



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Dirección General de Estudios de Posgrado
Facultad de Química e Ingeniería Química
Unidad de Posgrado

**Uso de espectros de absorción de luz visible-UV para la
caracterización y evaluación de la cinética de
crecimiento de nanopartículas de oro producida por
síntesis química**

TESIS

Para optar el Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química

AUTOR

Eder Clidio VICUÑA GALINDO

ASESOR

Dra. María Verónica CARRANZA OROPEZA

Lima, Perú

2023



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Vicuña, E. (2023). *Uso de espectros de absorción de luz visible-UV para la caracterización y evaluación de la cinética de crecimiento de nanopartículas de oro producida por síntesis química*. [Tesis de doctorado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Química e Ingeniería Química/Unidad de Posgrado]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Metadatos complementarios: autor/asesor

Datos de autor	
Nombres y apellidos	Eder Clidio Vicuña Galindo
DNI	09069542
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0003-4980-0490
Datos de asesor	
Nombres y apellidos	María Verónica Carranza Oropeza
DNI	10727849
URL de ORCID	https://orcid.org/0000-0003-2379-1637
Datos del jurado	
Presidente del Jurado	
Nombres y apellidos	Eliana Jara Morante
DNI	23860280
Miembro del jurado 1	
Nombres y apellidos	Jesús Rafael Alcántara Avila
CE	005997574
Miembro del jurado 2	
Nombres y apellidos	Miguel Angel Valverde Alva
DNI	41342335
Miembro del jurado 3	
Nombres y apellidos	Pedro E. Arce
Nº de pasaporte	USA-A16649767
Datos de investigación	
Línea de investigación	No Aplica
Grupo de investigación	No Aplica
Agencia de financiamiento	Perú. Universidad Nacional Mayor de San Marcos. Vicerrectorado de Investigación y Posgrado. Programa de Promoción de Tesis de Pregrado y del Programa de Tesis de Posgrado para Docentes de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos. C18070086
Ubicación geográfica de la investigación	País: Perú Departamento: Lima Provincia: Lima Distrito: Cercado de Lima Latitud: -16.4027143 Longitud: -71.5341968
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2013 - 2023
URL de las disciplinas OCDE	Ingeniería química https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.04.00 Ingeniería de procesos https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.04.02



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú. Decana de América
FACULTAD DE QUÍMICA E INGENIERÍA QUÍMICA
VICEDECANATO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
UNIDAD DE POSGRADO
"Año de la Unidad, de la Paz y el Desarrollo"

**UNIDAD DE POSGRADO
ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PRESENCIAL
GRADO ACADÉMICO DE DOCTOR**

A los once días del mes de agosto del año dos mil veintitres, a las 14:00 horas en el auditorio Gastón Pons Muzo de la Facultad de Química e Ingeniería Química, se reunió el Jurado de Tesis presidido por la Dra. Eliana Jara Morante, el Dr. Jesús Rafael Alcántara Avila, el Dr. Miguel Angel Valverde Alva, Pedro E. Arce, Ph. D y la Dra. María Verónica Carranza Oropeza, para calificar la sustentación de la tesis titulada: "USO DE ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LUZ VISIBLE-UV PARA LA CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE ORO PRODUCIDA POR SÍNTESIS QUÍMICA", presentado por el Mg. Eder Clidio Vicuña Galindo, para optar el Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química.

Realizada la sustentación de tesis de acuerdo al Art. 61 del Reglamento General de Estudios de Posgrado, aprobado con R.R. N° 00301-R-09 del 22 de enero del 2009 y conforme a lo dispuesto en la RR. N° 002995-2021-R/UNMSM con fecha 01 de abril de 2021 el jurado acordó la siguiente calificación:

EXCELENTE NOTA 20 (VEINTE)

Habiendo sido aprobada la sustentación de la tesis, el Jurado recomendó que la Facultad proponga que se le otorgue el Grado Académico de Doctor en Ingeniería Química, al **Mg. Eder Clidio Vicuña Galindo**.

El acto académico de sustentación concluyó a las: 16:20 horas.

Dr. Jesús Rafael Alcántara Avila
Miembro

Dr. Miguel Angel Valverde Alva
Miembro

Dra. María Verónica Carranza Oropeza
Asesora

Pedro E. Arce, Ph. D
Miembro

Dra. Eliana Jara Morante
Presidente



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Vicerrectorado de Investigación y Posgrado



CERTIFICADO DE SIMILITUD

Yo Prof. Marcos A. Loroño G., PhD. en mi condición de director de la Unidad de Posgrado revisor del manuscrito de tesis final de Investigación, titulado:

USO DE ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LUZ VISIBLE-UV PARA LA CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE ORO PRODUCIDA POR SÍNTESIS QUÍMICA,

presentado por el Mg. Eder Clidio Vicuña Galindo,

para ser publicado en el Repositorio de Tesis Digitales Cybertesis

CERTIFICO que se ha cumplido con lo establecido en la Directiva de Originalidad y de Similitud de Trabajos Académicos, de Investigación y Producción Intelectual. Según la revisión, evaluación y análisis mediante el software para la detección de similitud textual, el documento evaluado cuenta con el porcentaje de 8% de similitud, nivel **PERMITIDO**, para continuar con los trámites correspondientes y para su **publicación**.

Se emite el presente certificado con fines de continuar con los trámites respectivos para su publicación.

Firma del Director de UPG _____

Carnet de extranjería:

N°003595107

Nombres y apellidos del Revisor:

Prof. Marcos A. Loroño G., PhD



DEDICATORIA

A mi familia, especialmente a mis padres que, desde mis tempranas etapas de mi vida, me motivaron y apoyaron, con lo que tenían, en desarrollarme tanto personal como profesionalmente.

A los que buscan hacer un mundo mejor.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, a mi alma mater UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS por el apoyo económico recibido.

A mi amiga y excompañera de estudios M.Sc. Sonia Bustamante, de la University of New South Wales de Sidney-Australia, por su apoyo en materiales documentarios y de análisis instrumental. Dichos análisis fueron hechos al coloide de oro de 30 nm de tamaño, PELCO[®] de la empresa Ted Pella Inc. (<https://www.tedpella.com>) con los equipos instrumentales Perkin-Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR Spectrophotometer y Zetasizer Nano ZS - Malvern Panalytical por DLS.

A la Dra. Magdalena Luty-Błoch de la AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland, por compartir conmigo los datos de los espectros de absorción de luz UV-vis de la síntesis de nanopartículas de oro por reducción con ácido ascórbico.

INDICE GENERAL

LISTA DE TABLAS	i
LISTA DE FIGURAS	i
RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix
CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN	1
1.1 Situación Problemática	3
1.2 Formulación del problema	4
1.3 Justificación Teórica	4
1.4 Justificación Práctica	4
1.4 Objetivos	5
1.4.1 Objetivo General	5
1.4.2 Objetivos Específicos	5
CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO	6
2.1 Marco Filosófico o epistemológico de la investigación	6
2.2 Antecedentes de la investigación	6
2.3 Bases Teóricas	6
2.3.1 Oro metálico	6
2.3.2 Efectos cuánticos	7
2.3.3 Interacción del oro con la luz	8
2.3.4 Nanopartículas de oro (<i>AuNP</i>)	9
CAPITULO 3: Espectros de Absorción de Luz-UV para Caracterizar Nanopartículas Esféricas de Oro - Caracterización del Espectro de un Coloide de Oro Esférico, Monodisperso y Estabilizado de 30 nm.	10
3.1 Espectros de Absorción de Luz UV-vis de las Nanopartículas de Oro.	10
3.2 Modelamiento matemático de correlación de tamaños de las <i>AuNP</i> con la LSPR	13
3.3 Influencia de factores en los espectros de Absorción de <i>AuNP</i> sintetizadas	14
3.4 La Función Dieléctrica de las <i>AuNP</i>	16
3.5 Estudio de caso: Caracterización del espectro de un coloide de oro esférico, monodisperso y estabilizado de 30 nm.	23
3.6 Materiales y Métodos	24
3.7 Resultados	25

3.8	Resumen y Observaciones Principales	30
CAPITULO 4: Cinética del Proceso de Crecimiento de Nanopartículas de Oro por Reducción Química sin Presencia de Ligandos – Síntesis de Nanopartículas de Oro usando el Reductor K_2SO_3.		
4.1	Etapas en el crecimiento de las partículas hasta dimensiones nanométricas	35
4.2	Proceso de reducción y formación de átomos	36
4.2.1	Reducción de Au^{3+} a Au^+	38
4.2.2	Reducción de Au^+ a Au^0 , átomos de oro	45
4.3	Etapas de Nucleación	45
4.3.1	Formación de embriones	49
4.3.2	Factores, fenómenos y mecanismos	55
4.3.3	Entorno electrónico en la superficie de los clústeres	58
4.3.4	Mecanismos de formación de núcleos-semillas	61
4.3.5	Modelo de LaMer	61
4.4	Crecimiento de Nanopartículas primarias	67
4.4.1	Crecimiento por difusión-reacción de átomos a los núcleos y/o clústeres	71
4.4.2	Crecimiento por agregación	76
4.4.3	Estabilidad de la Nanopartículas	80
4.4.4	Modelamiento matemático del mecanismo de agregación	85
4.4.5	Estructuración mediante coalescencia, fusión y maduración intrapartícula	88
4.5	Formación de Nanopartículas – Partículas secundarias	91
4.5.1	Mecanismo y modelamiento del proceso	92
4.5.2	Reestructuración	98
4.6	Espectros de Luz UV-vis en el proceso de crecimiento de las AuNP	100
4.7	Estudio del caso: Síntesis de nanopartículas de oro usando el reductor K_2SO_3 .	105
4.8	Materiales y Métodos	107
4.9	Resultados	108
4.10	Resumen y Observaciones Principales	119
CAPITULO 5: Cinética del Proceso de Crecimiento de Nanopartículas de Oro por Reducción Química con Presencia de Ligandos - Síntesis de Nanopartículas de Oro usando el Reductor Acido Ascórbico.		
		123

5.1 Mecanismos planteados	
5.2 Fenómenos y Factores mecánicos	139
5.3 Seguimiento del proceso usando espectros de absorción UV-vis	154
5.4 Estudio del caso: Síntesis de nanopartículas de oro por ácido ascórbico.	170
5.5 Materiales y Métodos s	177
5.6 Resultados	178
5.7 Resumen y Observaciones Principales	187
CONCLUSIONES	192
RECOMENDACIONES	195
REFERENCIAS	196
ANEXOS	220
ANEXO 1: La teoría de Mie y Extensiones	221
ANEXO 2: Programas computacionales en Scilab	231

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Modelos matemáticos usados para correlacionar los tamaños de las AuNP	15
Tabla 3.2 Valores estimados del diámetro promedio, $\langle d \rangle$, a partir del espectro de extinción experimental del coloide de PELCO® de tamaño nominal de 30 nm.	28
Tabla 3.3 Valores estimados de κ y A según diferentes investigadores.	30
Tabla 4.1 Especiación de $AuCl_4^-$ a varios valores de pH. Fuente: Miranda et al. (2016)	38
Tabla 4.2 Especiación de $AuCl_4^-$ a varios pH. Fuente: Wang et al. (2009).	39

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Espectro simulado de absorción de luz de AuNP; exhibiendo características debido a la influencia de factores intrínsecos y extrínsecos.	11
Figura 3.2 Datos experimentales de diámetros promedio de oro y de modelos de ajuste en función del pico de absorción máximo de luz, λ_{max} . Fuentes indicadas en las Referencias, página 218.	12
Figura 3.3 (a) No uniformidad en el tamaño, forma y presencia de compuestos en la superficie de las NP. (b) Efectos variantes en los espectros de absorción debido al tamaño, forma y entorno químico alrededor de las AuNP. De fundamentos expuestos en Burns et al (2006) y Polte (2015).	15
Figura 3.4 Función dieléctrica del oro <i>bulk</i> vs el modifico de $d = 30$ nm para los datos experimentales de Johnson & Christy (1972).	22
Figura 3.5 Espectros de extinción de luz para diferentes funciones dieléctricas del oro <i>bulk</i> vs el modifico de $d = 30$ nm para los datos experimentales de los autores indicados en la figura. J&C para Johnson y Christy.	23
Figura 3.6 Micrografía TEM de los coloides de tamaño nominal de 30 nm de PELCO®. https://www.tedpella.com/gold_html/pelco-highly-uniform-gold-particles.aspx	25
Figura 3.7 Espectro del coloide de tamaño nominal de 30 nm de PELCO®.	26
Figura 3.8 Espectros de extinción de luz normalizados para diferentes funciones dieléctricas modifico del oro de $d = 30$ nm de los autores indicados en la figura y el basado en la DF para películas de 25 nm por Yakubosky et al (2017), comparados con los experimentales del coloide PELCO®.	26
Figura 4.1 Características y efectos acorde al tamaño de la nanopartícula. Parcialmente basado en Broda et al (2015).	33

- Figura 4.2 Proceso esquemático de las etapas de preparación de partículas coloidales en soluciones homogéneas. Adaptado de la publicación de Gorshkov y Privman (2010). 36
- Figura 4.3 Relación entre el porcentaje de distribución de iones complejos de oro (III) y (I) con el pH en solución acuosa a una concentración constante de iones cloruro ($C_{Cl^-} = 0,6$ M) y temperatura 25°C . Fuente: Paclawski y Fitzner (2004). 38
- Figura 4.4 Espectros UV-vis de una solución de HAuCl_4 $0,125$ mM, a un valor de pH de 3, afectadas por la adición de KCl . Fuente: Kettemann *et al* (2016). 40
- Figura 4.5 Espectros UV-vis de una solución de HAuCl_4 a diferentes valores de pH, (a) Fuente: Wang *et al* (2009). (b) Fuente: Miranda *et al* (2016). 41
- Figura 4.6 Relación entre el porcentaje de distribución de compuestos de azufre (IV) y el pH, a temperatura de 25°C . Fuente: Paclawski y Fitzner (2004). 41
- Figura 4.7 Espectros que contiene complejos de cloruro de oro (III). Los máximos de absorción son visibles a una longitud de onda λ de 229 y 315 nm como resultado de los iones presentes AuCl_4^- . Condiciones experimentales: pH = 1 y a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Fuente: Paclawski y Fitzner (2004). 42
- Figura 4.8 Evolución de la intensidad del enlace AuCl_4^- durante la reacción con NaHSO_3 . Condiciones experimentales: relación de concentración del reactivo 1:7,5 ($C_{0,\text{AuCl}_4^-} = 8,33 \times 10^{-5}$ M, $C_{0,\text{S(IV)}} = 2,5 \times 10^{-4}$ M), pH = 1,3 y a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Las curvas posteriores se registraron cada 55 s. Fuente: Paclawski y Fitzner (2004). 43
- Figura 4.9 Superficie ΔG - N - S que muestra la energía de formación libre de Gibbs, a temperatura constante. Fuente: de Tanuma (2017). 47
- Figura 4.10 Proceso de formación de núcleos: (I) reducción de Au^{3+} y formación de átomos; (II) formación de embriones y (III) formación de núcleos. Desarrollado en base a las fuentes presentadas en los párrafos correspondientes. 51
- Figura 4.11 Mecanismo esquemático de la maduración de Ostwald. Basado en un esquema de Mwasame *et al* (2019). 54
- Figura 4.12 Panorama energético simple que ilustra la elección entre productos. Basado en Wang *et al* (2014). 57
- Figura 4.13 Representación esquemática de posibles vías de transferencia de electrones. (A) Transferencia directa de electrones de la esfera interna desde la superficie. (B) Transferencia de electrones de la esfera interna a través de un ligando puente de haluro. (C) Transferencia de electrones en la esfera exterior. Fuente: King *et al* (2019). 59
- Figura 4.14 Representación esquemática de una partícula metálica rodeada de cationes y aniones que interactúan, que conduce a una distribución de carga superficial alterna. Fuente: Kraynov y Müller (2011). 60

- Figura 4.15 Esquema de la nucleación-crecimiento según LaMer; la curva azul corresponde a la concentración del monómero, la verde a la evolución del número de partículas. Fuente: LaMer y Dinegar (1950), Wu et al (2016) y Vreeland et al (2015). 63
- Figura 4.16 Dos mecanismos de crecimiento de nanopartículas; (a) clásico por difusión mediado por semillas. (b) por agregación mediado por partículas. Desarrollado en base a las fuentes presentadas en los párrafos correspondientes. 68
- Figura 4.17 La línea entrecortada es la distribución de partículas en forma de gancho según de Brilliantov y Krapivsky (1991), mientras que la del color azul corresponde a la concentración de partículas según Gorshkov y Privman (2010). 86
- Figura 4.18 Proceso de agregación y posterior coalescencia. Adaptado de Pei et al (2004). 89
- Figura 4.19 Migración y coalescencia de grandes clústeres de *Au*. Imágenes HAADF STEM que muestran el proceso de migración y coalescencia a escala atómica (a–e) y la reorganización atómica de los clústeres combinados (e–i). Fuente: Li et al (2014). 91
- Figura 4.20 Evolución de las distribuciones concentradas de las *AuNP*. usando $\sigma = 0,57$ N/m, para los tiempos $t = 0, 1, 10$ segundos. 97
- Figura 4.21 Imagen TEM y Espectro de absorción de luz de *AuNP* en forma de flor que desplaza la posición del plasmón respecto a su contraparte esférica. Fuente: Djaker et al (2016). 103
- Figura 4.22 Imagen TEM y espectro de extinción del nanoerizos en agua. La línea entrecortada azul corresponde a la de un *AuNP* esférica de 40 nm. Fuente: Bakr et al (2006). 103
- Figura 4.23 Espectros UV-vis de nanocristales de *AuNP* según el diámetro central de la nanoflor. Fuente: Xie et al (2008). 104
- Figura 4.24 Proceso de crecimiento esquemático de las diferentes etapas de las *AuNP* que se postula en este trabajo. 106
- Figura 4.25 Comparación de un espectro de luz UV-vis de una *AuNP* monodispersa versus un sistema de partículas interactuantes, de diferentes formas y tamaños. 107
- Figura 4.26 Espectros obtenidos en un RFT donde se producen partículas de oro. Se muestra cómo evolucionan los modos de excitación del dipolo y cuadrupolo. 108
- Figura 4.27 Espectro de absorción del intermediario a tiempos indicados en la figura. Fase I, cuando la concentración del intermediario disminuye. El inserto presenta la evolución de la máxima absorbancia de luz correspondiente al pico a ≈ 382 nm. 110

