (fig. 2.38b) se define bien la aparición súbita de un hombro en el espectro de absorción, localizado a alrededor de 500 nm.

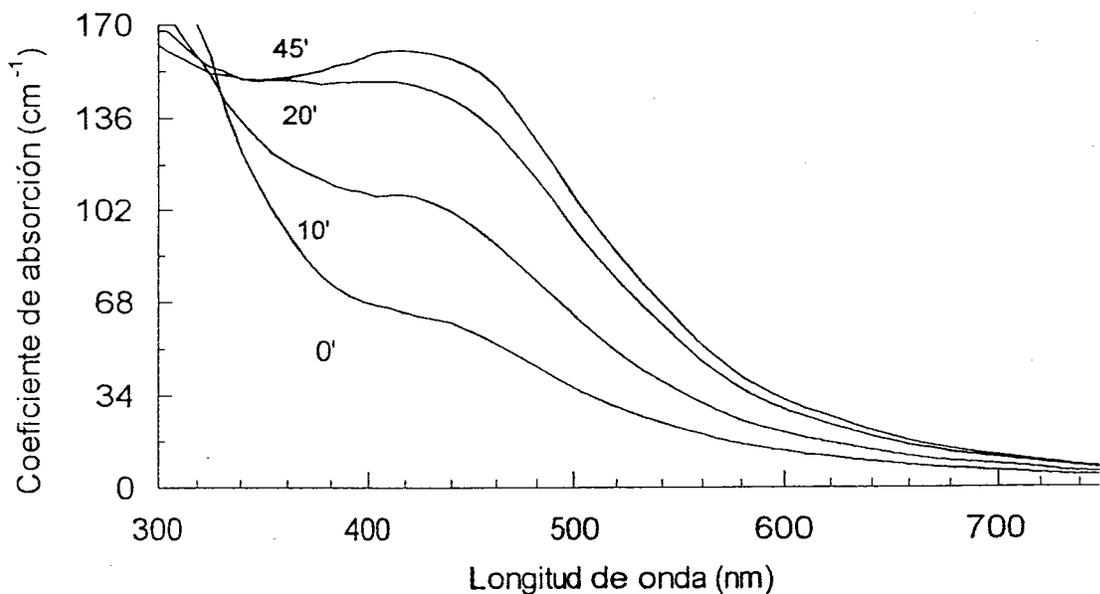


Fig. 2.38a. Espectros de absorción de nanopartículas metálicas de plata registrados en función del tiempo y a temperatura ambiente, después del calentamiento del gel a $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{Ag}^+]_0 = 75\text{ mM}$.

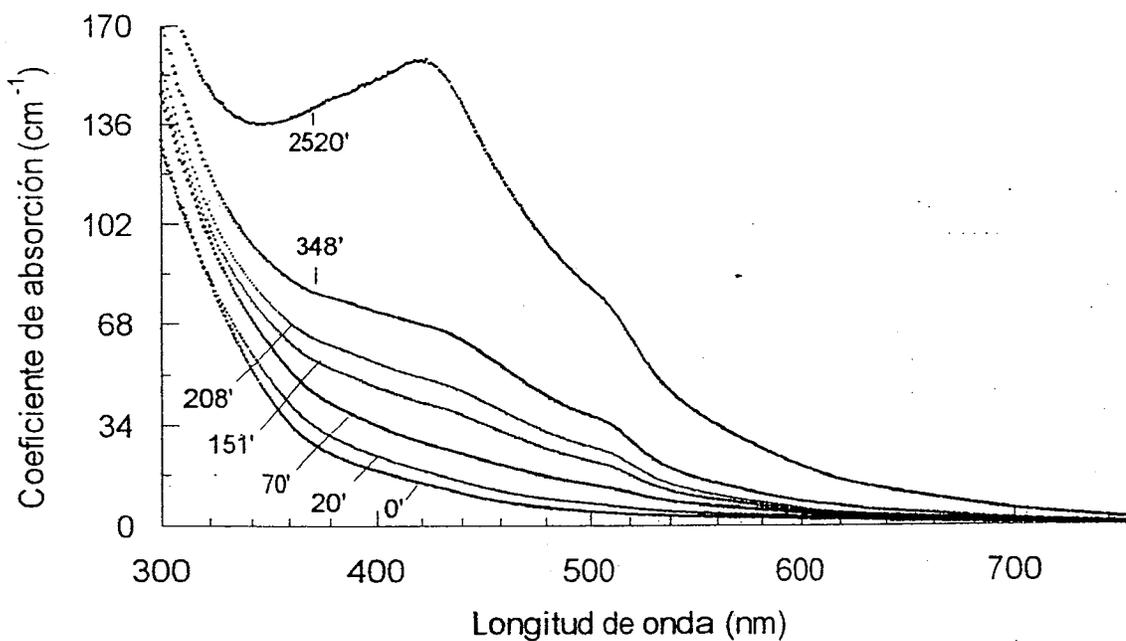


Fig. 2.38b. Espectros de absorción de nanopartículas metálicas de plata registrados en función del tiempo y a temperatura ambiente, después del calentamiento del gel a $T = 150\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{Ag}^+]_0 = 37\text{ mM}$

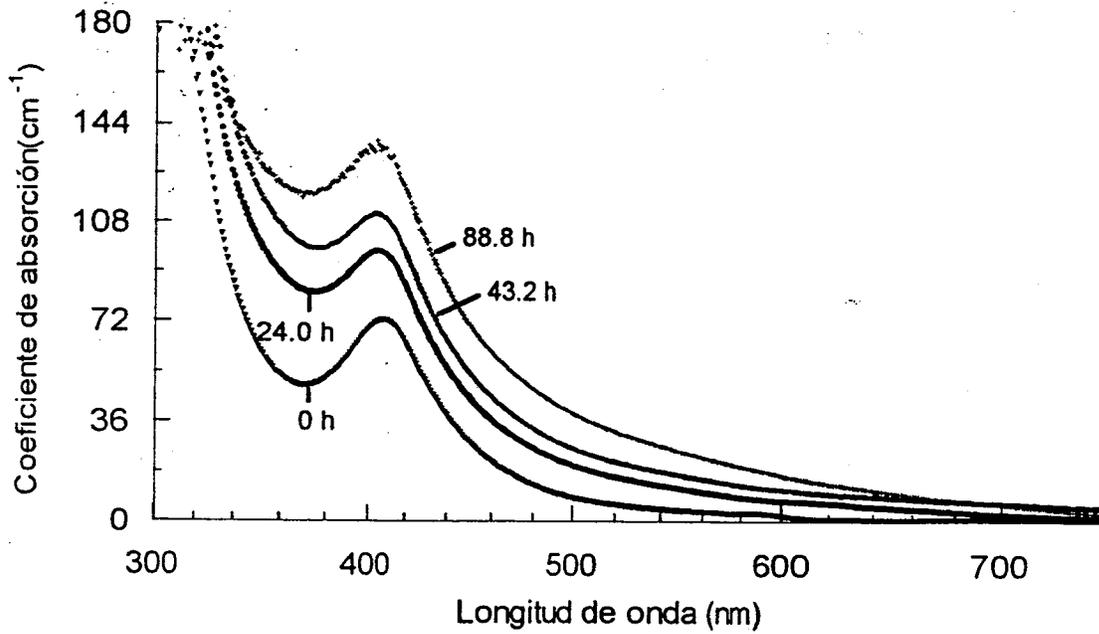


Fig. 2.39a. Espectros de absorción de nanopartículas metálicas de plata registrados en función del tiempo y a temperatura ambiente, después del calentamiento del gel a $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{Ag}^+]_0 = 75\text{ mM}$.

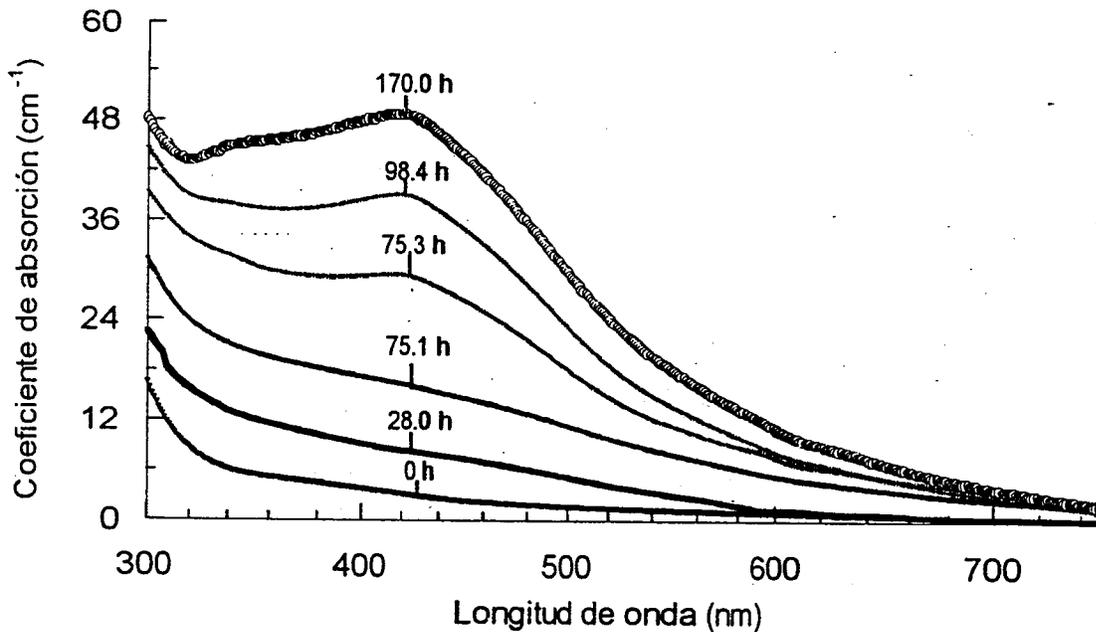


Fig. 2.39b. Espectros de absorción de nanopartículas metálicas de plata registrados en función del tiempo y a temperatura ambiente, después del calentamiento del gel a $T = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$. $[\text{Ag}^+]_0 = 9.6\text{ mM}$.

El hecho de que el gel cambie fácilmente de color a temperatura ambiente, implica que es un sistema termocrómico, y las propiedades termocrómicas pueden estimarse del cálculo de la energía del cut-off (energía determinada por la intersección de una recta tangente trazada al 50% del espectro de transmitancia, con el eje de longitud de onda), las cuales informamos recientemente [82]: Intentaremos mostrar que estos cambios de color observados en el gel se deben a un fenómeno de agregación de las partículas metálicas.

Damos un ejemplo en la figura 2.40 de cómo debe determinarse la energía del cut-off, para un gel conteniendo partículas metálicas y cuyo espectro UV-vis ha evolucionado en el tiempo a temperatura ambiente. Como puede observarse de esta figura, se traza una recta tangente al 50 % de transmitancia y se prolonga al eje de energías. Se calcula la intersección de esta tangente con el eje horizontal de longitud de onda y se convierte a unidades en electrón volt (eV).

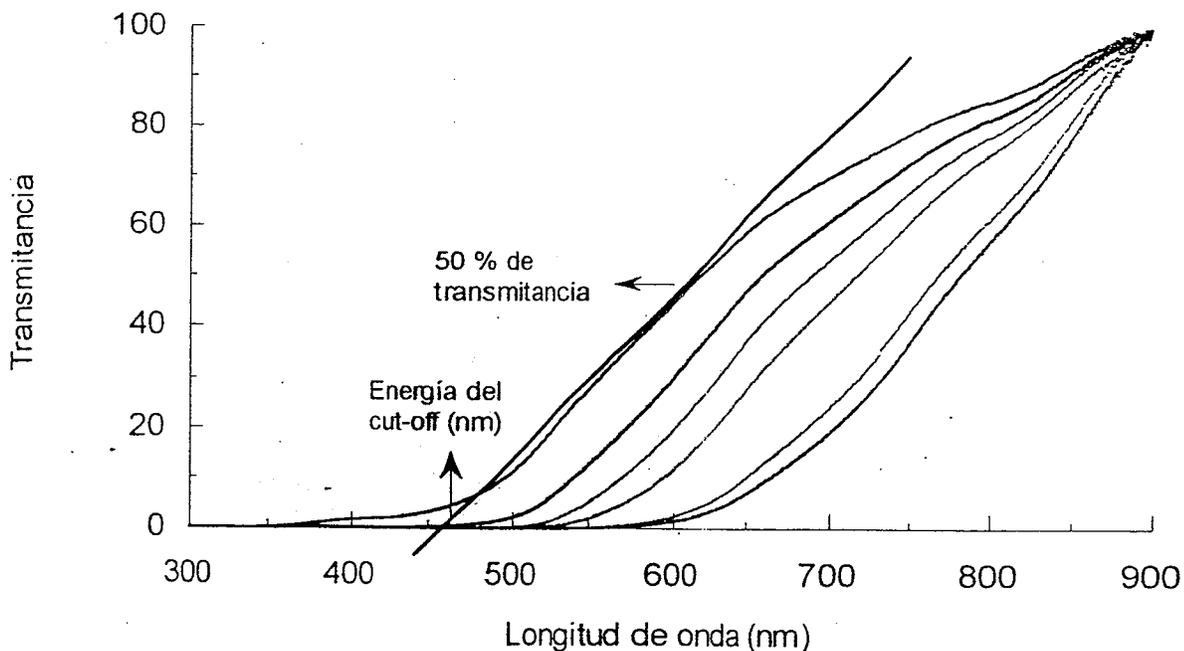


Fig. 2.40. Determinación de la energía del cut-off en un espectro de transmitancia. La muestra fue templada en aire a 150 °C y los espectros se registraron a diferentes tiempos a temperatura ambiente. $[Ag^+]_0 = 73 \text{ mM}$.

Ahora discutiremos las evoluciones espectroscópicas observadas en las figuras 2.38 y 2.39, como un fenómeno de generación de más partículas metálicas y posterior aglomeración.

Como ya se mencionó previamente, el incremento en la intensidad y $W_{1/2}$ de los espectros de absorción de las partículas metálicas de plata, que originan los cambios de color en el gel, son indicativos de una correlación entre el número de partículas metálicas y las propiedades termocrómicas. La cantidad de plata metálica es proporcional al área bajo la curva del espectro de absorción [95], y los cambios de color pueden estimarse por el desplazamiento en la energía del cut-off [82]. En las figuras 2.41a y 2.41b, se presenta esta dependencia del valor de la energía del cut-off obtenida de las figuras 2.38a y 2.39a en función del tiempo de evolución, tal y como se ejemplifica en la figura 2.40.

Como se observa de las figuras 2.41a y 2.41b, el incremento en el número de nanopartículas metálicas es una curva sigmoide. Hay un crecimiento inicial lento en el número de partículas metálicas durante los primeros instantes de evolución y después un crecimiento muy rápido, hasta alcanzar la saturación del proceso.

El crecimiento en el número de partículas metálicas es exponencial, pero debido a las limitaciones de espacio impuestas por la cavidad porosa, es factible una agregación posterior. Una evidencia espectroscópica de tal agregación, es la aparición súbita del hombro localizado a alrededor de 500 nm, observada en la figura 2.38b. Este hombro, está asociado a la presencia de esferas grandes, esferoides o agregados tipo "cadena" [96].

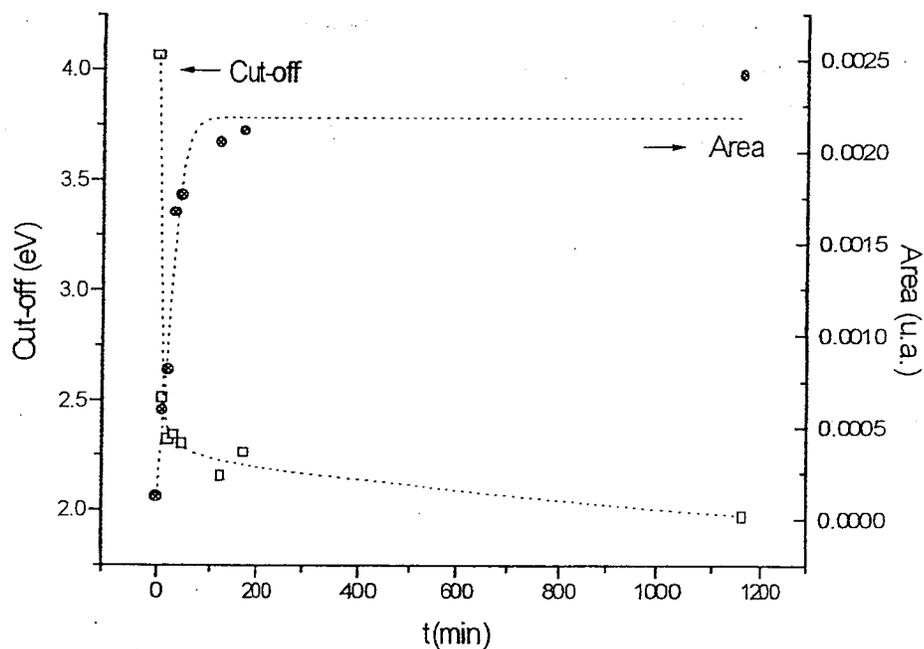


Fig. 2.41a. Correlación de las propiedades termocrómicas con el número de partículas metálicas de plata en un gel de SiO₂ después de calentarlo a 150 °C por 30 minutos.

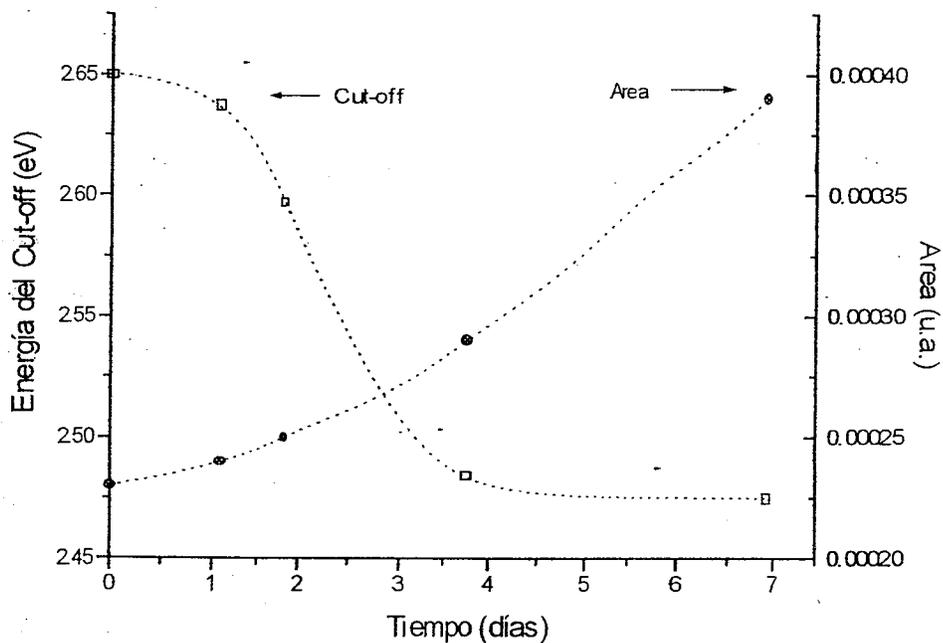


Fig.2.41b. Correlación de las propiedades termocrómicas con el número de partículas metálicas de plata, en un gel de SiO₂ después de calentarlo a 550 °C por 30 minutos.

Teóricamente, los acoplamientos electromagnéticos en agregados grandes pueden ser importantes, para distancias entre partículas mas pequeñas que 5 veces el radio de partícula y podrían manifestarse en un espectro de absorción complicado [97]. Dependiendo de las diferentes formas y tamaños de las partículas pueden observarse múltiples máximos [17] similares a los observados en la figura 2.38b.

El incremento en el número de partículas metálicas esféricas formadas después del calentamiento del gel en un espacio limitado por una pared de SiO₂, induce la coagulación para formar agregados metálicos grandes, porque hay un aumento en el área superficial de las nanopartículas metálicas y por lo tanto se exponen a una fuerza electrostática de largo alcance que tiende a colapsarlas en una sola entidad. Estos efectos inducen un cambio muy rápido de color en el gel de sílice. Un valor típico de esta velocidad fue calculado de la variación de la energía del cut-off en función del tiempo y se obtuvo valor de $\theta = 1.2 \times 10^{-2}$ eV/min [82].

Podemos inferir que las contribuciones extra al ancho de banda de los espectros de absorción, están correlacionadas con agregados grandes no esféricos y se manifiestan en el espectro UV-vis por absorción a 500 nm, ésta se intensifica con el incremento en el número de partículas metálicas esféricas. Por consiguiente, en referencia a las propiedades termocrómicas, primero se manifiestan éstas por el incremento en el número de partículas metálicas y luego por un fenómeno de agregación.

Sin embargo, la agregación de partículas metálicas en geles de sílice, depende de las propiedades de difusión de la plata, tanto como lo permitan las características del soporte. Esta facilidad de difusión es mayor en sistemas de porosidad abierta y alto contenido de líquido residual (geles tratados a 150 °C), comparado con geles de porosidad cerrada y bajo contenido de líquido residual (geles tratados a 550 °C).

2.2.9. AUTOCATÁLISIS DE LA GENERACIÓN DE PARTÍCULAS METÁLICAS DE PLATA.

Para conocer detalles de la cinética de agregación de las partículas metálicas, se representa en la figura 2.42 la densidad óptica del máximo de absorción en función del tiempo de evolución, obtenida de los espectros de absorción de las figuras 2.39a-b. De estas figuras, se observa una forma sigmoide, lo que sugiere un proceso de autocatálisis en la formación de las nanopartículas metálicas de plata [91]. Resultados similares son obtenidos en geles calentados a 150 °C y templados en aire, cuyos espectros de absorción evolucionan a temperatura ambiente.

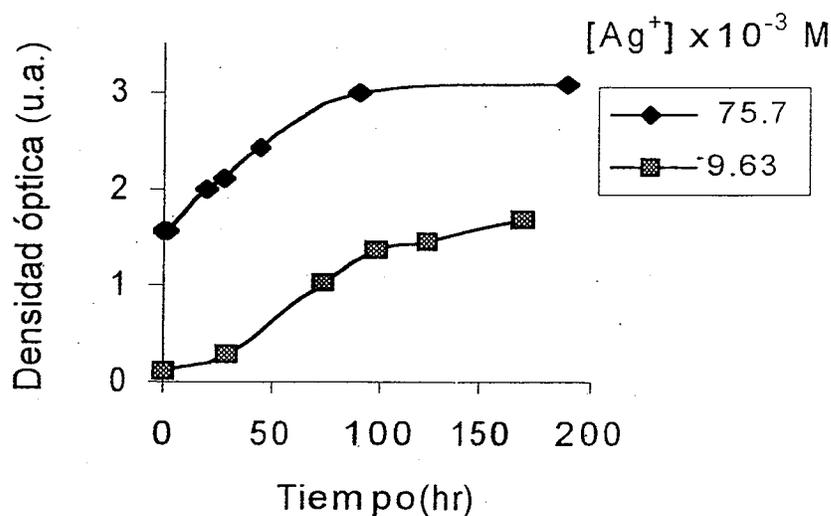


Fig. 2.42. Autocatálisis de partículas metálicas de plata observada a temperatura ambiente. El valor inicial se obtiene después de calentar un gel a 550 °C y templar en aire.

Para una simple autocatálisis, la dependencia del $\ln(a/(1-a))$ es lineal en el tiempo [91]. ($a = D.O.t/D.O._{\infty}$. $D.O.t$ y $D.O._{\infty}$ son las densidades ópticas a tiempo t y ∞ respectivamente). En nuestros sistemas esta correlación se cumple. Por ejemplo en la figura 2.43, se observa que la autocatálisis sigue una ley de velocidad de primer orden y es dependiente de la temperatura, ya que se observan diferentes valores de pendientes para partículas formadas a 150 y 550 °C, con concentración inicial $[Ag^+]_0 = 75$ mM. Las pendientes obtenidas de esta gráfica corresponden a la constante de velocidad de formación de nanopartículas metálicas, cuyos valores calculados en s^{-1} son de $k_1(150) = 1.99 \times 10^{-3} s^{-1}$ y $k_2(550) = 6.03 \times 10^{-6} s^{-1}$.

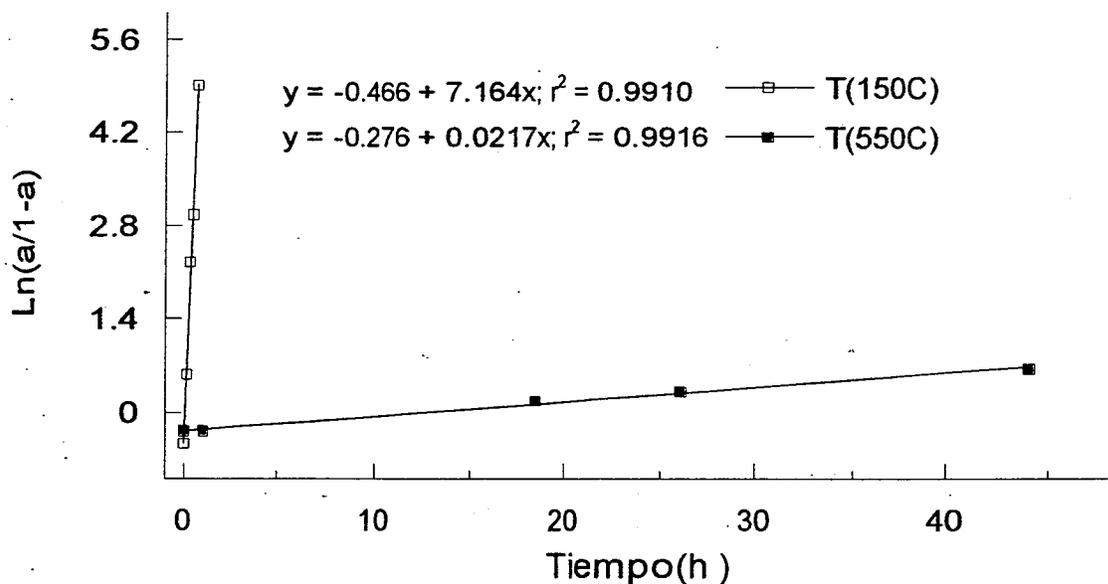


Fig. 2.43. Constantes de velocidad en la generación de nanopartículas metálicas de plata en los "nanoreactores" sol-gel de SiO_2 .

En medio acuoso se ha informado sobre un proceso autocatalítico de partículas metálicas de plata [91], similar al observado en nuestros geles de sílice. Sorprendentemente, encontramos que el valor de la constante de velocidad calculado en medio acuoso, resulta ser muy similar a nuestro valor calculado de los espectros de absorción registrados a temperatura ambiente, después de calentar el gel a 150 °C (ver tabla 2.7).

Tabla 2.7. Valores de la constante de velocidad k de partículas metálicas de plata en geles de SiO_2 y en agua. La temperatura indicada corresponde a la de generación inicial de partículas metálicas.

$[\text{Ag}^+]_0 \times 10^{-3} \text{ M}$	$T (^{\circ}\text{C})$	$k (\times 10^{-3} \text{ s}^{-1})$	SISTEMA
75.7	150	1.99	Gel
75.7	550	0.0060	Gel
9.63	550	0.0113	Gel
4.93	900	0.0	Gel
0.25	20	1.7	Agua [91]

Para entender porque las constantes de velocidad de la generación de partículas metálicas son similares en geles "húmedos" y en fase líquida, vamos a referirnos a la dependencia de la autocatálisis con la temperatura. Por ejemplo, para una concentración de iones Ag^+ de 75 mM, la constante de velocidad disminuye 300 veces al pasar de 150 a 550 $^{\circ}\text{C}$. Resultados similares son observados para otras concentraciones, y a 900 $^{\circ}\text{C}$ la autocatálisis es totalmente eliminada, es decir, ya no se producen más partículas metálicas que se aglomeren y además su espectro de absorción es estable en el tiempo a temperatura ambiente.

Esta disminución en el valor de la constante de velocidad con la temperatura de pretratamiento puede deberse a varios factores que ocurren en el interior de los "nanoreactores" sol-gel: cambios estructurales de los poros del gel, promoción de ligaduras Si-O-Ag^+ , disminución de óxido de plata y líquidos residuales. Este último factor es el que más afecta la autocatálisis, ya que podría afectar los mecanismos de transporte de las partículas metálicas. Por tal razón realizamos estudios DTA-TGA en nuestros geles para observar la pérdida de peso del gel con la temperatura y probables picos endotérmicos. Un típico ejemplo se muestra en la figura 2.44 con $[\text{Ag}^+]_0 = 9.63 \text{ mM}$.