Figura 4.28 Espectro del intermediario. El inserto es la magnificación del espectro a tiempos indicados, en segundos. La concentración del intermediario aumenta.	111
Figura 4.29 Espectro del intermediario. El inserto es la magnificación del espectro a tiempos indicados en segundos. La concentración del intermediario vuelve a disminuir.	111
Figura 4.30 a) Evolución de los picos de resonancia del plasmón correspondiente al dipolo (arriba) y el cuadrupolo (abajo). b) Dependencia de los modos de resonancia del plasmón con el tamaño de la partícula de acuerdo a la teoría de Mie. Fuente: Briano et al (2007).	112
Figura 4.31 Espectro que corresponde a un tiempo de 0,0371 segundos; asimismo, en el inserto, se presenta de forma amplificada la zona correspondiente a la excitación del plasmón. Fuente: Briano et al (2007).	113
Figura 4.32 Espectros experimentales representativos del proceso cinético de crecimiento de las nanopartículas de oro. Se resaltan la evolución del dipolo y del cuadrupolo.	114
Figura 4.33 Estimado de la distribución de las partículas en el régimen nanométrico a tiempo de 0,1686 s de este trabajo experimental. Las curvas de líneas entrecortadas corresponden a las tres formas contributivas en la distribución de las nanopartículas.	115
Figura 4.34 Espectro de extinción normalizado del estimado de la distribución de las partículas en el régimen nanométrico a tiempo de 0,1686 s de este trabajo experimental.	115
Figura 4.35 Desplazamiento del pico del SPR de una nanoflor (Xie et al (2008)) respecto al modelado por la fórmula empírica de Khlebtsov (2008) para uno esférico.	116
Figura 4.36 Estimado de la distribución de las partículas en el régimen nanométrico a tiempo de 0,3213 s de este trabajo experimental. Las curvas de líneas entrecortadas corresponden a las tres formas contributivas en la distribución de las nanopartículas.	116
Figura 4.37 Espectro de extinción normalizado del estimado de la distribución de las partículas en el régimen nanométrico a tiempo de 0,3213 s de este trabajo experimental.	117
Figura 4.38 Estimado de la distribución de las partículas en el régimen nanométrico a tiempo de 0,4186 s. Las curvas de líneas entrecortadas corresponden a las tres formas contributivas en la distribución de las nanopartículas.	118
Figura 4.39 Espectro de extinción normalizado del estimado de la distribución de las partículas en el régimen nanométrico a tiempo de 0,4186 s de este trabajo experimental.	118

Figura 4.40 Estimado de las distribuciones de las partículas en el régimen nanométrico a los tiempos indicados de este trabajo experimental.	119
Figura 5.1 Diagrama del diámetro medio de partícula, $\langle d \rangle$, como función del tiempo. Fuente: Seshadri et al (1995).	125
Figura 5.2 Ajuste de los perfiles Abs- t por el modelo R-C para AuNP sintetizados por diferentes concentraciones de ácido ascórbico. Fuente: Zhou et al (2013).	127
Figura 5.3 Ilustración esquemática del proceso de formación de la red de nanocables de oro (a) y deposición preferencial de oro metálico en la superficie cóncava de las dos partículas cuando se adhieren (b). Fuente: Pei et al (2004).	129
Figura 5.4 Proceso esquemático del mecanismo de crecimiento modificado de partículas de oro nanoesféricas sintetizadas por reducción de $AuCl_4^-$ acuoso por citrato de sodio. Fuente: Pong et al (2007).	130
Figura 5.5 Ilustración esquemática de las dos vías de reacción para la síntesis de nanocristales de oro por reducción de citrato. Fuente: Ji et al (2007).	131
Figura 5.6 Esquema de formación de AuNP de 4 pasos. Fuente: Polte et al (2015).	131
Figura 5.7 Ilustración esquemática del mecanismo de crecimiento de tres pasos deducido para las AuNP. Adaptado de Polte et al (2010b) y Polte et al (2012).	132
Figura 5.8 Esquema del mecanismo refinado de crecimiento de nanopartículas de 4 pasos del método Turkevich. Fuente: Polte et al (2015).	133
Figura 5.9 Mecanismo de la formación de las AuNP según Mikhlin et al (2011).	133
Figura 5.10 Proceso esquemático de formación de AuNP por reacción de $HAuCl_4$ con humato de sodio. Fuente: Polyakov et al (2017).	134
Figura 5.11 Esquema del crecimiento de las AuNP con un agente reductor suave. Fuente: Koerner et al (2012).	136
Figura 5.12 Etapas de crecimiento de los AuNP en solución coloidal en presencia de moléculas de ligando de cadena polimérica. Fuente: Hussain et al (2020).	137
Figura 5.13 Etapas de crecimiento de las AuNP en solución coloidal en presencia de moléculas de ligando de cadena polimérica. Fuente: Ramamoorthy et al (2020).	138
Figura 5.14 Ilustración esquemática de los pasos mecánicos generales en la síntesis de las AuNP. Fuente: Suárez-López et al (2022).	138
Figura 5.15 Superposición de pasos de agregación y carga en la formación de núcleos de metales nobles cargados en una solución coloidal estabilizada eléctricamente. M: metal; L: ligando. Fuente: Koehler et al (2014).	146

- Figura 5.16 Modelo de electrodos mixtos para el crecimiento de una NP de metal noble por deposición química a partir de sales o complejos metálicos en solución coloidal. RA: agente reductor. Fuente: Koehler et al (2014). 147
- Figura 5.17 Efecto del tamaño y la carga de las partículas sobre el comportamiento de agregación: competencia entre movilidad y repulsión: desestabilización de coloides por interacciones partícula/partícula y estabilización de coloides por repulsión electrostática de nanopartículas cargadas. Fuente Koehler et al (2014). 148
- Figura 5.18 Esquema de crecimiento de partículas y agregación de partículas de metales nobles controlado por carga, formación de partículas polinucleares y reestabilización del estado coloidal en el caso de una caída de potencial de valores positivos a negativos debido a un exceso moderado de agente reductor. Fuente: Koehler et al (2014). 149
- Figura 5.19 Pasos reactivos para la formación de átomos de oro en la reacción con citrato. Fuente: Xia et al (2016). 150
- Figura 5.20 Esquema del proceso global de crecimiento de las AuNP con citrato. Fuente: Xia et al (2016). 152
- Figura 5.21 Espectros de absorción de sol de oro para una concentración 25.37×10^{-5} mol Au/l, 1% en peso de solución de citrato y temperatura de 80°C. Fuente: Takiyama (1958). 155
- Figura 5.22 Evolución de la longitud de onda del SPR de un sol de oro sintetizado con citrato. Fuente: Biggs et al (1993). 156
- Figura 5.23 Parámetros de extinción para la síntesis de AuNP con ácido ascórbico a 25°C. Los círculos marcan la longitud de onda del pico SPR, la línea gruesa (azul) la extinción a 410 nm y la línea completa (rojo) la extinción en el pico del SPR. Fuente: Kimling et al (2006). 156
- Figura 5.24 (A) Espectros UV-vis para la formación de semillas de Au ($31,2 \pm 0,9$ nm) tras la reducción de $AuCl_4^-$ por acrilato. (B) Ajuste por el modelo dado por la ecuación (4.19) al pico de absorbancia del SPR. Fuente: Njoki et al (2010). 157
- Figura 5.25 Longitud de onda del SPR frente al tiempo para condiciones de reacción de $HAuCl_4$ 1,33 M y citrato de sodio 34 mM a $T = 373K$. Fuente: Chakraborty et al (2014). 158
- Figura 5.26 Dominio geométrico del modelado de la AuNP en crecimiento; los subíndices c y s corresponden al núcleo y capa respectivamente. Fuente: Panariello et al (2020). 159
- Figura 5.27 Esquema del mecanismo de síntesis de las AuNPs. Fuente: Méndez et al (2021). 162

Figura 5.28 (a) Evolución de la absorbancia a 450 y 850 nm, a 88°C y pH 7,67. (b) Inspección más cercana de la absorbancia en el perfil de tiempo de 450 nm. Fuente: Méndez et al (2021).	163
Figura 5.29 Esquema del mecanismo de síntesis de AuNPs. Fuente: Andalibi et al (2019).	169
Figura 5.30 Proceso de oxidación del ácido ascórbico según Njus et al (2020). Una estructura química más correcta es la que se presenta en el recuadro inferior izquierda para el monodeshidroascorbato (ácido deshidroxi ascórbico) por Farida et al (2019).	171
Figura 5.31 Cambios en el potencial redox estándar de las especies de solutos de oro y del ácido ascórbico en función del pH y H_0 . Fuente: Goia y Matijević (1999).	174
Figura 5.32 El mecanismo de formación de las AuNP por reducción con L ácido ascórbico. Fuente: Annur et al (2018b).	175
Figura 5.33 Espectros experimentales correspondientes a la reducción de $HAuCl_4$ por AA.	178
Figura 5.34 Espectros correspondientes a los primeros tiempos en que aparece el SPR y picos detectables a aproximadamente 406 y 546 nm. La línea continua en azul corresponde al espectro de una AuNP de 50 nm de diámetro predicha por Mie.	179
Figura 5.35 Espectros experimentales de extinción de luz UV-vis correspondientes a los 83 últimos tiempos de medición: $t = 1,7 \rightarrow 10$ segundos.	179
Figura 5.36 Espectros procesados y seleccionados de la extinción para la resonancia del plasmón para el caso estudiado.	180
Figura 5.37 Intensidad de la extinción para λ_{max} , la resonancia del plasmón (SPR) de los espectros experimentales del caso estudiado.	180
Figura 5.38 Posición de la longitud de onda de la resonancia del plasmón, λ_{max} , de los espectros experimentales del caso estudiado.	181
Figura 5.39 Diámetros promedios estimados de las nanopartículas de oro formadas de los espectros experimentales del caso estudiado.	182
Figura 5.40 Estimado del FWHM durante el proceso de crecimiento de las AuNP, a partir de los espectros experimentales del caso estudiado.	183
Figura 5.41 Espectro ajustado por la teoría de Mie, línea azul, al espectro experimental a los 3,8 s, para el caso estudiado en este capítulo.	184
Figura 5.42 Espectro ajustado por la teoría de Mie, línea azul, al espectro experimental a los 10,0 s.	184

Figura 5.43 Ajuste del modelo JMAK al crecimiento de las AuNP para las etapas II → IV de las medidas de extinción correspondiente al SPR del caso estudiado en este capítulo. 185

Figura 5.44 Ajuste del modelo R-C al crecimiento de las AuNP para las etapas II → IV de las medidas de extinción correspondiente al SPR, del caso estudiado en este capítulo. 186

RESUMEN

Esta tesis doctoral se focaliza en dilucidar los mecanismos fenomenológicos y el rol que juega la naturaleza y concentración del precursor de oro y del reductor bajo la influencia de iones y del pH en un reactor de flujo retenido (RFR); utilizando para ello la técnica de Absorción de luz UV-vis. Usando la combinación sinérgica de una fundamentación teórica apropiada, experimentación y programas computacionales basados en la teoría de Mie, se ha probado que la técnica de Absorción de luz UV-vis es capaz de determinar, tanto cuantitativamente como cualitativamente, las características de una distribución de nanopartículas de oro ($AuNP$) de geometría esférica. También se ha podido evaluar el proceso cinético de crecimiento de estas $AuNP$ bajo condiciones extremas, usando un reductor fuerte (K_2SO_3) a altas concentraciones y sin estabilizador, así como también usando un reductor moderado (ácido ascórbico) con propiedades estabilizantes tipo ligando. Para el primer caso, se pudo demostrar que el proceso de reducción y nucleación es extremadamente rápido, a centésimas de segundo, con un intermediario con pico de absorción a 382 nm que sigue una cinética química reversible. El proceso desarrollado no separa las etapas de reducción-nucleación-crecimiento; y así se han estimado distribuciones polimodales, con participación de los clústeres (régimen asintótico) y de las partículas primarias y secundarias, que evolucionan hacia tamaños grandes cuasiesféricas y de reducida dispersión. Para el segundo caso se identificaron cinco etapas: I) inducción; II) crecimiento agregativo; III) crecimiento con enfoque de tamaño; IV) finalización del proceso de crecimiento y V) estabilización de las $AuNP$ formadas. Las $AuNP$ al término de la reacción, 10 s, tiene un diámetro estimado de 24 nm, calculado en base a la fórmula de Haiss, y son monodispersos, PDI igual a 0,1. Los espectros de extinción de las etapas II \rightarrow IV son ajustados a los modelos de JMAK y R-C (equivalente a la F-W de dos pasos), encontrándose una excelente representatividad; lo que sugiere que los pasos mecanísticos subyacentes para ambos modelos se superponen, concluyendo que los mecanismos involucrados son más complejos que los denominados clásicos.

ABSTRACT

This doctoral dissertation deals with elucidating the phenomenological mechanisms and the role of the nature and concentration of the gold precursor and the reducing agent under the influence of ions and pH in a retained flow reactor (RFR); using for this the UV-vis light absorption technique. Using the synergistic combination of a proper theoretical foundation, experimentation, and computer programs based on Mie theory, it has been proven that the UV-vis light Absorption technique is capable of determining, both quantitatively and qualitatively, the characteristics of a distribution of spherical gold nanoparticles (*AuNPs*). Furthermore, we evaluate the kinetic process of growth of these *AuNPs* under extreme conditions, such as the use of a strong reductant (K_2SO_3) at high concentrations and without stabilizer and another, using a moderate reductant (ascorbic acid) with ligand-like stabilizing properties. For the first case, it was possible to demonstrate that the reduction and nucleation process is extremely fast, within hundredths of a second, with an intermediate absorption peak at 382 nm that follows reversible chemical kinetics. The process developed does not discriminate the stages of reduction-nucleation-growth; thus, polymodal distributions have been estimated, with the participation of clusters (asymptotic regime) and primary and secondary particles, which evolve towards large quasispherical sizes and reduced dispersion. For the second case, five stages were identified: I) induction; II) aggregative growth; III) growth with size focusing; IV) completion of the growth process and V) stabilization of the *AuNPs* formed. The *AuNPs* at the end of the reaction, 10 s, have an estimated diameter of 24 nm, calculated using Haiss formula, and are monodisperse, PDI equals 0,1. The extinction spectra of stages II \rightarrow IV are adjusted to the JMAK and R-C models (equivalent to the two-step F-W), finding an excellent representativeness; which suggests that the underlying mechanistic steps for both models overlap, concluding that the mechanisms involved are more complex than the so-called classical ones.

CAPITULO 1: INTRODUCCIÓN

La nanotecnología es una disciplina que se dedica a la producción, caracterización, fabricación, gestión y utilización de materiales de escala nanométricas para diversas aplicaciones. Estos materiales tienen como componentes elementales dentro del tamaño intermedio de 1 a 100 nm y pueden mostrar escalas aún más pequeñas. Dado que los materiales nanométricos ofrecen nuevas y únicas propiedades físicas y químicas, así como un rendimiento mejorado en aplicaciones, es que lo hacen preferibles a sus contrapartes de tamaños macroscópicos. La versatilidad de las propiedades de la nanotecnología hace que tenga una amplia gama de aplicaciones en campos como el medio ambiente, la agricultura, la medicina, la alimentación, la electrónica, etc. Pero para que sea efectiva y específica en los productos nanotecnológicos, esta tecnología requiere el concurso multidisciplinario para enfrentarse a un desafiante sistema complejo que incluye el nivel molecular. Ver capítulo 1 del libro de Wiesner y Bottero (2017) y Singh et al. (2019).

Nasrollahzadeh et al. (2019), en el capítulo introductorio de su libro, establecen que la reducción del tamaño a la escala nanométrica hace que estos materiales presenten propiedades entre moléculas y partículas, debido a que presenta una mayor cantidad de átomos superficiales y comportamiento químico diferente, que se expresa en cambios en propiedades como la difusividad, la fuerza, el color, la solubilidad y la aparición de nuevas propiedades ópticas, magnéticas y reactivas. Asimismo, la síntesis de estos nanomateriales, con características bien definidas como el tamaño, la forma y estructura química, está enmarcada en el sabio manejo de los diferentes factores y condiciones que influyen en este proceso. Todavía hay mucho más de arte que de ciencia en el entendimiento del proceso y en la producción a gran escala de estos nanomateriales; por lo tanto, es necesario el conocimiento detallado del proceso para el diseño de nuevos nanomateriales y el control estructural de los mismos. Asimismo, la nanotecnología ha acelerado el desarrollo de la ciencia en diversos campos y ha acentuado la exploración de nuevos nanomateriales ampliando el horizonte de aplicaciones posibles.

Basado en el trabajo de Baig et al. (2021) y del de Hammami et al. (2021) podemos asegurar que la nanotecnología usa diferentes elementos de la tabla periódica, siendo los metales, puros como oro, platino, plata, titanio, zinc, cerio, hierro y talio o sus compuestos como óxidos, hidróxidos, sulfuros, fosfatos, fluoruros y cloruros; y así tienen un núcleo metálico compuesto de metal inorgánico u óxido de metal que generalmente está cubierto con una capa compuesta de material orgánico o inorgánico u óxido de metal. Las nanopartículas

metálicas se sintetizan mediante diferentes métodos, como la pirólisis por pulverización, el proceso sol-gel, la deposición química de vapor (CVD), la electrodeposición y los métodos químicos, la solidificación rápida, etc. Estos materiales ofrecen diversas propiedades aplicativas en diversos campos, pero las llamadas nanopartículas de metales nobles son de mucho interés por sus propiedades y por ser más estables; sus aplicaciones cubren aspectos de toma de imágenes y terapia fotodinámica, remediación ambiental, catálisis, microelectrónica, etc.

De particular interés son las nanopartículas de oro, pues poseen características de moléculas y del llamado oro metálico; así son muchas las propiedades que cambian cuando se encuentra a esta escala, como que su energía de enlace decrece a medida que el radio aumenta, su punto de fusión disminuye casi en un 50% cuando el diámetro de la nanopartícula de oro es de alrededor de 5 nm, se disuelven en *HCl* y su potencial Redox cambia, entre otras cosas. Aun cuando estas novedosas propiedades de las nanopartículas de oro se presentan para diversos tamaños y formas, suelen ser usadas preferentemente las de forma esférica, debido a que las técnicas de producción son más asequibles y presentar mayor estabilidad respecto a otras formas. Como se ha sostenido previamente es de vital importancia comprender y determinar de manera cualitativa y cuantitativa el proceso de producción de estas nanopartículas de oro. Fundamentos extraídos de Amendola et al. (2014).

Basado en las publicaciones de Chen et al. (2020) y de Hendel et al. (2014), sostenemos que de las muchas técnicas instrumentales que se usan para estudiar la cinética de crecimiento y producto final estabilizado de las nanopartículas, la técnica de registro de espectros de absorción de luz UV-vis es la que ofrece muchas ventajas, así como también ciertas limitaciones. Los aspectos resaltantes de esta técnica es que se conocen sus fundamentos desde tiempo atrás, disponible a diferentes niveles tecnológicos en casi todo laboratorio, su aplicación cubre componentes cualitativos y cuantitativos para el análisis de diversos sistemas de nanopartículas, como los esféricos e independientes hasta los interactuantes y de formas anisotrópicas. Finalmente, resaltamos que el rango de aplicaciones para el análisis de sistemas de nanopartículas sigue desarrollándose; basado en una mejor comprensión de la fenomenología asociada a esta técnica y por la mayor capacidad de los sistemas computacionales actuales.

Esta investigación se divide en tres partes importantes para un mejor estudio y facilitar la posible publicación como artículos científicos; la primera (Capítulo III), para determinar los aspectos cualitativos y cuantitativos del uso de **Espectros de Absorción de Luz-UV para**

Caracterizar Nanopartículas Esféricas de Oro, con el estudio de caso: **Caracterización del Espectro de un Coloide de Oro Esférico, Monodisperso y Estabilizado de 30 nm.**

El segundo tema (Capítulo IV), considera la **Cinética del Proceso de Crecimiento de Nanopartículas de Oro por Reducción Química sin Presencia de Ligandos**, para el caso específico de la **Síntesis de Nanopartículas de Oro usando el Reductor K_2SO_3 .**

El tercer tema (Capítulo V), analiza la **Cinética del Proceso de Crecimiento de Nanopartículas de Oro por Reducción Química con Presencia de Ligandos**, para el caso específico de la **Síntesis de Nanopartículas de Oro usando el Reductor Ácido Ascórbico.** El ligando usado en este caso está basado en complejos del ácido ascórbico con interacciones con iones.

1.1 Situación Problemática

Un producto nanotecnológico debe cumplir con estrictas propiedades para que sean eficientes en su aplicación en los diversos campos que lo requieran. Entre estas propiedades el tener un tamaño, forma y propiedades química homogéneas y estables son de los aspectos más deseados, considérese que, por ejemplo, en aplicaciones médicas una distribución de nanopartículas muy dispersa podría ser hacer que algunas de las partículas de tamaño extremas puedan ser absorbidas por el cuerpo humano o tener una ineficiente aplicación. Pero para llegar a satisfacer estas condiciones se requiere establecer protocolos de síntesis y/o producción que puedan manejar un sistema altamente complejo; que proviene de la dificultad de entender claramente bien los mecanismos subyacentes detrás del proceso, de la correcta elección de los reactantes como de sus concentraciones, así como también de las condiciones experimentales tales como las condiciones de agitación, la temperatura y el pH, entre otros. Dado que las nanopartículas no son observables fácilmente por equipos convencionales debido a sus dimensiones, es que también se hace muy necesario disponer de métodos sencillos, económicos y confiables para monitorear la cinética de crecimiento de las nanopartículas como de la caracterización del producto final. Así, la técnica de Espectroscopía de Luz UV-vis podría ser una de las técnicas que cumpla con ese fin; la que, sin embargo, no es utilizada en todo su potencial debido a la falta de un mayor conocimiento fenomenológico cuando se aplica a diversos sistemas de nanopartículas, como cuando se las tengan libres o en interacción, concentradas y con desviaciones de forma y de tamaño. Particularmente, la síntesis de nanopartículas esféricas de oro es, contrariamente a lo que se piensa, un proceso desafiante que se espera dilucidar en este trabajo de investigación.

1.2 Formulación del problema

¿Cómo evaluar el proceso detallado y fundamental de la cinética de crecimiento de nanopartículas de oro esféricas producida por síntesis química?

Problemas específicos

- i. ¿Cómo aplicar correcta y eficientemente la técnica de absorción de luz UV-vis en la caracterización morfológica y distribución de tamaños de nanopartículas de oro esféricas sintetizadas químicamente?
- ii. ¿Cómo deducir los mecanismos fenomenológicos subyacentes y la influencia de diversos factores en el proceso de crecimiento de las nanopartículas de oro?
- iii. ¿Cómo determinar los modelos mecanísticos que dilucidan las diferentes etapas del proceso cinético de crecimiento de las nanopartículas de oro esféricas?

1.3 Justificación Teórica

Para avanzar en el conocimiento de la solución al problema enunciado en la sección 1.2, se debe desentrañar, desde un nivel molecular, los mecanismos envueltos en el proceso de producción de las nanopartículas de oro; esto es desde la etapa de reducción del precursor de oro hasta la obtención del coloide. Utilizando para ello todo el potencial de análisis espectroscópica de absorción de luz UV-vis; tanto en un profundo entendimiento del fenómeno como de la utilización eficiente de técnicas matemáticas-computacionales.

1.4 Justificación Práctica

Para sostener la producción de nanopartículas de oro se debe proveer, a los investigadores y a los ingenieros, una metodología de trabajo que les permita analizar fidedignamente el proceso de producción de nanopartículas de oro usando una técnica sencilla y económica como es la espectroscopia de absorción de luz UV-vis. Este tema de investigación no es un capítulo terminado, toda vez que no se han resuelto los aspectos teóricos que sostienen la dinámica de crecimiento de las nanopartículas y el uso de los espectros de absorción de luz para caracterizarlos; por ello este trabajo aportará, mediante el uso de una fundamentación teórica especializada, modelamiento matemático y trabajo experimental, nuevos conocimientos sobre este tema.

1.5 Objetivos

El objetivo general y los específicos se presentan a continuación.

1.5.1 Objetivo General

Determinar las características mecánicas e influencia de factores en el proceso cinético de crecimiento de las nanopartículas de oro por síntesis química mediante espectros de absorción de luz usando procedimientos experimentales, sostenidos por métodos matemáticos implementados en programas computacionales.

1.5.2 Objetivos Específicos

- i. Obtener el conocimiento y discernimiento para aplicar correcta y eficientemente la técnica de absorción de luz UV-vis en la caracterización morfológica y distribución de tamaños de nanopartículas de oro esféricas sintetizadas químicamente.
- ii. Establecer mediante el análisis, experimentación y uso de métodos matemáticos-computacionales la naturaleza de los mecanismos fenomenológicos subyacentes y la influencia de diversos factores en el proceso de crecimiento de las nanopartículas de oro.
- iii. Determinar a partir de los espectros de absorción de luz UV-vis los modelos mecánicos, tanto cualitativa como cuantitativamente, de las diferentes etapas del proceso cinético de crecimiento de las nanopartículas de oro esféricas, a escala de laboratorio.

CAPITULO 2: MARCO TEÓRICO

2.1 Marco Filosófico o epistemológico de la investigación

El marco de la investigación se focaliza en integrar tres aspectos fundamentales en el desarrollo del conocimiento, desde una visión holística que comprende: 1) una prolija y profunda revisión de los fundamentos y avances teóricos, 2) trabajo experimental para cubrir brechas del conocimiento y 3) el uso de programas computacionales para el análisis y evaluación de los fenómenos, mecanismos e influencia de factores en el proceso cinético de crecimiento de las nanopartículas de oro.

2.2 Antecedentes de investigación

Este trabajo de tesis contempla el estudio de tres casos; 1) Caracterización del Espectro de un Coloide de Oro Esférico, Monodisperso y Estabilizado de 30 nm; 2) Síntesis de Nanopartículas de Oro usando el Reductor K_2SO_3 y 3) Síntesis de Nanopartículas de Oro usando el Reductor Ácido Ascórbico; por lo cual los antecedentes se encuentran en el contenido desarrollado para esos casos.

2.3 Bases Teóricas

Se basan en el comportamiento del oro, primero como un ente macroscópico (oro metálico) y luego, como una nanopartícula, que se proyecta estructuralmente a partir de un átomo hasta formar conglomerados de varios números de átomos. Es en este espacio que se manifiestan las propiedades electrónicas fuertemente emparentadas a las ópticas.

2.3.1 Oro metálico

El oro metálico macroscópico o grueso¹ conforma en su estructura el denominado enlace Metálico. Como puede apreciarse en la figura 2.1, los núcleos están rodeados por una nube de electrones. Los electrones externos están tan débilmente unidos a los átomos metálicos que pueden moverse libremente a través de todo el metal. Luego de haber "perdido" sus electrones externos, los átomos individuales pasan a ser más iones positivos en un enjambre de electrones comunitarios.

2.3.2 Efectos cuánticos

Malola y Häkkinen (2015) fundamentan que cuando los electrones están confinados en un volumen pequeño, las soluciones de la ecuación de Schrödinger que describen sus posibles

¹ También sólido o material volumétrico, sin moler y masivo; que en la literatura inglesa se denota como *bulk*.

estados cuánticos corresponden a energías discretas, figura 2.2. Los estados cuánticos se llenan, de acuerdo con el principio de Pauli: hasta la energía más alta posible, llamada energía E_F de Fermi. Cuando aumenta el número de electrones, el espaciado promedio Δ entre los estados cuánticos disminuye. En el límite cuando Δ se aproxima a cero (< 25 meV, que es la energía térmica a temperatura ambiente), los estímulos externos diminutos crean una respuesta inmediata de los electrones y el sistema se convierte en algo "metálico" por naturaleza. Para una pieza macroscópica de metal con $\Delta = 0$, hace que el material responda a campos electromagnéticos externos extremadamente pequeños y/o a la temperatura.

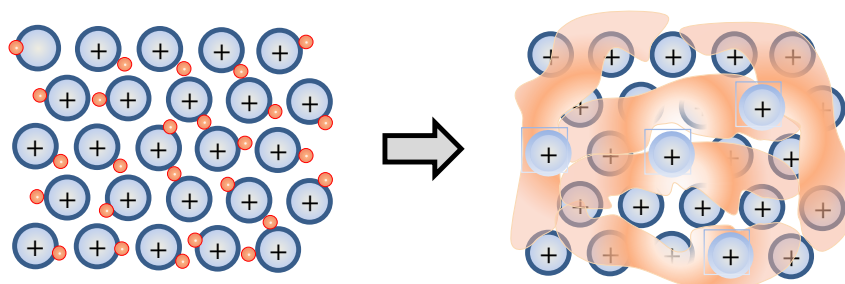


Figura 2.1 Enlace metálico, parte derecha: enjambre de electrones deslocalizados.

Los autores continúan explicando, que la movilidad de los electrones expuestos a un campo eléctrico depende de la anchura de las bandas de energía y de su proximidad a otros electrones. En los metales, las bandas vacías pueden superponerse con bandas que contienen electrones. Los electrones de un átomo particular pueden moverse a lo que normalmente sería un estado de nivel superior, con poca o ninguna energía adicional. Se dice que los electrones externos están "libres" y listos para moverse en presencia de un campo eléctrico.

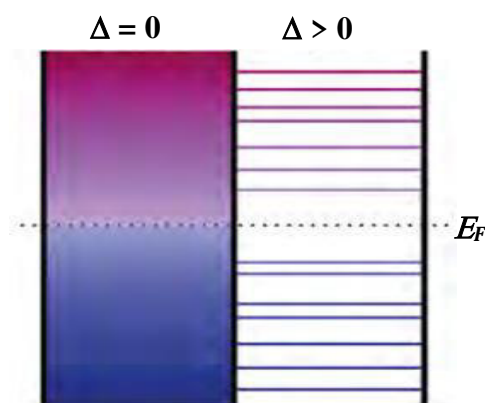


Figura 2.2 Los niveles de energía de los electrones forman un continuo en un metal macroscópico (izquierda), sin brecha de energía ($\Delta = 0$) en la energía E_F , mientras que los estados tienen energías discretas en una partícula de tamaño nanométrico (derecha) con un espacio de energía finito en E_F . Fuente: Malola y Häkkinen (2015).

2.3.3 Interacción del oro con la luz

Baetzold (1981) explica que cuando la luz incide en la superficie de un metal, los electrones en un nivel de energía más bajo pueden excitarse a un nivel de energía más alto. La distancia entre los niveles representa la energía relativa requerida para excitar un electrón. Cuando se combinan cuatro átomos, los niveles de energía más externos se fusionan, lo que proporciona cuatro niveles de energía a un nivel de energía bajo y cuatro niveles de energía a una energía más alta. A medida que aumenta el número de átomos vecinos, la separación entre los niveles de energía disminuye; se produce una mayor superposición y las bandas de baja y alta energía reemplazan los distintos niveles de energía. A medida que se combinan más átomos, la distancia entre las dos bandas disminuye, el espacio entre bandas disminuye y se requiere menos energía para que el electrón se excite de una banda a la otra. En los metales, cuando un gran número de átomos se acercan entre sí, las bandas de energía alta y baja pueden superponerse, formando una banda casi continua de niveles de energía disponibles, donde los electrones pueden moverse libremente, véase figura 2.3.

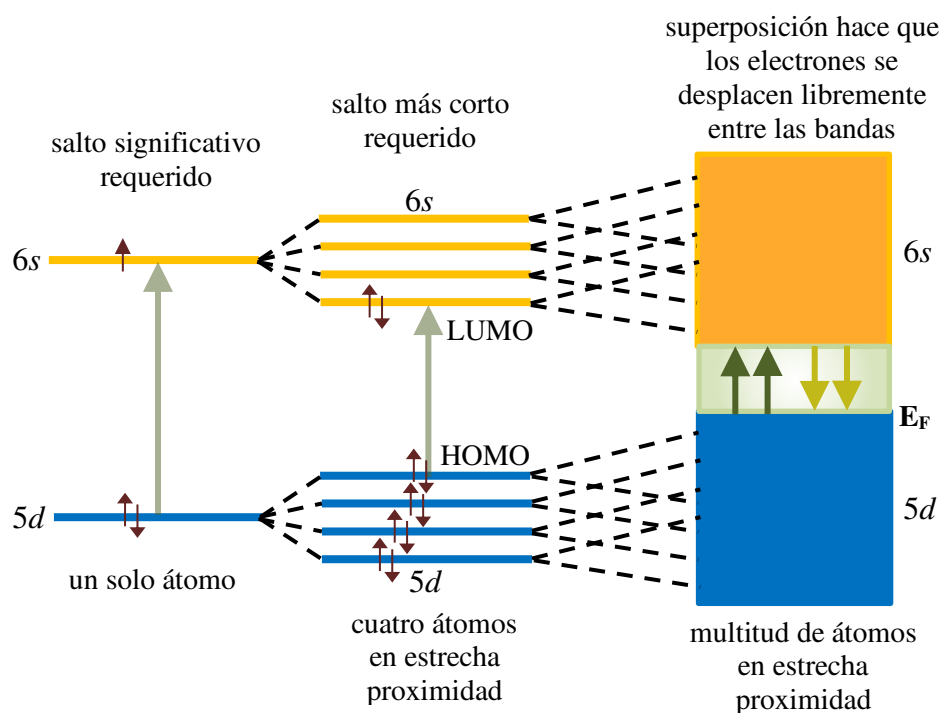


Figura 2.3 Estructura electrónica de un átomo de oro y conjunto de átomos y su interacción con la luz, como energía electromagnética. Fuente: Baetzold (1981).

La estructura electrónica de pequeñas partículas metálicas determina las propiedades químicas de estas partículas. El orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO) Son factores importantes que determinan las

propiedades de “electronización” y aceptación, respectivamente, del clúster. El número de coordinación que determina el ancho de los niveles de energía de los diversos átomos del clúster² juega un papel importante al influir en la carga y la energía de enlace de los adsorbatos en un sitio de clúster localizado. A medida que se agregan más átomos al grupo, se produce un aumento de la separación y la mezcla de orbitales de valencia de diferentes tipos, llamada hibridación.

2.3.4 Nanopartículas de oro

Las nanopartículas³ (NP), basado en la escala correspondiente, pueden considerarse de tamaños de 1 hasta los 1000 nm; no obstante, sus propiedades más destacadas respecto al del *bulk* se manifiestan en la escala de 1 a 100 nm. El comportamiento de las nanopartículas de oro (*AuNP*) es una mezcla, dependiendo del tamaño, de propiedades cuánticas y del oro *bulk*. En la figura 2.4 podemos observar algunas características de este comportamiento singular del oro acorde a la disminución de su tamaño en la escala nanométrica.

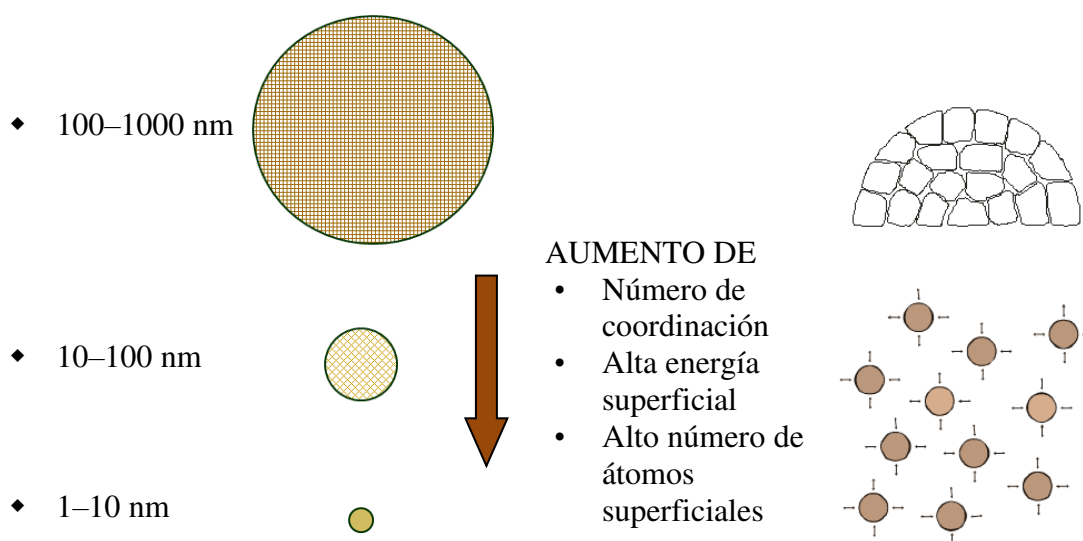


Figura 2.4 Impacto en la reducción del tamaño de nanopartículas en sus propiedades.

Basado, en parte, en la publicación de Joudeh y Linke (2022).