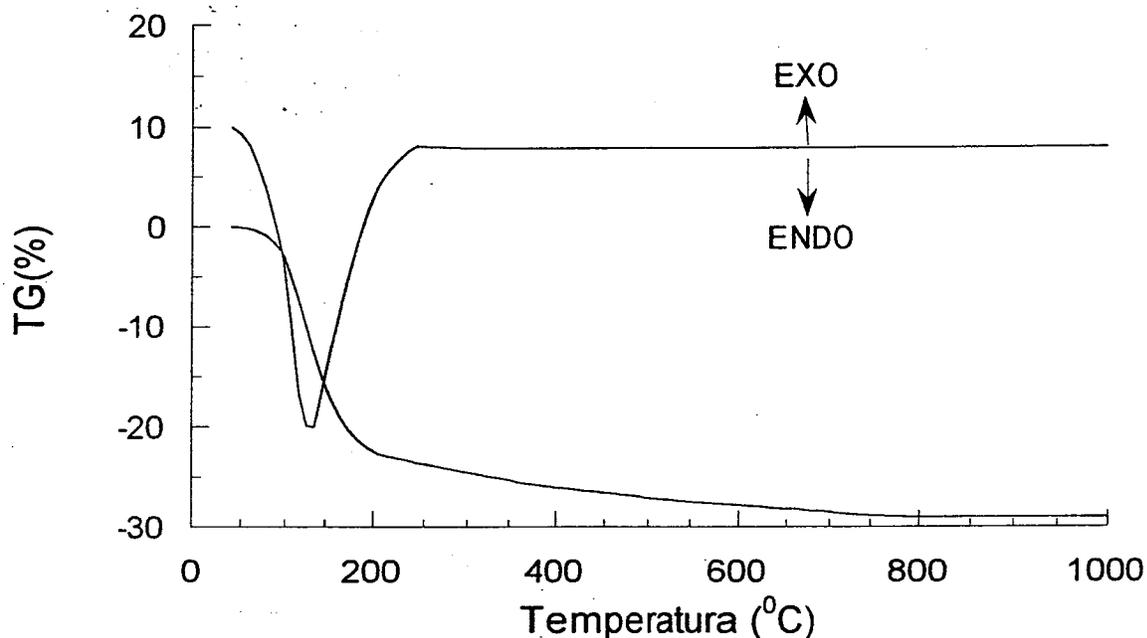


Fig. 2.44. Espectro DTA y TGA de un gel de sílice contaminado con iones Ag^+ . Preparación del gel con la razón molar $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 1/4/3$. $[\text{Ag}^+]_0 = 9.6 \text{ mM}$.

De acuerdo con estos estudios térmicos realizados en nuestros geles de SiO_2 contaminados con AgNO_3 , para temperaturas $<300 \text{ }^\circ\text{C}$ la evaporación de una cantidad importante de disolventes en el interior de los poros del gel ya ha tenido lugar. También observamos un comportamiento endotérmico a $T \approx 138 \text{ }^\circ\text{C}$ y la curva TG, muestra que el peso del gel disminuye con el incremento de la temperatura. La pérdida de peso a $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ es de 15.6 %. Estas pérdidas son debido principalmente a eliminación de etanol y agua atrapados en los microporos [98]. A una temperatura mayor a $150 \text{ }^\circ\text{C}$, la pérdida de peso continua, pero no se observan picos en el espectro DTA. Esta disminución gradual en el peso se debe a la descomposición de compuestos orgánicos residuales y agua formada por reacciones de condensación [99]. La descomposición de nitratos ocurre a temperaturas cercanas a $440 \text{ }^\circ\text{C}$ [18,98] pero en nuestros geles observamos descomposición de NO_3^- en los "nanoreactores" a una temperatura mucho más baja que la esperada.

Ya que el valor de la constante de velocidad informado en medio acuoso es reproducido en sistemas sol-gel, podemos inferir que un gel "húmedo" (gel sin calentar o tratado a $T < 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) las propiedades de aglomeración de las partículas metálicas son más parecidas a las de un sistema líquido que a las de un sistema sólido. Recordemos que en el gel "húmedo" los iones Ag^+ no se encuentran ligados a la red sol-gel. Sin embargo, cuando el gel se calienta en el intervalo de temperaturas entre $500 < T < 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, las propiedades de transporte de las partículas metálicas en los geles disminuyen y en este intervalo de temperatura son más parecidas a las de un sólido. Se logra la estabilidad de la partícula metálica (no reacciona con oxígeno y no se observa autocatálisis a temperatura ambiente), únicamente para temperaturas de $900\text{ }^{\circ}\text{C}$. A esta temperatura la red de silicato es muy densa, el colapso de poros hacen que el proceso autocatalítico sea completamente anulado. Además, como ya se indicó previamente en la sección 2.2.1, a altas temperaturas los iones Ag^+ se encuentran ligados a la red y este hecho obviamente disminuye todavía más la movilidad.

Estos resultados nos sugieren que se puede lograr un control preciso del tamaño de partícula metálica, si las partículas metálicas son "encapsuladas" o bien si son "fijadas" espacialmente. El encapsulamiento puede alcanzarse por tratamientos térmicos a alta temperatura ($900\text{ }^{\circ}\text{C}$). La segunda posibilidad, la cual es más atractiva, puede alcanzarse por una ligadura química de las especies de plata con grupos funcionales unidos a las partículas de sílice a través de radicales alquilo [79]. (ver detalles en la sección 2.3).

2.2.10. DESCOMPOSICIÓN DE NITRATOS Y GENERACIÓN DE PLATA COLOIDAL.

Recordemos que en este trabajo siempre observamos que es fácil para obtener nanopartículas metálicas de plata (sec. 2.2.3) y que haya reducción de nitratos (sec. 2.1.3). Por consiguiente, ahora estudiaremos si los electrones de los centros paramagnéticos de la red sol-gel tienen alguna influencia sobre la formación de plata coloidal y si los productos de la reducción química de nitratos, afectan o no el proceso de reducción de cationes metálicos.

Presentamos a continuación (fig. 2.45), una gráfica que muestra el coeficiente de absorción a 300 nm de los aniones NO_3^- y con el coeficiente de absorción a 400 nm de las nanopartículas metálicas formadas en un gel de $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$, en función de la temperatura.

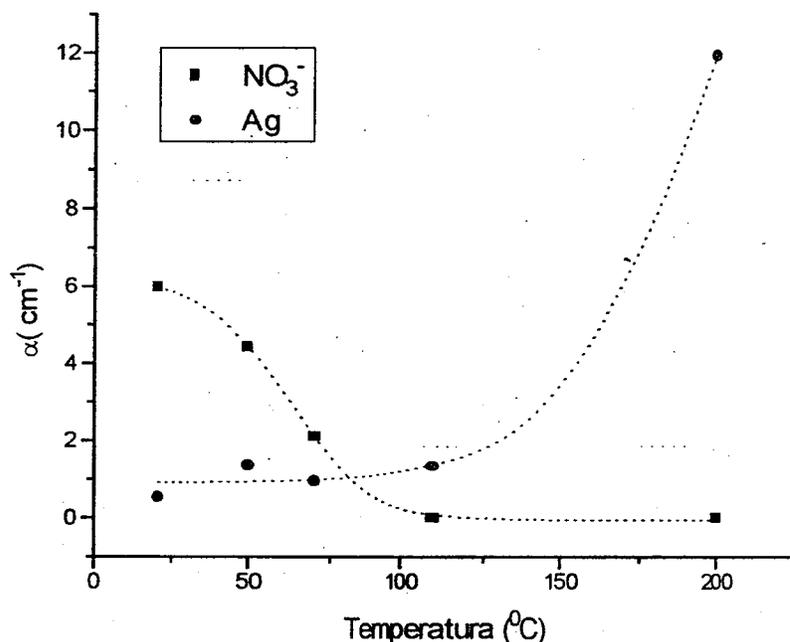


Fig.2.45. Coeficiente de absorción de nitratos (300 nm) y de generación de nanopartículas metálicas de plata (400 nm), en función de la temperatura.

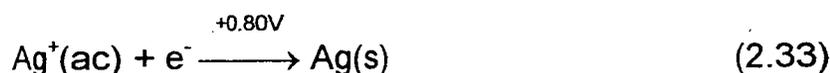
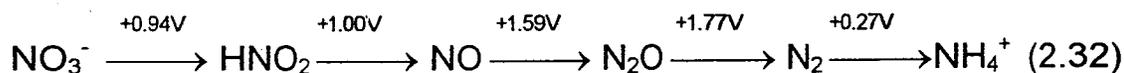
Ahora discutimos diversos aspectos de la figura 2.45.

1) Puede observarse que la concentración de NO_3^- disminuye y sólo cuando ésta se reduce a cero, se observa la formación rápida y espontánea de partículas metálicas de plata. Por otra parte, también observamos que en geles de SiO_2 contaminados con AgNO_3 y tratados térmicamente, hay formación de HNO_2 y NO_2 antes de la formación de plata metálica. Si en el sistema sol-gel no se adicionan aniones nitrato, no se observa ninguno de los eventos normalmente registrados en la región 270-380 nm.

2) Podría suponerse que la especie de NO_3^- observada en el espectro UV-vis alrededor de 300 nm, genera partículas metálicas y que por consiguiente sea un precursor de plata coloidal. Sin embargo, esta suposición es errónea ya que como se ha discutido anteriormente, si las especies nitrato se reducen, no puede reducir a los iones plata.

En medio acuoso [90,92] se ha detectado un precursor de plata metálica con las características ópticas mencionadas (absorción a 290 nm), por pulsos de radiólisis y la absorción se ha asignado al cúmulo no metálico Ag_4^{2+} . Recientemente, hemos especulado sobre la posible formación y estabilidad de cúmulos precursores de plata coloidal en vidrios sol-gel [82] a pesar de las enormes dificultades para detectarlos en fase líquida [90-92]. Desafortunadamente, las bandas de absorción de estas especies precursoras absorben en la misma región UV-vis que las especies de nitrato y por lo tanto no hemos observado claramente las propiedades ópticas que confirmen la existencia de cúmulos no metálicos de larga vida, precursores de plata coloidal. De cualquier manera, seguimos investigando la existencia de estas especies precursoras en geles preparados por el procedimiento sol-gel, utilizando otras sales metálicas de plata.

3). La reducción de aniones NO_3^- en medio ácido efectuada antes de la correspondiente a la de iones Ag^+ , puede explicarse con base a los diagramas de Frost comentados en la sección 2.1.6 y en términos de sus potenciales estándar de reducción [68,100]:



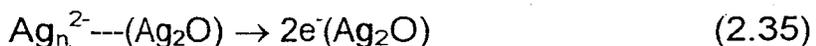
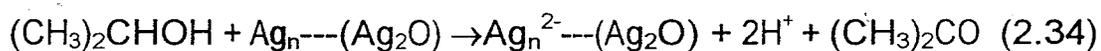
Cuanto más positivo sea el valor de potencial de reducción E^0 (ver ecuaciones 2.32 y 2.33), mayor será el poder oxidante de la especie (aceptor de electrones) y de acuerdo al diagrama de Frost para las especies nitrogenadas, la energía libre de Gibbs ΔG será más negativa, es decir, la reacción procede espontáneamente hacia la formación de una especie más estable y con menor estado de oxidación [68,100].

En geles tratados térmicamente, los mecanismos de la reducción del nitrato son idénticos a los ya discutidos en la sección 2.1.6. La transferencia de electrones proviene de etanol y grupos $\equiv\text{Si-OH}$ que penden de la red sol-gel.

Nos queda pendiente la cuestión sobre la transferencia de electrones en la reducción de cationes Ag^+ . ¿Se efectúa ésta por medio de un mecanismo idéntico a la reducción del nitrato?

El etanol utilizado en la preparación del gel es un débil agente reductor y, podría suponerse que este agente favorece las reducciones de cationes metálicos. De hecho, en un estudio realizado en medio acuoso a pH básico se ha sugerido la reducción de iones plata con el agente reductor isopropanol [91].

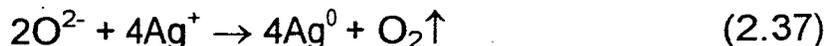
Un simple mecanismo para explicar la formación de estas partículas metálicas ha sido propuesto [91]. De acuerdo a este mecanismo, se generan pequeñas partículas de plata inicialmente a través de una reacción no catalizada sobre la superficie de grandes partículas de óxido de plata coloidal (Ag_2O). Moléculas de disolvente absorbidas sobre las partículas de plata son oxidadas y debido al contacto físico entre metal y el semiconductor Ag_2O , el resultado es la transferencia de electrones desde las partículas de plata a las partículas de óxido. Los electrones transferidos hacia el óxido llegan a deslocalizarse en este material. Iones Ag^+ absorbidos sobre la superficie de Ag_2O se reducen entonces por medio de una reacción con electrones deslocalizados. El mecanismo es el siguiente [91]:



donde: $\text{Ag}_n\text{---}(\text{Ag}_2\text{O})$ representa una partícula metálica en contacto con una partícula de óxido de plata, $\text{Ag}_n^{2-}\text{---}(\text{Ag}_2\text{O})$ es una partícula metálica cargada en contacto con el óxido metálico, $e^-(\text{Ag}_2\text{O})$ representa un electrón deslocalizado en el semiconductor, Ag^+_{ads} o Ag_{ads} corresponde a un ión o átomo metálico respectivamente, adsorbido en la superficie del óxido [91].

Mecanismos similares de reducción química de iones Ag^+ como los descritos en las ecuaciones 2.34-2.36 para un medio acuoso, podrían efectuarse en sistemas sol-gel. No obstante, el intervalo de pH en el que nosotros elaboramos nuestros sistemas no es básico sino ácido ($\text{pH} \approx 1.5$). Además, no observamos producción espontánea de nanopartículas metálicas en mezclas etanol- AgNO_3 en medio ácido.

Por otra parte, se han realizado estudios a $T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ que muestran la descomposición térmica del óxido argentoso (Ag_2O) en partículas metálicas, según el siguiente mecanismo [101-102]:



donde las especies de O^{2-} y Ag^+ provienen de la red cristalina del Ag_2O .

No obstante, el proceso de la descomposición térmica de especies de óxido de plata en aire es muy complejo porque están presentes muchas especies de oxígeno. Por ejemplo, en estudios realizados con el óxido argéntico AgO se observó que grupos como CO_3^- , $-\text{OH}$ y oxígeno atómico, están adsorbidos en su superficie y a $T \approx 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ muchas de estas especies se han reducido químicamente o han disminuido y en estas circunstancias, el óxido argéntico AgO se descompone en óxido argentoso Ag_2O . Con un tratamiento térmico a mayor temperatura ($T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) el Ag_2O se descompone en partículas metálicas [103-104]. En la tabla 2.8 se han registrado otras propiedades de estos óxidos de plata.

Tabla 2.8. Propiedades de los óxidos de plata Ag_2O (óxido argentoso) y AgO (óxido argéntico).

Oxido	T_d ($^{\circ}\text{C}$) [104]	$\epsilon(\text{Ag-O})$ Kj/g [105]	ΔH_f Kj/mol [105]	Resistividad (Ωm) [106]	λ_{abs} (nm) [106]	Fase cristalina [107]	Apariencia [107]
Ag_2O	>300	211	-31.13	12.5	453	Tipo cuprita	Color café en agua
AgO	>200	111	-24.69	50.0	360	---	Polvo negro

T_d = Temperatura de descomposición

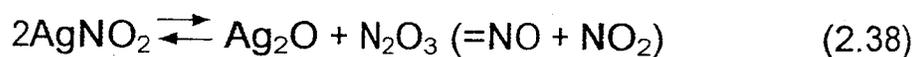
ΔH_f = Calor de formación a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

λ_{abs} = Longitud de onda del máximo de absorción

$\epsilon(\text{Ag-O})$ = Energía de enlace Ag-O

Si asumimos que especies de óxido de plata están presentes en los "nanoreactores" sol-gel (ver sec. 2.2.7), la generación de nanopartículas metálicas de plata en estos sistemas procedería por descomposición térmica del óxido metálico como se indica en la ecuación 2.37. Sin embargo, tenemos que explicar como pueden generarse especies de óxido de plata en nuestros geles de sílice. Para tal fin proponemos dos posibles mecanismos:

1) Una explicación de la generación de especies de óxido de plata coloidal en sistemas sol-gel durante el tratamiento térmico de las muestras, se da considerando el estudio realizado de la descomposición térmica de sales de AgNO_2 en óxido de plata (Ag_2O) y partículas metálicas según los siguientes mecanismos [108]:



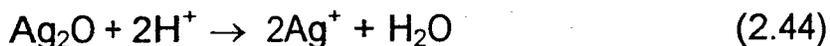
La reacción de descomposición de la reacción 2.39, es catalizada en presencia de NO y ocurre a alrededor de 310°C [108]. De estas ecuaciones, es clara la influencia que tiene la reducción química del anión NO_3^- en la formación de plata coloidal. Influye indirectamente en los procesos de reducción de cationes metálicos, al permitir la formación de Ag_2O .

2) Otro mecanismo que ha sido propuesto por nosotros y que explicaría la generación de óxido argentoso Ag_2O en los "nanoreactores" sol-gel es el siguiente:



por lo tanto, durante el proceso de evaporación de disolventes por calentamiento del gel a $T < 300^\circ\text{C}$ se produce Ag_2O según las ecuaciones 2.38 o 2.43. Debido a la baja energía de formación de la especie AgO comparada con Ag_2O (ver tabla 2.8), en nuestros geles es probable que también se genere el óxido argéntico.

Si asumimos que la especie Ag_2O se produce en los geles de SiO_2 preparados en medio ácido ($\text{pH} \approx 1.5$), tenemos una controversia que resolver, porque el óxido de plata no se favorece en medio ácido sino en medio básico [91]. En medio ácido el protón H^+ participa en la disolución de Ag_2O de acuerdo al siguiente mecanismo [91]:



Una solución tentativa a este problema se obtiene si planteamos la posibilidad de que el entorno local del ión Ag^+ cambie a pH básico. Tenemos un cierto indicio de que esto ocurre, porque el pH medido con papel indicador en un gel antes y después de un calentamiento a 300°C por 90 minutos, cambio de 0 a 4. Consideramos que este aumento en el pH se debe a la descomposición del agente oxidante NO_3^- y eliminación de una cantidad importante de líquido residual. A bajas temperaturas ($T < 400^\circ\text{C}$) la red de SiO_2 todavía tiene una concentración elevada de grupos $-\text{OH}$ y grupos $-\text{OR}$ [109-110] y probablemente dan un carácter básico al medio de reacción. Si esta hipótesis es correcta, el etanol podría participar en las reacciones redox con iones Ag^+ , de manera similar a como sucede en fase líquida en pH básico [91]. Sin embargo, como ya observamos antes (ver fig. 2.33), la adición de etanol en la preparación del gel inhibe la producción de nanopartículas metálicas de plata. Es evidente que para resolver esta controversia, se requiere de una mayor investigación al respecto.

Las hipótesis anteriores sobre la producción de especies de óxido de plata en los "nanoreactores" sol-gel y su posterior descomposición térmica a $T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$, nos permiten explicar la generación de partículas metálicas de plata en geles de sílice calentados arriba de estas temperaturas. Desafortunadamente no explican la producción de partículas metálicas en nuestros sistemas a temperaturas menores a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, tal y como se observa en la figura 2.30 y cuyas propiedades ópticas reportamos recientemente [82]. Tampoco explica la generación de partículas metálicas a temperatura ambiente después del templado [82]. Adicionalmente, no explica nuestra observación respecto a la generación de partículas metálicas a temperatura ambiente en geles envejecidos varios meses. Por lo tanto, el proceso de la reducción de iones Ag^+ en vidrios sol-gel es más complejo de lo que se ha indicado.

Una solución parcial que explica la reducción espontánea de iones plata a temperatura ambiente en geles de SiO_2 fue propuesta recientemente [25]. En este trabajo se da mucha importancia al líquido residual contenido en los poros del gel, porque en un estudio previo de RPE se detectaron radicales alquilo producidos por las reacciones sol-gel [59] y podrían ser los responsables de la generación de nanopartículas metálicas de plata [25].

Sin embargo, el espectro RPE correspondiente a radicales alquilo disminuye y prácticamente desaparece en geles tratados a altas temperaturas ($\approx 575\text{ }^{\circ}\text{C}$), y por el contrario, se genera una fuerte señal paramagnética correspondiente al radical O_2^- [59]. Los radicales alquilo no explican los procesos registrados en las figuras 2.39a-b después de que se calentaron los geles a altas temperaturas y en contraste con este resultado, se sabe que los radicales O_2^- pueden velar una emulsión fotográfica por reducción de Ag^+_{ads} sobre la superficie de granos semiconductores [91]. Esto implica que una reacción similar entre iones plata y radical peróxido podría tener lugar en nuestros sistemas sol-gel.

Por lo tanto, para validar nuestra hipótesis de la participación del ión molecular O_2^- en reacciones redox de cationes metálicos en sistemas sol-gel, nuevamente recurrimos a las espectroscopías RPE para notar que a altas temperaturas el ión peróxido prevalece. En la figura 2.46 se muestran las señales paramagnéticas de estos radicales en geles contaminados con iones Ag^+ calentados a $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$. Similares resultados los observamos en geles calentados a $T = 600\text{ }^\circ\text{C}$.

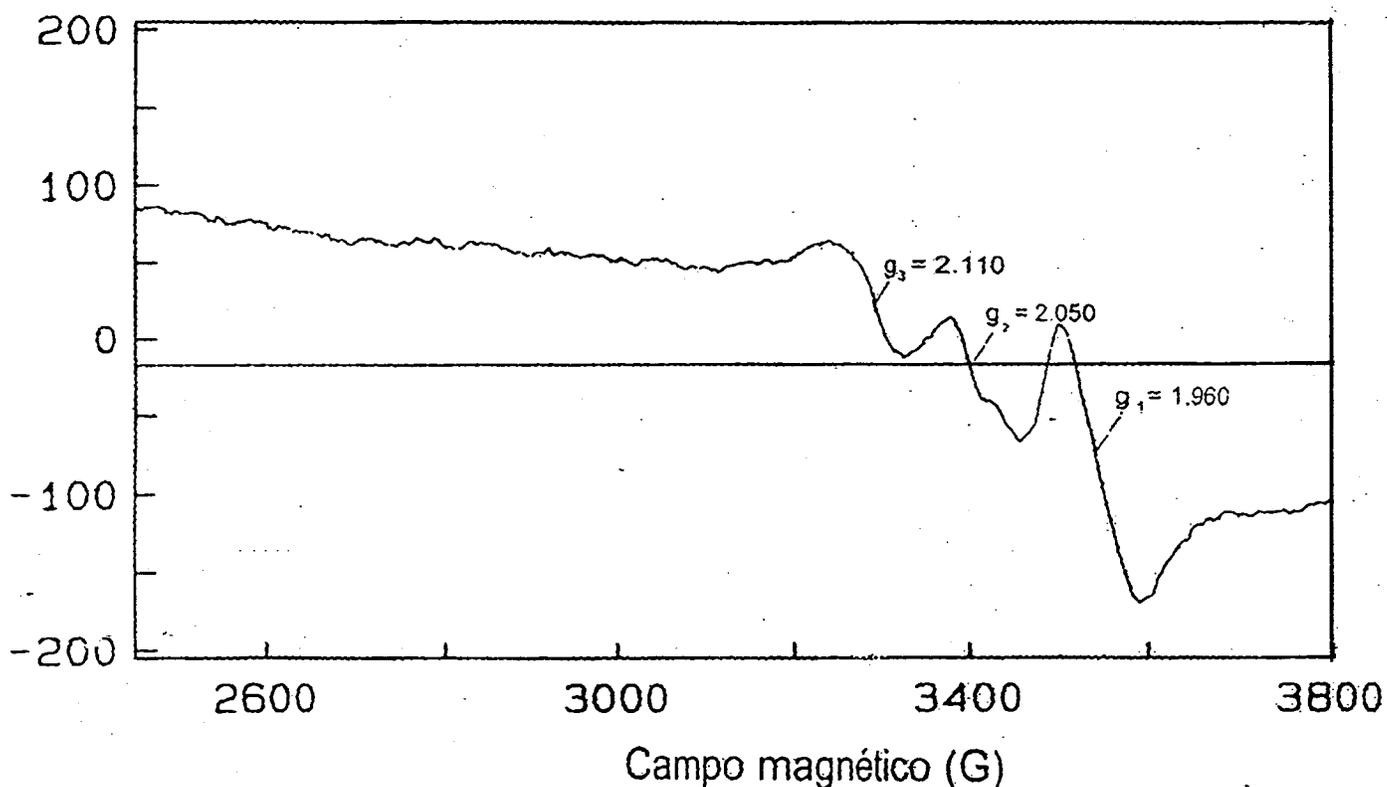


Fig. 2.46. Espectro de RPE de un gel contaminado con iones Ag^+ y tratado térmicamente a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Frecuencia de microonda $\nu = 9.4970400\text{ GHz}$. Los componentes del tensor g se calcularon en 3284.5 G , 3400.0 G y 3549.0 G .

Ya que el espectro RPE de la figura 2.46 corresponde al del ión molecular O_2^- y debido a las propiedades reductoras de esta especie para realizar transferencia de electrones hacia iones y partículas metálicas de plata [91], consideramos que es la responsable de los procesos autocatalíticos y termocrómicos observados a temperatura ambiente, después del templado de geles de SiO_2 contaminados con partículas metálicas de plata y preparados por el procedimiento sol-gel.

Es importante comentar que en nuestro caso, de ninguna manera debe confundirse el espectro RPE de la figura 2.46 con una respuesta de origen magnético de las nanopartículas metálicas de plata, porque un espectro similar al de la figura 2.46 se obtuvo en geles sin contaminar con iones plata (ver figura 2.15). Sin embargo, se ha informado en la literatura sobre medidas de susceptibilidad magnética de nanopartículas metálicas de plata incorporadas en geles de SiO_2 [111-112]

Se sabe por estudios electroquímicos que los átomos de plata reproducen la forma del substrato; éste en nuestro caso es amorfo, por lo que las condiciones para sistemas electroquímicos deben ser radicalmente diferentes a los de nuestros sistemas amorfos sol-gel. La estructura cristalina de plata en bulto es cúbica centrada en las caras y su radio atómico de 1.44 \AA . Supuestamente la estructura cristalina de los nanocristales de plata es la misma que el del bulto. Entonces, el mecanismo de crecimiento del nanocristal inicia con un átomo de plata que es rodeado por 12 átomos vecinos que forman la primera capa y subsecuentemente la próxima capa es generada [113]. El número de átomos en la n -ésima capa es de $10n^2+2$. Un nanocristal de 9 nm contiene 13736 átomos de plata y por lo tanto 12 capas. La figura 2.47 muestra una representación esquemática de este proceso de nucleación.

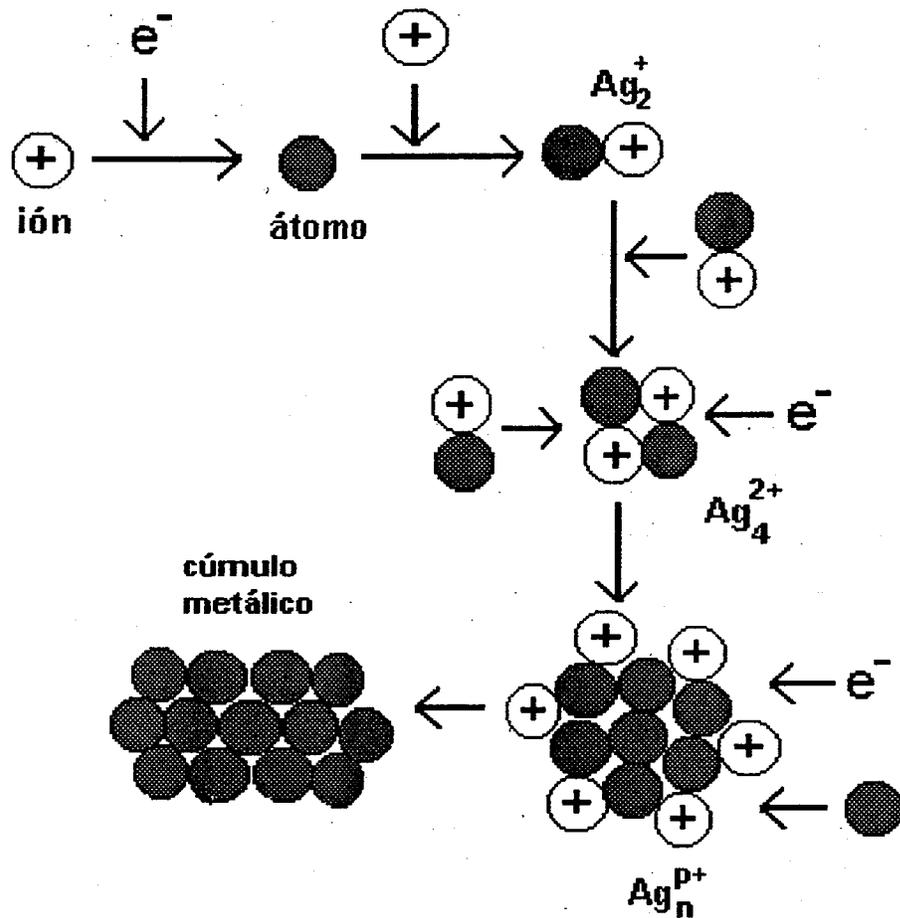
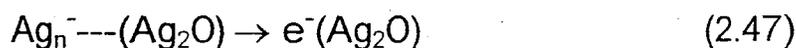


Fig. 2.47. Representación esquemática de un proceso hipotético de nucleación y crecimiento de partículas metálicas de plata en geles de SiO₂. El proceso inicia con la generación de especies Ag_n^{p+} precursoras del cúmulo metálico según la referencia [9]. En nuestro "nanoreactor" sol-gel el electrón proviene de especies O₂²⁻, O₂⁻, radicales alquilo y probablemente etanol.

En geles tratados a $T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ se facilitan los fenómenos de transporte por la presencia de líquidos residuales en los "nanoreactores" sol-gel y por consiguiente observamos crecimiento de partículas muy rápido, tal y como informamos recientemente [82]. En estos geles "húmedos" la difusión y aglomeración de átomos metálicos resulta en la formación de cúmulos metálicos. Los cúmulos pueden crecer en presencia de óxido de plata por captura de átomos móviles o por aglomeración vía coalescencia. Estos procesos de agregación podrían presentarse muy rápidamente si las concentraciones de los cúmulos son altas.