Más fundamentación se encuentran en los capítulos 3, 4 y 5, correspondientes a los estudios de caso.

² La IUPAC lo define como "una serie de centros metálicos agrupados muy juntos que pueden tener interacciones directas de enlaces metálicos o interacciones a través de un ligando puente". Park et al. (2021).

³ La IUPAC recomienda que las nanopartículas sean partículas de cualquier forma con dimensiones en el rango de 1 a 100 nm, pero el límite superior de este rango se puede extender a 500 nm. Park et al. (2021).

CAPITULO 3: Espectros de Absorción de Luz-UV para Caracterizar Nanopartículas Esféricas de Oro - Caracterización del Espectro de un Coloide de Oro Esférico, Monodisperso y Estabilizado de 30 nm.

El desarrollo de las nanopartículas de oro es de interés actual por sus diversas aplicaciones en el campo de la medicina, electrónica, sensores, catalizadores; siendo una de mayor interés el de aplicaciones en sistemas biológicos y biomédicos como sensores, siendo necesario como tal que la forma de las *AuNP* sea esférica para la bioconjugación con las moléculas para una aplicación exitosa. Dado que las propiedades de las *AuNP* deben ajustarse a estas tres cualidades de esfericidad, monodispersidad y estabilidad química, es que las técnicas de caracterización de estas propiedades deban ser confiables, precisas y de facilidad y rapidez de medición como también para economizar. La espectroscopia UV-vis representa una técnica de caracterización relativamente barata y fácil que se aplica comúnmente en laboratorios industriales y de investigación, siendo así la más adecuada por los criterios previamente mencionados en la caracterización de la morfología, tamaño y dispersión.

3.1 Espectros de Absorción de Luz UV-vis de las Nanopartículas de Oro

Las soluciones de las *AuNP* exhiben un espectro de extinción UV-vis característico debido a la presencia de una señal de resonancia del plasmón⁴ de superficie (SPR), la que se llama localizada (LSPR) dado su dependencia del tamaño de las *AuNP*, en la parte visible del espectro, cuyo estudio fenomenológico para las *AuNP* esféricas es modelado matemáticamente en lo que se llama la teoría de Mie (Mie G. (1906)). La interacción de la luz, onda electromagnética, con las *AuNP* esféricas genera tres efectos electromagnéticos, absorción, dispersión y extinción de la luz; comprendiendo la suma de las dos primeras a la extinción; para tamaños de *AuNP* menores a aproximadamente de 25 nm solo la absorción es importante (Zuber A., (2016)), mientras que para un tamaño aproximado de 87 nm la absorción y dispersión son iguales y por encima de este tamaño la dispersión se hace el más importante (Shafiqa et al. (2018)). Un espectro característico de un conjunto de *AuNP* perfectamente esféricos, del mismo tamaño y cuya superficie es desnuda –sin presencia de compuestos que lo recubran- se presenta en la figura 3.1. Este espectro característico se ve afectado por los llamados factores intrínsecos y extrínsecos; siendo el primero relacionado a la influencia de la estructura atómica-cuántica y el segundo al aumento del tamaño de la

⁴ Campo electromagnético producido por las oscilaciones colectivas de los electrones de conducción en un material

nanopartícula, que genera interacciones multipolos, como el cuadrupolo para las AuNP mayores a 120-130 nm (Kimking et al. (2006)), por ejemplo. La absorción máxima es caracterizada por una longitud de onda λ_{\max} .

Las propiedades ópticas del oro se deben a su estructura electrónica en las bandas 5d (valencia) y 6sp (conducción). Los electrones de las bandas d y s más externos de los átomos constituyentes deben tratarse juntos dando lugar a seis bandas: cinco de ellas son bastante planas, se encuentran a unos pocos eV por debajo del nivel de Fermi y generalmente se denominan bandas d; la sexta, que es casi como un electrón libre, se conoce como banda de conducción o banda sp. Presentándose dos tipos de transiciones electrónicas, la interbanda que corresponde a saltos energéticos de la banda d a la sp; mientras que las transiciones intrabanda, correspondientes a los electrones libres, se dan dentro de las bandas sp (Lin et al. (2007)). Wu et al. (2018) indican que la absorción interbanda cae exponencialmente con la longitud de onda λ y la absorción intrabanda tiene una dependencia gaussiana de λ centrada alrededor del SPR.

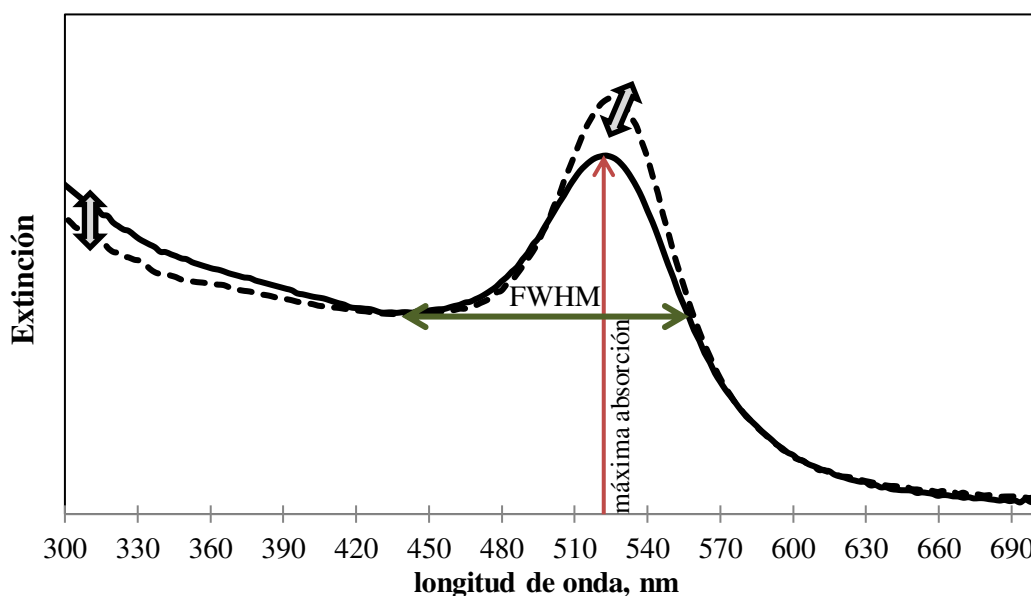


Figura 3.1 Espectro simulado de absorción de luz de AuNP; exhibiendo características debido a la influencia de factores intrínsecos y extrínsecos.

Para tamaños menores de 30 nm, en la que la absorción es predominante, el plasmón es descrito por una oscilación de electrones en la forma de dipolo y se establece un fenómeno cuasi-estacionario. La trayectoria libre media de los electrones en el oro es $l = 38$ nm (Tsekov et al. 2017), que produce en las AuNP menores a esta dimensión, el efecto de confinamiento que amortigua la intensidad de la oscilación del dipolo. Así para AuNP muy pequeñas la

intensidad del espectro en la región UV aumenta, debido a la transición interbanda $5s \rightarrow 6sp$; mientras que para *AuNP* grandes el pico se desplaza al infrarrojo y se amplía el ancho completo del espectro a la mitad del máximo (FWHM⁵) debido a la preponderancia de la excitación de los electrones libres; que también es usado para correlacionar el tamaño de las nanopartículas tal como es presentado en el trabajo de Link y El-Sayed (1999) y Salvati et al. (2005), estos últimos correlacionaron mediante una función lineal el FWHM con la inversa del diámetro de *AuNP* pequeñas, ver figura 3.1. Yamada et al. (2007) indican que, a longitud de onda de 532 nm y para una *AuNP* de tamaño de 10 nm, la absorbancia se debe en un 30% a la transición interbanda y de 70% a los electrones libres. Las *AuNP* esféricas de 2 nm tienen más del 70% de los átomos ubicados en su superficie (Zarschler et al. (2016)); asimismo, las *AuNP* esféricas de 10 nm presentan una relación de superficie a volumen cercana al 65% (Nelson 2007), esto indica que existe una gran proporción de átomos superficiales que no se encuentran químicamente estabilizados, a diferencia del oro *bulk* en la que predominan los átomos en el volumen y, así, un comportamiento debido al enlace metálico. Las transiciones interbanda requieren de alta energía electromagnética y es mayor la resonancia cuando las *AuNP* son menores a los 40 nm, puesto de manifiesto en el espectro a longitudes de onda menores presentado en la figura 3.1.

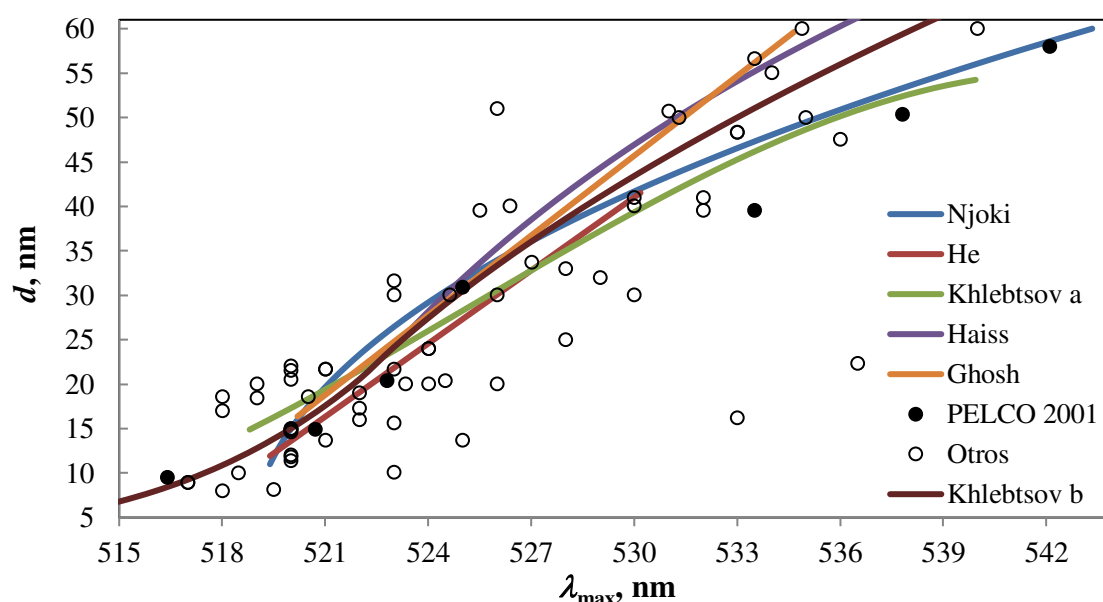


Figura 3.2 Datos experimentales de diámetros promedio de oro y de modelos de ajuste en función del pico de absorción máximo de luz, λ_{\max} . Fuentes indicadas en las Referencias, página 218.

⁵ En la literatura inglesa de Full Width at Half Maximum

3.2 Modelamiento matemático de correlación de tamaños de las AuNP con la LSPR

Diversos investigadores han planteado modelos matemáticos, ver tabla 3.1, que permitan correlacionar el tamaño de las AuNP con el pico característico de la SPR, λ_{\max} ; que para evaluar la eficiente correlación de estos modelos se usaron datos publicados de AuNP cercanamente esféricos y cuyo tamaño promedio fue establecido por micrografías de transmisión electrónica (TEM⁶), las que corresponden al renglón otros en la figura 3.2; también se presentan en esta figura las tendencias de los diversos modelos matemáticos según diversos autores. Las AuNP PELCO[®] de la empresa Ted-Pella en el año 2001 eran cercanamente esféricos, pero con un coeficiente de variación mayor al 10%, que es una imprecisa especificación que pudo ser 20% a más. El modelo de Khlebtsov (2008) parece ser más representativo y el que correlaciona mejor para un rango amplio de tamaños y, especialmente, para tamaños menores a 10 nm. Es sorprendente que los diversos modelos matemáticos no ajusten bien a los datos experimentales, probablemente explicado porque el pico λ_{\max} es muy sensible a la naturaleza de las AuNP en cuanto a la uniformidad de su tamaño y forma, la dispersión de tamaños y del entorno químico circundante a las AuNP.

Tabla 3.1 Modelos matemáticos usados para correlacionar los tamaños de las AuNP

Ecuación	Referencia
$d_m \text{ (nm)} = \sum_{n=0}^3 A_n [\lambda_{\max} - 500]^n$ $A_0 = 12,558, A_1 = -2,593, A_2 = 0,1921 \text{ y } A_3 = -0,00253$	Khlebtsov et al. (1996)
$d = \frac{\lambda_{\max} - 515,04}{0,3647}$	He et al. (2005)
$-0,0172d + 0,0063d^2 - 0,0000134d^3 = \lambda_{\max} - 518,8$	Njoki et al. (2007)
$d = \frac{\ln[(\lambda_{\max} - 512)/6,53]}{0,0216}$	Haiss et al. (2007)
$d = \begin{cases} 3 + 7,5 \times 10^{-5} (\lambda_{\max} - 500)^4, & \lambda_{\max} - 500 < 23 \\ \left(\sqrt{\lambda_{\max} - 517} - 1 \right) / 0,06, & \lambda_{\max} - 500 \geq 23 \end{cases}$	Khlebtsov (2008)
$d = 2,99\lambda_{\max} - 1539$	Ghosh et al. (2011)

⁶ En la literatura inglesa de Transmission Electron Microscopy

3.3 Influencia de factores en los espectros de Absorción de AuNP sintetizadas

Las AuNP sintetizadas no son perfectamente esféricas, pueden tener ligeras desviaciones o formas totalmente diferentes; Burov et al. (2019) y Ziegler y Eychmüller (2011) sostienen que es bien sabido que las posiciones de plasmón encontradas experimentalmente pueden desviarse de las calculadas debido a capas superficiales adicionales, defectos superficiales o una desviación de la forma esférica ideal de las nanopartículas, conduce a un ensanchamiento significativo del pico de plasmón y un desplazamiento del máximo de plasmón a la región de longitud de onda larga, esto es porque la resonancia isotrópica en una esfera ahora se desarrolla en otras dimensiones debido a los bordes irregulares y, muy fuertemente, a la presencia de modos direccionales nuevos, como sería el caso de una AuNP cilíndrica, la absorción del plasmón se divide en dos bandas correspondientes a la oscilación de los electrones libres a lo largo y perpendicular al eje longitudinal del cilindro (Link y El Sayed (1999)). Otro asunto está relacionado con la dispersión de los tamaños de las AuNP, que para que sean monodispersos, una concepción realista de homegeneidad de tamaño, el PDI⁷ debe ser menor a 0,1 (Karimi et al. (2019)); si el PDI fuese mayor, el FWHM se ensancha y el pico del LSPR se mueve a longitudes de onda mayores (Oliveira et al. (2017)).

Las AuNP, luego de ser sintetizados tienen un área superficial muy grande con respecto a su masa, esto les confieren un exceso de energía libre superficial, haciéndolas termodinámicamente inestables; por ello se requiere estabilizarlas tanto cinética como termodinámicamente por agentes protectores, de naturaleza iónica o estérica, los cuales son capaces de superar las fuerzas atractivas de Van der Waals que existen entre las partículas, a través de fuerzas repulsivas electrostáticas y estéricas, determinadas por los iones adsorbidos y los contraiones asociados, ver figura 3.3 (b). Polte (2015) indica que las AuNP estabilizadas electrostáticamente tienen al menos una doble capa eléctrica debido a la carga superficial. Las fuerzas de repulsión de Coulomb resultantes entre las partículas decaen exponencialmente con la distancia de partícula a partícula, si esta repulsión electrostática es suficientemente alta, evita que las partículas coagulen; esto se justifica en base a que la fuerza total (W_{total}) entre partículas coloidales es la adición de las fuerzas de van der Waals (atractivo, W_a) y de la doble capa eléctrica (repulsivo, W_r). En la teoría DLVO (llamada así por las primeras letras de los apellidos de los investigadores Deryaguin–Landau–Verwey–Overbeek), el efecto de van der Waals y las fuerzas de doble capa se combinan, de modo

⁷ En la literatura inglesa de PolyDispersity Index

que se supone que la energía potencial de interacción entre dos partículas o dos superficies en un líquido es la suma de estas energías opuestas; presentadas en la ecuación (3.1).

$$W_{total}(d) = W_a(d) + W_r(d) \quad (3.1)$$

Polte (2015) argumenta que la estabilización estérica es un proceso en el que se impide que las partículas coloidales se agreguen por la adsorción de moléculas grandes en la superficie de la partícula, como polímeros o surfactantes, proporcionando una capa protectora. Esto se explica porque la densidad de las moléculas adsorbidas en el espacio interparticular aumentaría tremendamente si la distancia entre partículas se hiciera cada vez más pequeña, así causaría una disminución en la entropía, por lo tanto, un aumento de la energía libre de Gibbs, la que termodinámicamente no es favorable para la estabilización. Debido a la densidad aumentada, las fuerzas de repulsión osmóticas también aumentarían. Además, una mayor solubilidad de la molécula estabilizadora contrarresta la aglomeración. Como una aproximación, el potencial de interacción descrito en la teoría DLVO puede extenderse por un término adicional que describe las fuerzas de repulsión debidas a la estabilización estérica, $W_{estérico}$, según lo descrito en la ecuación (3.2).

$$W_{total}(d) = W_a(d) + W_r(d) + W_{estérico} \quad (3.2)$$

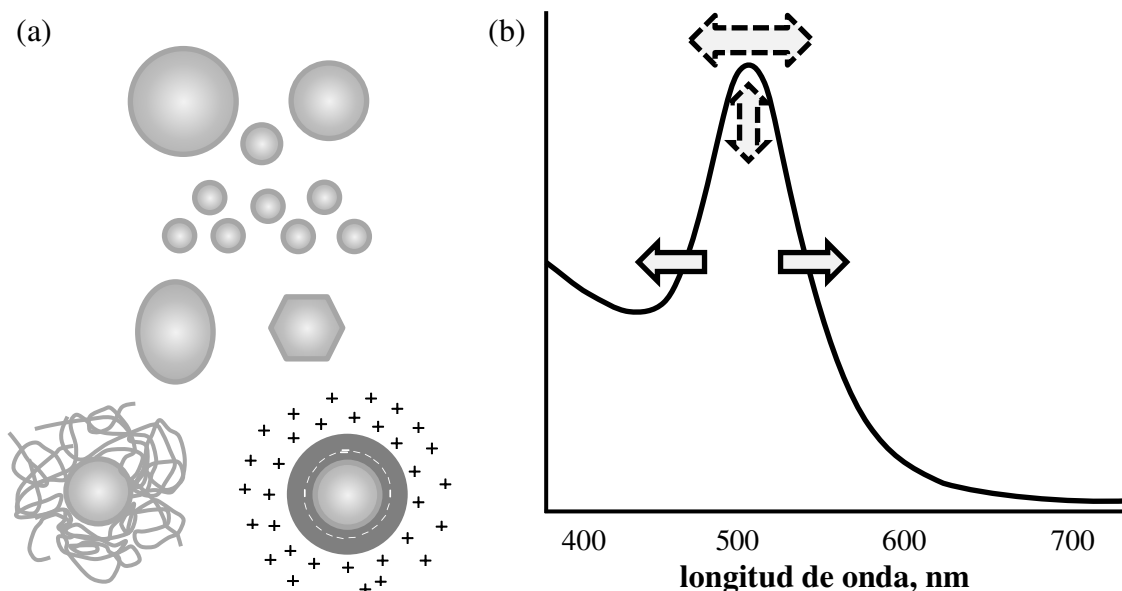


Figura 3.3 (a) No uniformidad en el tamaño, forma y presencia de compuestos en la superficie de las NP. (b) Efectos variantes en los espectros de absorción debido al tamaño, forma y entorno químico alrededor de las AuNP. De fundamentos expuestos en Burns et al. (2006) y Polte (2015).