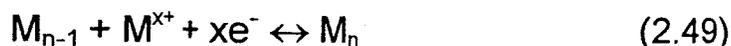
Por el contrario, en geles tratados a alta temperatura ($T > 300\text{ }^{\circ}\text{C}$) la producción de partículas y en consecuencia su agregación es más lenta, ya que hay menos cantidad de líquidos residuales que faciliten el transporte de especies químicas. Un cambio estructural de la red de sílice que constituye a los geles también debe tomarse en cuenta en este proceso.

En relación al proceso autocatálítico mencionado podría seguir los siguientes mecanismos, similares a las ecuaciones 2.34-2.36:



Como puede observarse de estas ecuaciones la donación electrónica hacia el ión Ag^+ y partículas metálicas no proviene de un alcohol sino del radical peróxido que probablemente esta unido a la red sol-gel.

Estos resultados nos indican que el origen de la autocatálisis en la formación de partículas metálicas de plata discutido y estudiado en medio acuoso, es similar al observado en sistemas sol-gel. En este sentido, si en solución existe iones M^{x+} y partículas metálicas M_n , entonces un equilibrio típico de electrodo metálico se puede expresar como sigue [114]:

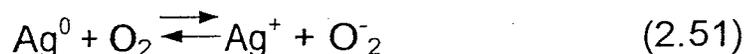


Durante el crecimiento de pequeñas partículas nanométricas sus potenciales redox varían continuamente [6-9], pero éstas dependen del número de aglomeración n . Cuando $n = 1$, en un sistema hidratado de átomo metálico/ión el potencial es mucho más bajo que en un sistema de electrodo convencional, pero se incrementa rápidamente con el incremento de n , hasta alcanzar el potencial de electrodo convencional para $n = \infty$. Por ejemplo, el potencial redox es negativo e igual a -1.5 V para plata con $n = 1$. El potencial es más y más positivo cuando las partículas crecen y al final alcanzan su respectivo valor del potencial de electrodo convencional [114].

Estas partículas en crecimiento pueden tomar parte en reacciones donde los electrones son transferidos a través de la interfase partícula-solución de manera similar a las reacciones de electrodo en electroquímica. La continua variación en los valores de potencial se efectúan sin necesidad de un circuito externo y en vez de éste las mismas partículas metálicas constituyen "microelectrodos", ya que llevan una carga de carácter en exceso negativo [115]. En nuestros sistemas la carga extra de las partículas metálicas podría ser cedida por radicales O_2^- .

2.2.11. CICLOS DE OXIDACIÓN-REDUCCIÓN REPETITIVOS DE PARTÍCULAS METÁLICAS DE PLATA.

Las nanopartículas metálicas de plata son muy reactivas al oxígeno [15,86] y durante el tratamiento térmico de geles las siguientes reacciones podrían darse:



En relación al equilibrio representado en la ecuación 2.50 es poco probable que se realice, porque las especies de óxido de plata no son estables a altas temperaturas (400-800 °C) y por otra parte, también se ha mostrado que la plata no se oxida fácilmente aún después de mucho tiempo de exposición con oxígeno puro a estas temperaturas [103-104]. Sin embargo, el equilibrio indicado en la ecuación 2.51 es más factible que se realice siempre y cuando la especie O_2^- prevalezca a altas temperaturas. Como ya mostramos en la sección anterior, esta especie se observa en geles de sílice entre 400 y 1000 °C [58]. En concordancia con esta información, observamos que en geles conteniendo partículas metálicas y los cuales son calentados a temperaturas entre 500 y 700 °C, en sus espectros de absorción UV-vis hay oscilaciones en la energía del cut-off, es decir, ocurren procesos de blanqueado-oscorecimiento de las muestras. En la figura 2.48, observamos que las muestras calentadas a) a temperatura constante por tiempos prolongados o b) por un tiempo dado en función de la temperatura, se colorean de amarillo (oscorecimiento) o son incoloros (blanqueado). Estos cambios se manifiestan por oscilaciones en la energía del cut-off de los espectros de absorción.

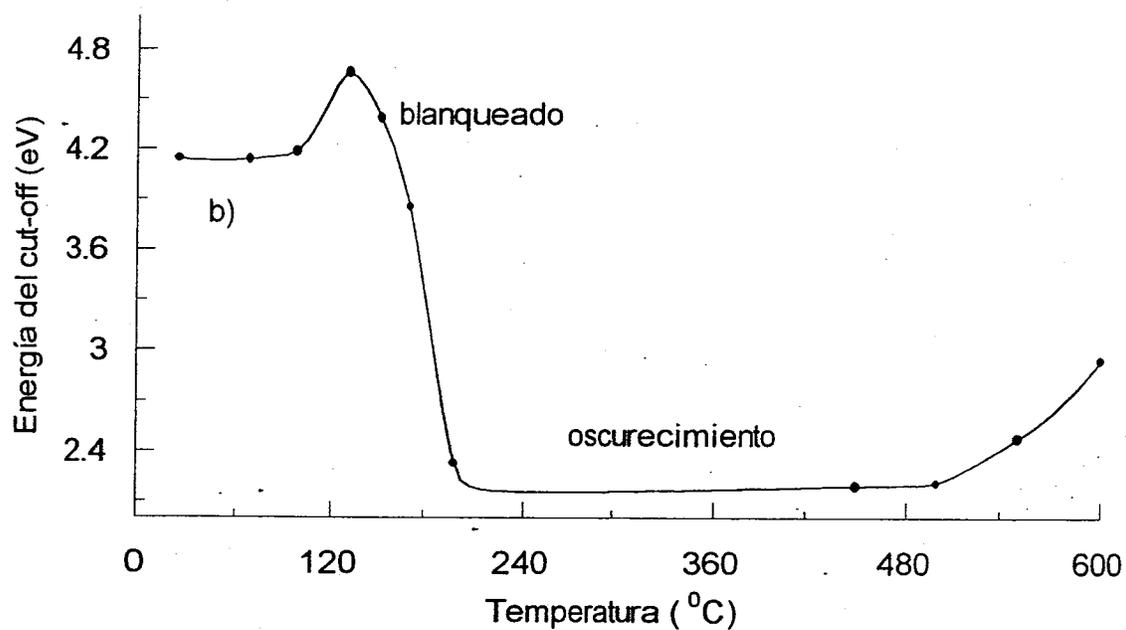
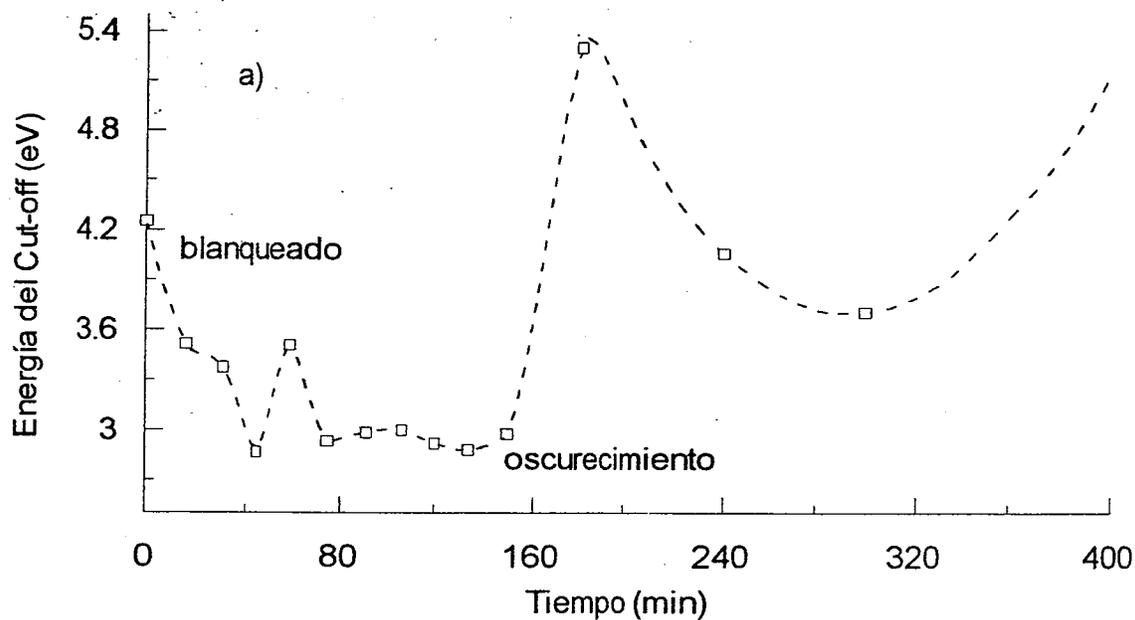


Fig.2.48. Procesos de blanqueado-oscurecimiento en partículas metálicas de plata contenidas en geles de SiO₂. a) En función del tiempo de calentamiento a 550 °C. b) En función de la temperatura por un tiempo constante de 30 min. Gel preparado con TEOS/H₂O/EtOH = 1/4/3. [Ag⁺]₀ = 37 mM.

El proceso de blanqueado-oscuramiento, influye significativamente en la forma y posición de los espectros de absorción de las partículas metálicas de plata. Por ejemplo, puede observarse de la figura 2.49 que en geles tratados entre 500 y 650 °C, a medida que se incrementa la temperatura la banda de absorción se hace más angosta, se define muy bien y esta casi completamente separada de las transiciones que ocurren en la región de $\lambda < 300$ nm. También se observa que a 650 °C, no hay contribuciones importantes en el espectro de absorción por partículas metálicas esféricas (absorciones a 500 nm) y el valor de $W_{1/2}$ es notablemente inferior al observado en el gel calentado a 500 °C.

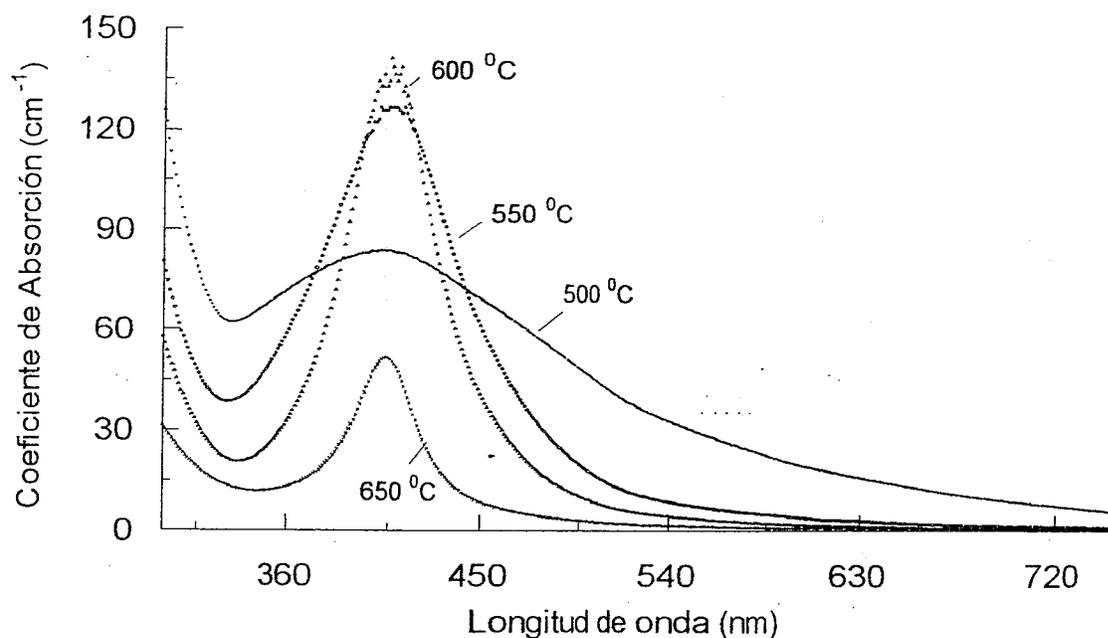


Fig. 2.49. Espectros de absorción de nanopartículas metálicas de plata obtenidas por calentamiento de geles de sílice a diferentes temperaturas por 30 minutos. Geles preparados con TEOS/H₂O/EtOH/ = 1/4/3. [Ag⁺]₀ = 37 mM.

Resultados similares a los observados en los espectros de absorción de la figura 2.49 fueron obtenidos en geles de $\text{SiO}_2\text{-AgNO}_3$ calentados entre 600 y 650 °C por largos periodos de tiempo. Sin embargo, la figura 2.50 muestra que el adelgazamiento de las bandas de absorción, el cual tiene un valor mínimo de aproximadamente 23 nm a las 19 horas de calentamiento, vuelve a ensancharse después de este tiempo.

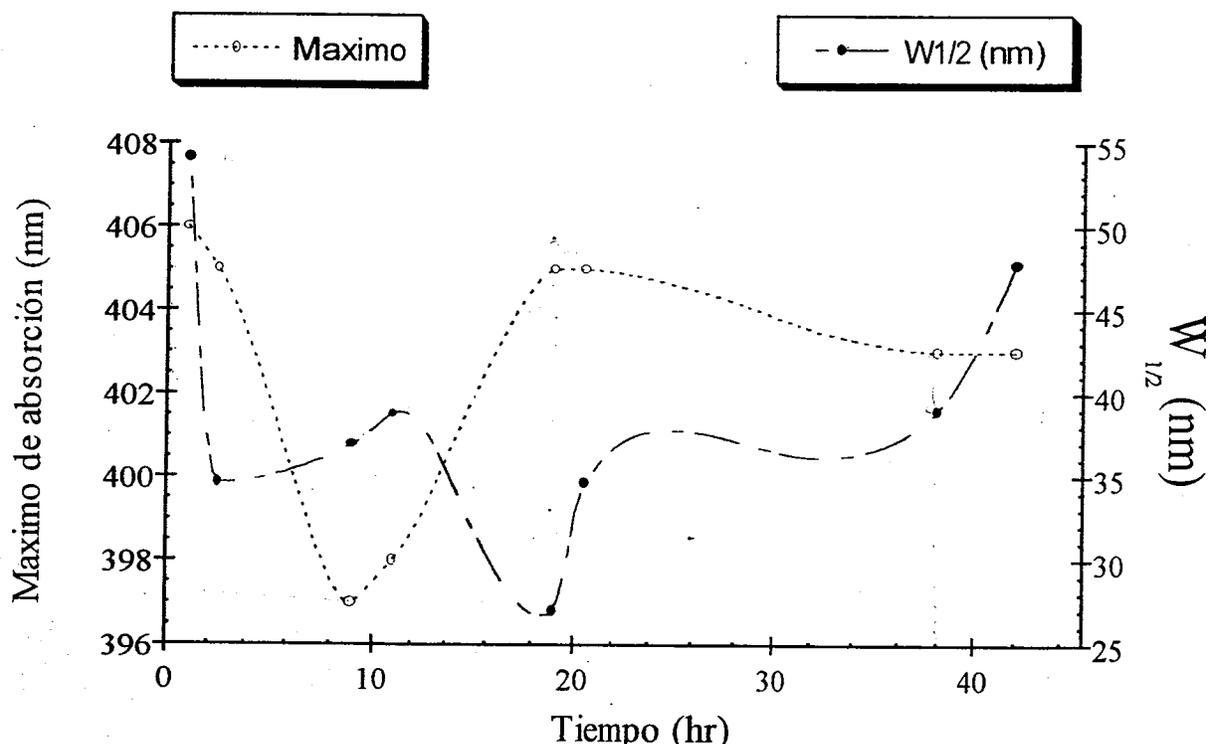


Fig. 2.50. Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas de plata contenidas en geles de sílice, en función del tiempo del calentamiento de las muestras a 600 °C. Geles preparados con $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 1/4/3$. $[\text{Ag}^+]_0 = 37 \text{ mM}$.

Este valor mínimo del ancho de banda es más pequeño que para las partículas de plata incorporadas en vidrios de SiO_2 preparados por la técnica convencional de fusión [95], aunque también se han observado en espectros de absorción de nanopartículas metálicas de plata en medio acuoso [86,116].

En medio acuoso los valores de $W_{1/2}$ tan pequeños se han explicado en términos de un débil amortiguamiento de la oscilación del plasmón de superficie, como consecuencia de la generación de partículas metálicas con pocos defectos de la red cristalina [86, 116]. En este trabajo también se argumenta que las interacciones de la superficie de las partículas metálicas con su entorno local (por ejemplo disolventes), no son importantes.

Por lo tanto, el ancho de banda inusualmente pequeño observado en el espectro UV-vis en nuestros geles contaminados con partículas metálicas, se debe a un débil amortiguamiento de los electrones de conducción cuando son expuestos a un campo electromagnético. Este fenómeno observado en geles de sílice constituye un importante hallazgo, ya que con un simple tratamiento térmico prolongado del sistema $\text{SiO}_2\text{-Ag}^0$, el amortiguamiento del plasmón de superficie de las partículas metálicas en estas matrices es menor que en vidrios, a pesar de que generalmente se espera lo contrario, debido a la formación a muy alta temperatura y la inercia química de la matriz vidriosa.

Este resultado también nos permite predecir que podemos generar nanoestructuras de plata con muy pocas imperfecciones de la red cristalina. Adicionalmente, en nuestros sistemas sol-gel calentados a alta temperatura (550-650 °C), las interacciones de la superficie de la partícula metálica con su entorno local no son importantes.

Por otra parte, los procesos de "blaqueado-oscorecimiento" observados en otros sistemas sol-gel, han sido informados y discutidos con base en un fenómeno de agregación-disgregación de partículas metálicas [14] y también en base a una competencia entre procesos de oxidación-reducción de las especies metálicas de plata [15].

Como hemos mencionado un poco antes, en medio acuoso [86, 116] se ha informado la preparación de partículas metálicas con las características que nosotros observamos en sistemas sol-gel, por lo que los mecanismos de formación de estructuras cristalinas de plata con pocos defectos pueden ser similares. La formación de las partículas metálicas en la fase líquida se informa que obedece un proceso de reducción de iones plata de oxidación y reducción simultánea [116]. En este proceso, cúmulos intermediarios e iones plata son simultáneamente reducidos y reoxidados cerca de 15 veces bajo irradiación gamma y en atmósfera de hidrógeno de una presión de 2 bar. Los estudios de microscopía electrónica correspondientes, revelaron partículas metálicas de plata del orden de 7 nm y presentaron un mínimo de imperfecciones en la superficie de la partícula [116].

Por lo tanto, podemos proponer la siguiente explicación tentativa de bandas de absorción inusualmente angostas para las nanopartículas de plata obtenidas en nuestros sistemas sol-gel. A altas temperaturas comienza la densificación de la red de sílice y simultáneamente ocurre la eliminación de los grupos orgánicos residuales, así como del agua formada por las reacciones de condensación. Entonces, las partículas metálicas migran a la superficie del gel [18] y debido a su reactividad con el oxígeno tienen posibilidad de reaccionar con esta especie proveniente del aire. Sin embargo, debido a que es difícil evitar descomposición térmica de óxidos de plata a alta temperatura, es más probable un proceso redox como el indicado en la ecuación 2.51. Por lo tanto, la reducción-oxidación repetitiva de especies de plata forma cristalitas nanoscópicas con espectros de absorción con las características particulares en el ancho de banda a media altura $W_{1/2}$.

2.2.12. MECANISMO DE REDUCCIÓN QUÍMICA DE IONES Ag^+ EN LOS "NANOREACTORES" SOL-GEL DE SiO_2 .

A continuación resumimos los procesos ya discutidos sobre la reducción química de los iones de plata y que mostramos esquemáticamente en la fig. 2.51.

1. En geles recién preparados las especies NO_3^- y Ag^+ están confinadas en cavidades nanométricas de SiO_2 . Los fenómenos de transporte en esta etapa son altos.
2. Debido a la evaporación de disolventes del interior del "nanoreactor" sol-gel a temperatura ambiente, los aniones NO_3^- forman enlaces por puentes de hidrógeno con grupos $-\text{OH}$ protonados. Este fenómeno induce la reducción química de NO_3^- en HNO_2 , N_2O_3 , NO_2 , NO y probablemente N_2 . La oxidación de etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) por el anión nitrato genera ácido acético (CH_3COOH), mientras que la oxidación de silanol ($\equiv\text{SiOH}$) favorece iones O_2^{2-} . Estos iones reaccionan con radicales alquilo para originar centros paramagnéticos O_2^- unidos a la red sol-gel. A medida que la cantidad de disolventes en los "nanoreactores" sol-gel disminuye, se favorecen especies de silicato de plata $\equiv\text{SiOAg}$.
3. La presencia de iones Ag^+ y óxidos de nitrógeno con bajo estado de oxidación producidos en el interior de los "nanoreactores", favorece la formación de óxidos de plata coloidal (Ag_2O y AgO). Debido a la presencia de grupos $-\text{OH}$ y $-\text{OR}$ en la red sol-gel, el pH del líquido contenido en el "nanoreactor" sol-gel cambia a un valor menos ácido.

4. A temperatura ambiente o a bajas temperaturas de calentamiento del gel ($T < 300\text{ }^{\circ}\text{C}$), los iones Ag^+ se reducen a partículas metálicas debido a reacciones redox con diversas especies del "nanoreactor" sol-gel tales como: a) radicales alquilo, b) iones O_2^{2-} c) iones superóxido O_2^- y d) etanol. En esta etapa las partículas metálicas se encuentran mezcladas con en el semiconductor Ag_2O . Aparecen fenómenos termocrómicos en el gel debido a un proceso autocatalítico de generación de nuevas partículas metálicas.
5. En el intervalo de temperatura de $300 < T < 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ las especies de óxido de plata coloidal contenidas en el gel de sílice se descomponen en partículas metálicas. En esta etapa se tiene la máxima cantidad de plata reducida y debido a que todavía hay fenómenos de transporte en los "nanoreactores" sol-gel, se presenta una agregación de partículas metálicas muy notable, amplias distribuciones en su tamaño y deformación de su forma esférica.
6. En el intervalo de temperatura $450 < T < 850\text{ }^{\circ}\text{C}$ las interacciones predominantes son entre partículas de Ag^0 e iones Ag^+ . También se favorecen más especies $\equiv\text{SiOAg}$. Al enfriarse los materiales hasta la temperatura ambiente la generación y agregación de partículas metálicas continúa. Sin embargo, debido a que los fenómenos de transporte son notablemente más lentos en estos geles comparados con los geles "húmedos", los fenómenos de nucleación y crecimiento de las nanopartículas metálicas también disminuyen su velocidad. Las partículas de plata pueden migrar a la superficie del gel y en este proceso oxidarse por átomos de oxígeno. Sin embargo, a estas temperaturas es más probable un equilibrio redox entre Ag^+ y especies químicas del tipo $\text{SiOO}\bullet$. Debido a este equilibrio en el gel se observa un fenómeno de blanqueado-oscuramiento repetitivo que origina espectros de absorción ópticos con anchos de banda a media altura inusuales. A $T > 900\text{ }^{\circ}\text{C}$ las partículas metálicas son encapsuladas por la red de SiO_2 y los fenómenos de agregación y autocatálisis son anulados.

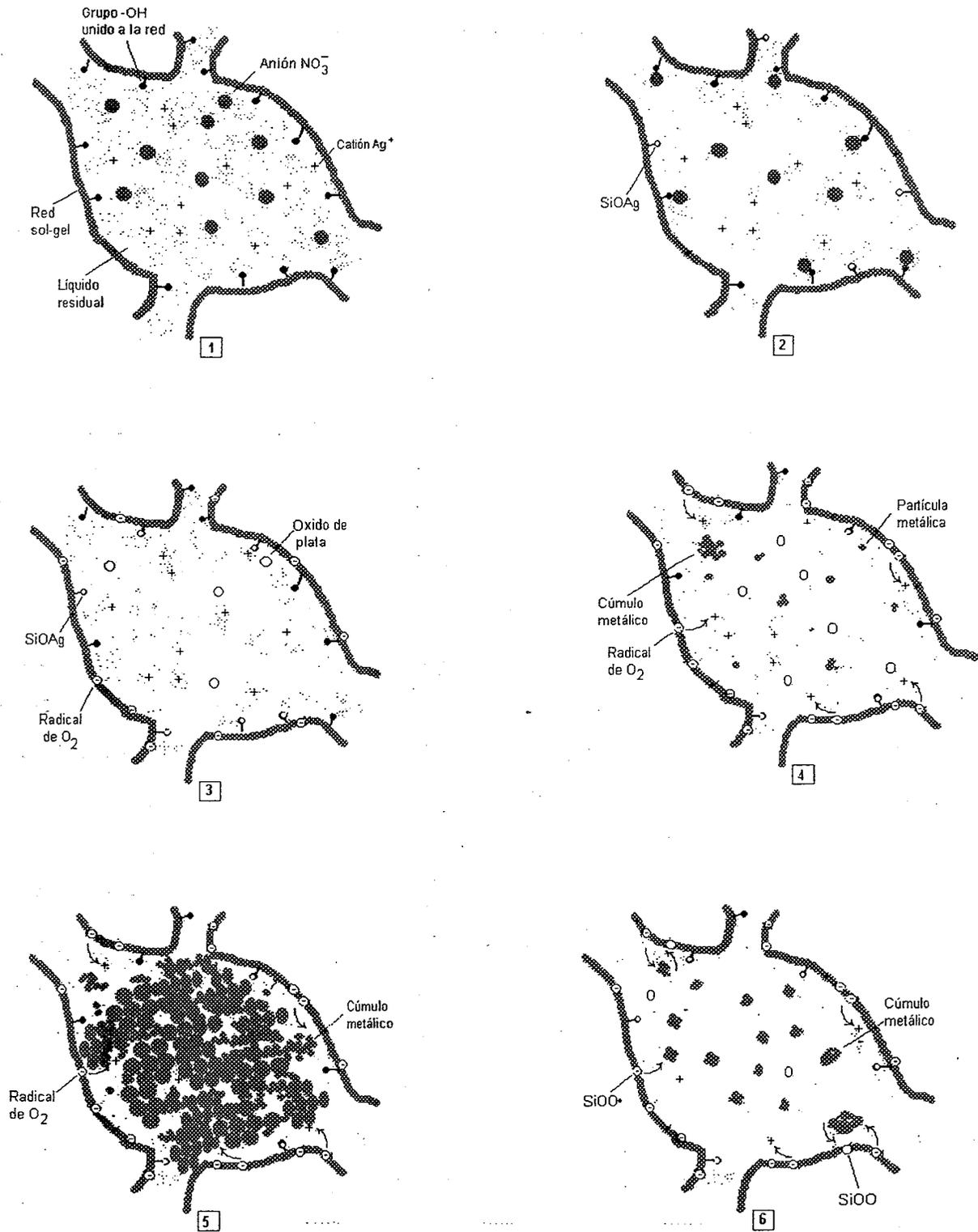


Fig. 2.51. Mecanismo de generación de partículas metálicas de plata en el interior de los "nanoreactores" sol-gel de sílice.

2.3. PROPIEDADES ÓPTICAS DE PARTÍCULAS METÁLICAS EN SISTEMAS SOL-GEL DE SiO₂.

Debido a que en el interior de las cavidades porosas constituidas de redes paramagnéticas de SiO₂ se pueden generar partículas metálicas de Ag, en esta sección se estudió como controlar el tamaño y la forma del cúmulo metálico y por lo tanto sus propiedades ópticas lineales de absorción. En el espectro UV-vis observamos absorciones selectivas de luz, que pueden explicarse en términos de un efecto colectivo de un gas de electrones de conducción de partículas metálicas nanoscópicas (plasmones de superficie). Estas propiedades ópticas de absorción dependen fuertemente de la forma de la partícula metálica e interacciones partícula-partícula. Utilizando la teoría de Mie para partículas esféricas con la aproximación dipolo y corregida con una función dieléctrica dependiente del tamaño, se ajustaron muy satisfactoriamente los espectros experimentales con los cálculos teóricos, comprobándose el comportamiento de gas de electrones de conducción previsto más arriba. También se muestran imágenes obtenidas de la microscopía electrónica de transmisión que confirman los resultados predichos por la teoría.

Desde el punto de vista cuántico los electrones de conducción están confinados en "cajas" de dimensiones muy pequeñas y este fenómeno permitió explicar el espectro de absorción en términos de un comportamiento típico de un punto cuántico.

2.3.1. NANOPARTÍCULAS DE PLATA EFÉRICAS.

En geles de SiO_2 contaminados con iones Ag^+ y tratados térmicamente entre $550 - 600^\circ\text{C}$ en función del tiempo de calentamiento, se observó que se colorean de amarillo y en el espectro UV-vis se observa una absorción selectiva de luz a alrededor de 400 nm . Por ejemplo, en la fig. 2.52 se muestran los espectros de absorción antes y después de un tratamiento térmico a 550°C por 2 h .