3.4 La Función Dieléctrica de las AuNP

Aunque la teoría de Mie se usa para establecer el fenómeno mecánico de la interacción de la luz con las AuNP, esta teoría, muy bien fundamentada, se sostiene en una propiedad muy importante que es la Función Dieléctrica (FD), esta describe la respuesta de un material a la aplicación de un campo eléctrico alterno, y que, a su vez, depende de la estructura electrónica del material, de su tamaño y forma, y del entorno químico en la superficie de las AuNP. La función dieléctrica de los metales depende de la frecuencia y se denota por $\varepsilon(\omega)$, donde $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_r(\omega) + i\varepsilon_i(\omega)$; aquí, $\varepsilon_r(\omega)$ y $\varepsilon_i(\omega)$ son las partes real e imaginaria de la función dieléctrica, respectivamente. Pero para el caso de las AuNP la FD también depende del tamaño.

La función dieléctrica compleja, llamada así por la contribución de un término real, una medida de la polarización, y el imaginario, responsable de las pérdidas energéticas radiativas y no radiativas. La FD del *bulk* se puede descomponer en dos términos debido a las transiciones intrabanda -electrones libres- y a las de interbanda (o electrones ligados). Dado que la función dieléctrica es aditiva (Bohren y Huffman (1998)), esta puede escribirse como la suma de las contribuciones de los electrones libre y los ligados, ecuación (3.3).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{electrones-libres}}(\omega) + \varepsilon_{\text{electrones-ligados}}(\omega) = \varepsilon^D(\omega) + \varepsilon^{IB}(\omega) \quad (3.3)$$

Esto evidencia que las partes real e imaginaria de la función dieléctrica contienen contribuciones de los electrones libres, *D* por Drude para indicar el modelo fenomenológico asociado, y ligados, *IB* por interbanda (Santillán (2013)).

Según la teoría de Mie, la posición del pico de resonancia del plasmón está controlada por la parte real de la función dieléctrica, mientras que el FWHM está controlado por la parte imaginaria de la función dieléctrica, que ocurre a través del proceso de amortiguamiento y desfase de la oscilación electromagnética. En el caso de los metales como el oro, las partes imaginaria y real de la función dieléctrica están influenciadas por el ensanchamiento dependiente del tamaño y la posición de frecuencia de la resonancia del plasmón, respectivamente (Mehrdeh et al., (2017)). Las contribuciones de los electrones libres, intrabanda, son modeladas adecuadamente por el modelo de Drude, ecuación (3.4).

$$\varepsilon^D(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{bulk}})} \quad (3.4)$$

ω_p es la frecuencia de plasma *bulk* que representa la densidad numérica de electrones libres, (Derkachova et al. (2016)), y que es igual a $\sqrt{Ne^2/(\varepsilon_0 m_{\text{eff}})}$ donde *N* es la densidad de

electrones libres, e la carga elemental, m_{eff} la masa efectiva de los portadores de carga en las partículas y ε_0 es la permitividad eléctrica en el vacío (Stefancu et al. (2020)). γ_{bulk} es la constante de amortiguación *bulk* por contribuciones de procesos de dispersión (scattering) de electrón- electrón, electrón-fonón y electrón-defectos; este último generalmente incluye límites de granos, impurezas y dislocaciones. Para el metal *bulk*, el término electrón-fonón es el dominante por lo que γ_{bulk} debería ser una constante (Link y El Sayed (1999)).

El modelo dado por la ecuación (3.4) falla en representar la respuesta a altas frecuencias por lo que Lindhard hizo un aporte basado en un tratamiento más riguroso de la mecánica cuántica, la que se expresa en la ecuación (3.5) (Andrade (2017)).

$$\varepsilon^D(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{bulk}})} \quad (3.5)$$

La constante $\varepsilon(\infty)$ representa la constante dieléctrica de alta frecuencia que no se expresa en el rango visible, siendo para el caso del oro de 9,5, revisar Mehrdel et al. (2017).

Senoudi et al. (2014) explican un modelo más completo denominado punto crítico de Drude (PCD), por lo que la función dieléctrica de oro viene dada por la ecuación (3.6). El tercer término en el lado derecho de (2.6) representa el término de Lorentz, típico de los osciladores lorentzianos, que son la contribución entre bandas (Bohren y Huffman 1998). Los valores de los diversos parámetros calculados utilizando el modelo PCD son: $\varepsilon(\infty) = 1,1431$, $\omega_p = 8,6638$ eV, $\gamma = 0,0709$ eV, $A_1 = 0,2669$, $\phi_1 = -1,2371$ eV, $\Omega_1 = 2,5404$ eV, $\Gamma_1 = 0,2929$ eV, $A_2 = 3,0834$, $\phi_2 = -1,0968$ eV, $\Omega_2 = 2,7355$ eV, y $\Gamma_2 = 1,5458$ eV.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{\text{bulk}})} + \sum_{l=1}^2 A_l \Omega_l \left(\frac{e^{i\phi_l}}{\Omega_l - \omega - i\Gamma_l} + \frac{e^{-i\phi_l}}{\Omega_l + \omega + i\Gamma_l} \right) \quad (3.6)$$

La ecuación (3.6) puede representar adecuadamente la FD del *bulk* de oro; pero para el caso de las AuNP se determina que la FD debe depender del tamaño de partícula debido a los siguientes argumentos: a) los átomos superficiales tienen mayor significancia respecto a los del volumen, b) los efectos cuánticos se hacen más importantes a medida que el tamaño de las AuNP disminuye, c) la trayectoria del electrón libre, para el oro es de 42 nm, (Derkachova et al. (2016)), es confinado debido a la disminución del tamaño de las AuNP por debajo de ese valor y d) la penetración de la luz electromagnética es de aproximadamente 15 nm, que para el caso de las AuNP implica que su interacción es dada por los átomos superficiales más que del volumen. Adicionalmente, se presentan otros fenómenos para las AuNP más

pequeñas, menor a 10 nm, tales como el desbordamiento (*spill-out*) de electrones y la retardación de la resonancia. Kreibig (1974) modifica la constante de amortiguación en la teoría de Drude, que es la inversa del tiempo de colisión para los electrones de conducción, aumentándolo debido a colisiones adicionales por el límite de la partícula, ecuación (3.7).

$$\gamma = \gamma_{bulk} + A \frac{v_F}{L} \quad (3.7)$$

v_F es la velocidad de los electrones de conducción en la energía de Fermi, con un valor de $1,4 \times 10^6$ m/s, A incluye detalles de los procesos de dispersión; así $A = 1$ para la dispersión isotrópica de electrones; 0,75 para la dispersión difusa, mientras que, para las limitaciones adicionales debidas al límite interno del grano, A puede ser superior a 1 (Scaffardi et al. (2005)). Alvarez et al. (1997) señalan que se han deducido y justificado teóricamente valores desde 0,1 hasta más de 2 para A , ya que se incorporan otros factores a la teoría (densidad de electrones en la superficie, efecto de la interface, anisotropía de partículas, cálculos mecánicos cuánticos). L es la trayectoria libre media efectiva para las colisiones confinados, el cual depende del tamaño y geometría de la partícula (Coronado y Schatz (2003)). Kreibig y Vollmer (1995) relacionaron $L = 4a/3$, para una esfera de radio a , que por cuestiones prácticas se expresa en términos de d , diámetro promedio de la AuNP.

Amendola et al. (2017) explican que las modificaciones químicas en la superficie de las AuNP, como la reacción con ligandos tiolados, la fisorción de sustancias químicas como las alquilaminas o el citrato modifican las propiedades de la LSRP de tres formas:

(i) Aumenta la tasa de desfase puro de la oscilación mediante la introducción de nuevas vías de relajación de electrones. Un modelo describe que el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) de los adsorbatos se acopla con la población de electrones libres a través de procesos de transferencia de carga reversibles, lo que contribuye a una pérdida de coherencia⁸ más rápida. Por cálculos de la teoría funcional de la densidad (DFT) se demostró que la densidad electrónica de los estados cercanos al nivel de Fermi de las AuNP de cambia en presencia de adsorbatos, y con efectos muy fuertes que van de las aminas a los ligandos tiolados. Este efecto se conoce como amortiguamiento de interfaz química (CID⁹). Foerster et al. (2017) infieren que se atribuye al CID múltiples mecanismos que aceleran la caída de

⁸ Cuando el movimiento de electrones mantiene su fase durante un cierto periodo de tiempo.

⁹ En la literatura inglesa de Chemical Interface Damping

la oscilación coherente, como la transferencia de carga, dispersión de dipolos y transferencia de energía de resonancia.

(ii) Formación de una capa de átomos de *Au* no metálicos, es decir, un cambio en el orden de enlace, con una reducción general del tamaño efectivo del núcleo metálico plasmónico en las *AuNP*.

(iii) Variación del entorno dieléctrico de las *AuNP*, con la consiguiente variación de la parte real de la constante óptica matricial ‘efectiva’. Liang (2012) señala que cuando las nanopartículas de oro están rodeadas por una cubierta de ligando cuyo índice de refracción es diferente al del núcleo, los campos que actúan sobre la partícula ya no son homogéneos. Por otro lado, los ligandos de unión pueden considerarse como el revestimiento dieléctrico en la superficie de la partícula, lo que induce un cambio en la constante dieléctrica del medio.

El entorno químico alrededor de las *AuNP* tiene influencia significativa en la posición del LSPR y el ancho de amortiguación FWHM; que para el primer caso puede generar cambios hacia el ultravioleta, *blue-shift*, o hacia el infrarrojo, *red-shift*, esto es consecuencia de la naturaleza del agente protector, la cantidad de esta y la fuerza iónica circundante; así se puede entender la dispersión de los tamaños a los lados de los modelos predictores del tamaño usando el pico LSPR que se presentan en la figura 3.2. Szekrényes et al. (2020) dan cuenta de estos cambios contrarios cuando usaron dos moléculas pequeñas de tamaño similar, pero con carga opuesta, a saber, cisteamina, cargada positivamente, y ácido mercaptopropiónico (MPA), cargado negativamente. Las moléculas nucleófilas tienden a donar un electrón, por lo que la quimisorción de moléculas nucleófilas daría como resultado la transferencia de carga (parcial) de la molécula adsorbida a la nanopartícula, y en este caso, como lo estudiaron Stefancu et al. (2020), aniones $B(OH)_4^-$ que se adsorbieron en superficies metálicas y formaron una capa delgada con un espesor de aproximadamente 1 nm hicieron que la banda SPR se desplace hacia energías más altas *-blue-shift*.

Se pueden distinguir a los adsorbatos como fisicoquímicamente adsorbidos y los fuertemente quimisorbidos, Stefancu et al. (2020) añaden el CID a los efectos de dispersión previamente indicadas y esto produce que la amortiguación aumente, haciendo de este modo que el FWHM se ensanche, el mismo que depende en gran medida del tamaño y la forma de las *AuNP* y del tipo de reactivo; así, diferentes adsorbatos tienen diferente energía LUMO y localización, y luego se acoplan de manera diferente con la banda de conducción metálica y originan diferentes anchos de SPR (Amendola et al. 2017). En general, la quimisorción de

moléculas a la superficie de las nanopartículas conduce a una miríada de efectos, como un cambio en el índice de refracción del medio de inclusión o un cambio en la densidad de carga de las nanopartículas después de la formación de un enlace químico.

Ahora consideremos el efecto del entorno iónico, presentes con el fin de estabilizar las AuNP; al respecto, Mehrdel et al. (2017) establecen que el incremento en el índice de refracción de los medios circundantes (0,01 M y 1 M de NaCl) disminuye la fuerza de restauración Coulómbica en la nube de electrones desplazados, lo que disminuye la resonancia del plasmón y que el índice de refracción de las AuNP se desplaza a la región del infrarrojo cercano y está influenciado por la alta concentración del medio iónico (solución de NaCl) debido al CID. El mecanismo, explican, detrás de ello es que se altera la densidad de electrones cerca de la superficie de las partículas, lo que tiene directa implicancia en la función dieléctrica de las AuNP. También se debe considerar a los tipos de iones, así Mehrdel et al. (2018) concluyeron que los iones Cl^- fueron más eficaces en la amortiguación de SPR en comparación con los iones OH^- , especialmente en el caso de partículas de 20 y 80 nm; para el caso de los monovalentes versus divalentes, Burns et al. (2006) establecen que Na^+ amplía el espectro en mayor medida que el Mg^{+2} y si se carga más cantidades de estos iones se generan efectos contrarios del cambio del SPR, *blue-shift* o *red-shift*.

Se ha discutido el efecto de la naturaleza propia del material y del CID, muy especialmente, en la constante de amortiguación y se ha establecido que la corrección del mismo se debe a dos términos: el tamaño de partícula y el parámetro A (ya no es una constante más), que deberá ajustarse en consideración a los datos experimentales de absorción de luz UV-vis. Por lo que debemos plantear una función dieléctrica que considere esos efectos, los que se deberán solo considerar en la contribución intrabanda, electrones libres, manteniendo la contribución de las transiciones interbanda, o electrones ligados, de la función dieléctrica del oro *bulk*. La función dieléctrica de los electrones libres de Drude corregido será ahora dependiente del tamaño de las AuNP como se presenta en la ecuación (3.8).

$$\varepsilon^D(\omega) = \varepsilon(\infty) - \frac{\omega_p^2}{\omega \left[\omega + i \left(\gamma_{bulk} + A \frac{v_F}{d} \right) \right]} \quad (3.8)$$

Y la FD de las AuNP completa, parte real e imaginaria, se detalla en la ecuación (3.9); de la cual se establecen los componentes real e imaginario de la función dieléctrica para las AuNP, ecuaciones (3.10) y (3.11). Kheirandish et al. (2020) señalan que el efecto de trayectoria libre se reconoce como el principal factor responsable de interpretar los cambios en las constantes

ópticas de las $AuNP$ con respecto al estado *bulk*, y que hay muchos estudios teóricos y experimentales en los que el modelo de Drude modificado se utiliza para mostrar la dependencia del tamaño de la permitividad de las $AuNP$ solo mediante la adición de un efecto de trayectoria libre sobre el coeficiente de amortiguación de los electrones de conducción.

$$\varepsilon(\omega, d) = \varepsilon_{bulk}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{bulk})} - \frac{\omega_p^2}{\omega \left[\omega + i \left(\gamma_{bulk} + A \frac{v_F}{d} \right) \right]} \quad (3.9)$$

$$\varepsilon_r(\omega, d) = \varepsilon_{r,bulk}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma_{bulk}^2} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \left(\gamma_{bulk} + A \frac{v_f}{d} \right)^2} \quad (3.10)$$

$$\varepsilon_i(\omega, d) = \varepsilon_{i,bulk}(\omega) - \frac{\gamma_{bulk}\omega_p^2}{\omega[\omega^2 + \gamma_{bulk}^2]} + \frac{\left(\gamma_{bulk} + A \frac{v_F}{d} \right) \omega_p^2}{\omega \left[\omega^2 + \left(\gamma_{bulk} + A \frac{v_F}{d} \right)^2 \right]} \quad (3.11)$$

El término ε_{bulk} refiere a la FD de oro *bulk*. Dado la amplia variedad de parámetros en los modelos para la FD, pues no se tiene un solo conjunto de valores de estos; muchas veces estos son obtenidos de ajustes a los datos experimentales, vea por ejemplo la publicación de Briano et al. (2003); pero las partes real e imaginaria de la función dieléctrica deben cumplir las relaciones de Kramers-Kronig, dado que dependen entre sí (Quinten (2011)).

Así, es necesario, porque muchas veces se determina experimentalmente el índice de refracción más que la función dieléctrica, establecer las relaciones existentes entre ambos; las que se presentan en las ecuaciones (2.12) y (2.13) según lo explicado por Scaffardi et al. (2005).

$$n(\lambda, d) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_r^2(\lambda, d) + \varepsilon_i^2(\lambda, d)} + \varepsilon_r(\lambda, d) \right]^{1/2} \quad (2.12)$$

$$k(\lambda, d) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_r^2(\lambda, d) + \varepsilon_i^2(\lambda, d)} - \varepsilon_r(\lambda, d) \right]^{1/2} \quad (2.13)$$

donde n y k son los índices de refracción real e imaginaria respectivamente. λ es la longitud de onda, en nm, de la fuente electromagnética que incide sobre el material.

La estimación de los componentes de la función dieléctrica descansa en el ε_{bulk} , por lo cual es necesario disponer de esas mediciones, con buena precisión en sus cálculos; así Johnson

y Christy (1972) proveen datos muy usados por su alta confiabilidad de la FD del oro; las que se usaron para estimar la FD de nanopartículas de oro de 30 nm que se presentan en la figura 3.4. Se establece la diferencia de la FD de una AuNP de 30 nm respecto al bulk, las que presentan concordancia con lo publicado por otros autores como Andalibi et al. (2019).

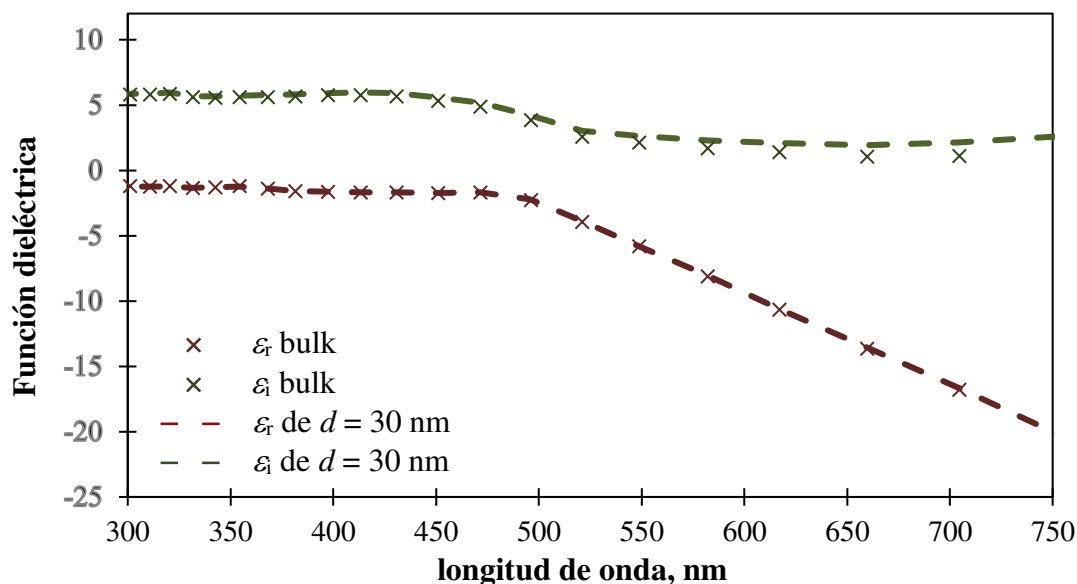


Figura 3.4 Función dieléctrica del oro *bulk* vs el modificado de $d = 30$ nm para los datos experimentales de Johnson & Christy (1972).

Con los años, se dice que, se mejoraron la confiabilidad de estas mediciones del FD, tal como son expuestos por Palik (1997) y Olmon et al. (2012). Estos últimos investigadores establecen que sus mediciones son más exactas porque usaron mediciones de elipsometría espectroscópica precisas con alta resolución espectral. A fin de establecer las diferencias entre ellas y compararlas con sus FD del *bulk*, se determinó los espectros de absorción de luz UV-vis para los tres casos considerados, las que se presentan en la figura 3.5. La amortiguación de las intensidades del espectro es evidente para el correspondiente a las AuNP de 30 nm respecto al *bulk*. También es resaltable que las diferencias se den en el rango visible e infrarrojo, pero no en la región de la UV, esto debido a que en esta región el espectro está más influenciado por las transiciones interbanda y esto no se ha considerado en la FD modificada para el tamaño, d , de 30 nm.

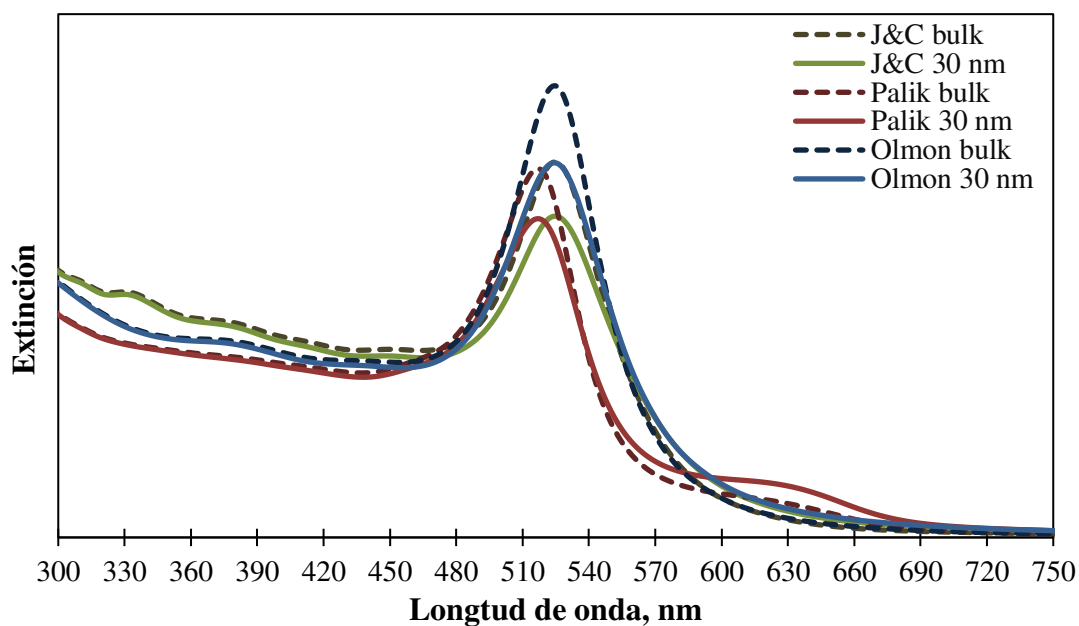


Figura 3.5 Espectros de extinción de luz para diferentes funciones dieléctricas del oro bulk vs el modificado de $d = 30$ nm para los datos experimentales de los autores indicados en la figura. J&C para Johnson y Christy.

3.5 Estudio de caso: Caracterización del espectro de un coloide de oro esférico, monodisperso y estabilizado de 30 nm.

Mori y Hegmann (2016) puntualizan que el tamaño, la forma, la composición general y la funcionalidad de la superficie determinan en gran medida las propiedades y aplicaciones de las nanopartículas metálicas. Subrayan además que la composición de las NP a menudo se estima asumiendo una forma casi esférica del núcleo de las nanopartículas. Destacan que la disminución del diámetro de la supuesta esfera circunscrita, particularmente en el rango de solo unos pocos nanómetros, hace que se desvíe la composición estimada de nanopartículas de la composición real, lo que genera discrepancias significativas entre la composición, las propiedades y las características anticipadas y observadas experimentalmente. Joudeh y Linke (2022) indican que las AuNP presentan distintas propiedades ópticas y físicas, que dependen de su tamaño (diámetro), forma, estructura superficial y estado de aglomeración. Asimismo, Cuando se manipulan nanopartículas de oro, especialmente cuando se funcionaliza su superficie con grupos químicos o biomoléculas, es imperativo caracterizarlas. Rattanawongwiboon et al. (2022) señalan que el tamaño de las partículas y la distribución del tamaño son dos de los parámetros más importantes de los nanomateriales, ya que sus propiedades físicas y sus aplicaciones dependen en gran medida de estos factores clave.

Florez-Barajas (2019) afirman que siempre que se lleve a cabo un proceso de síntesis es necesario conocer bien la estructura o la composición del producto final. Así, Amendola y Meneghetti (2009) establecen que la microscopía electrónica de transmisión es la técnica más común para obtener datos precisos sobre el tamaño promedio y la distribución del tamaño de las nanopartículas de oro. Sin embargo, estos autores indican que el análisis TEM no permite una monitorización rápida y en tiempo real del tamaño de las AuNP, y no proporciona información sobre la agregación y concentración de las AuNP. Además, la preparación de la muestra no es trivial y puede modificar la distribución del tamaño y la morfología de las nanopartículas. También Amendola y Meneghetti (2009) indican que otras técnicas usadas como la dispersión de rayos X de ángulo pequeño, análisis de movilidad diferencial, la electroforesis en gel, la espectroscopia de correlación confocal y la dispersión dinámica de la luz depende de la configuración del instrumento y las características de las muestras y ciertas peculiaridades para cada técnica limitan su aplicación.

El objetivo principal es proporcionar a los investigadores, que sintetizan AuNP, que dispongan de un método simple y rápido para determinar el tamaño, forma, la concentración y la dispersión de las AuNP. Siendo, como establecen Amendola y Meneghetti (2009), que los espectros de extinción de AuNP registrados mediante espectroscopía UV-vis pueden analizarse utilizando la teoría Mie, una vez provista la corrección apropiada de la constante dieléctrica metálica para el tamaño de nanopartículas y el entorno fisicoquímico, para mediciones directas de nanopartículas únicas y del conjunto de ellas.

3.6 Materiales y Métodos

Los coloides de oro de tamaño nominal de 30 nm fueron adquiridos a la empresa PELCO[®], con una concentración de 0,05 mg/ml, que se dice que este producto tiene una superficie más suave, una forma casi esférica uniforme y menos del 5 % de coeficiente de variación en el tamaño; una micrografía TEM de estas AuNP se presenta en la figura 3.6.

Para las mediciones de absorción de luz UV-vis se utilizó el espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 1050 UV/Vis/NIR Spectrophotometer, el que tiene una longitud de trayectoria para el haz de luz de 1 cm. Para la lectura del radio hidrodinámico del coloide y su dispersidad, medido como PDI, se usó el equipo Zetasizer Nano ZS - Malvern Panalytical, según la técnica DLS¹⁰.

¹⁰ En la literatura inglesa de Dynamic Light Scattering

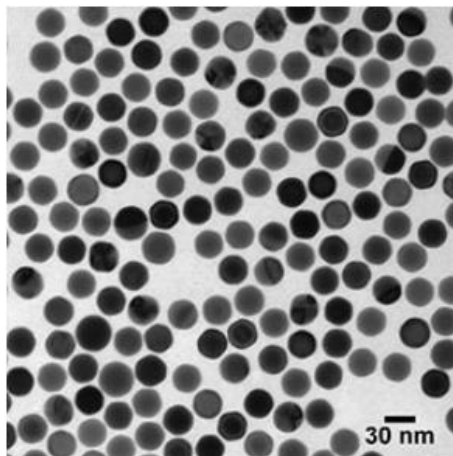


Figura 3.6 Micrografía TEM de los coloides de tamaño nominal de 30 nm de PELCO®.

https://www.tedpella.com/gold_html/pelco-highly-uniform-gold-particles.aspx

Los métodos investigativos usados en este capítulo fueron los siguientes:

- Revisión documentaria profunda y completa del fenómeno de interacción de la luz con nanopartículas de oro.
- Modelamiento mecánico y matemático de la función dieléctrica del oro.
- Modelamiento mecánico y matemático del fenómeno de extinción de luz UV-vis de nanopartículas de oro mediante la teoría de Mie.
- Trabajo experimental para obtener el espectro de extinción de luz UV-vis de un coloide de oro.
- Análisis-deductivo, usando modelos y fórmulas matemáticas, para estimar las características, tamaño, forma y dispersión y concentración, de una solución de nanopartículas de oro mediante el espectro de extinción de luz UV-vis.

3.7 Resultados

Se procedió a comparar los espectros de absorción de luz UV-vis, modelados con la teoría de Mie y diferentes funciones dieléctricas, con los del espectro de absorción de luz UV-vis para los coloides de PELCO®, las que se presenta en la figura 3.7. El pico de resonancia SPR tiene una intensidad de 0,144956 unidades arbitrarias.

En la figura 3.8 se establece la comparación de los espectros normalizados generados a partir de las FD de Johnson y Christy, Palik y Olmon con la de este coloide; también se considera el espectro generado a partir de los datos experimentales para una capa de oro de 25 nm calculados por Yakubosky et al. (2017), el parámetro A se ajustó al valor de 1,2. Formalmente debe decirse extinción, dado que este término comprende la absorción y

dispersión (scattering), pero para NP de tamaño menores de ≈ 25 nm, la absorción es el mecanismo dominante. De esta figura se puede colegir que la diferencia sustancial en los espectros se da a bajas longitudes de onda, correspondientes a altos valores energéticos, probablemente surgido por dos factores; a) la modificación a la FD del *bulk* no consideró las transiciones interbanda, b) el efecto del CID que se manifiesta también en las transiciones interbanda.

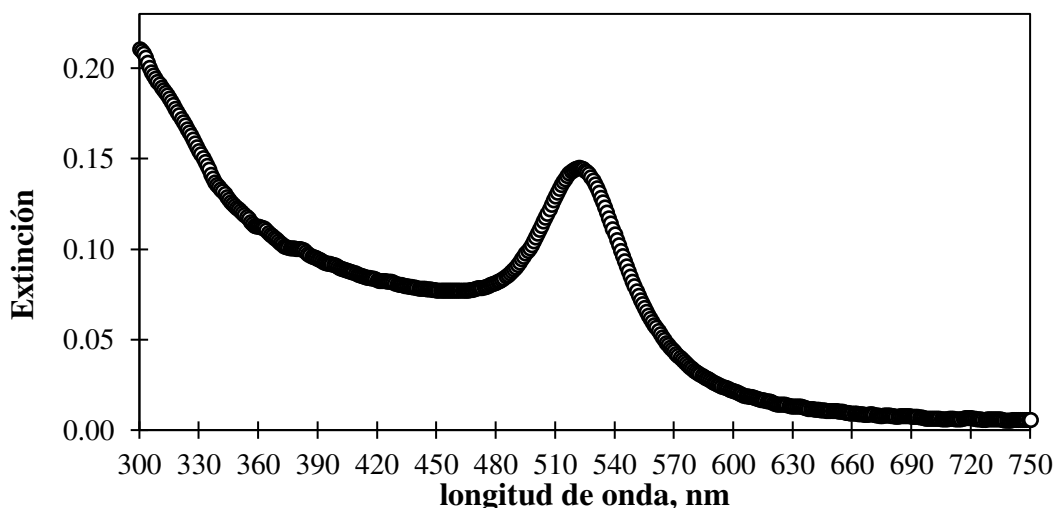


Figura 3.7 Espectro del coloide de tamaño nominal de 30 nm de PELCO®.

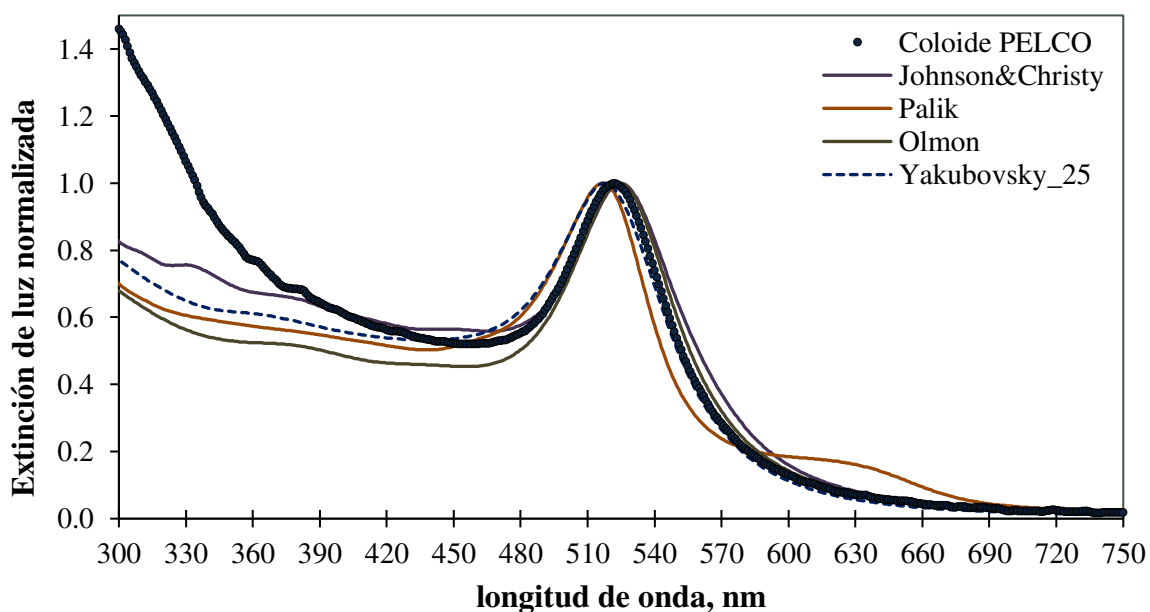


Figura 3.8 Espectros de extinción de luz normalizados para diferentes funciones dieléctricas modificadas del oro de $d = 30$ nm de los autores indicados en la figura y el basado en la FD para películas de 25 nm por Yakubosky et al. (2017), comparados con los experimentales del coloide PELCO®.

Hay cierta concordancia en la posición del SPR, la mayoría de los espectros estimados tiene un cambio al azul, *blue-shift*, y el ancho de la amortiguación, en algunos casos, es diferente al del coloide. Consideramos de todo ello, que la FD modificada de Johnson & Christy (1972) es la que mejor se ajusta al espectro experimental de PELCO®. Por otro lado, el espectro calculado a partir de los datos de Yakubosky et al. (2017) tiene una absorción muy cercana al experimental en la región visible e infrarrojo, siendo la causa de la diferencia en la posición del SPR el hecho de que se está usando una FD de películas de 25 nm y no de 30 nm. Muchos autores, Nakamura et al. (2003) y Underwood y Mulvaney (1994), señalan que la FD de Johnson y Christy son buenos calculando los espectros UV-vis para AuNP pequeñas, menores a 60 nm.

Tabla 3.2 Valores estimados del diámetro promedio, $\langle d \rangle$, a partir del espectro de extinción experimental del coloide de PELCO® de tamaño nominal de 30 nm.

Ecuación	$\langle d \rangle$, nm	Referencia
$d_m(\text{nm}) = \sum_{n=0}^3 A_n [\lambda_{\text{max}} - 500]^n$ $A_0 = 12,558, A_1 = -2,593, A_2 = 0,1921 \text{ y } A_3 = -0,00253$	23,8	Khlebtsov et al. (1996).
$d = \frac{\lambda_{\text{max}} - 515,04}{0,3647}$	21,8	He et al. (2005).
$d = \frac{\ln[(\lambda_{\text{max}} - 512)/6,53]}{0,0216}$	24,1	Haiss et al. (2007).
$d = \exp\left(3,00 \frac{A_{\text{spr}}}{A_{450}} - 2,20\right)$	30,8	Haiss et al. (2007).
$-0,0172d + 0,0063d^2 - 0,0000134d^3 = \lambda_{\text{max}} - 518,8$	28,1	Njoki et al., (2007).
$d = \begin{cases} 3 + 7,5 \times 10^{-5} (\lambda_{\text{max}} - 500)^4, & \lambda_{\text{max}} - 500 < 23 \\ \frac{(\sqrt{\lambda_{\text{max}} - 517} - 1)}{0,06}, & \lambda_{\text{max}} - 500 \geq 23 \end{cases}$	24,0	Khlebtsov (2008)
$d = 2,99\lambda_{\text{max}} - 1539$	24,8	Ghosh et al. (2011).

Ahora procederemos a estimar el tamaño promedio de las AuNP a partir del espectro experimental usando la posición del SPR, con $\lambda_{\text{max}} = 523$ nm, y la intensidad de la absorción

del SPR igual a 0,144956 y a 450 nm, igual a 0,077276 en unidades arbitrarias. Ver tabla 3.2.