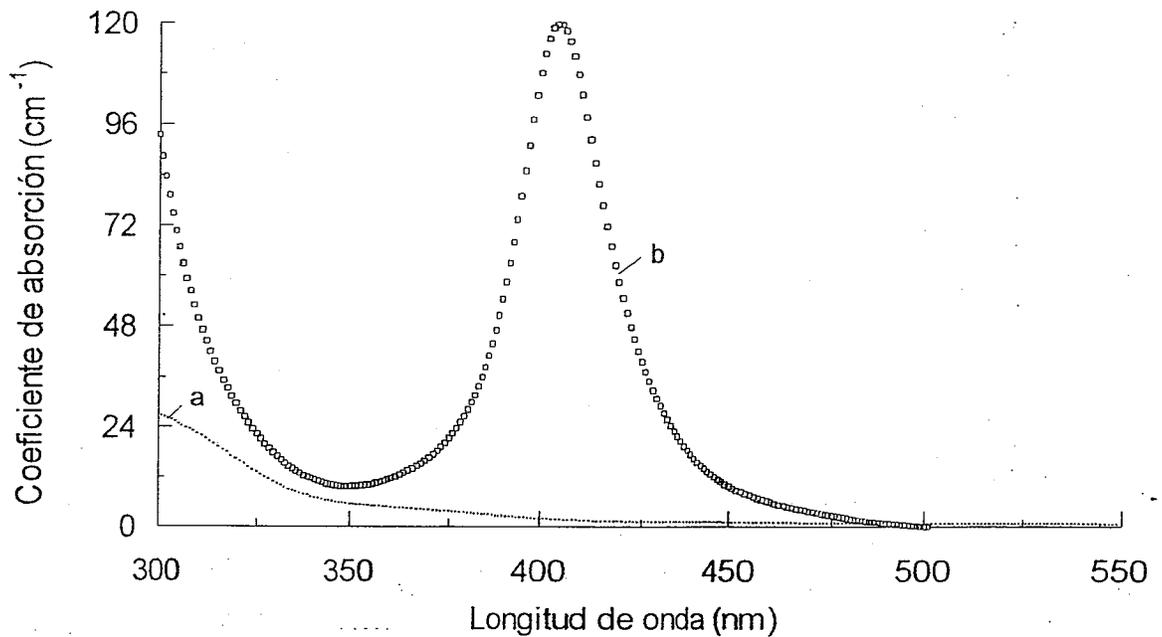


Fig. 2.52. Espectros de absorción a) antes y b) después de la generación de nanopartículas metálicas de plata en los “nanoreactores” sol-gel de SiO_2 . Preparación del gel con $\text{TEOS}/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH} = 1/4/3$. $[\text{Ag}^+]_0 = 37\text{ mM}$

De la figura 2.52a puede observarse que antes del tratamiento térmico está presente la banda de absorción alrededor de 300 nm , correspondiente a especies de nitrato (ver sec. 2.2.1). Después del tratamiento térmico (fig. 2.52b) se observa un máximo de absorción tipo Lorentz alrededor de 400 nm , el cual es característico de modos dipolo colectivos de los electrones de conducción de partículas metálicas de plata. Estas oscilaciones colectivas son llamadas polarones plasmónicos [85,117]. Debido a que el fenómeno se presenta en la interfase entre el conductor y el dieléctrico, a la resonancia también se le conoce con el nombre de plasmón de superficie y es el término que usamos en este trabajo.

La posición del máximo de absorción observado en la figura 2.52b es compatible con respecto a los máximos predichos [89] y observados experimentalmente [117], para partículas metálicas de plata esféricas de tamaños entre 2 y 21 nm incorporadas en sílice (índice de refracción $n = 1.5$). La respuesta óptica observada en el espectro de absorción para estas partículas metálicas, no es posible observarla para agregados metálicos cuyas dimensiones están comprendidas en la escala molecular (material en bulto).

En la figura 2.52b, también se observa una contribución intensa de absorción de luz a altas energías ($\lambda < \lambda_{\max}$), las cuales son debidas a transiciones interbandas 4d a 5sp que se presentan en las partículas metálicas de plata [115].

El espectro de absorción óptico de las partículas coloidales de plata puede predecirse con la teoría de Mie [118] en la aproximación cuasi-estática, para partículas metálicas esféricas cuyos radios son más pequeños que la longitud de onda de la luz ($r \ll \lambda$). Debido al pequeño tamaño de las partículas metálicas, el tiempo que le tarda luz en recorrer el diámetro de la esfera es menor al período natural de oscilación del modo del plasmón de superficie (efecto de retardo) y como consecuencia de esto, los modos de alto orden no son importantes en el cálculo de los coeficientes de dispersión de Mie [81,85].

Adicionalmente si las partículas metálicas están suficientemente separadas en el soporte, el efecto electrodinámico de aumento de campo local descrito por la teoría de Mie, es independiente del tamaño de partícula metálica y por consiguiente en esta teoría el cálculo del coeficiente de absorción α de agregados de partículas metálicas esféricas, puede realizarse con modos dipolo de acuerdo con la siguiente expresión [80-81, 85]:

$$\alpha(\text{cm}^{-1}) = \frac{18\pi\phi\epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\omega)}{(2\epsilon_m + \epsilon_1(\omega))^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (2.25)$$

Donde ϵ_m , es la constante dieléctrica del medio, ϵ_1 y ϵ_2 son la parte real e imaginaria de la constante dieléctrica compleja ϵ del metal en bulto respectivamente, ϕ la fracción de volumen ocupada por el metal (generalmente <1) y λ la longitud de onda de la luz incidente. El coeficiente de absorción tiene un valor máximo a la frecuencia de resonancia, cuando se cumple la siguiente relación:

$$\epsilon_1 + 2\epsilon_m = 0 \quad (2.23)$$

La constante dieléctrica del metal $\epsilon(\omega)$ depende de la frecuencia y como ya se indicó es una función compleja:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (2.52)$$

La expresión 2.25 puede ser utilizada siempre y cuando $\epsilon_2(\omega)$ no sea muy grande y no varíe mucho en la vecindad de la resonancia [85]. Para agregados metálicos grandes ($r \geq 40$ nm), los modos dipolo y cuadrupolo eléctrico deben ser considerados, porque en esferas metálicas de este tamaño los efectos de retardo no son despreciables [119]. También, se asume que no hay pérdidas importantes por dispersión debidas al soporte.

Ya que la radiación electromagnética en pequeñas partículas metálicas causa una resonancia electrónica colectiva, podemos suponer que los electrones en los metales se comportan como un gas de electrones y en presencia de un campo $E(t)$ se produce una densidad de corriente. Este efecto de conducción depende del amortiguamiento γ de los electrones libres en los metales. Por lo tanto, la correlación entre el coeficiente de absorción de la curva experimental y el predicho teóricamente por la ecuación 2.25, podría confirmar los resultados de la absorción óptica con el comportamiento de electrones libres en las nanopartículas metálicas.

Por lo tanto, utilizamos la teoría de Mie con aproximación dipolo con γ independiente del tamaño (Ec 2.25), para predecir la forma y posición del espectro de absorción del espectro experimental. Los valores complejos de las constantes dieléctricas de cristales en bulto de plata metálica ya se han medido [120]. El valor del índice de refracción del gel de SiO_2 es de 1.42 [121] y la fracción de volumen ϕ se ha calculado como se indica en el trabajo de Arnold [81]:

$$\phi = \frac{|\epsilon_l| - 2\epsilon_m}{|\epsilon_l| + \epsilon_m} \quad (2.53)$$

El cálculo de la fracción de volumen obtenido para 3.12 eV (400 nm) es de 3.96×10^{-2} . Utilizando estos datos, en la figura 2.53 se comparan los espectros teóricos y experimentales. Como puede observarse de estas figuras la posición del máximo se predice bien, pero no así el ancho de banda a media altura $W_{1/2}$.

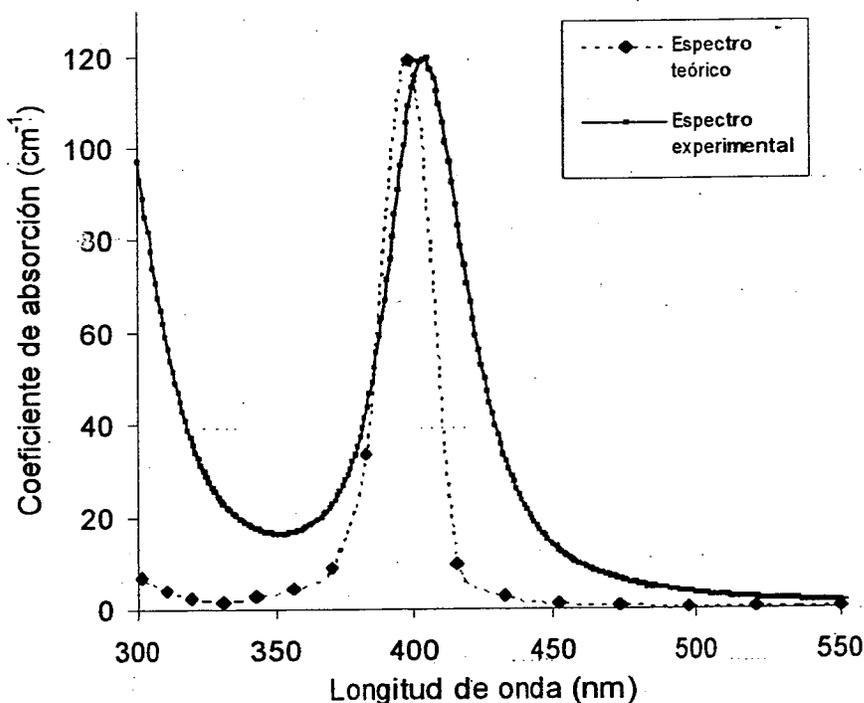


Fig. 2.53. Espectro de absorción óptica y ajuste por teoría de Mie con aproximación dipolo.

La baja concordancia de $W_{1/2}$ con el espectro experimental puede explicarse en términos de amortiguamiento de los electrones libres en los metales [85]. Cuando la partícula metálica es pequeña, los electrones experimentan más colisiones con las paredes de las partículas coloidales a través de diferentes formas, por ejemplo, colisiones con fonones, electrones, defectos de la red cristalina o impurezas, las cuales alteran su trayectoria libre media l_0 dada por la expresión $W_{1/2} = v_f/l_0$, donde v_f es la velocidad de Fermi. La trayectoria libre media, no puede ser más grande que el diámetro de la partícula coloidal.

La alteración de l_0 para partículas metálicas pequeñas predice que la constante dieléctrica del metal ahora debe depender del diámetro de la partícula. En el modelo del electrón libre de Drude, la constante dieléctrica del metal esta dada por la siguiente función [83,85]:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\omega/\tau_0)} \quad (2.27)$$

ω_p es la frecuencia del plasmón y τ_0 es el tiempo medio entre dos colisiones consecutivas. Sin embargo, este tiempo se debe modificar por que la trayectoria libre media también se modifica [80, 85]:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A \frac{v_f}{r} \quad (2.28)$$

A es un factor que incluye detalles del proceso de dispersión del soporte [85]. En vidrios de SiO_2 su valor es igual a 1. El inverso de $1/\tau$, es la constante de amortiguamiento fenomenológica γ y es proporcional al ancho de banda a media altura $W_{1/2}$ del espectro de absorción [85].

Reemplazando τ_0 de la ecuación 2.27 por la τ dada en la ecuación 2.28, se explican los ensanchamientos de las bandas del plasmón de superficie:

$$\gamma = cW_{1/2}/\lambda_m^2 = v_{\#}/l_0 + Av_{\#}/r \quad (2.29)$$

En general, el modelo clásico del efecto de la trayectoria libre propone que si el tamaño del agregado metálico es comparable con l_0 , las interacciones de los electrones de conducción con la superficie de la partícula son importantes y, como resultado de un proceso de colisiones adicionales, en una trayectoria libre media reducida l' hay un aumento en γ , la cual ahora depende del tamaño del agregado.

Por lo tanto, introduciendo los valores de las constantes dieléctricas ϵ_1 y ϵ_2 obtenidas de la ecuación 2.27 en la ecuación 2.25, el coeficiente de absorción se calcula a través de la siguiente expresión [122]:

$$\alpha (\text{cm}^{-1}) = \frac{\alpha_m \lambda^2 W_{1/2}^2}{(\lambda_m^2 - \lambda^2)^2 + \lambda^2 W_{1/2}^2} \quad (2.54)$$

donde:

α_m , λ_m son el coeficiente de absorción y la longitud de onda del máximo, respectivamente. Aquí $W_{1/2}$ representa el ancho de banda a media altura del espectro de absorción y es proporcional a γ .

Utilizando la ecuación 2.54 el ajuste observado en la figura 2.54 es mucho más preciso.

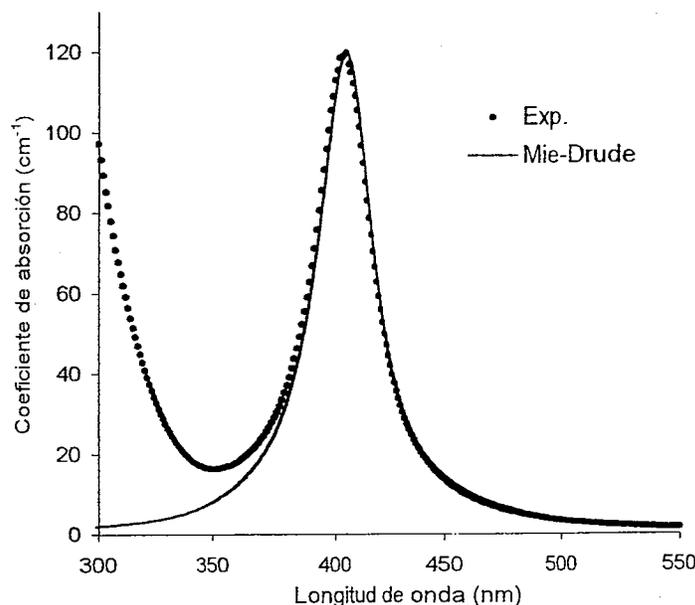


Fig. 2.54. Espectro de absorción óptico y espectro teórico con corrección en $W_{1/2}$.

El ajuste observado en la figura 2.54 calculado con teoría de Mie con corrección de la constante dieléctrica dependiente de la frecuencia y del tamaño de partícula, es bastante bueno, lo cual indica que hay un comportamiento típico de un gas de electrones en las partículas metálicas de plata incorporadas en los "nanoreactores" sol-gel de SiO_2 .

Por otra parte, Smithard [123] ha establecido una curva de correlación entre el ancho de banda a media altura $W_{1/2}$ de la absorción óptica y el diámetro de partículas, medidos por microscopía electrónica para partículas nanoscópicas de plata incorporados en vidrios convencionales de SiO_2 . Utilizando esta curva de correlación, el diámetro promedio de las partículas de plata en sistemas vítreos sol-gel puede estimarse [79].

De la curva $W_{1/2}$ vs $2r$ informada pudimos obtener una función con doble exponencial, válida únicamente para partículas menores a 30 nm, tal y como se muestra en la figura 2.55.

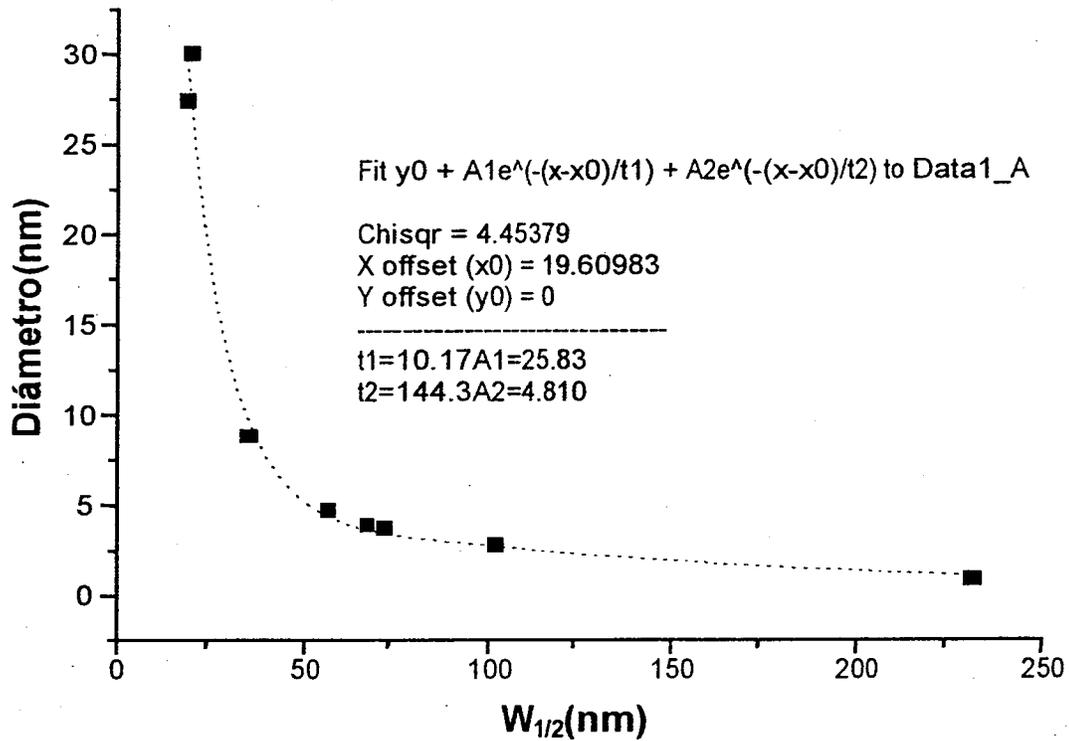


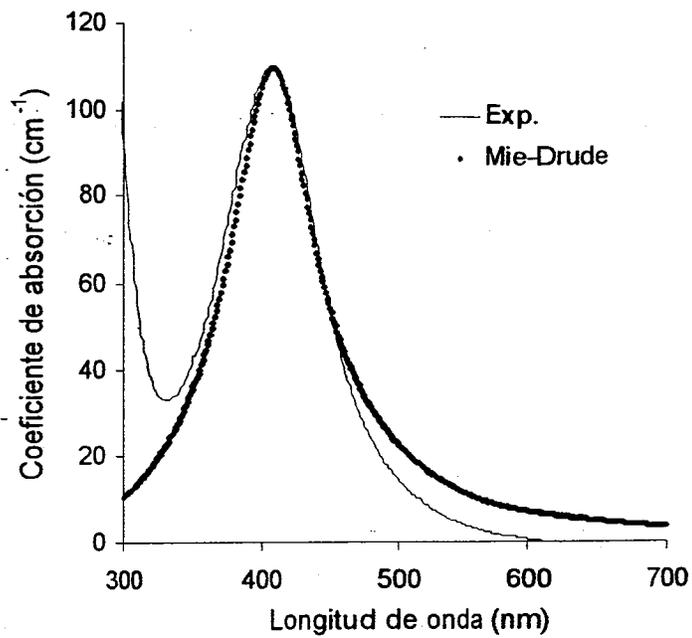
Fig. 2.55. Correlación experimental $2r$ vs $W_{1/2}$ obtenida por Smithard [123].

Esta función con doble exponencial, nos da un diámetro estimado de 12.05 nm para $W_{1/2} = 32$ nm, obtenido de la figura 2.52. Adicionalmente, Gacoin [79] ha informado que un buen ajuste realizado con la ecuación 2.54 sobre los espectros experimentales, es indicativo de homogeneidad en tamaño y forma de las partículas nanoscópicas.

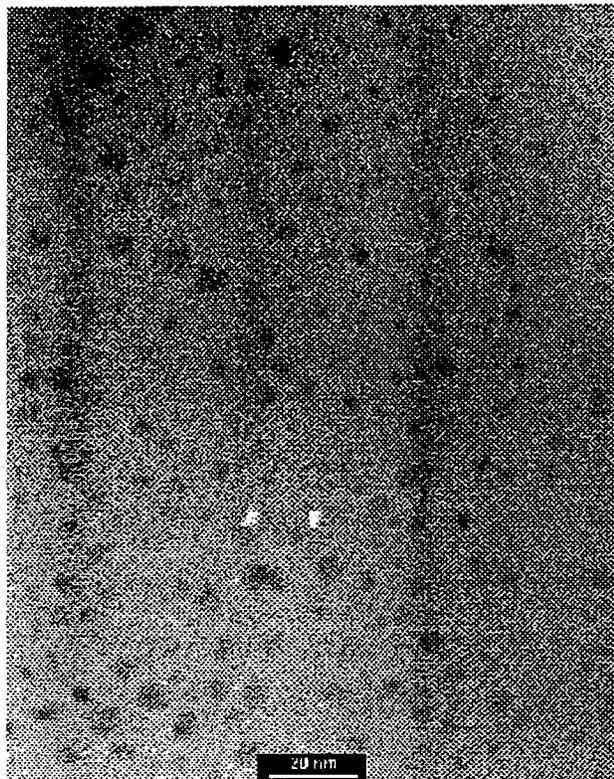
En la figura 2.56a se muestra otro ajuste utilizando la teoría de Mie-Drude, válido para partículas metálicas esféricas y dispersas en un soporte. Como podemos apreciar de esta figura, el espectro de absorción experimental es ligeramente asimétrico y su máximo se encuentra en 409 nm. La forma Lorentziana y la posición del máximo, son consistentes con los resultados predichos por la teoría para partículas de plata nanoscópicas [89]. De acuerdo con la información comentada en la sección 2.2.5, las características del ancho de banda y forma de este espectro nos indican una distribución no muy uniforme en el tamaño de partícula. El diámetro estimado para el tamaño de partícula utilizando la curva de Smithard es de aproximadamente 3.09 nm.

En la figura 2.56b se muestra una fotografía de microscopía electrónica de transmisión de estas nanopartículas metálicas. De esta figura podemos observar que hay varios tamaños de partículas metálicas, son aproximadamente esféricas y se encuentran separadas en el soporte. La imagen fue representativa de un amplio barrido que se realizó en la muestra. El diámetro promedio de partícula metálica fue de 4 nm, pero también se observaron agregados de partículas metálicas de hasta 20 nm [83]. Debido a que la distancia de separación entre los agregados metálicos es relativamente grande, no hay interacciones importantes entre ellos y por consiguiente puede aplicarse la aproximación dipolo de la teoría de Mie.

En consecuencia, los resultados obtenidos con la técnica de espectroscopía de absorción óptica y con la técnica de microscopía electrónica concuerdan bien para partículas metálicas separadas en el soporte ($\phi < 1$) y con diámetro $2r < \lambda$.



a)



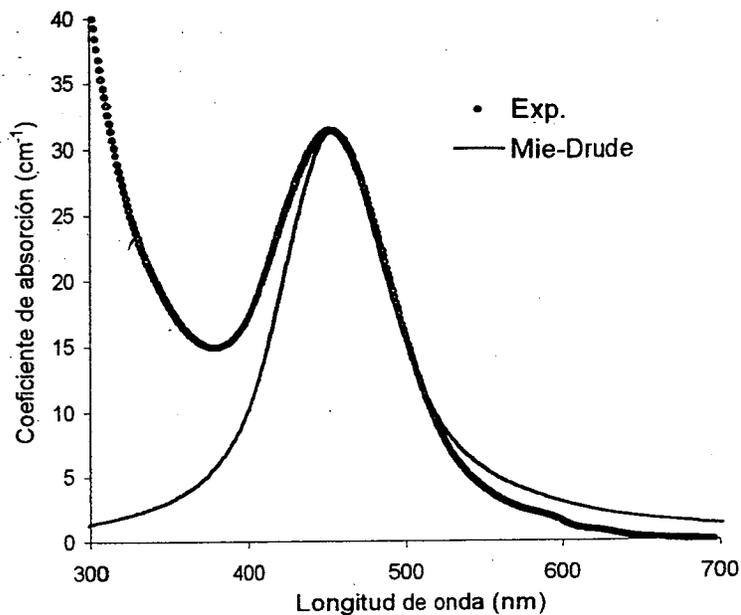
b)

Fig. 2.56. Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas de plata separadas en un soporte de SiO_2 . a) Espectro de absorción óptico y ajuste teórico. b) Microscopía electrónica de transmisión. Las partículas metálicas fueron obtenidas en un gel de $\text{SiO}_2\text{-Ag}^+$ calentado a 550°C por 1 hr. $[\text{Ag}^+]_0 = 37 \text{ mM}$.

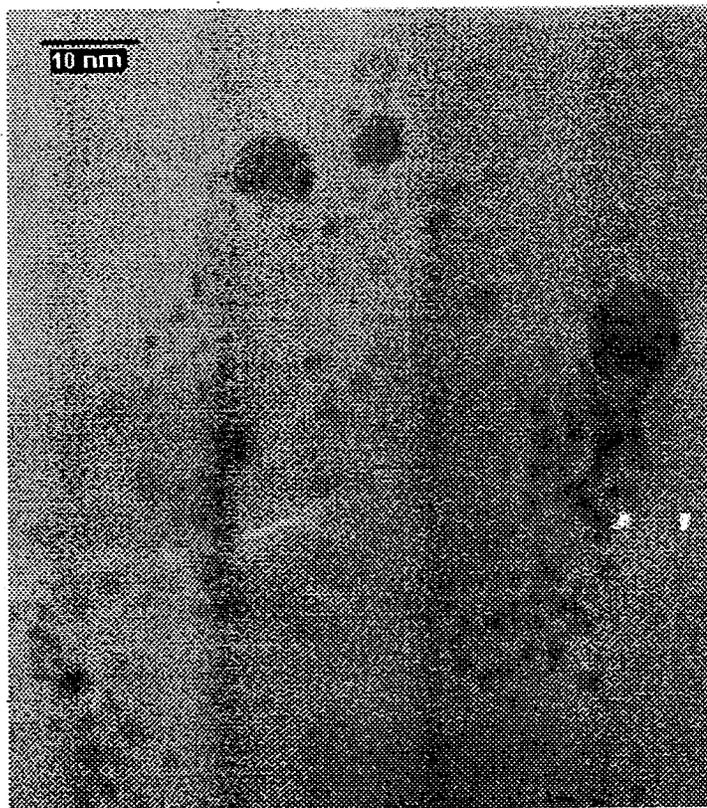
2.3.2. NANOPARTÍCULAS DE PLATA ESFEROIDES.

También aplicamos el procedimiento de ajuste con teoría de Mie-Drude a los espectros experimentales de nanopartículas metálicas de plata obtenidas por calentamiento a 900 °C por 10 minutos de geles de sílice contaminados con iones plata. Un ejemplo típico se muestra en la figura 2.57a.

Observamos de la figura 2.57a que el espectro de absorción experimental tiene forma Lorentziana, no es simétrico y el máximo de absorción se encuentra localizado en 460 nm. En relación a esta última característica, la teoría de Mie predice desplazamiento al rojo del máximo de absorción con el aumento en el tamaño de partícula [119]. Adicionalmente, si el crecimiento de las partículas es por un proceso de difusión dependiente de la temperatura [121], en el caso del gel calentado a 900 °C, la posición del máximo localizado alrededor de 460 nm puede deberse a partículas metálicas de gran tamaño, comparadas con las producidas a 550 °C. No obstante, desplazamientos al rojo de esta magnitud también podrían indicar que las partículas metálicas se han deformado [94]. Para aclarar este punto realizamos microscopía electrónica de transmisión en geles calentados a 900 °C y templados en aire. Como podemos apreciar de la figura 2.57b, observamos partículas metálicas no esféricas de muy diversos tamaños y muy próximas entre sí. El diámetro promedio de partícula metálica obtenido el histograma mostrado en la figura 2.58 fue de $2r = 5.00 \pm 0.78$ nm. Como se puede ver del histograma se tiene una amplia distribución en el tamaño de las partículas y no obstante de que están deformadas, utilizamos la ecuación 2.29 para el cálculo del diámetro de partícula con las propiedades ópticas obtenidas de la figura 2.56a y con los siguientes datos reportados para la plata macrocristalina [116]: $v_f = 1.4 \times 10^6$ m/s (a 20 °C) y $l_0 = 52$ nm. También se compara el valor del diámetro de partícula obtenido de la curva de Smithard. Los resultados se registraron en la tabla 2.9.



a)



b)

Fig. 2.57. Propiedades ópticas de nanopartículas metálicas de plata agregadas en un soporte de SiO₂. a). Espectro de absorción óptico y ajuste teórico. b) Microscopía electrónica de transmisión. Las partículas metálicas fueron obtenidas en un gel de SiO₂-Ag⁺ calentado a 900 °C por 10 min. [Ag⁺]₀ = 5 mM.

Histograma fotografía 109201, diámetros pequeños y grandes. Radio promedio 2,50 nm. Desviación estándar 0,39 nm.

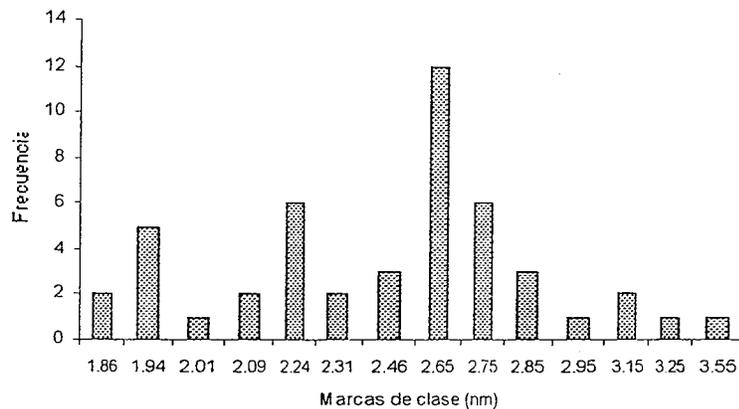


Fig. 2.58. Histograma de distribución de tamaño de partícula metálica. En los cálculos del diámetro promedio se realizó una aproximación considerando que la partícula es esférica.

Tabla 2.9. Comparación del diámetro de partícula metálica utilizando el modelo teórico de Mie-Drude (MD), la curva de correlación de Smithard (CS) y la técnica de microscopía electrónica de transmisión (MET). Para el cálculo realizado con la ecuación 2.29 se utilizó el factor de dispersión $A= 0.25$.

λ_m (nm)	$W_{1/2}$ (nm)	2r (nm) CS	2r (nm) MD (A = 0.25)	2r (nm) MET
460	82	3.17	7.80	5.00

Como podemos observar de la tabla anterior hay diferencias en el diámetro de partícula utilizando la curva de Smithard, el modelo de Mie-Drude y la microscopía electrónica. Esto se debe a que hemos utilizado información aplicable para partículas metálicas esféricas. Un ajuste más preciso puede realizarse considerando a las partículas metálicas como oblatos [94]. Sin embargo, otro método que proponemos para estimar mejor el tamaño de partícula utilizando la teoría MD, es calcular el factor de dispersión A con los datos obtenidos de la técnicas de MET y UV-vis. La estimación de este parámetro se discute a continuación.