Claramente la fórmula que aproxima mejor el valor del tamaño promedio de las AuNP es la de Haiss et al. (2007), que fundamentan que el pico de absorbancia A_{spr} está muy influenciado por factores descritos dentro del CID, no ocurriendo lo mismo para la absorbancia a 450 nm (A_{450}), asimismo, Shard et al. (2018) establecen que a esta longitud de onda la absorción es poco sensible a los cambios de forma de las AuNP, así la relación de estas absorbancias en función del logaritmo del diámetro de partícula, en el rango de tamaño de 5 a 80 nm, muestran una excelente linealidad ($R^2 > 0,999$). Otros autores, Hendel et al. (2014), señala que a la longitud de onda de 400 nm la absorción de luz es insensible al entorno químico de las AuNP. El coloide de PELCO® es recubierta con PEG (Polietilenglicol), y la lectura de DLS establece un diámetro hidrodinámico de ≈ 37 nm, la que se atribuye a la quimisorción del PEG a las AuNP; el espesor del recubrimiento depende del tamaño de las AuNP; Manson et al. (2011) señalan que para las AuNP de diámetro de 17,3 nm (determinado por TEM) el espesor de recubrimiento fue de aproximadamente 9,5 nm. En el caso de nuestro coloide, el espesor sería de 3,5 nm y esto sería consecuencia de una menor cantidad de PEG usada. También el reporte del DLS indica un PDI $\approx 0,070$, lo que indica alta monodispersidad del coloide.

Para determinar la concentración de nanopartículas de los espectros experimentales se debe partir del coeficiente de extinción, κ , que se relaciona con la absorción de acuerdo con la ley de Lambert-Beer, ecuación (3.14).

$$Abs = \kappa l C_{NP} \quad (3.14)$$

donde κ es el coeficiente de extinción en $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$, C_{NP} es la concentración molar de nanopartículas y l es la distancia recorrida por el haz de luz en el espectrofotómetro, usualmente de valor 1 cm. Liu et al. (2007) determinan, trabajando con AuNP cubiertos con diferentes ligandos, que se establece una relación lineal de los logaritmos de κ con el diámetro de la AuNP, ver la ecuación (3.15); debe notarse que d es el diámetro de las nanopartículas constituida solo por el oro. Con $k = 3,32$ y $a = 10,80$, el ajuste lineal de los datos experimentales proporciona un coeficiente de correlación de 0,99754 y una desviación estándar de 0,21983.

$$\ln \kappa = k \ln d + a \quad (3.15)$$

También Haiss et al. (2007) encontraron una fórmula de dependencia equivalente al de la ecuación (3.15), pero con valores distintos para los parámetros de la ecuación, siendo 2,75 y 11,7 del estudio experimental y 3,36 y 8,1 del estudio teórico usando Mie y la DF modificada. Despejando κ de la ecuación (3.15) se obtiene la ecuación (3.16).

$$\kappa = d^k e^a \quad (3.16)$$

Por otro lado, Navarro y Werts (2013) proponen otra ecuación que correlaciona κ con d , expresado en la ecuación (3.17).

$$\kappa = A_\kappa d^Y \quad (3.17)$$

donde $A_\kappa = 4,7 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, $Y = 3,30$ cuando $d \leq 85 \text{ nm}$. En la tabla 3.3 se presentan los valores estimados de κ y A por las ecuaciones y parámetros dados.

Tabla 3.3 Valores estimados de κ y Abs según diferentes investigadores.

	Liu et al. (2007)	Haiss et al. (2007)		Navarro y Werts (2013)
		experimental	teórico	
κ	$3,97 \times 10^9$	$1,39 \times 10^9$	$3,03 \times 10^8$	$3,52 \times 10^9$
Abs	1,206402	0,423219	0,092077	1,071111

Para comprobar la pertinencia de esas correlaciones usaremos la información suministrada por PELCO® para el coloide de oro de 30 nm: concentración 0,05 mg/ml y un pico de resonancia SPR de intensidad igual a 0,144956. Presumiendo una forma esférica perfecta y una estructura uniforme fcc, la densidad, ρ , para el oro es 19,3 g/ml, M_C es la concentración másica del coloide, 0,05 mg/ml, y el número de Avogadro, igual a $6,023 \times 10^{23}$ nanopartículas por mol, serán usadas por las ecuaciones (3.18) – (3.20) para estimar A , ecuación (3.14).

$$m_{NP} = \frac{\pi \rho d^3}{6} \quad (3.18)$$

$$N_{NP} = \frac{M_C}{m_{NP}} \quad (3.19)$$

$$C_{NP} = \frac{N_{NP}}{N_A} \quad (3.20)$$

donde m_{NP} es la masa de una NP, N_{NP} es el número de NP por litro y C_{NP} es la concentración molar de las NP. Utilizando estas ecuaciones para un diámetro de las AuNP de 30 nm

obtenemos, $m_{NP} = 2,73 \times 10^{-16}$ g/NP, $N_{NP} = 1,83 \times 10^{14}$ NP/L y $C_{NP} = 3,04 \times 10^{-10}$ mol/L. El valor de intensidad del SPR del coloide de PELCO® de 30 nm de diámetro nominal es 0,144956; que al compararse con los estimados dados en la tabla 3.3, concluimos que este valor se encuentra entre los predichos por el trabajo experimental y teórico planteados por Haiss et al. (2007). La explicación de esta buena aproximación se debe a que el coloide de PELCO®, siendo más actual, presente mejores características de esfericidad y monodispersidad, lo que hace que su espectro se acerque al predicho por el modelo basado en la teoría de Mie con la DF modificada, como que también sea cercana al del trabajo experimental de Haiss, dado el efecto inherente de la cubierta de PEG y la presencia de citrato en el medio, necesarios para brindar una mayor estabilidad a las AuNP por efecto de repulsión electrostática (Kang et al. (2019)). También determinamos el coeficiente de extinción, κ , usando la ecuación (3.14), obteniéndose el valor de $4,76 \times 10^8$ M⁻¹ cm⁻¹; en este caso ligeramente superior al teórico deducido por Haiss et al. (2007).

3.8 Resumen y Observaciones Principales

Los resultados del análisis por Absorción de luz UV vis y DLS aplicados al coloide de 30 nm de PELCO fueron son los siguientes: un pico SPR de $\lambda_{max} = 523$ nm, cuya intensidad de la absorción igual a 0,144956; mientras que, a 450 nm, esta fue 0.077276 en unidades arbitrarias. La lectura de DLS establece un diámetro hidrodinámico de ≈ 37 nm y un PDI $\approx 0,070$, lo que indica alta monodispersidad del coloide.

Ha sido muy común usar el λ_{max} , el pico máximo del SPR, para estimar el tamaño promedio de una solución de AuNP esféricos, pero la predicción por los diversos modelos matemáticos, ver tabla 3.2, que consideran esta característica se desvió en predecir el tamaño del coloide de 30 nm de PELCO; subestimando su tamaño por todos ellos. La razón descansa en que el pico λ_{max} es muy sensible a la naturaleza de las AuNP en cuanto a la uniformidad de su tamaño y forma, la dispersión de tamaños y del entorno químico circundante a las AuNP. La uniformidad de tamaño y forma mostrado por la micrografía TEM de este coloide nos induciría a descartar efectos de tamaño y forma; por lo que consideramos que el efecto del CID es causante de esta falta de predicción y en el caso estudiado, originaría un *blue-shift* del SPR; especulando que la quimisorción de moléculas para estabilizar el coloide generan una transferencia de electrones de la superficie de las AuNP hacia las moléculas.

La fórmula que predice mejor el valor del tamaño promedio de las AuNP es la de Haiss et al. (2007). En esta fórmula se usa el pico de absorbancia A_{spr} y la absorbancia a 450 nm

(A_{450}); sustentado por estos autores que la absorbancia a 450 nm es poco sensible a las desviaciones de tamaño y forma como también del efecto del CID; en esta línea, Shard et al. (2018) establecen que a esta longitud de onda la absorción es poco sensible a los cambios de forma de las AuNP,

A fin de modelar el espectro de absorción de luz UV-vis se consideraron diversas funciones dieléctricas (FD) del bulk de oro de autores como Johnson y Christy (1972), Palik (1997) y Olmon et al. (2012) y la FD correspondiente a láminas de oro de espesor de 25 nm de Yakubosky et al. (2017). Para todas estas FD se hicieron correcciones en la contribución intrabanda, al considerar el efecto del tamaño y de la amortiguación debido al CID; esto es porque tiene directa influencia en el SPR en comparación a la contribución interbanda. Los espectros generados usando estas FD modificadas, para un diámetro de 30 nm y con un ajuste empírico del parámetro $A = 1,2$, acorde a la ecuación (3.8), muestran diferentes comportamientos que se presentan en la figura 3.8. De esta figura se puede colegir que la diferencia sustancial en los espectros se da a bajas longitudes de onda, correspondientes a altos valores energéticos, probablemente surgido por la no consideración del efecto del tamaño en las transiciones interbanda para la adecuación de la FD del *bulk*.

Hay cierta concordancia en la posición del SPR, la mayoría de los espectros estimados tiene un cambio al azul, *blue-shift*, y el ancho de la amortiguación, en algunos casos, es diferente al del coloide. Consideramos de todo ello, que la DF modificada de Johnson & Christy (1972) es la que mejor se ajusta al espectro experimental del coloide de oro de PELCO. Por otro lado, el espectro calculado a partir de los datos de Yakubosky et al. (2017) tiene una absorción muy cercana al experimental en la región visible e infrarrojo, siendo la causa de la diferencia en la posición del SPR el hecho de que se está usando un DF de películas de 25 nm y no de 30 nm. No obstante, debe tenerse en cuenta el efecto del remanente del agente reductor, citrato, y del estabilizador, PEG, en las modificaciones químicas en la superficie de las AuNP la que se atribuye a la quimisorción y consecuentemente en el CID. Postulándose que el espesor de la capa del PEG de 3,5 nm genera una variación del entorno dieléctrico que modifica la FD y, en consecuencia, las características del espectro.

El valor de intensidad del SPR del coloide de PELCO® de 30 nm de diámetro nominal es 0,144956; que al compararse con los estimados dados en la tabla 3.3, concluimos que este valor se encuentra entre los predichos por el trabajo experimental y teórico planteados por Haiss et al. (2007). La explicación de esta buena aproximación se debe a que el coloide de PELCO®, siendo más actual, presenta mejores características de esfericidad y

monodispersidad, lo que hace que su espectro se acerque al predicho por el modelo basado en la teoría de Mie con la DF modificada, como que también sea cercana al del trabajo experimental de Haiss, dado el efecto inherente de la cubierta de PEG y la presencia de citrato en el medio, necesarios para brindar una mayor estabilidad a las AuNP por efecto de repulsión electrostática (Kang et al. (2019)). También determinamos el coeficiente de extinción, κ , usando la ecuación (3.14), obteniéndose el valor de $4,76 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; en este caso ligeramente superior al teórico deducido por Haiss et al. (2007).

CAPITULO 4: Cinética del Proceso de Crecimiento de Nanopartículas de Oro por Reducción Química sin Presencia de Ligandos – Síntesis de Nanopartículas de Oro usando el Reductor K_2SO_3 .

La nanotecnología comprende tres dimensiones, de 1 a 10 nm, donde los efectos cuánticos se hacen muy importantes, así como la influencia de la alta proporción de átomos superficiales, por lo que para algunos científicos este espacio dimensional corresponde a la verdadera nanotecnología, Nasrollahzadeh et al (2019). De 10 a 100 nm, es una transición entre las propiedades marcadas por los tamaños menores a 10 nm y partículas parecidas al *bulk* del material, que es mayormente aceptada como el espacio de la nanotecnología. No obstante, existe dependencia de propiedades según el tamaño en el rango de 100 a 1000 nm, cercanas a las del *bulk*. Las causas y efectos de las propiedades en estas tres diferentes escalas se presentan en la figura 4.1, las que serán analizadas en detalle más adelante.

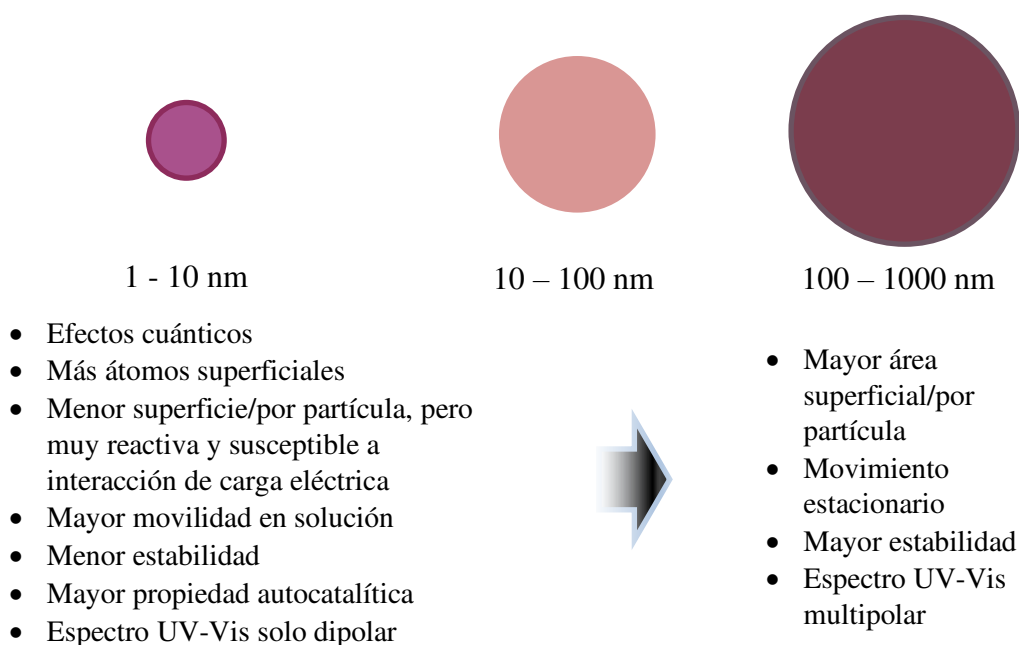


Figura 4.1 Características y efectos acorde al tamaño de la nanopartícula. Parcialmente basado en Broda et al. (2015).

En la síntesis de nanopartículas de oro es usual usar agentes estabilizantes que, mediante propiedades ligantes, controlan el tamaño, la forma y regulan las propiedades químicas de las AuNP; siendo trascendente mantener un tamaño en el orden de unidades a decenas de nanómetros. Para producir AuNP de tamaños más grandes, mayor a los 100 nm, todavía nanométrica y equivalente a la submicrométrica, no suele usarse ligandos o si fuese el caso serían débiles. Este capítulo analiza este tipo de sistema de reacción de síntesis de AuNP,

examinando los diferentes fenómenos y/o mecanismos, la influencia de las condiciones experimentales, el modelamiento de las diferentes etapas de crecimiento desde núcleos hasta *AuNP* y la evaluación de la cinética de crecimiento de las *AuNP* mediante los espectros de absorción de luz UV-vis.

Un proceso de síntesis de *AuNP* muy reconocido es el protocolo llamado de Turkevich (Turkevich y Stevenson (1951)), a partir de la reacción en medio acuoso del citrato de sodio con el $H AuCl_4$; Bastús et al. (2011) explican que, usando este método, es posible controlar el tamaño de las *AuNP* de 5 a 150 nm simplemente variando las condiciones de reacción; en primer lugar, la relación de citrato de sodio al precursor de oro, el pH de la solución y tipo de disolvente. Sin embargo, la calidad, tamaño y distribución del tamaño de las *AuNP* es bastante pobre, y las formas obtenidas son no uniformes e irregulares, como cuasiesferas, elipsoides y triángulos. Para mejorar la calidad de las *AuNP* sintetizadas señalan que estos tres aspectos son de crucial importancia para obtener *AuNPs* de gran tamaño y alta estabilidad: (i) la temperatura de la solución, (ii) el control del pH de la solución, y (iii) el número de átomos de *Au* inyectados en cada paso de crecimiento.

También Zhao y Friedrich (2015) indican que se pueden sintetizar *AuNP* estables y uniformes cuando la concentración inicial de *Au* es inferior a 0,4 g/l. La concentración de citrato es el factor más importante en la distribución del tamaño de partícula final, además de que puede actuar como un agente para regular la influencia de la temperatura de reacción. Li et al. (2011), trabajan modificando el pH de la reacción usando altas concentraciones de *NaOH* (hasta 7,8 mM) a la par de variar la temperatura (70 - 100°C) y tiempos de reacción (hasta 25 min) para obtener *AuNP* concentrados por reducción de $H AuCl_4$ (0,25 – 2,5 mM) con citrato de sodio (5,0 mM). Encuentran que el pH óptimo para producir *AuNP* monodispersos es alrededor de 6,5.

Estas *AuNP*, que varían en tamaño modal desde nanómetros hasta micrómetros, tienen numerosas aplicaciones, en cerámica, pigmentos, catalizadores, electrónica, diagnóstico médico y otras áreas, especialmente de alta tecnología y medicina, Goia y Matijević (1999). Aplicaciones, por ejemplo, en la microelectrónica, necesitan partículas más grandes, que podrían producirse ya sea por un crecimiento lento o por la agregación de precursores de tamaño nanométrico. Y que preferentemente sean de forma esférica las *AuNP* para sus diversas aplicaciones, siendo más adecuadas en el campo de la biomédica y biotecnología por su mayor capacidad de funcionalización con las moléculas o macromoléculas, Lee et al. (2019).

Zheng et al. (2013) señalan que las partículas esféricas pueden servir como bloques de construcción para el autoensamblaje y la construcción de cristales fotónicos metal-dieléctricos, así como también pueden servir como sondas, marcadores o transportadores para una variedad de estudios biomédicos, incluidos los relacionados con la captación celular de nanopartículas, la biodistribución y la administración de fármacos.

Para la producción de partículas de oro grandes (> 100 nm) Goia y Matijević (1999) usaron una solución reductora, que contenía ácido isoascórbico y goma arábiga como también HCl y Au^{3+} , generalmente corresponde al precursor $HAuCl_4$, mientras que el ácido isoascórbico al reductor, débil, la goma arábiga a un agente estabilizante de las partículas y el HCl a un agente modificador del pH como de la especiación del $HAuCl_4$ y de la actividad de carga eléctrica en la superficie de las $AuNP$. Llevando a cabo el proceso de crecimiento de las partículas de oro se obtuvieron los siguientes resultados: altas concentraciones de partículas, de forma esférica y distribución de tamaños estrecha (monodispersa). El tamaño final depende en gran medida de las condiciones de reacción, específicamente, el diámetro puede variar de varios nanómetros a micrómetros alterando el pH de las soluciones de reacción.