2.3.3. AMORTIGUAMIENTO DEL PLASMON DE SUPERFICIE.

Calentando los geles por largos periodos de tiempo comprendidos entre 9 y 20 h a 600 °C, se observan espectros de absorción de nanopartículas metálicas de plata, con bandas inusualmente angostas. Por ejemplo, en la figura 2.59 se observan espectros de absorción con estas características. A un tiempo $t = 19$ h de tratamiento térmico, la banda es más delgada ($W_{1/2} = 27$ nm) que para las otras temperaturas. Este valor indica un débil amortiguamiento del plasmón de superficie [85,116].

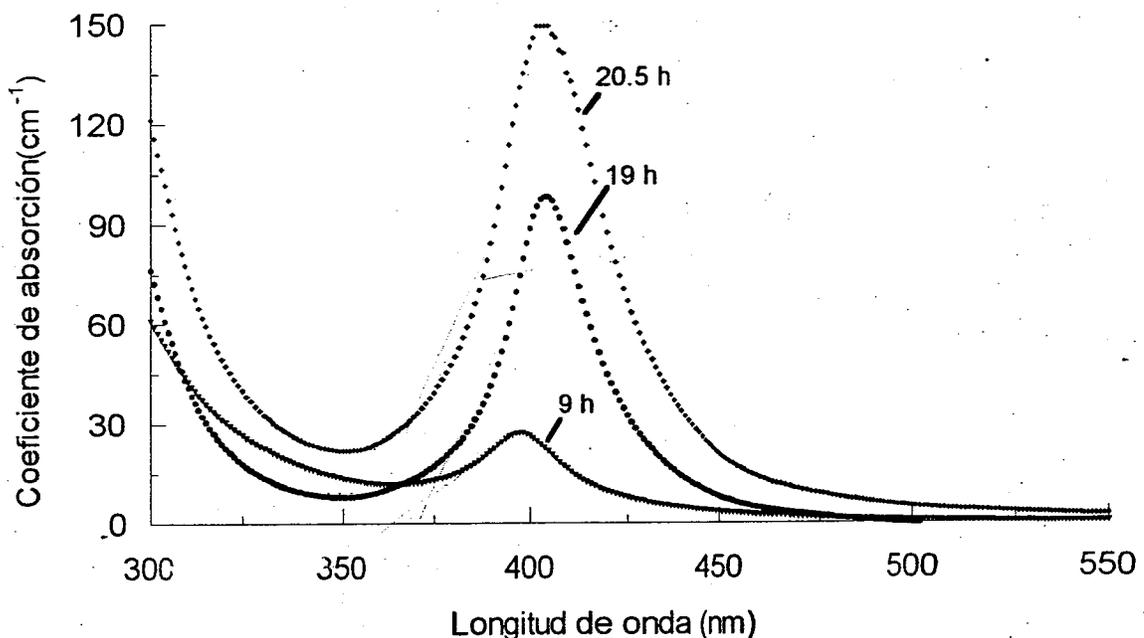


Fig. 2.59. Espectros de absorción de partículas metálicas de plata incorporadas en geles de SiO₂, obtenidas a diferentes tiempos de tratamiento térmico a 600 °C. Geles preparados con TEOS/H₂O/EtOH = 1/4/3. [Ag⁺]₀ = 37 mM.

En espectros de absorción de nanopartículas metálicas de plata producidas por un tratamiento térmico realizado en vacío, también han sido detectadas bandas angostas [85], pero no se observó un buen ajuste del espectro experimental con el teórico utilizando el parámetro $A = 1$.

No obstante, el ajuste es bastante aceptable si $A = 0.25$. Adicionalmente, si partículas metálicas del mismo tamaño que las producidas por tratamiento térmico en vacío, son depositadas en la superficie o incorporadas en el bulto de vidrios de SiO_2 , el ancho de banda se incrementa [85]. Los resultados son explicados en términos de amortiguamiento del plasmón de superficie efectuado en la interfase de la partícula metálica y la matriz soporte. En este aspecto, cuando las partículas metálicas se no se encuentran incorporadas en un soporte, las colisiones de los electrones de conducción no son importantes y la disipación de energía de los plasmones es baja. Por consiguiente, hay un débil amortiguamiento del plasmón de superficie. Este fenómeno se manifiesta en el espectro UV-vis por una banda muy angosta en el espectro de absorción.

Por el contrario, las pérdidas de energía de los electrones de conducción por interacción con el soporte producen un fuerte amortiguamiento del plasmón de superficie y físicamente el efecto se manifiesta por un ensanchamiento de la banda de absorción en el espectro UV-vis.

Por otra parte, en medio acuoso también se han obtenido resultados similares a los nuestros y las bandas angostas observadas en el espectro de absorción de nanopartículas metálicas de plata, se han explicado en base a una débil interacción partícula-medio [116]. Los autores argumentan que los ensanchamientos de las bandas de absorción dependen más de los defectos de la red cristalina que de la influencia del entorno local.

En consecuencia, dependiendo de las propiedades químicas del entorno de la partícula metálica, pueden realizarse colisiones importantes de los electrones excitados con fonones o impurezas del soporte, aumentando las pérdidas de energía de los plasmones de superficie con su entorno. Adicional amortiguamiento puede observarse por los defectos de la red cristalina de las nanoestructuras metálicas de plata.

En el caso de nanopartículas metálicas de plata incorporadas en geles de SiO₂, el valor del ancho de banda pequeño observado en el espectro de absorción, puede ser consecuencia de una débil interacción entre la partícula metálica y el entorno local. Para validar esta hipótesis utilizamos la ecuación 2.29 para calcular el valor del parámetro de dispersión A con los datos ópticos obtenidos para el gel calentado a 900 °C por 10 minutos (ver tabla 2.9), además utilizamos los valores de $l_0 = 5.2 \times 10^{-8}$ m y $v_f = 1.4 \times 10^6$ m/s [116]. El valor obtenido en este cálculo fue $A \approx 0.15$. Este valor es cercano al factor calculado para partículas metálicas producidas en vacío ($A = 0.25$). Sin embargo, debido a que nuestras partículas están en un soporte deducimos el importante resultado de que en sistemas sol-gel, calentados a alta temperatura no hay fuertes pérdidas de cantidad de movimiento y energía entre la red de SiO₂ y partículas nanoscópicas de plata.

En la tabla 2.10 se resumen los valores de las propiedades ópticas de las muestras calentadas a 600 °C. También se estiman los radios de partículas metálicas utilizando la ecuación 2.29 con $A = 0.15$, así como los diámetros estimados de la curva de correlación de Smithard, ya comentada.

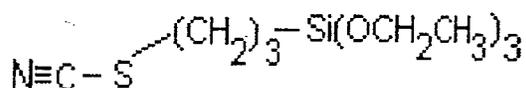
Tabla 2.10. Parámetros ópticos de partículas metálicas de plata obtenidas a 600 °C en un gel de SiO₂ preparado con TEOS//H₂O/EtOH = 1/4/3. $[Ag^+]_0 = 37$ mM.

Tiempo (h)	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	$W_{1/2}(\text{nm})$	Area ($\text{DO} \cdot W_{1/2}$)	2r(nm) Smithard	2r(nm) Mie-Drude	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$
9.0	27.16	34	24.06	10.62	11.10	397
19.0	97.89	27	68.87	17.05	18.66	405
20.5	149.11	36	149.11	9.44	10.77	405

Usando este mismo procedimiento de cálculo con los datos experimentales obtenidos de la figura 2.56, calculamos un valor de $2r = 3.34$ nm. Las medidas realizadas por la técnica de MET dieron un resultado de $2r = 4.0$ nm y la curva de correlación de Smithard predijo un valor de $2r = 3.09$ nm. La concordancia entre estos valores es casi excelente.

2.3.4. CONTROL DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS NANOSCÓPICAS DE PLATA.

El control del tamaño e inhibición del proceso de agregación de partículas metálicas en sistemas sol-gel de SiO₂, puede ser realizado utilizando agentes acomplejantes ligantes sobre la superficie de los cristalitas metálicos [79]. La elección de un agente acomplejante es determinante para la obtención de nanopartículas metálicas homogéneas en tamaño y forma. Nosotros consideramos sólo uno de ellos: 3-isocianatopropiltriétoxisilano, el cual denotaremos como TCN y cuya fórmula desarrollada se anota a continuación.



Ec. (2.55)

En esta fórmula el grupo propilo (-CH₂)₃ une por un extremo al grupo funcional N≡CS y por el otro al átomo de silicio. El grupo funcional que denotaremos como *f*, puede formar enlaces covalentes con especies inorgánicas y por consiguiente se utiliza para estabilizar y controlar el tamaño de partículas metálicas coloidales.

En la figura 2.60, se muestran los espectros de absorción de nanopartículas metálicas de plata, obtenidas por tratamiento térmico a 180 °C en función del tiempo de calentamiento de trozos de geles preparados con TCN-Ag⁺. Podemos observar de esta figura, que el máximo de absorción originalmente presente a 420 nm en ausencia del ligante quelante TCN, está notablemente desplazado hacia el azul (350 nm). A continuación discutimos el origen de este efecto.

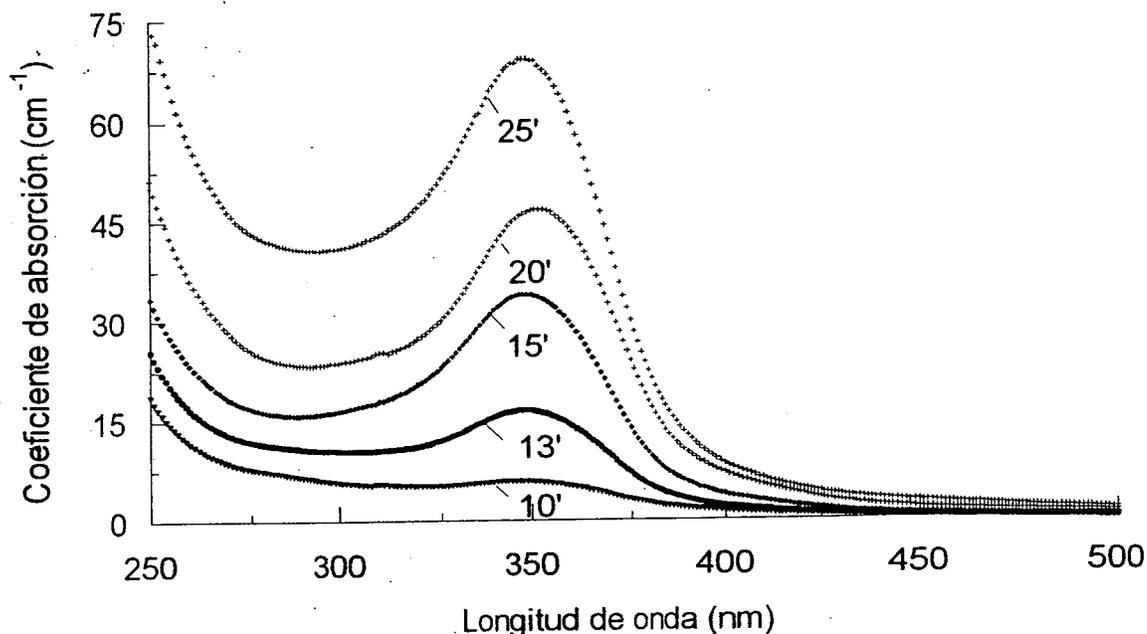


Fig. 2.60. Espectros de absorción de partículas metálicas de plata generadas en los "nanoreactores" sol-gel. Los números indican el tiempo de calentamiento del gel a 180 °C. Preparación del gel con TEOS/H₂O/EtOH/ = 1/4/3. [TCN]/[Ag⁺]₀ = 95.

Desplazamientos hacia el azul de la banda de absorción del plasmón pueden tener lugar si la densidad electrónica de las partículas metálicas se incrementa. Este incremento puede darse por la interacción de moléculas sobre la superficie de las partículas metálicas [115]. En este sentido, TCN podría donar densidad electrónica. Sin embargo, este y otros alcóxidos funcionales fueron utilizados por Gacoin et. al [79], para producir y estabilizar partículas metálicas de plata por medio de técnicas de radiólisis. En contraste con los demás alcóxidos, con TCN observaron muy débil absorción UV-vis de partículas metálicas, pero en ninguno de los resultados presentados por estos investigadores se observa un desplazamiento hipsocrómico importante (respecto a 400 nm).

A diferencia de la técnica utilizada por Gacoin et. al [79] nosotros aplicamos temperatura al gel preparado con TCN. Sin embargo, para mayores temperaturas de calentamiento (550-650 °C) observamos que la banda del máximo de absorción de las partículas metálicas se sitúa en ≈ 400 nm. A estas temperaturas de calentamiento el agente orgánico es descompuesto y en geles calentados a menores temperaturas (< 200 °C) esta descomposición no sucede. Este último resultado se comprueba porque después de preparar una muestra a 180 °C, observamos que la forma y posición del plasmón de superficie de las partículas metálicas, no cambia apreciablemente durante 2 meses de añejamiento del gel a temperatura ambiente, indicando que el agente ligante quelante TCN todavía está presente y funciona como agente estabilizador del tamaño de partícula. Estos resultados los publicamos recientemente [124].

Por lo tanto, la presencia del agente TCN modifica la frecuencia de absorción del plasmón de superficie debido a un incremento en la densidad electrónica en las partículas metálicas. Un control en la posición de la frecuencia de absorción pueden tener aplicaciones para la sintonía de guías de onda no lineales [125].

Por otra parte, los espectros de absorción de la figura 2.60 se ajustaron con la teoría de Mie-Drude, utilizando la ecuación 2.54. Por ejemplo, en la figura 2.61 se muestra el ajuste para un gel calentado 10 minutos a 180 °C. Como se observa el ajuste es bastante bueno, lo que indica que la absorción resulta de un comportamiento de electrones libres en las partículas, así como que el tamaño y la forma de ellas son uniformes.

En la tabla 2.11 se ha registrado la variación en el diámetro de partícula utilizando la curva de correlación de Smithard y también se indican otros parámetros ópticos obtenidos de los espectros registrados en la fig. 2.60. Como puede observarse de la tabla 2.11, las propiedades ópticas del sistema $\text{SiO}_2\text{-Ag}^0\text{-TCN}$ dependen del número y tamaño de partículas metálicas de plata.

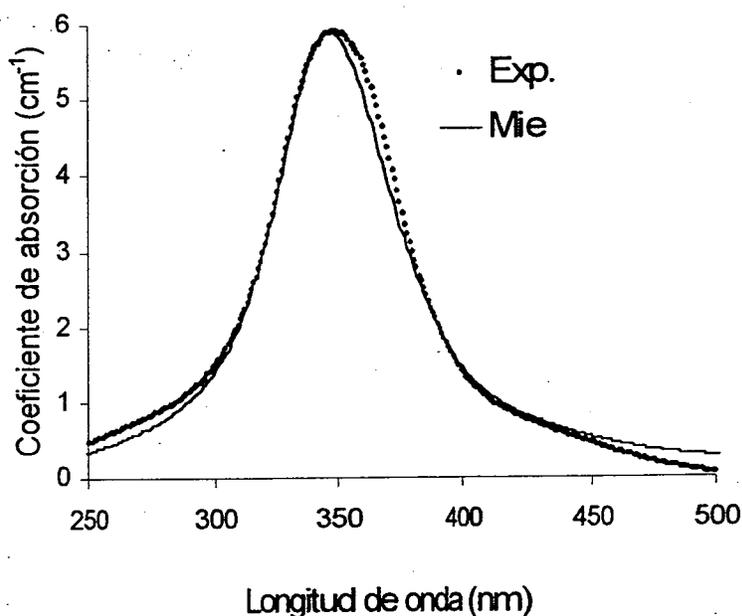


Fig. 2.61. Espectro de absorción óptica y espectro teórico con corrección en $W_{1/2}$. En este ajuste se ha restado la transición interbanda.

Tabla 2.11. Parámetros ópticos de nanopartículas metálicas de plata, obtenidas a 180 °C en un gel de sílice preparado con TCN.

Tiempo (min.)	$\alpha(\text{cm}^{-1})$	$W_{1/2}(\text{nm})$	Area(s/u) $\times 10^{-5}$	$\lambda_{\text{max}}(\text{nm})$	2r(nm) Smithard	No. de átomos
10	5.9	57	3.36	347	4.4	3568
13	16.48	38	6.26	349	8.5	15154
15	33.97	37	12.56	349	9.0	16046
20	46.62	40	18.64	351	7.7	13736
25	69.09	41	28.32	349	7.7	13736

Comparando el tamaño de las nanopartículas metálicas preparadas por tratamiento térmico a alta temperatura sin TCN (tabla 2.10) y a baja temperatura con la utilización del agente acomplejante (tabla 2.11), se observan tamaños de partícula más pequeños para este último caso.

Por lo tanto, el proceso de agregación de las partículas metálicas es inhibido con la adición de TCN. Inicia con partículas de aproximadamente 4 nm de diámetro. Posteriormente, se incrementan en número y comienzan a coagular con tamaño máximo de hasta 9 nm. Finalmente, el tamaño de partícula se mantiene estable por meses. Estos resultados fueron recientemente reportados por nosotros [124].

El diámetro de partícula más pequeño obtenido con la utilización de TCN, es de aproximadamente ≈ 4 nm. Una representación esquemática de la probable ligadura efectuada por el agente quelante y la partícula metálica de plata, se muestra a continuación.

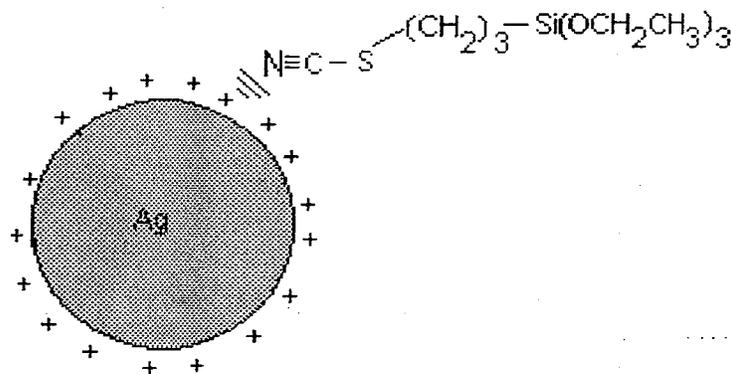


Fig. 2.62. Representación esquemática del control de tamaño de partícula metálica que se logra con el agente quelante TCN.

La carga positiva que rodea a la partícula metálica podría provenir de iones Ag^+ o protones H^+ .

2.3.5. CONFINAMIENTO CUÁNTICO.

Hemos estudiado los efectos de tamaño de partícula sobre el espectro de absorción desde el punto de vista clásico, y ahora estudiaremos cualitativamente los efectos de tamaño de partícula desde el punto de vista cuántico.

Las propiedades ópticas lineales pueden estar influenciadas por efectos de confinamiento electrónico o cuántico. Para partículas metálicas de pequeñas dimensiones (nanómetros), los electrones están confinados en un volumen igual a $4\pi/3r^3$ del cristalito esférico y este efecto podría cambiar las eigenfunciones, las eigenenergías y los elementos de la matriz de transición [80]. En consecuencia, la absorción de un fotón produce transiciones permitidas en niveles de energía electrónicos discretos. Estos efectos se manifiestan por fuertes respuestas ópticas en el espectro UV-vis [80].

Ambos puntos de vista (clásico y cuántico) predicen que la parte imaginaria de la constante dieléctrica podría incrementar con la disminución del tamaño de partícula, y este efecto se manifiesta en el espectro de absorción por un ensanchamiento de la banda de absorción UV-vis del plasmón de superficie.

El modelo mecánico cuántico también predice un desplazamiento hacia el azul en la posición del pico de la resonancia del plasmón de superficie con la disminución del tamaño de partícula [126]. Sin embargo, existe controversia respecto con la dirección del desplazamiento [85].

No obstante, nosotros hemos observado en los espectros de absorción correspondientes a nanopartículas metálicas de plata incorporadas en sistemas sol-gel, que la frecuencia del plasmón de superficie se desplaza hasta 350 nm conforme el tamaño de partícula de plata disminuye. En la figura 2.63, se muestran estos efectos a diferentes temperaturas.

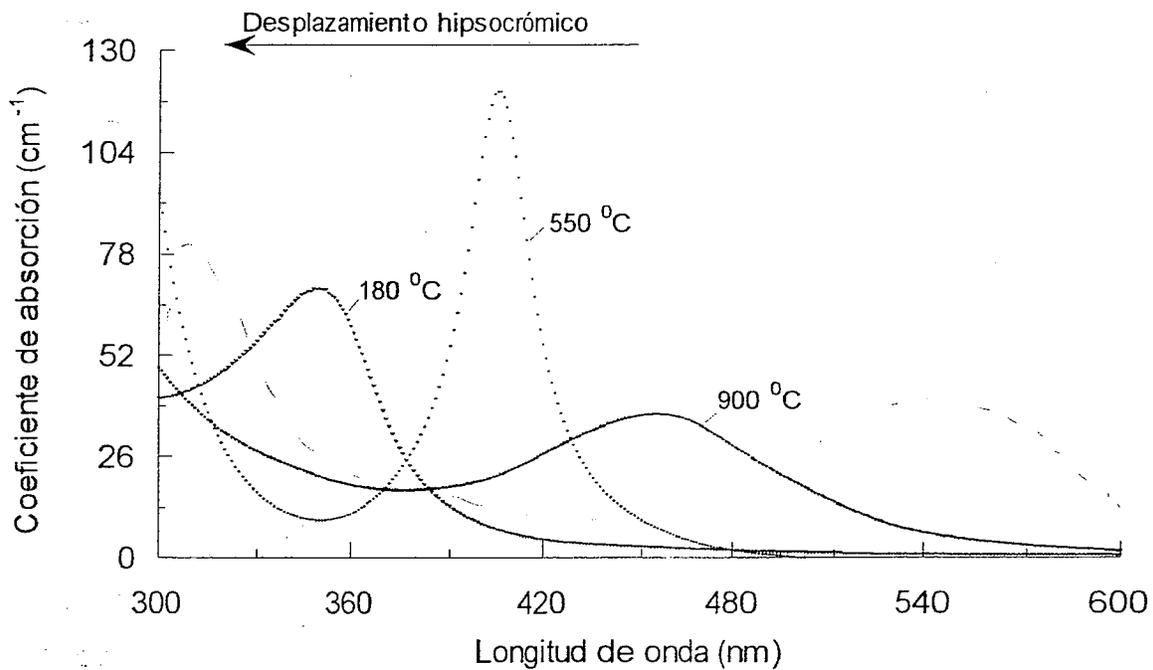


Fig. 2.63. Desplazamiento hipsocrómico de los máximos de absorción de nanopartículas metálicas de plata en sistemas sol-gel de SiO₂.

De acuerdo con el ajuste realizado al espectro de absorción correspondiente a las partículas metálicas obtenidas a 550 °C, éstas son esféricas, dispersas en el soporte y de tamaño $2r = 12$ nm. La longitud del máximo de absorción está localizado en $\lambda_m = 405$ nm. En cambio en el espectro de la figura 2.61 registrado después de calentar el gel a 180 °C con alcóxido funcional TCN, observamos que la posición del máximo está en 350 nm. Aquí, el cálculo estimado del diámetro según la teoría de Mie-Drude es de 7.4 nm. Como ya vimos antes, el espectro de absorción de las nanopartículas metálicas preparadas en un gel calentado a 900 °C, corresponde a partículas metálicas deformadas con diámetro promedio igual a 5.0 nm y muy próximas entre sí. En este caso la longitud de onda del máximo de absorción se localizó en $\lambda_m = 460$ nm.

Este análisis sugiere fuertemente que los electrones de conducción están confinados cuánticamente, debido a las pequeñas dimensiones que tienen las partículas metálicas.

La aseveración anterior es validada por el hecho que espectros ópticos semejantes a los observados en la figura 2.63 con $\lambda \approx 400$ nm, se ha informado que son característicos de un comportamiento típico de puntos cuánticos de plata [17].

Una confirmación del confinamiento cuántico podría ser la emisión fluorescente de las muestras bajo irradiación a frecuencias ópticas en la región de $\lambda < 400$ nm. Desafortunadamente, los estudios que realizamos al respecto no son totalmente satisfactorios ya que la luminiscencia observada se traslapa con la del gel de SiO_2 sin contaminar. No obstante, estamos realizando estudios a baja temperatura para intentar observar con claridad probables transiciones de emisión. Esta técnica podría determinar con precisión la frecuencia del pico de emisión correspondiente a transiciones radiativas, originadas por la aparición de niveles de energía en electrones confinados en pequeñas dimensiones nanoscópicas. Adicionalmente, un desplazamiento a altas energías del espectro de absorción óptico en función de la disminución del tamaño de nanopartícula metálica de plata confirmaría claramente un efecto de naturaleza cuántica.

CAPÍTULO 3

3. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS DE ESTE TRABAJO.

3.1. CONCLUSIONES.

1. Se produjeron nanopartículas metálicas de plata de varios tamaños (4-20 nm), en sólidos amorfos de SiO₂ preparados por el procedimiento sol-gel a baja temperatura (por ejemplo, 180 °C), comparada con la que se aplica en la preparación de composites vítreos de sílice por fusión de sus sales componentes (> 1000 °C).
2. Se concluye una importante influencia de la temperatura, concentración de iones plata y etanol en las propiedades ópticas lineales de absorción de las nanopartículas metálicas de plata en geles de sílice.
3. Se generaron propiedades ópticas novedosas debido a efectos de tamaño de nanopartículas metálicas de plata incorporadas en los geles de SiO₂. Por ejemplo, cambios rápidos de color en el gel ($\theta = 1.2 \times 10^{-2}$ eV/min). No existe un comportamiento análogo en metales de plata convencionales.
4. Se logró tener un buen ajuste entre el espectro de absorción experimental y el teórico utilizando la teoría de Mie corregida con una función dieléctrica de Drude. Otros investigadores han utilizado esta teoría para predecir absorción óptica de nanopartículas metálicas incorporadas en geles obtenidos por el procedimiento sol-gel, pero no se había calculado el parámetro de dispersión ni estimado el tamaño de partícula a partir de la trayectoria libre media modificada, como se realizó en este trabajo. Los resultados obtenidos fueron $A = 0.15$ y $2r = 3.34$ nm. El tamaño de partícula metálica calculada fue compatible con el diámetro obtenido con la técnica de microscopía electrónica de alta resolución ($2r = 4.0$ nm).

5. Se obtuvieron nanopartículas metálicas de plata estables en el tiempo en geles de sílice calentados a 900 °C. El tamaño de partícula metálica medida por la técnica de MET fue de $2r \approx 5.0 \pm 0.78$ nm, pero el tratamiento térmico a esta temperatura provocó que la partícula metálica se desviara de su forma esférica. Las distribuciones del tamaño de partícula fueron de 3.5 a 7.0 nm aproximadamente. También se logró tener una alta estabilidad (2 meses), en geles preparados con un agente estabilizador del tamaño de partícula metálica y calentados a bajas temperaturas (180 °C). En trabajos realizados en fase líquida, los tiempos de vida de las nanopartículas metálicas de plata son del orden de milisegundos y se requieren de técnicas sofisticadas para producirlas.

6. Varios fenómenos observados en los espectros de absorción de nanopartículas metálicas de plata producidas por la técnica de radiólisis en fase líquida, se lograron reproducir en geles de sílice con mucha facilidad. Por ejemplo, encontramos que la banda de absorción registrada en el espectro UV-vis de geles conteniendo partículas metálicas de plata fue muy angosta ($W_{1/2} = 27$ nm), debido a débil amortiguamiento del plasmón de superficie, generación de nanocristales de plata con pocos defectos de red y débil interacción entre la partícula metálica y la matriz soporte.

7. Con relación a la dinámica de nucleación y crecimiento de las partículas metálicas, se midieron constantes de velocidad de un proceso autocatalítico. En este aspecto, en geles "húmedos" (calentados a $T < 250$ °C) la cinética de agregación de nanopartículas metálicas de plata es semejante a la observada en fases líquidas ($k_1(150) = 1.99 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). En cambio, en geles "secos" (calentados a $T > 250$ °C) las propiedades de transporte están muy limitadas e incluso se inhiben, de manera que estos geles las propiedades de transporte son más parecidas a las de un sólido ($k_2(550) = 6.0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$).

8. Por primera vez se da a conocer de forma detallada la transición ión metálico → átomo metálico en sistemas sol-gel. Este proceso inicia con la reducción química de HNO_3 en HNO_2 , N_2O_3 y NO . El agente reductor en este paso inicial fue etanol producido en los geles de sílice y es oxidado a ácido acético. En una segunda etapa el óxido nítrico favorece especies de Ag_2O que se descomponen en partículas metálicas a alta temperatura ($>300\text{ }^\circ\text{C}$). Sin embargo, otra serie de reacciones redox de naturaleza compleja ocurren en las cavidades porosas del gel conteniendo líquido residual a bajas temperaturas ($T < 300\text{ }^\circ\text{C}$). En este caso se identificaron los agentes reductores de iones plata como radicales inorgánicos del tipo O_2^- unidos a la red polimérica de SiO_2 . Se propuso un mecanismo de la generación de este radical
9. Debido a que las reacciones redox comentadas anteriormente, ocurren en cavidades porosas nanoscópicas de sílice (por ejemplo, 1.4 nm), concluimos que los sistemas sol-gel se comportan como "nanoreactores" químicos. Este concepto ha sido propuesto por otros investigadores en cavidades porosas de diversas matrices como son: zeolitas tipo MCM-41 [75] y más recientemente en sistemas sol-gel [26-28], para indicar que puede ocurrir transformación de materia de una especie confinada en una escala nanoscópica.
10. No obstante de que se sabe que los compuestos de silicio (por ejemplo, algunos silicatos) son estables a la oxidación e inertes a muchos reactivos, en este trabajo se comprobó que en compuestos de óxido de silicio poroso, podemos tener una reactividad química elevada.

3.2. PERSPECTIVAS.

Una perspectiva inmediata que podemos inferir de nuestro trabajo es la posibilidad de producción de una variedad muy amplia de especies químicas en el "nanoreactor" sol-gel de sílice, así como el estudio de las propiedades físicas y químicas que podrían originarse en estos nanosistemas. Por ejemplo, en nuestro laboratorio ya hemos producido otras partículas metálicas nanoscópicas como son Cu y Au por la reducción química de sus cationes metálicos incorporados en los "nanoreactores" sol gel.

De acuerdo a la investigación desarrollada en este trabajo no es difícil producir nanopartículas de muy diversos metales en sistemas sol-gel, pero sí hay enormes dificultades para controlar su tamaño, distancia interpartícula y su forma. La manipulación de estas propiedades permitiría ampliar nuestro conocimiento sobre la física de objetos de dimensiones tan pequeñas. Sin embargo, se requieren de otros métodos para controlar estos parámetros y entonces tener propiedades con potenciales aplicaciones tecnológicas y que en una etapa posterior de investigación y de desarrollo podrían realizarse.

Actualmente las aplicaciones que se le dan a las partículas metálicas están muy limitadas. Por ejemplo, las propiedades de las nanopartículas de oro incorporadas en sistemas sol-gel se han enfocado principalmente a estudios de óptica no lineal [22-24] y en fase líquida se usan como sensores de moléculas orgánicas [127]. En nuestra opinión la elaboración de partículas nanoscópicas de plata de tamaño y forma controlada, incorporadas en un medio dieléctrico (como SiO_2) o en fase líquida, podrían tener un mayor impacto tecnológico siempre y cuando tengamos una visión más amplia de como utilizar las nuevas propiedades ópticas, catalíticas, eléctricas, mecánicas y médicas que no se observan en los materiales ordinarios de plata.

En consecuencia, otra perspectiva de nuestro trabajo es proponer una aplicación tecnológica con las propiedades que investigamos y tal vez desarrollarla posteriormente. En la tabla 3.1 resumimos esta relación para nanopartículas metálicas de plata y discutimos con un poco más de detalle como se podrían llevar a cabo los primeros experimentos dirigidos a desarrollo de tecnología con este metal.

Propiedad física	Aplicación tecnológica
Desplazamiento de frecuencias ópticas del plasmón de superficie.	Sensores de NO _x , CO, CO ₂ , CH ₄ e hidrocarburos aromáticos. Biosensores de moléculas complejas (DNA, pigmentos etc.).
Procesos redox de partículas metálicas.	Memorias ópticas [128].
Disminución de la trayectoria libre media de los electrones de conducción.	Modificación de la conductividad eléctrica, fotoconductividad.
Termocromismo.	Sensor ópticos, cambio de color en ventanas con incremento de la temperatura, formación de imágenes.
Absorción selectiva de luz.	Filtros, concentradores solares, guías de onda no lineales.
Confinamiento cuántico.	Emisión de luz, nanoelectrodos.
Incremento de la razón área/volumen.	Reducción de nitratos y óxidos de nitrógeno [129].

Tabla 3.1. Relación entre propiedades físicas debido a la disminución en el tamaño de partícula de plata con aplicaciones tecnológicas.

3.2.1. DESARROLLO DE UNA MEMORIA ÓPTICA.

Como ya vimos antes, las propiedades redox del "nanoreactor" sol-gel influyen en el proceso de blanqueado-oscorecimiento de los geles contaminados con partículas de plata. La recuperación de una propiedad óptica (por ejemplo absorción óptica) con el tratamiento térmico aplicado a los geles, es un indicio de que el sistema tiene una "memoria" [128]. En consecuencia, el control del proceso blanqueado-oscorecimiento se puede asociar a una lógica binaria de apagado-encendido.

Con base a esta idea queremos mostrar como podría fabricarse un "nanochip" de partículas de plata soportadas en una película delgada preparada por el procedimiento sol-gel de TEOS y también como podría operar.

La preparación de la película delgada se efectuaría con un sol de sílice conteniendo iones Ag^+ a alta concentración, impregnado en un substrato de vidrio convencional. Para controlar el tamaño de las partículas metálicas de plata podría añadirse al sol un agente quelante como el utilizado en este trabajo. Para producir las nanopartículas metálicas sólo necesitaríamos de calor, porque en el "nanoreactor" sol-gel están los electrones necesarios para la reducción de los cationes de plata. Probablemente un láser de nitrógeno atravesando un lente convergente en coordinación con un movimiento preciso del soporte podría lograr este efecto y además producir partículas a distancias fijadas intencionalmente.

Un haz de luz incidiendo sobre las partículas metálicas de dimensiones muy pequeñas, podría producir luminiscencia o alterar el campo electromagnético local que fácilmente sería detectada por un nanotubo de fullereno, capaz de "leer" los campos electromagnéticos en áreas tan pequeñas como las mostradas en la figura 3.1.

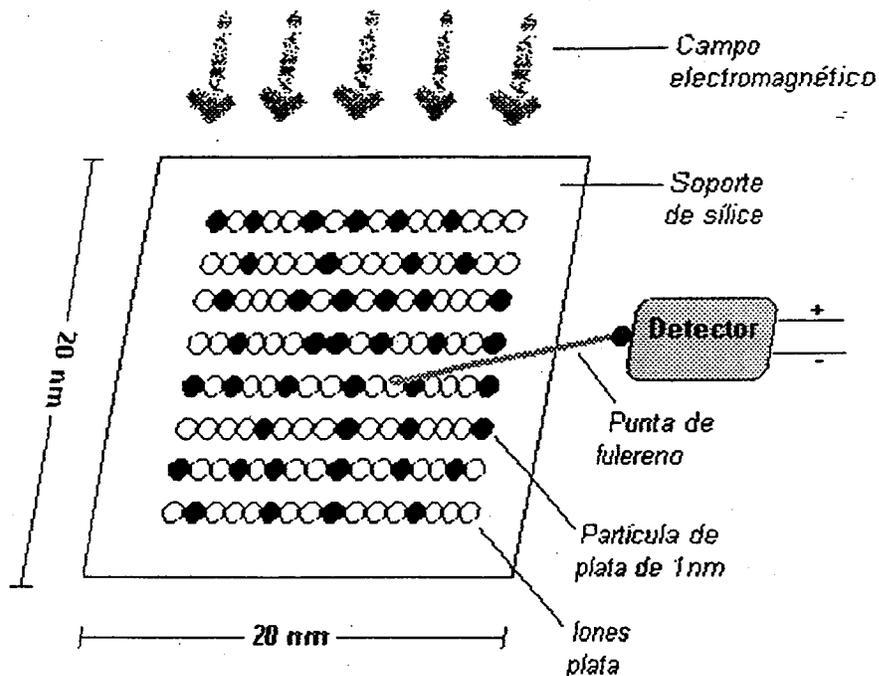


Fig. 3.1. Operación hipotética de un nanochip de plata preparado por el procedimiento sol-gel . Los detalles se explican en el texto.

Finalmente un detector interpretaría los campos locales generados en las partículas como una señal de "encendido" y en ausencia de éstos como una señal de "apagado". En una área de 20 nm^2 de este nanochip de plata cabrían cerca de 400 bits y en una área de 10 cm^2 cabrían 2×10^{14} bits. Suficiente memoria para grabar una enciclopedia completa.

3.2.2. ESTIMACIÓN DE PARÁMETROS ÓPTICOS.

Otro ejemplo más de perspectivas de nuestro trabajo y también más factible de realizarse en un corto plazo, es la estimación del parámetro de dispersión A de la ecuación 2.29. Como recordamos, este factor depende de las características del soporte donde se encuentran las partículas metálicas y esta correlacionado con el tamaño de partícula. Un estudio UV- vis de $W_{1/2}$ y λ_m^2 paralelo a un estudio de microscopía electrónica para conocer el tamaño de partícula r , podría ahorrar mucho tiempo, dinero y esfuerzo en la estimación del tamaño y forma de la partícula metálica de cualquier tipo incorporada en geles de sílice. ¿Como podríamos lograr esto?. Lo que se tendría que hacer es una gráfica $W_{1/2} / \lambda_m^2$ vs $1/r$ y de esta correlación calcular el factor A de dispersión en geles de sílice. Conociendo este número y los parámetros ópticos obtenidos de la espectroscopía UV- vis, el tamaño de cualquier partícula metálica podría calcularse con mucha precisión utilizando la ecuación 2.29, esta vez sin recurrir a la técnica de microscopía electrónica.

También, la aproximación de considerar partículas metálicas deformadas como partículas esféricas, permitiría evitar demasiados cálculos tediosos si consideramos la aproximación dipolar y el factor A calculado con precisión en geles de sílice.

En general, consideramos que las perspectivas de nuestro trabajo son muy amplias, tanto como nuestra imaginación nos lo permita. Evidentemente, se requiere de una colaboración intensa con otros grupos de investigación para conocer más sobre la física y química de objetos de dimensiones despreciables.

3.2.3. ESTUDIO DE TRANSFORMACIONES QUÍMICAS DE ESPECIES CONFINADAS EN CAVIDADES NANOSCÓPICAS.

Debido a la restricción de espacio físico, se presenta una oportunidad muy particular para estudiar comportamiento molecular de especies químicas confinadas en volúmenes muy pequeños. Por ejemplo, con relación a la reducción química de nitratos las especies de óxidos de nitrógeno resultantes de este proceso, mostraron en el espectro UV-vis estructuras finas con claridad, ya que las colisiones y vibraciones de las moléculas incorporadas son mucho menores a las que suceden en fase líquida. Adicionalmente, se observó que la cavidad porosa tiene la capacidad de atrapar y estabilizar especies de óxidos de nitrógeno a temperatura ambiente y que en comparación con las condiciones convencionales de preparación de algunos óxidos (por ejemplo N_2O_3), se requiere enfriar a temperatura del nitrógeno líquido. No obstante, es muy atractivo e importante conocer si el sistema sol-gel de sílice tiene la capacidad de romper enlaces N-O y de esta manera operar como un convertidor catalítico práctico. Estudios iniciales realizados por nosotros revelan que los procesos de interconversión de óxidos de nitrógeno observados en sistemas sol-gel son reversibles, es decir, los estados de oxidación de las especies nitrogenadas aumentan. Así mismo, debido al incremento en el área superficial de las partículas nanoscópicas de plata es factible su aplicación en catálisis heterogénea.

En nuestra opinión, la comprensión de como ocurre transformación de materia en un sistema confinado de SiO_2 , podría permitir generar nuevas reacciones químicas y crear nuevos compuestos de silicio sin precedentes.

ANEXOS

1. BREVE HISTORIA DE LAS NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

En tiempos remotos los pueblos se beneficiaron fortuitamente con las propiedades de disoluciones coloidales. Por ejemplo, en mesoamérica el pigmento llamado azul maya, compuesto de una mezcla de índigo y nanopartículas metálicas de Cr, Mn y Ti incorporada en arcilla [130], fue utilizado en la decoración de cerámica, murales y otros trabajos artísticos y rituales. Similarmente, en la edad media las propiedades de color que proporcionaban partículas coloidales de oro y plata, se utilizaron para colorear vidrios de ventanas de iglesias [131]. Sin saberlo, las civilizaciones mesoamericanas y europeas, utilizaron propiedades ópticas de dispersión de luz de pequeñas partículas metálicas para sus trabajos artísticos.

Los primeros estudios sobre el fenómeno de dispersión de luz fueron enfocados para explicar el color azul del cielo y realizados mucho antes del siglo XIX. Por ejemplo, Alhazen de Basra (1000 d.c) formuló la noción de una "reflexión" de luz, por partículas contenidas en el aire [132]. Durante la última parte del siglo trece, los trabajos de Alhazen fueron traducidos al latín y tuvieron un gran efecto en los escritos de Robert Grosseteste (1175-1253), obispo de Lincoln, y en el matemático Vitello quienes influyeron en la reiniciación del estudio de la óptica [133].

Así, Da Vinci [133] en 1500 describe experimentos en los cuales el agua despliega un color azul cuando es iluminada contra un fondo oscuro. En su trabajo, explica que el color del cielo no es un color intrínseco, sino que es causado por partículas de agua vaporizada, en la que los rayos del sol inciden y son dispersados.

Otros "cielos artificiales", fueron preparados por Bruke (1853) en la forma de suspensiones alcohólicas de mastiche y por Govi (1860) con humos de tabaco y alcohol. Los experimentos de estos investigadores muestran que cuando las partículas son pequeñas dispersan luz azul.

Sin embargo, el estudio riguroso de las dispersiones de luz puede decirse que comenzó con los experimentos en aerosoles preparados por condensación de los productos de reacciones gaseosas realizados por Tyndall en 1869, el cual fue continuado desde 1871 con el importante trabajo teórico realizado por Lord Rayleigh [132]. El problema para estudiar estos fenómenos ópticos, es relacionar las propiedades de dispersión debido a la forma, tamaño e índice de refracción de las pequeñas partículas coloidales con la distribución angular de luz dispersada.

En la teoría de Rayleigh los elementos dispersores son esferas dieléctricas de tamaño pequeño comparado con la longitud de onda de la luz. En base a esta aproximación Rayleigh considera que la dispersión es un simple fenómeno de interferencia de los elementos de volumen del dispersor y de esta manera calculó que la intensidad de luz dispersada I es inversamente proporcional a la cuarta potencia de la longitud de onda de la luz λ ($I \propto 1/\lambda^4$). Esta dependencia explica porque el color azul del espectro visible (longitud de onda pequeña), es más dispersado que otros colores (I grande), dando el color característico del cielo.

Los simples argumentos de Rayleigh fueron sustentados con una derivación rigurosa del fenómeno de dispersión de pequeñas esferas dieléctricas, presentada en un trabajo realizado por Stokes en 1852 y basada en el concepto elástico de vibraciones de dipolos por campos electromagnéticos, los cuales producen una emisión de radiación secundaria y después sustentada en la teoría electromagnética (1881). Sin embargo dada la complejidad del problema, la teoría de Rayleigh no considera esferas de tamaño arbitrario ni tampoco medios inhomogéneos.

Es hasta 1915 cuando Debye da una contribución adicional a la teoría de Rayleigh al considerar dispersión de partículas dieléctricas de forma arbitraria y el trabajo realizado en 1908 por Mie [134] considera partículas dispersoras de cualquier tamaño en medios inhomogéneos.

La teoría de Mie no es solamente una deducción teórica del problema de dispersión de luz por partículas esféricas incorporadas en un dieléctrico, sino que también considera aspectos experimentales del problema. También describe con éxito efectos de tamaño, pero esta limitada a esferas. Este trabajo explica el viejo problema de cuantificar los colores brillantes estudiados por Faraday (1857).
Dependiendo del modo de preparación, cualquier variedad de colores puede ser desplegada en un sol compuesto por partículas metálicas suspendidas en un medio transparente, tal como agua o un vidrio.

Mie realizó su análisis después de conocer el problema experimental sobre los colores desplegados por soles de oro, presentado en una disertación por el estudiante del Instituto de Física de Greitswald, Steubing (1908). Mie propone que estos efectos de dispersión son debidos a que las partículas individuales absorben luz. Las partículas del mismo material pero de diferente tamaño, deben absorber y dispersar luz de manera diferente. El factor crucial es que su teoría no restringe el tamaño de las partículas. Utilizando este modelo, Mie explicó la influencia del tamaño de partículas en el espectro de absorción. De esta forma, la absorción de luz por pequeñas partículas puede ser calculada por medio de los coeficientes de dispersión de Mie, los cuales describen las amplitudes de los campos electromagnéticos dispersados y están relacionados con funciones Bessel y Hankel de segundo orden.

Para partículas metálicas menores a 100 nm en diámetro y suficientemente separadas en el dieléctrico, el efecto electrodinámico de aumento de campo local descrito por la teoría de Mie, es independiente del tamaño de partícula metálica y por consiguiente el tratamiento de dispersión de Mie para longitudes de onda en el visible, requiere únicamente los primeros dos o tres términos de la expansión del coeficiente de absorción calculado (aproximación dipolo).

Por otra parte, la interacción de radiación electromagnética en los metales permite observar propiedades ópticas únicas como son su alta reflectividad y fuerte absorción. Estas propiedades son manifestaciones de los electrones de conducción y en presencia de un campo $E(t)$ se produce una densidad de corriente.

Por tal razón, la teoría de Mie puede ser modificada con el modelo de Drude [84] para electrones de conducción y ha sido utilizada con éxito en la descripción de muchas mediciones ópticas, incluyendo dependencia de las constantes dieléctricas con el tamaño de partícula metálica en la aproximación dipolo.

No obstante de que estos resultados son llamados "Teoría de Mie", es claro que el trabajo de Mie, fue precedido por trabajos independientes iniciados por Lorenz en 1890. También, Maxwell-Garnett [135] explicó en 1904 el fenómeno asumiendo tamaño de partículas considerablemente mas pequeñas que la longitud de onda de la luz visible y el fenómeno de dispersión fue explicado suponiendo a una alteración de la polarizabilidad del medio por la presencia de las partículas. Su aproximación se realiza utilizando la relación de Lorentz entre la polarizabilidad y la constante dieléctrica.

En contraste con la teoría de Mie, la teoría Maxwell-Garnett predice cualitativamente tendencias de los máximos de absorción con la forma de la partícula, pero no con el tamaño. No obstante de que se pueden realizar cálculos de dispersión para partículas elipsoidales y cilíndricas, desafortunadamente las operaciones de cálculo pueden ser más tediosas que el tratamiento de Mie para esferas de gran tamaño.

En muchos casos, las partículas metálicas presentan importantes efectos de tamaño, debido a la limitación a la trayectoria libre media de los electrones de conducción, pero afortunadamente sus propiedades ópticas lineales pueden predecirse con mucha exactitud con la aproximación clásica de Mie.

Después del desarrollo de la mecánica cuántica, teoría que abarca los fenómenos submicroscópicos, R. Feynman [5] en una reunión de la Sociedad de Física Americana (1959), por vez primera especuló acerca de los efectos de manipular minúsculos agregados de materia condensada: "yo apenas puedo dudar que cuando tengamos algún control de la disposición de objetos en una escala pequeña, obtendremos una gran variedad de nuevas propiedades". La confirmación teórica de estas especulaciones surgió poco después. En 1962, Kubo [5] formuló un modelo para predecir cómo los cúmulos de tamaño pequeño podrían comportarse. En este aspecto, los efectos cuánticos de tamaño de partícula metálica afectan los niveles electrónicos. En su trabajo, también incorporó importantes contribuciones concernientes al carácter estadístico de las distribuciones de los niveles de energía. En general, cuando el tamaño de los cúmulos es muy pequeño, sus propiedades cambian en función del tamaño y éste ya puede ser manipulado.

Desde entonces, se han observado una gran variedad de propiedades electrónicas, ópticas, magnéticas, catalíticas y mecánicas, en agregados metálicos de tamaño nanométrico, incorporados en diversas matrices [4], tales como agua, emulsiones fotográficas, vidrios fotosensibles, cristales de halogenuros alcalinos, semiconductores, películas delgadas y vidrios preparados por el procedimiento sol-gel [13-24].

La preparación de geles y películas delgadas de SiO_2 conteniendo partículas metálicas de plata se puede efectuar por el proceso sol-gel de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ (TEOS), como se describe en varias referencias [13-24]. En estos trabajos las sales de plata son incorporadas en solución y las nanopartículas metálicas son obtenidas por tratamientos térmicos en la fase gel. Generalmente se añade también un agente reductor convencional. En estos "compositos" las pequeñas partículas de plata de radios menores a 50 nm se reconocen en el espectro de absorción electrónico en la región UV-vis porque absorben luz en la región entre 400-420 nm. Estas absorciones colorean de amarillo al sólido anfitrión y se deben a una excitación colectiva de los electrones de conducción de las partículas metálicas (plasmones de superficie). Los mecanismos de reducción de los iones metálicos y la agregación de las partículas metálicas en vidrios sol-gel no han sido aclarados totalmente.

Un fenómeno común es observado en todos estos sistemas sol-gel: el termocromismo [14-21]. En este proceso, los geles se colorean de amarillo (oscurecimiento) durante el tratamiento térmico, pero el color puede desaparecer (blanqueado). El proceso de coloración y blanqueado es de naturaleza térmica y posiblemente esté determinado por fenómenos de agregación-disgregación de partículas de plata [14]. Sin embargo, la desaparición del color también se ha explicado en términos de una oxidación de las partículas metálicas de plata de acuerdo al siguiente modelo [18]:

En matrices porosas, arriba de 450 °C, ocurre disolución de parte de la plata metálica que ha precipitado cerca de la superficie y las especies de plata en estado atómico migran hacia el volumen. En este estado, los estudios de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X correspondientes, muestran que los átomos de plata dispersados son parcialmente oxidados y únicamente permanecen agregados grandes. Entre 500 y 550 °C se favorece un nuevo paso de precipitación de la plata, alcanzando una distribución final de pequeñas partículas metálicas de diámetro entre 1 y 7 nm. En cambio, durante el proceso de blanqueado se observaron partículas metálicas de diámetro promedio cercano a 1 nm.

Por otra parte, se han propuesto mecanismos redox de formación de coloides de plata en películas sol-gel expuestas a una atmósfera de hidrógeno, que explican la formación del color amarillo típico de las nanopartículas metálicas por la reducción de partículas de Ag_xO_y y no por la nucleación, difusión y reducción de iones Ag^+ "libres" [15]

Estos fenómenos de blanqueado-oscurecimiento en geles que acabamos de mencionar, ya habían sido detectados previamente de manera detallada por los practicantes de la química de coloides metálicos en medio acuoso y más recientemente cuantificados con métodos fotoquímicos y de radiación [6-9,78], especialmente con fotólisis utilizando pulsos de radiación gamma de fuentes de ^{60}Co . Sin embargo, en medio acuoso la estabilidad de las especies químicas que se generan es extremadamente débil, por lo que es necesario adicionar agentes estabilizadores tales como polifosfato de sodio, poli(etilenimina) o poliacrilato. La utilización de estos agentes ha permitido detectar cúmulos precursores de coloides metálicos, pero los tiempos de vida media de los precursores son extremadamente cortos (10^{-3} - 10^{-6} s) [78]. Por tal razón, es deseable contar con sistemas en los que se generen estos precursores y partículas metálicas con vidas medias muy largas y así poder estudiar sus propiedades.

Actualmente las propiedades ópticas de nanopartículas metálicas (en la escala de 1 a 20 nm), dispersadas en matrices amorfas, son de mucho interés. Se han efectuado estudios concernientes a estas propiedades principalmente en vidrios convencionales y se ha mostrado la importancia de la superficie de los nanocristales metálicos, principalmente durante la recombinación de electrones excitados y huecos [136]. Las propiedades electrónicas, mecánicas y magnéticas también son de mucho interés [4]. Varias de estas características son muy intrigantes y se han realizado esfuerzos significativos para comprender estas propiedades. Por ejemplo, las propiedades fotofísicas y fotoquímicas de nanopartículas metálicas de plata están relacionadas con el tamaño de las partículas metálicas con diámetros menores a 20 nm. Adicionalmente, efectos del tamaño influyen notablemente en el comportamiento químico de cúmulos precursores de plata coloidal y de las partículas metálicas en solución [6-9, 78]. Cambios en la susceptibilidad electrónica e incremento de la actividad catalítica son otros efectos cuánticos asociados al tamaño de las partículas [78]. No obstante, la incorporación de nanoestructuras metálicas generalmente se realiza en fases líquidas o en vidrios preparados por la técnica convencional de fusión. Por lo tanto, se requieren nuevos procesos de síntesis de dieléctricos conteniendo nanopartículas metálicas para un mejor control de la superficie, distribución de tamaño y fracción de volumen.

Nuevos campos de investigación han surgido y se extienden a varias disciplinas de las ciencias exactas y aplicadas. La correlación entre estas disciplinas ha dado lugar al desarrollo de materiales nanoestructurados y paralelamente al desarrollo de la nanotecnología (ver por ejemplo, ref. [137]), que permiten la manipulación de la materia a escala nanoscópica para generar agregados atómicos de diferentes tamaños y formas, que no existen en la naturaleza y cuyas propiedades físicas son potencialmente aplicables en diversas áreas tecnológicas [3].

2. COLOIDES.

El análisis del estado coloidal como forma particular del estado de agregación de la materia, se debe al químico escocés Thomas Graham (1805-1869), quién en 1861 estableció la categoría de coloide, definiendo por primera vez las disoluciones coloidales.

Los coloides [138-139] son dispersiones de pequeñas partículas de un material en otro. "Pequeño" significa dimensiones entre 1 y 1000 nm. En general, son agregados de un gran número de átomos y moléculas, que frecuentemente son demasiado pequeños para verlos con un microscopio óptico ordinario. Pasan a través de la mayoría de los filtros de papel, pero se detectan por dispersión de luz, sedimentación y ósmosis. Adicionalmente, la gravedad terrestre no es un factor que afecte a las dispersiones coloidales. Los coloides se clasifican en varios tipos:

Los soles son agregados de muchas moléculas (por ejemplo, moléculas químicas de alto peso molecular, cúmulos metálicos), dispersas en el seno de un líquido o de un sólido.

Los aerosoles son dispersiones de líquidos en gases (como la niebla, las nubes y muchos pulverizadores) y de sólidos en gases (tales como el humo). Las partículas son con frecuencia suficientemente pequeñas como para ser visibles al microscopio.

Las emulsiones son dispersiones de líquidos en líquidos (tales como la leche y la sangre). Algunas veces las espumas, dispersiones de gases en líquidos (como la cerveza) o de gases en sólidos (como la esponja), también se incluyen en esta clasificación.

Una clasificación secundaria de los coloides los agrupa en variedades liofílicas (que atraen al disolvente) y liofóbicas (que repelen al disolvente). Cuando el disolvente es agua los términos apropiados son hidrofílicos e hidrofóbicos respectivamente. Los coloides liofílicos a menudo tienen identidad química con el disolvente, tales como los grupos hidroxilo y otros, capaces de formar enlaces de hidrógeno. El gel es una masa semirrígida de un sol liofílico donde todo el medio de dispersión ha sido absorbido por las partículas del sol.

La característica fundamental de los coloides es la gran área superficial de la fase dispersada en comparación con la misma cantidad de material ordinario. Este aumento en el área significa que los efectos superficiales son de gran importancia en la química de los coloides.

El primer punto a notar es que las partículas coloidales son termodinámicamente inestables en el sentido de que tienden a agregarse y crecer en número, se atraen aún a grandes distancias y, por lo tanto, hay una fuerza de largo alcance que tiende a colapsarlas en una sola entidad. La razón de ello es la siguiente: la energía de interacción entre dos átomos individuales, uno en cada partícula coloidal, varía con su separación como $1/R^6$ (esta es la energía de dispersión de van der Waals). Sin embargo, la suma de todas estas interacciones por pares, da la energía total de interacción. Cuando se evalúa la suma, resulta que la energía de interacción decae como $1/R^2$, lo que supone un intervalo muy superior al de $1/R^6$ característico de átomos individuales y moléculas pequeñas.

Hay varios factores que actúan en contra de la interacción de partículas de largo alcance. Por ejemplo, cuando aparece una película protectora en la superficie de la partícula coloidal que estabiliza la interfase y que resulta impenetrable cuando las dos partículas se tocan. Por ejemplo, los átomos superficiales de un sol de plata en agua, pueden estabilizarse si un agente químico engloba a la partícula metálica [115] y si es posible, una capa de cargas negativas que repele un posible ataque de otra partícula similar con carga.

Además de la estabilización física de las partículas coloidales, una gran fuente de estabilidad cinética proviene de la existencia de una carga eléctrica en la superficie de aquéllas. Debido a esta carga, los iones de carga opuesta tienden a agruparse en la cercanía, formándose una atmósfera iónica. Cuando la fuerza iónica es grande, la atmósfera iónica es densa y el potencial de la partícula coloidal baja hasta cero muy rápidamente con la distancia. Entonces no hay repulsión electrostática que impida la aproximación de las dos partículas coloidales. Como resultado aparece la coagulación (denominada también floculación). La fuerza iónica aumenta por la adición de iones; especialmente aquellos con estados de oxidación elevados y, por tanto, tales iones actúan como iones floculantes.

Se comprueba que los óxidos metálicos tienden a transportar cargas positivas. Los soles de metales nobles, tienden a transportar cargas negativas. Las macromoléculas también adquieren carga cuando se dispersan en agua. Una característica importante de estas macromoléculas es que su carga global depende del pH del medio. Por ejemplo, en medios ácidos los protones tienden a unirse a los grupos básicos y la carga neta de la macromolécula es positiva; en medios básicos ocurre lo contrario, adquiriendo la molécula una carga negativa neta. En el punto isoeléctrico, el pH es tal que no hay carga neta y la molécula es globalmente neutra.

3. EL PROCESO SOL-GEL.

Todos los tipos de coloides mencionados anteriormente pueden formar polímeros, es decir, largas cadenas de moléculas orgánicas o inorgánicas unidas químicamente. Sin embargo, son de nuestro interés sólo los polímeros inorgánicos de óxidos metálicos y obtenidos por el procedimiento sol-gel, ya que pueden utilizarse para incorporar partículas metálicas nanoscópicas. En el proceso sol-gel [12] se utilizan precursores de óxidos metálicos llamados alcóxidos, los cuales consisten de un metal o elemento metaloide rodeado por varios ligandos (ver figura A.1). Estos alcóxidos reaccionan con agua para generar un sol que después pasa al estado de gel. Este es un sólido amorfo con alta transparencia óptica en la región de 300 nm a 1200 nm. Los alcóxidos metálicos son los precursores más usados para tal fin y de ellos, el tetraetilortosilicato o tetraetoxisilano ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 = \text{TEOS}$) es el más estudiado, porque aparte de ser un producto comercial económico y fácil de manipular, en las soluciones con TEOS también pueden controlarse variables que influyen en la química de los procesos sol-gel como son: pH, temperatura, composición, viscosidad etc.

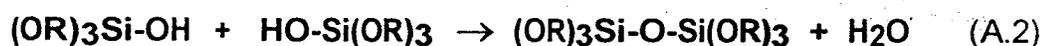
Los alcóxidos metálicos como el TEOS reaccionan fácilmente con el agua (OH-H), lo cual es una propiedad sobresaliente de aplicación directa en el proceso. La reacción es llamada hidrólisis y se inicia con un grupo hidróxilo (-OH) del agua que desplaza un grupo alcóxido (-OR) unido al átomo de silicio;



Donde R es un hidrógeno H ó un grupo alquilo (por ejemplo, etilo $-\text{C}_2\text{H}_5$).

Los productos de esta reacción son moléculas parcialmente hidrolizadas (HO-Si(OR)₃) y alcohol (R-OH). Las especies del tipo ≡Si-OH, son conocidas con el nombre de silanoles

Tan pronto comienza la hidrólisis, casi inmediata y simultáneamente, las moléculas parcialmente hidrolizadas pueden reaccionar entre sí o con alcóxidos no hidrolizados, para generar polímeros inorgánicos tridimensionales a través de reacciones de condensación:



Las especies químicas del tipo ≡Si-O-Si≡ resultantes de las reacciones anteriores, son llamadas siloxanos. Como puede observarse de las ecuaciones A.2 y A.3, durante las reacciones de condensación se libera agua o alcohol. Dependiendo de la cantidad de agua y pH se puede alcanzar la formación del ácido ortosilícico Si(OH)₄. Este ácido rápidamente polimeriza en solución acuosa (a 25 °C) cuando su concentración excede 100 ppm.

Con frecuencia, se añade alcohol al sistema ya que generalmente el alcóxido y el agua no son miscibles. También, se pueden añadir ácidos como HNO₃, HCl, HF o bases inorgánicas como KOH, porque operan como catalizadores para que la reacción de hidrólisis proceda más rápidamente y sea más completa. Varias investigaciones informan que los ácidos inorgánicos, son muy efectivos catalizadores. Sin embargo, las constantes de velocidad de cada reacción (y por lo tanto del tiempo en alcanzar la transición sol a gel), no sólo dependen del catalizador y de su concentración, sino de la naturaleza del ligando en el silicio (OR, OH), del número de estos ligandos y de la temperatura [140-141]

Las reacciones de hidrólisis-condensación construyen moléculas largas conteniendo átomos de silicio unidos por átomos de oxígeno, y físicamente este proceso se manifiesta en la transición de la fase líquida (sol) a la fase sólida (gel). Esta fase final, se caracteriza por una elevada cantidad de poros llenos de líquido residual. (ver fig. A.1).

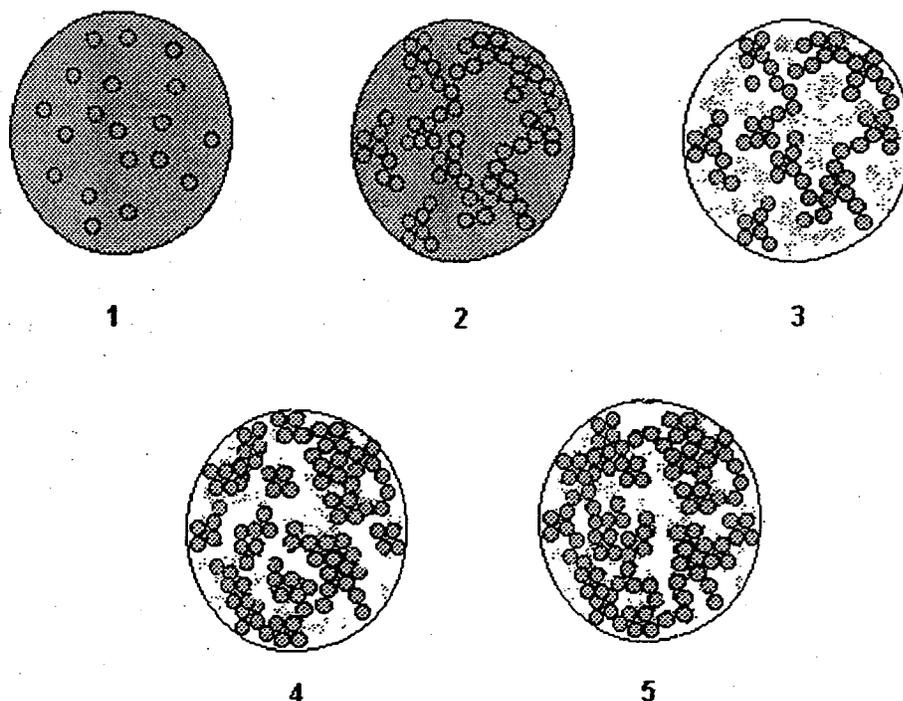


Fig. A.1. Representación esquemática de las transiciones de fase que se presentan en el proceso sol-gel: 1) Fase sol. 2) Fase gel. 3) Gel añejado. 4) Gel secado a baja temperatura. 5) Gel poroso obtenido a alta temperatura (xerogel).

Como puede observarse de la figura A.1 debido a las fases líquidas presentes en proceso sol-gel, se pueden incorporar en éstas una gran variedad de dopantes.

De acuerdo a lo propuesto por Iler [142] la polimerización ocurre en tres etapas:

1. La unión de monómeros para formar partículas (oligómeros).
2. El crecimiento de las partículas.
3. La unión de partículas para formar cadenas que se extienden por todo el líquido dando origen a un gel.

Las propiedades del gel y su comportamiento durante procesos subsecuentes, son afectadas notablemente por el proceso de "envejecimiento". El término se aplica para los procesos de cambio de estructura y propiedades después de la gelación. Una gran variedad de cambios físicos y químicos pueden efectuarse a temperatura ambiente, como pueden ser: polimerización (incremento en la conectividad de la red de sílice), sinéresis (encogimiento espontáneo del gel con expulsión del disolvente), segregación (separación de fase o cristalización) y evaporación de disolventes.

Después de la gelación, puede inducirse una evaporación rápida del disolvente contenido entre los poros del gel por tratamiento térmico a elevada temperatura. El gel ya secado se le conoce con el nombre de xerogel, el cual dependiendo de las condiciones de secado presenta un volumen de 1/5 a 1/10 del gel original. Se distinguen de otros sistemas porosos por sus grandes áreas de superficie y por lo tanto tamaños de poro pequeño. Áreas típicas de superficie de xerogeles son de 500 a 900 m²/g. Tales áreas de superficie y tamaños de poro pequeños son resultado de estructuras moleculares -a escala coloidal- obtenidas durante gelación, envejecimiento y secado del gel. Muchos xerogeles son amorfos aún después del secado, pero cristalizan cuando son calentados lo suficiente.

Si el objetivo del procesamiento es obtener un sólido cerámico libre de poros, es necesario calentar el gel a una temperatura bastante elevada, lográndose además un aumento en la densidad del material. Desafortunadamente también puede observarse fragmentación durante este proceso.

En general, los geles obtenidos por el procedimiento sol-gel, tienen una tendencia a fracturarse cuando son secados inclusive a temperatura ambiente, a menos que se tomen precauciones especiales [143]. Una investigación teórica del proceso de fractura de geles, ha sido desarrollada por Zarzycki y sus colaboradores [144]. A fin de evitar fractura, la presión capilar ΔP de los disolventes en el interior de los poros del gel, debe ser mínima de acuerdo a la expresión siguiente:

$$\Delta P = 2S \cos \theta / r' \quad (A.4)$$

Donde r' es el tamaño del poro, S la tensión superficial del líquido que llena los poros, y θ es el ángulo que hace el líquido con la interfase del poro del gel. De acuerdo a la ecuación A3.4, la aparición de fractura resulta del exceso de las fuerzas de capilaridad de líquidos residuales (agua, alcohol, alcóxido si reaccionar, etc.), sobre los poros del gel. En consecuencia, hay dos posibles estrategias para evitar fractura: 1) disminuir las fuerzas de capilaridad y 2) incrementar la cohesión de los geles.

La situación ideal es obviamente disminuir las fuerzas de capilaridad a cero, pero es relativamente difícil realizar esto. La segunda posibilidad, puede llevarse a cabo si todos los grupos sobre la superficie de las cadenas que constituyen al gel, son grupos $-OH$ [145].

En sistemas reales no todos los grupos son especies $-OH$ sino que también puede haber grupos $-OR$ (alcóxido). No obstante, se puede lograr minimizar la cantidad de grupos $-OR$, impregnado el gel con soluciones acuosas de ácido inorgánico [145] o preparando geles en un medio fuertemente ácido [146] (está técnica la aplicamos en este trabajo).

Después de elegir una composición óptima de H_2O , $TEOS$, C_2H_5OH , la incorporación de un aditivo para control de secado, tal como formamida, etilenglicol o ácido oxálico a soluciones de alcóxidos, permite evitar la fractura de geles, esta vez por incremento en el tamaño de poro [147].

Por otra parte, puede realizarse una modificación química sobre la superficie de las partículas de sílice, para que puedan unirse grupos funcionales a través de radicales alquilo [148]. La fórmula general de estos alcóxidos funcionales es:



En esta fórmula, el grupo funcional se denota como f y algunos ejemplos son: H_2N- , $N\equiv CS$, o $-SH$. δ , generalmente es un grupo propilo $(-CH_2)_3$, o etilo $(-CH_2)_2$, el cual permanece unido por un extremo a f y por el otro al átomo de silicio. El grupo funcional f , puede formar enlaces covalentes con un substrato inorgánico y una parte orgánica. Por esta razón pueden ser usados para estabilizar el tamaño de partículas metálicas coloidales [79].

4. ÓPTICA DE DIELECTRICOS.

Las propiedades de dispersión de luz están relacionadas con la dependencia del índice de refracción con la longitud de onda de la luz y para encontrar esta funcionalidad en un dieléctrico, debemos tratar el fenómeno en base a un movimiento oscilatorio [149]. En la naturaleza, existen diversos fenómenos vibrantes tales como la atmósfera sometida al campo gravitacional de la luna, las mareas o un dipolo eléctrico en interacción con la luz. En todos estos ejemplos sucede el fenómeno de resonancia. En este trabajo el fenómeno de la resonancia de un dipolo es el que nos interesa comprender. Sin embargo, todos estos ejemplos pueden describirse utilizando el modelo del oscilador armónico simple, constituido por un resorte del que pende una masa oscilando verticalmente. Este modelo de la mecánica clásica, es una muy buena simplificación de la realidad y que con unos cuantos cambios adicionales, explicaría muy bien la radiación emitida por un dipolo eléctrico o de cualquier otro fenómeno oscilante.

En un dieléctrico en presencia de una fuerza impulsora existen frecuencias de oscilación, debido a que los electrones se desplazan del núcleo produciendo un momento dipolar oscilante. La capa cargada negativamente esta amarrada a un núcleo positivo de carga estacionario por "resortes" idénticos. Una representación esquemática de la situación se representa en la figura A.2.

En base a este modelo, deseamos deducir una expresión analítica que indique la dependencia del índice de refracción n en función de la frecuencia de la luz ω . No obstante que estamos realizando un tratamiento clásico, lleva a resultados muy similares hacerlo con la teoría cuántica y generalmente no se pierde el contenido físico del problema.

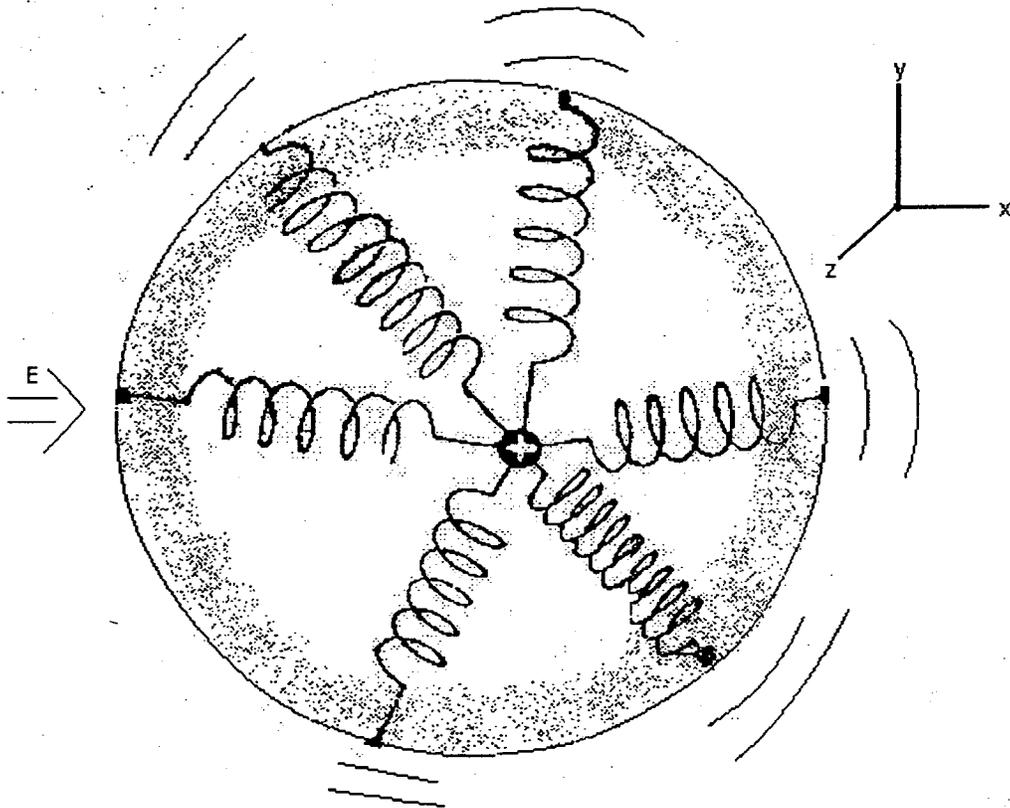


Fig. A.2. Oscilación de un dipolo eléctrico, utilizando el modelo del oscilador armónico simple.

Para realizar el análisis matemático suponemos que la oscilación es pequeña en amplitud, además de que se presenta en una sola dirección sin fuerzas de fricción y que el dieléctrico se somete a una fuerza impulsora f dependiente del tiempo t , tal que:

$$f(t) = qE(t) = qE_0 \cos(\omega t) \quad (\text{A.6})$$

donde q es la carga del electrón y $E(t)$ la magnitud del campo eléctrico impulsor. En presencia de este campo, el electrón presenta un desplazamiento x respecto a su posición de equilibrio debido a una fuerza de restitución cuasi-elástica F :

$$F = -Qx \quad (\text{A.7})$$

Q representa la carga del núcleo positivo estacionario. Si m denota la masa del electrón, la ecuación de movimiento es:

$$d^2x/d^2t = -(Q/m)x + (Q/m)E_0\cos(\omega t) \quad (\text{A.8})$$

$\omega_0 = \sqrt{Q/m}$ es la literal que se refiere a la frecuencia natural del oscilador, es decir, la frecuencia oscilatoria del sistema no impulsado.

Ya que el electrón tiene muy poca masa, oscilará con la misma frecuencia que E(t) y una solución de la ecuación diferencial A.8, es:

$$x(t) = x_0\cos\omega t \quad (\text{A.9})$$

y al sustituirla en la ecuación A.8, para evaluar la amplitud x_0 , encontramos que:

$$x(t) = \frac{q/m}{(\omega_0^2 - \omega^2)} E_0\cos(\omega t) \quad (\text{A.10})$$

El resultado obtenido en la ecuación A.10 comprende una función que es asintótica para $\omega = \omega_0$ y otra función que repite sus valores cada 2π . Evidentemente, las posiciones y velocidades del movimiento, también se repiten cada 2π . Por consiguiente, observamos que debe cumplirse la siguiente igualdad:

$$\omega_0 t = 2\pi. \quad (\text{A.11})$$

Esta igualdad se cumple siempre y cuando:

$$t = 2\pi\sqrt{m/Q} = 2\pi / \omega_0 \quad (\text{A.12})$$

Este valor particular se llama periodo de una oscilación completa. Sin embargo, si Q es grande (electrones muy ligados a sus átomos), el período se reduce significativamente o bien si la masa es grande, demoraría más en regresar a sus condiciones iniciales de posición. De manera que el periodo depende de m y Q , pero la amplitud no depende de estos parámetros.

Ahora, utilizaremos la solución de la ecuación A.8 para calcular el momento dipolar eléctrico P , el cual es igual a la carga q multiplicada por su desplazamiento x , y si hay N electrones contribuyendo por unidad de volumen, la polarización eléctrica o densidad de momentos dipolares es:

$$P = qxN \quad (\text{A.13})$$

Por consiguiente:

$$P(t) = \frac{q^2/m}{(\omega_0^2 - \omega^2)} NE_0 \cos(\omega t) \quad (\text{A.14})$$

Por otra parte, el campo total E' en el interior de la esfera (campo efectivo), se calcula sumando el campo externo E al momento dipolar P :

$$E' = E + \frac{4\pi}{3} P \quad (\text{A.15})$$

Este campo efectivo se relaciona con la polarizabilidad media p y el momento dipolar P :

$$P = NpE' \quad (\text{A.16})$$

Sustituyendo la ecuación A.15 en A.16 obtenemos:

$$E = P \left(\frac{1}{Np} - \frac{4\pi}{3} \right) \quad (\text{A.17})$$

Además, utilizando las ecuaciones de Maxwell se obtiene una dependencia que relaciona la constante dieléctrica del medio ϵ_m , con P y E:

$$P = \left(\frac{\epsilon_m - 1}{4\pi} \right) E \quad (\text{A.18})$$

relacionando la ecuaciones A.15-A.18 obtenemos una expresión para la polarizabilidad media p con la constante dieléctrica del medio ϵ_m y N:

$$p = \frac{3}{4\pi N} \frac{\epsilon_m - 1}{\epsilon_m + 2} \quad (\text{A.19})$$

utilizando el hecho de que $n^2 = \epsilon_m/\epsilon_0$, donde n es el índice de refracción del dieléctrico y $\epsilon_0 = 1$, podemos llegar a una expresión para n como función de ω , que se conoce como la ecuación de dispersión:

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \quad (\text{A.20})$$

En las condiciones ideales mencionadas a continuación discutimos la solución obtenida.

Como ya se indicó sin una fuerza impulsora (radiación sin campo E), el electrón oscilará con su frecuencia natural ω_0 . En la presencia de un campo cuya frecuencia es menor que ω_0 , $E(t)$ y $x(t)$ tienen el mismo signo, lo que significa que la carga puede seguir la fuerza aplicada, es decir, que oscila en fase con ella.

Por encima de la resonancia ($\omega > \omega_0$), x_0 es negativa y la carga está a 180° fuera de fase con el campo y se dice que el dipolo está retrasado π rad. A muy altas frecuencias el denominador de la ecuación A.16 puede hacerse muy grande, y entonces n es pequeño.

De acuerdo a la ecuación A.16, si $\omega = \omega_0$, encontramos que la masa debería oscilar con una amplitud infinita, lo que es por supuesto, imposible. La razón de esto, es que no se han considerado en la ecuación diferencial, términos asociados a disipación de energía (amortiguamiento). Este término es atribuible a la pérdida de energía cuando los osciladores forzados reirradian energía electromagnética. Sin embargo también puede haber otras razones para disipar energía, por ejemplo colisiones. En sólidos, líquidos y gases a alta presión ($\approx 10^3$ atm), las distancias inter-atómicas son aproximadamente 10 veces menores a las presentes en un gas a condiciones NPT (normales de presión y temperatura) y, en estas condiciones átomos y moléculas muy próximos experimentan fuertes interacciones mutuas y resulta una fuerza de fricción. El efecto es un amortiguamiento de los osciladores y una disipación de su energía dentro de la sustancia en forma de calor [133]. (Este último proceso se llama disipación). En muchas circunstancias, la fuerza de fricción es proporcional a la velocidad con que se mueve un objeto de masa m . Por lo tanto vamos a suponer que el término de amortiguamiento tiene esta dependencia $F_f = -\alpha dx/dt$. Por lo tanto nuestra ecuación del oscilador forzado amortiguado es:

$$d^2x/dt^2 + \gamma dx/dt = -\omega_0^2 x + (q/m)E_0 \cos(\omega t) \quad (\text{A.21})$$

donde $\gamma = a/m$ es la constante de amortiguamiento y $k = m\omega_0^2$. Si γ es pequeño, esto indica muy poco amortiguamiento y viceversa.

La solución matemática de la ecuación diferencial, debe ser similar a la del oscilador no forzado (ecuación A.10), excepto por un término extra:

$$x(t) = \frac{qE_0 \cos(\omega t)}{m(\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega)} \quad (\text{A.22})$$

Utilizando esta ecuación, en la figura A.3 se muestra como varía la amplitud en función de la frecuencia para distintos valores de γ .

En realidad otra solución de la ecuación A.22 no es sólo la función coseno, sino que también lo es la función seno. Utilizando la nomenclatura de los números complejos, ambas soluciones estas comprendidas en la siguiente expresión:

$$X(t) = X_0 e^{i\omega t} \quad (\text{A.23})$$

De lo que se ve evidentemente que, es más fácil trabajar con esta función exponencial que con las funciones trigonométricas. La descripción de la oscilación de electrones en un dieléctrico como se ha indicado arriba, queda así aclarada, y por lo tanto enseguida estudiaremos las propiedades de dispersión de luz en los metales.

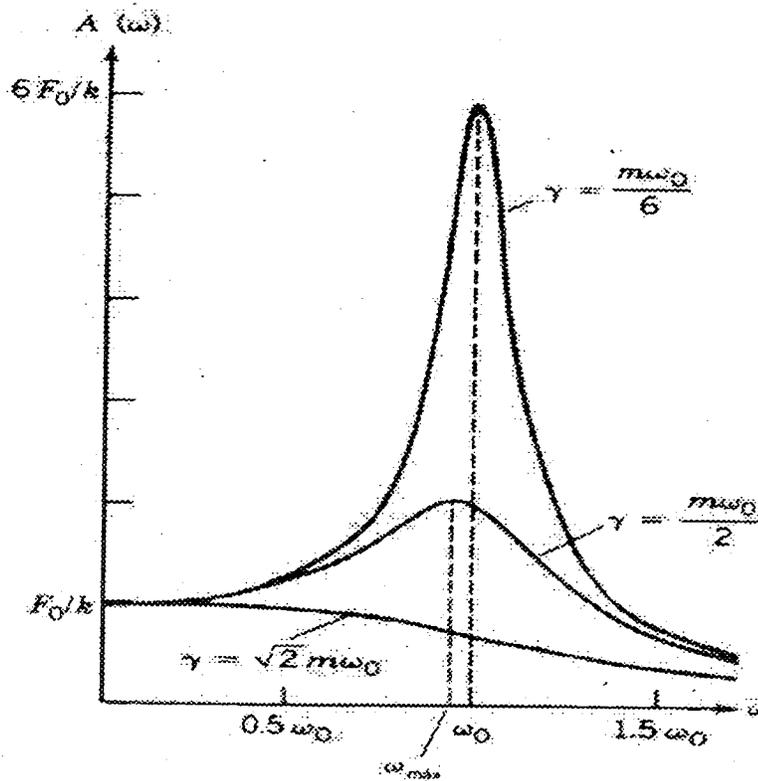


Fig. A.3. Variaciones de la amplitud de un oscilador forzado en términos de la constante de amortiguamiento γ . Para altos valores de γ hay fuerte amortiguamiento y viceversa.

5. ÓPTICA DE METALES.

Hemos considerado por el momento la propagación de luz en medios isotrópicos no conductores. Ahora enfocaremos nuestra atención a medios conductores, particularmente metales. Un metal es un agregado cristalino que consiste en pequeños cristales con orientación aleatoria. Una mezcla de estos cristales se comporta como un medio isotrópico lo cual simplifica los cálculos.

Una de las características más importantes de los metales es su conductividad y aunque éstos son opacos, sus propiedades ópticas están asociadas a su alta reflectividad y fuerte absorción.

Por consiguiente, sus propiedades pueden estudiarse clásicamente con la teoría del electrón libre [87]. En este modelo, la conductividad eléctrica puede cuantificarse con la introducción de constantes dieléctricas complejas, en vez de una real. En metales la parte imaginaria de la función dieléctrica es preponderante.

En un dieléctrico la respuesta a un campo electromagnético externo está determinada por el comportamiento de electrones ligados al núcleo atómico por fuerzas cuasi-elásticas. En un medio conductor (tal como un metal), no todos los electrones están ligados. En ausencia de un campo eléctrico, los electrones se mueven de manera aleatoria y por lo tanto, no producen una corriente neta. Cuando un campo externo es aplicado los electrones adquieren una velocidad adicional y su movimiento es más ordenado y ocasionalmente los electrones sufren colisiones. Sin embargo, un movimiento más ordenado de los electrones produce una densidad de corriente.

El efecto de conducción mencionado arriba, puede describirse en términos de amortiguamiento donde la fuerza de fricción es proporcional y opuesta a la velocidad de los electrones. La ecuación de movimiento para este modelo del electrón libre [87] es:

$$d^2x/d^2t + \gamma dx/dt = (q/m)E \quad (\text{A.24})$$

Los términos involucrados en esta expresión tienen los mismos significados que los de la ecuación A.21.

Consideremos el caso más simple que se da cuando $E = 0$ y entonces tenemos que:

$$d^2x/d^2t + \gamma dx/dt = 0 \quad (\text{A.25})$$

donde la solución es:

$$x(t) = x_0 - \frac{I}{\gamma} v_0 e^{-\gamma t}, \quad v(t) = v_0 e^{-\gamma t} \quad (\text{A.26})$$

Vemos que el electrón libre inicia con una velocidad v_0 pero que decae exponencialmente con una constante de decaimiento γ . El tiempo $\tau = 1/\gamma$ es llamado tiempo de decaimiento o tiempo de relajación. Es típicamente del orden de 10^{-14} s.

Ahora consideremos que $E \neq 0$. La solución con un campo periódico es:

$$x(t) = -\frac{qE}{m(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (\text{A.27})$$

El movimiento periódico da una corriente en el medio. Si hay N electrones libres por unidad de volumen, la densidad de corriente \mathbf{j} esta dada por:

$$\mathbf{j} = Nq \frac{d\mathbf{x}}{dt} = \frac{Nq^2 E}{m(\gamma - i\omega)} \quad (\text{A.28})$$

Utilizando la relación $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$ en donde σ es la conductividad, obtenemos que:

$$\sigma = \frac{Nq^2}{m(\gamma - i\omega)} \quad (\text{A.29})$$

Cuando $\omega \gg \gamma$ (es el caso usual a las frecuencias ópticas), la parte imaginaria de σ es mayor que la parte real. Por consiguiente, para estas frecuencias las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica ϵ del metal prevalecen:

$$\epsilon = \epsilon + i \frac{4\pi\sigma}{\omega} \quad (\text{A.30})$$

Bajo estas circunstancias, podemos reemplazar el valor de σ dado por la ecuación A.29 en la ecuación A.30 y obtenemos lo siguiente:

$$\epsilon = 1 - \frac{4\pi Nq^2}{m(\omega^2 + i\omega / \tau_0)} \quad (\text{A.31})$$

De esta expresión, se deduce que si la parte imaginaria de ϵ es pequeña comparada con su parte real, el material se comporta como un dieléctrico, por lo que la parte imaginaria de la expresión A.31 rige el comportamiento metálico.

Separando la parte real e imaginaria de la ecuación A.31, obtenemos:

$$\operatorname{Re} \varepsilon = 1 - \frac{4\pi Nq^2}{m(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (\text{A.32a})$$

$$\operatorname{Im} \varepsilon = \frac{2\pi Nq^2 / \gamma}{m\omega(\omega^2 + \gamma^2)} \quad (\text{A.32b})$$

Deducimos de las ecuaciones A.32a y A.32b que si γ es suficientemente pequeño, la parte real de ε es negativa para bajas frecuencias, pero es evidentemente positivo cuando ω es grande. El valor crítico ω_p es la frecuencia en la que la parte real de ε cambia de signo y está dado así:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi Nq^2}{m} - \gamma^2 \quad (\text{A.33})$$

si ω_p es mucho más grande que γ^2 , podemos modificar las ecuaciones A.32 y A.33 en expresiones más simples:

$$\operatorname{Re} \varepsilon \approx 1 - \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \quad (\text{A.34a})$$

$$\operatorname{Im} \varepsilon \approx \frac{\gamma}{2\omega} \left(\frac{\omega_p}{\omega} \right)^2 \quad (\text{A.34b})$$

Generalmente, a la frecuencia ω_p se le conoce con el nombre de frecuencia del plasma.

6. TEORÍA DE MIE.

La propiedad de absorción óptica de un material, se refiere a una pérdida de energía electromagnética que se presenta cuando un haz de luz de energía U_0 incide en una muestra, y un detector D registra una energía menor U , tal y como se representa en la figura A.4.

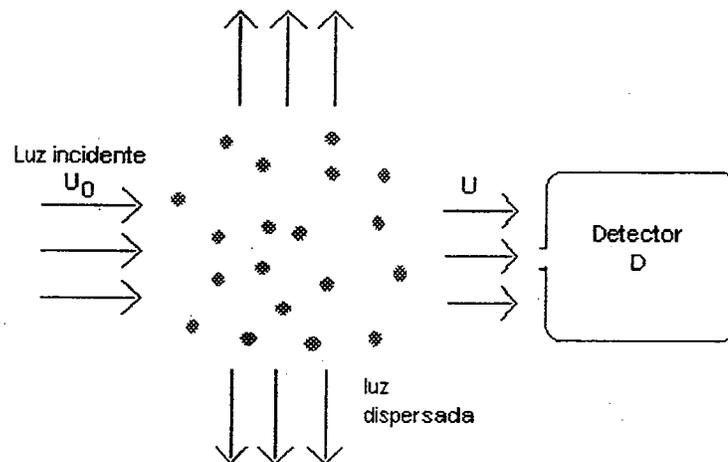


Fig. A.4. La absorción de luz en una muestra esta determinada por la diferencia de energía electromagnética U_0-U .

La luz emergente de la muestra puede tener un color particular del espectro visible. Supongamos que la luz que se transmite es de color púrpura. Este color es una mezcla de luz roja y azul, y esto quiere decir que la muestra no transmite la luz verde que se encuentra en el centro del espectro. Por lo tanto, los fotones, cuyas energías corresponden a las longitudes de onda entre 500-575 nm, son absorbidos selectivamente. La luz que atraviesa una solución coloreada, es el espectro de luz complementario al de la luz absorbida.

La absorción de luz puede medirse en el espectrofotómetro y su intensidad se le conoce con el nombre de absorbancia o densidad óptica (DO). No obstante de que esta propiedad es adimensional, en muchos casos es mejor expresar las propiedades de absorción óptica en términos del coeficiente de absorción α en cm^{-1} :

$$\alpha = 2.30\text{DO}/d \quad (\text{A.35})$$

donde d se refiere al grosor de la muestra en cm .

En ocasiones es de interés conocer el coeficiente de extinción ϵ , cuyas unidades dependen de la elección de las unidades de concentración C de la muestra. Este valor representa una propiedad molecular de la especie que absorbe luz y puede estimarse de la ley de Beer. El coeficiente de absorción y el coeficiente de extinción están relacionados así: $\alpha = 2.30\epsilon C$.

En el caso de un medio inhomogéneo (por ejemplo, un material metal-dieléctrico), el coeficiente de absorción total α puede calcularse usando de la teoría de Mie [118,134]. Consideremos una partícula esférica de diámetro $2r$ con constante dieléctrica compleja,

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (\text{A.36})$$

insertada en un medio dieléctrico de constante dieléctrica ϵ_m . En la presencia de un campo eléctrico oscilante, y para un diámetro suficientemente pequeño, tal que $2r < \lambda$, donde λ es la longitud de onda de la luz, la aparición de una carga en la superficie de la partícula, proporciona una fuerza restauradora que favorece una densidad de oscilaciones resonantes de los electrones de conducción, a una frecuencia apropiada. Este es el modo del plasmón de superficie.

La respuesta óptica del plasmón de superficie para esferas muy pequeñas, puede estimarse utilizando el coeficiente de Mie para absorción, en la aproximación dipolar cuasi-estática [126] descrita en la ecuación,

$$\alpha = \frac{18\pi\phi\epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2(\omega)}{(2\epsilon_m + \epsilon_1(\omega))^2 + \epsilon_2(\omega)^2} \quad (\text{A.37})$$

donde α se da en cm^{-1} , ϕ la fracción de volumen ocupada por el metal (generalmente <1) y λ la longitud de onda de la luz incidente. En esta expresión, se asume que la totalidad de absorción es por extinción y no hay pérdidas por dispersión importantes (ausencia de efecto Tyndall). También, los efectos de retardo son despreciables.

El coeficiente de absorción, tienen un valor máximo a la frecuencia de resonancia, cuando se cumple la siguiente relación:

$$\epsilon_1 = -2\epsilon_m \quad (\text{A.38})$$

por lo que la resonancia del plasmón de superficie, depende de la función dieléctrica del metal en bulto. Por lo tanto, la ecuación A.37 es muy conveniente para trabajar directamente con las constantes ópticas experimentales del metal en bulto, ya que han sido medidas para diversos metales.

Por lo general, la teoría predice satisfactoriamente la posición del pico de resonancia, pero no el ancho de banda. Esto se debe a que para tamaños de partícula menores a la trayectoria libre media l_0 de los electrones de conducción (en plata 52 nm), el amortiguamiento del plasmón de superficie es mayor, debido a la dispersión de los electrones con fonones, electrones, defectos de la red cristalina, o impurezas.

Por consiguiente, en la ecuación A.36 deben modificarse las constantes dieléctricas del metal, de tal manera que también sean una función del tamaño de partícula. Esta funcionalidad se basa en un modelo clásico de una trayectoria libre media reducida del electrón o un modelo mecánico-cuántico que conduce a niveles de energía discretos del electrón. Ambos puntos de vista predicen que la parte imaginaria de la función dieléctrica se incrementa con la disminución del tamaño de la partícula, favoreciendo un ensanchamiento del ancho de banda del máximo de absorción para partículas pequeñas.

Como puede apreciarse, la ecuación A.31 puede proporcionar la función dieléctrica requerida, ya que σ depende del tamaño de partícula (es decir, de la trayectoria libre media reducida). No obstante el tiempo entre colisiones, también es reducido por efectos de tamaño de partícula. Este tiempo es calculado así:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + A \frac{v_f}{r} \quad (\text{A.39})$$

A es un factor que incluye detalles del proceso de dispersión del soporte [85]. En vidrios de SiO_2 su valor es igual a 1. El inverso de $1/\tau$, es la constante de amortiguamiento fenomenológica γ y es proporcional al ancho de banda a media altura $W_{1/2}$ del espectro de absorción [85]. De esta manera, reemplazando τ_0 de la ecuación A.31 por la τ dada en la ecuación A.39, se explican los ensanchamientos de las bandas del plasmón de superficie.

En general, el modelo clásico del efecto de la trayectoria libre, argumenta que si el tamaño del agregado metálico es comparable con l_0 , las interacciones de los electrones de conducción con la superficie de la partícula son importantes, y como resultado de un proceso de colisiones adicionales, en una trayectoria libre media reducida l' , hay un aumento en γ , la cual ahora depende del tamaño del agregado.

$$\gamma = \gamma_0 + Av/r \quad (\text{A.40})$$

Por lo tanto, introduciendo los valores de la parte real ϵ_1 y la parte imaginaria ϵ_2 de la constante dieléctrica obtenidas de la ecuación A.34 en la ecuación A.37, el coeficiente de absorción en cm^{-1} , se calcula a través de la siguiente expresión [122]:

$$\alpha (\text{cm})^{-1} = \frac{\alpha_m \lambda^2 W_{1/2}^2}{(\lambda_m^2 - \lambda^2)^2 + \lambda^2 W_{1/2}^2} \quad (\text{A.41})$$

donde:

α_m y λ_m son el coeficiente de absorción y la longitud de onda del máximo, respectivamente. Aquí $W_{1/2}$ representa el ancho de banda a media altura del espectro de absorción y es proporcional a γ .

BIBLIOGRAFÍA

- 1 <http://www.silverinstitute.org/facts.html>
- 2 D. J. Riley, *Chemistry and Industry*, sept., (2001), 570.
- 3 T. Cassagneau and J. H. Fendler, *J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999), 1789.
- 4 W. P. Halperin, *Reviews Modern Physics*, **58**, [3], (1986), 533.
- 5 R. W. Siegel, *Scientific American*, December (1996), 42.
- 6 P. Mulvaney, L. M. Liz-Marzán, M. Giersig and T. Ung, *J. Mater. Chem.*, **10**, (2000), 1259.
- 7 Y. P. Sun, J. E. Riggs, H. W. Rollins and R. Guduru, *J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999), 77.
- 8 P. Mulvaney, *Langmuir*, **12**, (1996), 788.
- 9 B.G. Ershov, E. Janata and A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **97**, (1993), 339.
- 10 H. Itoigawa, T. Kamiyama and Y. Nakamura, *J. Non Crystalline Solids*, **220**, (1997), 210.
- 11 G. M. Whitesides, J. C. Love, *Scientific American*, **285**, sept., (2001), 38.
- 12 C. J. Brinker, G. W. Scherer, "*Sol-Gel Science*", Academic Press, San Diego, (1990).
- 13 M. Epifani, C. Giannini, L. Tapfer and L. Vasanelli, *J. Am. Ceram. Soc.*, **83** [10], (2000), 2385.
- 14 B. Ritzer, M.A. Villegas and J. M. Fernández Navarro, *J. Sol-Gel Science and Technology* **8** (1997), 917.
- 15 M. Menning, M. Schmitt and H. Schmidt, *J. Sol-Gel Science and Technology* **8**, (1997), 1035.
- 16 L. Armelao, R. Bertoncetto and M. D. Dominicis, *Adv. Mat.*, **9** [9], (1997), 736.
- 17 M. Zayat, D. Einot, R. Reisfeld, *J. Sol-Gel and Technology* **10**, (1997), 67.
- 18 G. De, A. Licciulli, C. Massaro, L. Tapfer, G. Battaglin, C. Meneghini, M. Catalano, P. Mazzoldi; *J. Non Crystalline Solids*, **194**, (1996), 225.
- 19 G. De, L. Tapfer, M. Catalano, G. Battaglin, F. Caccavale, F. Gonella, P. Mazzoldi, R. F. Haglund, Jr., *Appl. Phys. Lett.*, **68** [26], (1996), 3820.
- 20 G. De, M. Gusso, L. Tapfer, F. Gonella, G. Mattei, P. Mazzoldi and G. Battaglin, *J. Appl. Phys.*, **80** [12], (1996), 6734.
- 21 A. Hirsch and A. Zastroe, *J. Non Crystalline Solids* **147&148**(1992), 579.
- 22 M. Lee, T.S. Kim, Y. S. Choi, *J. Non-Crystalline Solids*, **211** (1997), 143.
- 23 M. Menning, M. Schmitt, U. Becker, G. Jung and H. Schmidt, *SPIE*, **2288**, (1994), 109.
- 24 M. Nogami and Y. Abe, *J. Mater. Res.* **10**, [10], (1995), 2648.
- 25 P.W. Wu, B. Dunn, V. Doan, B.J. Schwartz, E. Yablonovitch and M. Yamane, *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, **19** (2000), 249.
- 26 L. Bronstein, S. Polarz, B. Smarsly, M. Antonietti, *Adv. Mater.*, **13**, [3] 2001, 1333.

- 27 S. Polarz and M. Antonietti, in "Chemistry Under Confined Conditions: Porous Silica Materials as Nanoreactors", 11th International Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites From Gels, September 2001, Abano Terme, Italy.
- 28 B. H. Han, S. Polarz, M. Antonietti, *Chem. Mater.*, **13**, (2001), 3915.
- 29 G. Stix, *Scientific American*, **285**, sept., (2001), 32.
- 30 M. Roukes, *Scientific American*, **285**, sept., (2001), 48.
- 31 F. A. Cotton and G. Wilkinson, "Química Inorgánica Avanzada", Ed. Limusa, México, (1976), p. 367.
- 32 J. Chlistunoff, K. J. Ziegler, L. Lasdon, and K. P. Johnston; *J. Phys. Chem. A*, **103** (1999), 1678.
- 33 M. Daniels, R.V. Meyers, and E.V. Belardo; *J. Phys. Chem.* **72**, (1968), 369.
- 34 J. A. Friend and L.E. Lyons, *J. Chem. Soc.*, (1959), 1572.
- 35 R. W. Ramette, "Equilibrio y Análisis Químico", 1era. edición., Fondo Educativo Interamericano, Massachusetts, E.U.A., (1983), p. 447.
- 36 J. N. Spencer, *J. Chem. Ed.*, **50**, [4], (1973), 298.
- 37 M. A. Fox, J. K. Whitesell, "Química Orgánica", 2da. Edición, Addison Wesley Longman, México, (2000), p.118-120.
- 38 H. Schmidt, *J. Non Cryst. Solids* **100**, (1988), 51.
- 39 J. L. R. Noguez and W. V. Moreshead, *J. Non Cryst. Solids*, **121**, (1991), 132
- 40 N. Oikawa, *J. Sol-Gel and Technology*, **19**, (2000), 729.
- 41 E.J.A. Pope and J.C. Mackenzie, *J. Non Cryst. Solids* **63**, (1984) 283.
- 42 T. C. Hall and F. E. Blacet; *J. Chem. Phys.*, **20**, (1952), 1745.
- 43 J. Mason (Banus); *J. Chem. Soc.*, 1959, 1288.
- 44 I. R. Beattie, A. J. Vosper, *J. Chem. Soc.*, 1961, 2106.
- 45 T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa, *J. Sol-Gel and Technology*, **19**, (2000), 505.
- 46 J.V.L. Longstaff, K. Singer; *J. Chem. Soc.*, 1954, 2604.
- 47 C.A. Bunton, G. Stedman; *J. Chem. Soc.*, 1958, 2440.
- 48 T.A. Turney; *J. Chem. Soc.* 1960, 4263.
- 49 L. Parts and E.R. Shull, *138th Meeting of the American Chemical Society*, Paper 34N, 1960.
- 50 J. D. Mackenzie, *J. Non Cryst. Solids* **100**, (1988), 162.
- 51 J. McMurray, "Química Orgánica", 5ta. Edición, Int. Thompson Ed., México (2000), p. 679-680.
- 52 S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram, G. S. Hammond, "Química Orgánica", 4ta. Edición., MacGraw-Hill Inc., U.S.A., (1988), p. 211-213.
- 53 D. R. Ulrich, *J. Non Cryst. Solids* **100**, (1988), 174.
- 54 D. R. Uhlmann, G. Teowee, J. Boulton, *J. Sol-Gel Science and Technology*, **8**, (1997), 1083.
- 55 Y. Shao and T. W. Zerda, *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998), 3387.
- 56 A. Abragam and B. Bleaney, "Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions", Second Edition., Dover Publications, Inc. N. Y., E. U. A., (1970), p. 9-11.

- 57 J. E. Wertz, J. R. Bolton, "Electron Spin Resonance", Second Edition, Chapman and Hall, N. Y., E. U. A., (1986), p.17.
- 58 G. Kordas and R.A. Weeks, *J. Non-Crystalline Solids*, **71**, (1985), 327.
59. A. A. Wolf, E.J. Friebele and D.C. Tran, *J. Non-Crystalline Solids*, **71**, (1985), 345.
60. M. Che and A.J. Tench, *United Kingdom Atomic Energy Authority HARWELL*, publication **AERE-R 11026**, August (1983), p. 24-35.
- 61 J.R. Katzer, G.C.A. Schuit., and J.H.C. Van Hoff, *J. Catal.* **59**, (1979), 278.
- 62 J. H. Lunsford, *Catalysis Review*, **8**, (1973), 135.
- 63 D.L. Griscom, *J. Non Cryst. Solids* **73**, (1985), 51.
- 64 D.L. Griscom and E.J. Friebele., *Phys. Rev.* **B24**, (1981), 4896.
- 65 E.J. Friebele, D.L. Griscom, M. Stapelbroek, and R.A. Weeks., *Phys. Rev. Lett.* **42**, (1979), 1346.
- 66 M. Stapelbroek, D.L. Griscom, E.J. Friebele, and G.H. Sigel Jr. *J. Non Cryst. Solids* **32**, (1979), 313.
- 67 D.L. Griscom, E.J. Friebele, and G.H. Sigel, *Solid State Commun.*, **15**, (1974), 479.
- 68 I. N. Levine, "Fisicoquímica", 3ra. Edición, McGraw-Hill, España, 1991, p. 484-486
- 69 G. R. Canham, "Descriptive Inorganic Chemistry", Second Edition, Ed. Pearson Education, 2000, p. 303.
- 70 M. R. Bennett, G. M. Brown, L. Maya, F. A. Posey, *Inorg. Chem.*, **21**, (1982), 2461.
- 71 A. J. Vosper, *J.C.S. Dalton.*, (1976), 135.
- 72 E. B. Nauman, "Chemical Reactor Design", Second Edition, Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, (1992), p. 3.
- 73 J. Chul Ro and I. Jae Chung, *J. Non Cryst. Solids*, **130**, (1991), 8.
- 74 A. M. Buckley and M. Greenblatt, *J. Non Cryst. Solids* **143**, (1992), 1.
- 75 A. Corma, V. Fornés, H. García, M. A. Miranda, M. J. Sabater, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, (1994), 9767.
- 76 G.A.C..M. Spierings, *J. Non-Crystalline Solids* **94**, (1987), 407.
- 77 N. Satyanarayana, X. Xie, B. Rambabu, *Mat. Science and Eng.*, **B72**, (2000), 7.
- 78 A. Henglein, *Chem. Rev.* **89**, (1989), 1861.
- 79 T. Gacoin, F. Chaput, J.P. Boilot, G. Jaskierowicz, *Chem. Mater.*, **5**, [8], (1993), 1150.
- 80 D. Ricard in "Optical Nonlinearities of Composite Materials: Metal and Semiconductor Crystallites", Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi", Edited by V. Degiorgio and C. Flytzanis, (1995), p. 289-303.
- 81 G. W. Arnold, *J. Applied Physics*, **46**, [10], (1975), 4466.
- 82 V.M. Rentería, A. Campero and J. García M.; *J. Sol-Gel Science and Technology* **13**, (1998), 663.
- 83 V.M. Rentería, L. Rendón, A. Campero and J. García M.; "Distribución de Tamaños de Partículas Metálicas de Plata en Geles de SiO₂", International Materials Research Congress, Cancún 99.

- 84 N. D. Mermin, A. Ashcroft, "Solid State Physics", Ed. Holt, Rinehart, Winston, N.Y., (1976), p. 2-20.
- 85 H. Hövel, S. Fritz, A. Hilger, M. Vollmer, and U. Kreibig, **24**, [48], *Physical Review B*, (1993), 18178.
- 86 A. Henglein, *Chem. Mater.*, **10**, [1], (1998), 444.
- 87 M. Born and E. Wolf, "Principles of Optics", 5th Ed., Pergamon, Oxford, 1975, p. 661.
- 88 I. Farbman and S. Efrima, *J. Phys. Chem.*, **96**, (1992), 8469.
- 89 M. Mennig, J. Spanhel, H. Schmidt and S. Betzholz, *J. Non Crystalline Solids*, **146&148**, (1992), 326.
- 90 T. Linnert, P. Mulvaney, A. Henglein, H. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **112** (1990), 4657.
- 91 Z. Y. Huang, G. Mills, and B. Hajek, *J. Phys. Chem.* **97**, (1993), 11542.
- 92 T. Linnert, P. Mulvaney, A. Henglein, A. Holzwarth, *J. Phys. Chem.* **96** (1992), 2411.
- 93 J. Weaver and G. B. Hoflund, *Chem. Mat.*, **6**, (1994), 1693.
- 94 A. Berger, *J. Non-Cryst. Solids*, **163**, (1993), 185.
- 95 R.H. Doremus. *J. Chemical Physics.*, **42**, [1], (1965), 414.
- 96 O. Silman, L.A. Bumm, R. Callaghan, C.G. Blatchford and M. Kerker, *J. Phys. Chem.*, **87**, (1983), 1014.
- 97 A. Taleb, C. Petit and M.P. Pileni, *J. Phys. Chem. B*, **102**, (1998), 2214.
- 98 M. Yamane and T. Kojima, *J. Non-Cryst. Solids*, **44**, (1981), 181.
- 99 C.J. Brinker, E.P. Roth, G.W. Scherer and D.R. Tallant, *J. Non-Cryst. Solids*, **71**, (1985), 171.
- 100 C. E. Mortimer, "Química", 5ta. Edición, Wadsworth Publishing Company, México, (1983), p. 565.
- 101 I. Belharouak, C. Parent, B. Tanguy, G. Le Flem, M. Couzi, *J. Non-Cryst. Solids*, **244**, (1999), 238.
- 102 H. D. Schreiber and G. B. Balazs, *J. Non-Cryst. Solids*, **71**, (1985), 59.
- 103 J. Weaver and G. B. Hoflund, *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994), 8519.
- 104 W. S. Epling, G. B. Hoflund, G. N. Salaita, *J. Phys. Chem. E*, **102**, (1998), 2263.
- 105 L. A. Reznitskii, *Russian, J. Phys. Chem.*, **68**, [1], (1994), 153.
- 106 A. J. Varkey and A. F. Fort, *Solar Energy Materials And Solar Cells*, **29**, (1993), 253.
- 107 P. J. Durrant and B. Durrant, "Introduction to Advanced Inorganic Chemistry", Second Edition, Longman, Great Britain, (1970), p. 118-1120.
- 108 T.M. Oza, V.T. Oza and R.H. Thaker, *J. Chem. Soc.*, (1955) 2457.
- 109 F. Orgaz and H. Rawson, *J. Non-Cryst. Solids*, **82**, (1986), 57.
- 110 R. Nogues and W.V. Moreshead, *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, (1990), 136
- 111 G. Mitrikas, Y. Deligiannakis, C.C. Trapalis, N. Boukos and G. Kordas, *J. Sol-Gel Science and Tech.* **13**, (1998) 503.
- 112 S. K. Ma and J. T. Lue, *Solid State Commun.*, **97**, [11], (1996), 979.
- 113 G. Schmid, *Chem. Rev.* **92**, (1992), 1709.
- 114 N.R. Jana, T.P. Sau, and T. Pal, *J. Phys. Chem. B*, **103**, (1999), 115.

- 115 A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, **97**, (1993), 5457.
- 116 M. Gutiérrez., A. Henglein, *J. Phys. Chem.*, **97** (1993), 11368.
- 117 A. Berger, *J. Non Crystalline Solids*. **151**, 88 (1992).
- 118 H. Van de Hulst, "Light Scattering by Small Particles", Second Edition, Dover Publications Inc., N. Y., E. U. A. (1981), p. 114-130.
- 119 B.K. Russell, J.G. Mantovani, V.E. Anderson, R.J. Warmack and T.L. Ferrell, *Phys. Rev. B*, **35**, (1987), 2151
- 120 P.B. Johnson and R.W. Christy, *Phys. Rev. B*, **6**, (1972), 4370.
- 121 G. De, M. Epifani, A. Licciulli, *J. Non-Crystalline Solids*, **201**, (1996), 250.
- 122 A. E. Hugues, S.C. Jain., *Adv. Phys.*, **28**, [6], (1979), 717.
- 123 M.A. Smithard, *Solid State Com.*, **13**, (1973), 153.
- 124 V. M. Rentería, A. Campero, J. García M., *Inorganic Optical Materials II, Proceedings SPIE*, **4102**, (2000), 227.
- 125 R. H. Magruder III, J. E. Witting, R. A. Zuhr, *J. Non-Crystalline Solids*, **163**, (1993), 162.
- 126 M. J. Bloemer, J. W. Haus, P.R. Ashley, *J. Opt. Soc. Am. B.*, **7**, [5]. (1990), 790.
- 127 R. Elghanian, J. J. Storhoff, R. C. Mucic, R. Letsinger, C. A. Mirkin, *Science*, **277**, (1997), 1078.
- 128 Comunicación personal, Dr. E. Haro Poniatowski, Depto. de Física, UAM-I.
- 129 Comunicación personal, Dr. David Díaz, Facultad de Química, UNAM.
- 130 M.J. Yacamán, L. Rendón, J. Arenas, M.C. Serra Puche, *Science* **273**, [12], (1996), 223.
- 131 W.A. Weyl, *Colored Glasses*, The Society of Glass Technology, Sheffield-UK (1951).
- 132 M. Kerker, "The Scattering of Light", Academic Press Inc., (1969), p 1, 27-58.
- 133 E. Hecht and A. Zajac, "Optica", 1era. Ed. Fondo Educativo Interamericano, Massachusetts, E. U. A., (1977), p. 2, 42.
- 134 J. A. Straton, "Electromagnetic Theory", Mc Graw Hill, N. Y. And London, 1941, p. 566-573.
- 135 C. A. Foss Jr., G. L. Hornyak, J. A. Stockert and C. R. Martin, *J. Phys. Chem.*, **98**, (1994), 2963.
- 136 H. Kozuka, G. Zhao, S. Sakka., *J. Sol-Gel Science and Technology*, **2**, (1994), 741.
- 137 <http://www.nano.gov/>
- 138 P.W. Atkins, "Physical Chemistry", Oxford University Press, (1983), p. 738-740.
- 139 R. Hunter, "Introduction to Modern Colloid Science", Oxford, N. Y., (1993).
- 140 G.P. Fotou, S.E. Pratsinis and N.G. Pinto, *J. Non-Cryst. Solids*, **183** (1987), 135.
- 141 B.E. Yoldas, *J. Non-Cryst. Solids*, **82** (1986), 11.
- 142 R.K. Iler, "The Chemistry of Silica" Wiley, New York, (1979).

- 143 M. Yamane, S. Aso, T. Sakaino, *J. Materials Science*, **13**, (1978), 865.
- 144 J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou, *J. Materials Science*, **17** (1982), 223.
- 145 T. Mizuno, H. Nagata and S. Manabe, *J. Non Crystalline Solids*, **100**, (1988), 236.
- 146 L. Siqiang and T. Kairong, *J. Non Crystalline Solids*, **100**, (1988), 254.
- 147 G. Orcel and L.L. Hench, , *J. Non Crystalline Solids*, **79**, (1986), 177.
- 148 A.R. Philipse, and A. Vrij, *J. Chem. Phys.*, **87**, (1987), 5634.
- 149 R. Feynman, "Mecánica, Radiación y calor", Vol I. Addison Wesley Longman, (1998), 21-1.

TRABAJOS PRESENTADOS.

PUBLICACIONES EN REVISTAS ARBITRADAS:

1.- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero, **"Influence of Silver Nanoparticles in the Darkening-Bleaching Process on Silica Gels"**. Submitted in Journal of Materials Chemistry, (2002).

2.- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero, **"Control Size of Silver Nanoparticles in Sol-Gel Glasses"**. SPIE Vol. 4102 Inorganic Optical Materials II (2000).

3.- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero, **"Thermochromic Properties of Silver Colloids Embedded in SiO₂ Gels"**. Journal Sol-Gel Science and Technology 13, 663-666, (1998).

CONFERENCIAS INVITADAS:

Mzo. del 2001 - **"Nanoreactorés sol-gel"**, trabajo presentado en el Seminario de la Lic. de Física, organizado por el Departamento de Física de la UAM-I

Sep. 1999 - **"Nanotecnología"**, Trabajo presentado a la Sociedad de Amigos de la Ciencia y el evento fue organizado por el gobierno del D.F.

**PARTICIPACION EN CONGRESOS INTERNACIONALES
CON TRABAJOS DE INVESTIGACION:**

- 1.- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero, **"Control Size of Silver Nanoparticles in Sol-Gel Glasses"**. The International Society for Optical Engineering. San Diego, Cal., EUA. August of 2000.
- 2.- V.M. Rentería, L. Rendón, J. García M., and A. Campero, (1999), **"Distribución de Tamaños de Partículas de Plata en Geles de SiO₂"**. International Materials Research Congress. Cancún, México. August of 1999.
- 3.- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero, International Materials Research Congress. **"Control del Tamaño de Partículas Nanoscópicas de Plata en Vidrios Sol-Gel de SiO₂"**. Cancún, México. August of 1998.
- 4.- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero, **"Formación de Nanocristales de Plata Incorporados en Vidrios Sol-Gel de SiO₂"**. International Materials Research Congress. Cancún, México. September of 1998.
- 5.- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero, **"Thermochromic Properties of Silver Colloids Embedded in SiO₂ Gels "**. 9th International Workshop On Glasses and Ceramics. Sheffield, U.K, September of 1997.
- 6.-V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero, **"Photoreduction of Silver Ions in SiO₂ Gels"**. V International Conference on Advanced Materials Cancún, México. September of 1996.
- 7.- V.M. Rentería, J. García M., F. González, and A. Campero, (1996), **"Silver Cluster in SiO₂ Gels Induced By Nitrogen Laser Pulses"**. V International Conference on Advanced Materials. Cancún, México. September of 1996.

**PARTICIPACION EN CONGRESOS NACIONALES
CON TRABAJOS DE INVESTIGACION:**

- 1- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero,
"Nanoreactores Sol-Gel de SiO₂". XLIII Congreso
Nacional de Física. Morelia, Michoacán, México. Oct.
de 2001.
- 2.- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero,
**"Propiedades Ópticas de Nanopartículas Metálicas
de Ag y Au Encapsuladas en Vidrios Sol-Gel de
SiO₂".** XLI Congreso Nacional de Física. S.L:P.,
México. Oct. de 1998.
- 3.- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero,
**"Síntesis y Propiedades Ópticas de Nanopartículas
Metálicas de Plata Encapsuladas en Geles de SiO₂".**
X Congreso Nacional de Dosimetría Termoluminiscente
Puebla, Puebla. Sep de 1998.
- 4.- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero,
**"Formación de Cúmulos y Nanopartículas de Plata,
Incorporadas en Geles de SiO₂".** XL Congreso
Nacional de Física. Monterrey, N.L. Oct de 1997.
- 5.- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero,
**"Fotorreducción de Iones de Plata en Geles de
SiO₂".** XXXIX Congreso Nacional de Física.. Plaza de
Sto. Domingo. Oaxaca, Oax., Sep. de 1996.
- 6.- V.M. Rentería, J. García M., and A. Campero,"
**Generación de Cúmulos de Plata, por Irradiación UV
con un Láser de Nitrógeno".** XXXIX Congreso
Nacional de Física. Plaza de Sto. Domingo. Oaxaca,
Oax. Sep de 1996.