Este capítulo aborda el siguiente proceso de trabajo:

- Revisión completa y profunda para dilucidar los mecanismos envueltos de la síntesis de las $AuNP$ grandes, en los límites de la escala nanométrica y las características evolutivas de las $AuNP$ desde la síntesis química molecular hasta el producto final.
- Análisis de un estudio de caso, que es la síntesis de $AuNP$ mediante la reacción del $HAuCl_4$ con K_2SO_3 , mediante los espectros de absorción de luz UV-vis.
- Establecer los mecanismos envueltos en el proceso cinético de crecimiento de las $AuNP$ desarrollado en este estudio de caso.

4.1 Etapas cinéticas en el crecimiento de las partículas hasta dimensiones nanométricas

Szabó y Lente (2021) indican que los modelos cinéticos de formación de nanopartículas suelen ser complicados. La razón de este hecho es que las consideraciones cinéticas fundamentales requieren que cada nanopartícula con un tamaño diferente se maneje como una especie química separada; lo que representa en realidad un número infinitamente grande de pasos posibles. Para abordar con éxito estos problemas y producir grandes cantidades de nanopartículas con características de distribución de tamaño preespecificadas, primero se requiere de un conocimiento profundo de la física subyacente del problema, Mantzaris

(2005). Un proceso esquemático de las etapas y mecanismos de formación de coloides por el método *Bottom-Up* es delineado en la figura 4.2, de Gorshkov y Privman (2010).

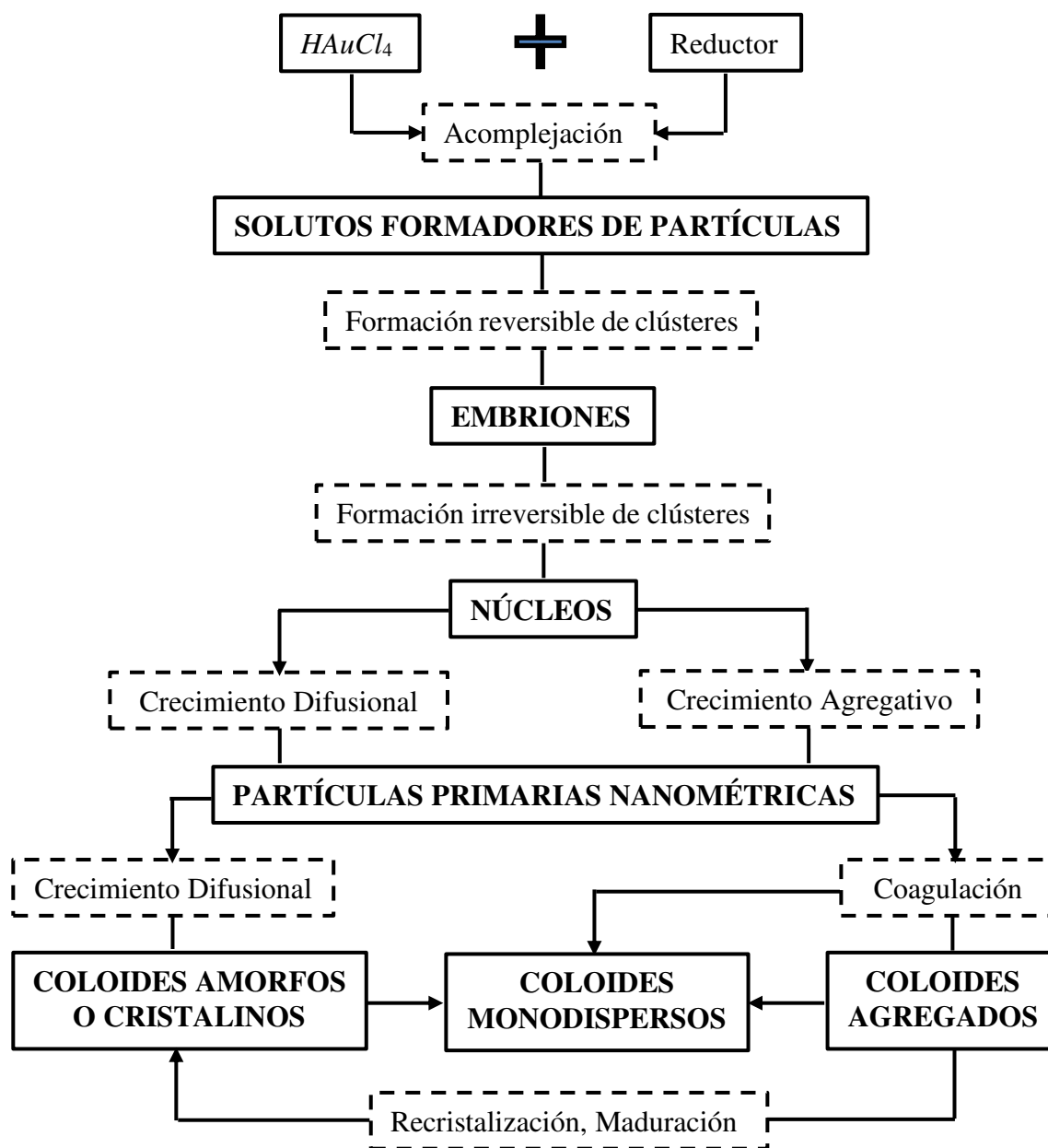


Figura 4.2 Proceso esquemático de las etapas de preparación de partículas coloidales en soluciones homogéneas. Adaptado de la publicación de Gorshkov y Privman (2010).

4.2 Proceso de reducción y formación de átomos

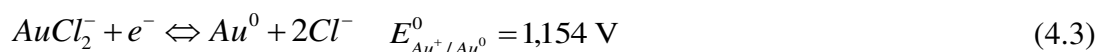
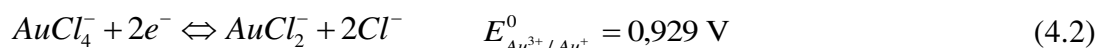
La primera etapa corresponde a la producción de átomos de oro neutros, los componentes básicos de las partículas metálicas, que es el resultado de reacciones redox en las que los electrones de un agente reductor se transfieren al metal de acuerdo con la ecuación química esquemática (4.1), Goia y Matijević (1999).



donde Me^0 corresponde al átomo metálico, Red y Ox al reductor y al producto oxidado respectivamente; n y m son valores enteros asociados al balance estequiométrico.

Siendo la fuerza impulsora de la reacción la diferencia entre los potenciales redox de las dos reacciones, ΔE . La reacción de reducción es termodinámicamente posible solo si ΔE es positivo, lo que implica que el potencial redox del agente reductor debe tener un valor más negativo que el de las especies metálicas. Esta diferencia debe ser mayor que 0,3 – 0,4 V; de lo contrario, la reacción puede no proceder o proceder demasiado lentamente para ser de importancia práctica. Así los metales fuertemente electropositivos como *Au*, *Pt*, *Pd*, *Ag*, *Rh* ($E^0 > 0,7$ V) reaccionarán incluso con agentes reductores suaves en condiciones normales.

Los esquemas de reducción de HAuCl_4 a oro metálico a través de la formación del intermedio AuCl_2^- y sus correspondientes potenciales de reducción estándares se dan en las ecuaciones siguientes, Engelbrekt et al. (2013):



Las ecuaciones de Nernst, consulte Vidal-Iglesias et al. (2012), correspondientes se dan en las ecuaciones (4.4) y (4.5). De estas ecuaciones se puede deducir la influencia en el potencial de reducción de los iones Cl^- , un incremento de la concentración de este ion disminuirá el potencial de reducción.

$$E = E_{\text{Au}^{3+}/\text{Au}^+}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{Cl}^-]^2 [\text{AuCl}_2^-]}{[\text{AuCl}_4^-]} \quad (4.4)$$

$$E = E_{\text{Au}^+/\text{Au}^0}^0 - \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Cl}^-]^2}{[\text{AuCl}_2^-]} \quad (4.5)$$

De Goia y Matijević (1999b): si especies metálicas están involucradas en la formación de complejos o compuestos de soluto, el potencial redox estándar será menor. La disminución en el potencial E^0 depende de la estabilidad de estos complejos o compuestos. La mayoría de los sistemas redox en soluciones acuosas involucran iones H^+ y OH^- . Como resultado, el

pH del medio de reacción tiene un impacto importante sobre el potencial redox de los solutos, como lo predice la ecuación de Nernst. Dado que las especies metálicas y los agentes reductores pueden verse afectados simultáneamente por el pH, el efecto general sobre ΔE y, en consecuencia, el proceso de reducción puede estar bastante afectado. Los dos parámetros descritos anteriormente, la complejación y el pH, rara vez se separan en la práctica.

4.2.1 Reducción de Au^{3+} a Au^+

Un trabajo típico del proceso de reducción del Au^{3+} a Au^+ es el caso estudiado por Paclawski y Fitzner (2004), cuyo objetivo fue el de conocer la cinética y el mecanismo de reducción de los complejos de cloruro de oro (III) con azufre (IV) en soluciones acuosas. Al estudiar los complejos de $Au(III)$ y $S(IV)$ mediante las constantes de equilibrio de la reacción de hidrólisis del ion $AuCl_4^-$, mediante las constantes de disociación dados, por ejemplo en Goia y Matijević (1999) de $pK_1 = 8,3$, $pK_2 = 7,5$, $pK_3 = 6,4$ y $pK_4 = 5,4$, y la reacción de disociación de los compuestos de azufre (IV), obtuvieron la dependencia de las concentraciones frente al pH que se muestran en las figuras 4.3 y 4.4.

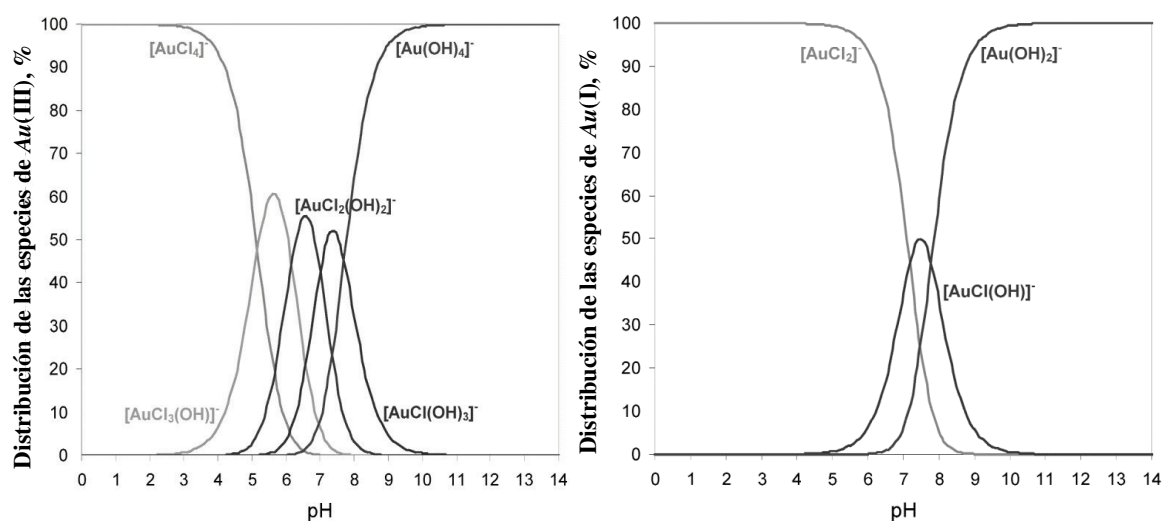
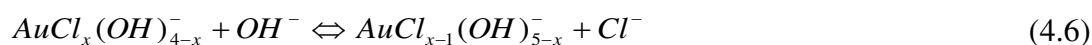


Figura 4.3 Relación entre el porcentaje de distribución de iones complejos de oro (III) y (I) con el pH en solución acuosa a una concentración constante de iones cloruro ($C_{Cl^-} = 0,6$ M) y temperatura $25^\circ C$. Fuente: Paclawski y Fitzner (2004).

Se debe resaltar que estos cálculos están basados para $C_{Cl^-} = 0,6$ M, que si esta concentración cambiara también debería cambiar la distribución de especies de $Au(III)$ y $Au(I)$.

Goia y Matijević (1999) explican que la adición de $NaOH$ a una solución concentrada de Au^{3+} conduce, después de la neutralización de su acidez, a la rápida formación de complejos de oro que contienen hidroxilo como resultado de la sustitución gradual de Cl^- . Se forma un

ácido débil, $AuCl_3(OH_2)$. La adición adicional de OH^- conduce a la sustitución de los ligandos de Cl^- restantes, de acuerdo con la reacción dada por la ecuación (4.6).



El pH de la solución aumenta lentamente a medida que avanza el proceso de sustitución de los iones Cl^- por los de OH^- ; así se establecen 4 etapas de disociación con sus respectivos pK. Miranda et al. (2016) establecen que el aumento del pH de una solución de $HAuCl_4$ conduce a una hidrólisis progresiva de la sal con repercusiones sobre la capacidad oxidante de la especie. A $pH \leq 4$, el cloruro de $Au(III)$ existe en la forma planar $AuCl_4^-$ y es la especie de oro más favorable para la reducción. A $6 < pH < 8$, las especies predominantes son $AuCl_3(OH)^-$, $AuCl_2(OH)_2^-$ y $AuCl(OH)_3^-$. Finalmente, a $pH > 8$ la especie predominante es $Au(OH)_4^-$, que es la especie oxidante menos eficiente, ver tabla 4.1. Según los datos anteriores de la literatura, el potencial de reducción de la solución acuosa de $HAuCl_4$ medida a pH 2,91, 6,16 y 8,01 reveló potenciales de reducción de 0,66, 0,59 y 0,53 V, respectivamente. Aspectos que son confirmados en el trabajo de Agunloye et al. (2018).

Tabla 4.1 Especiación de $AuCl_4^-$ a varios valores de pH. Fuente: Miranda et al. (2016).

pH	Porcentaje de las especies de ion de oro (III)					
	$AuCl_4^-$	$AuCl_3(OH)^-$	$AuCl_3(H_2O)$	$AuCl_2(OH)_2^-$	$AuCl(OH)_3^-$	$Au(OH)_4^-$
1	100	0	0	0	0	0
2	90	4	8	0	0	0
3	50	20	30	0	0	0
4	8	33	47	12	0	0
5	0	12	18	52	18	0
6	0	0	1	20	75	4
7	0	0	0	2	70	28
8	0	0	0	0	20	80
9	0	0	0	0	3	97
10	0	0	0	0	0	100
11	0	0	0	0	0	100
12	0	0	0	0	0	100

Wang et al. (2009) indican que si se conociese la concentración total de Cl^- y la del Cl^- libre, se podría calcular la fórmula media $[AuCl_x(OH)_{4-x}]^-$ ($x = 0 - 4$) de $HAuCl_4$ acuoso a diferentes pH. La Tabla 4.2 resume la especiación de $HAuCl_4$ acuoso a diversos valores de pH y la fórmula media correspondiente. En este trabajo, informan que hay dos hallazgos novedosos: el $AuCl_4^-$ sufre la reacción de hidrólisis tan pronto como se disuelve en agua y $AuCl(OH)_3^-$ coexiste con $Au(OH)_4^-$, incluso en solución acuosa a pH = 10,35. Estos resultados demuestran que $HAuCl_4$ es siempre una mezcla de $[AuCl_x(OH)_{4-x}]^-$ ($x = 0 - 4$).

Tabla 4.2 Especiación de $AuCl_4^-$ a varios pH. Fuente: Wang et al. (2009).

pH	$[AuCl_x(OH)_{4-x}]^-$ ($x = 0 - 4$)					Fórmula promedio
	x = 0	x = 1	x = 2	x = 3	x = 4	
1	-	-	+	+	+	$[AuCl_{2,91}(OH)_{1,09}]^-$
2	-	-	+	+	+	$[AuCl_{2,56}(OH)_{1,44}]^-$
3	-	-	+	+	+	$[AuCl_{2,46}(OH)_{1,54}]^-$
4	-	-	+	+	-	$[AuCl_{2,43}(OH)_{1,57}]^-$
5	+	+	+	-	-	$[AuCl_{1,09}(OH)_{2,91}]^-$
6	+	+	-	-	-	$[AuCl_{0,83}(OH)_{3,17}]^-$
7	+	+	-	-	-	$[AuCl_{0,67}(OH)_{3,33}]^-$
8	+	+	-	-	-	$[AuCl_{0,10}(OH)_{3,90}]^-$

- ausente; +: presente

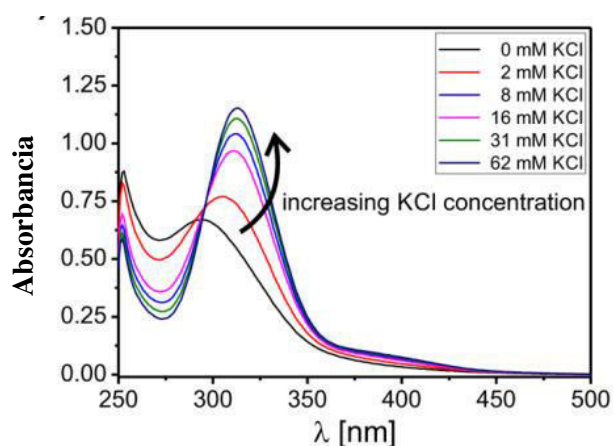


Figura 4.4 Espectros UV-vis de una solución de $HAuCl_4$ 0,125 mM, a un valor de pH de 3, afectadas por la adición de KCl . Fuente: Kettemann *et al.* (2016).

Los espectros de luz UV-vis de las especies de HAuCl_4 a diferentes pH dependen de los reactivos usados, tanto para estabilizar las especies como para variar el pH; en las figuras 4.5 y 4.6 se aprecia que los picos son el resultado de la especiación del HAuCl_4 como de su entorno químico, pues las diferencias se deben a que Wang et al. (2009) trabajaron con $8,905 \times 10^{-4}$ M de HAuCl_4 , reguladas por la adición de NaOH $6,166 \times 10^{-3}$ M (a) y Miranda et al. (2016), trabajaron con 0,45 mM de HAuCl_4 en una solución tampón de fosfato de sodio 26 mM, regulada por la adición HCl 1M o NaOH 1M.

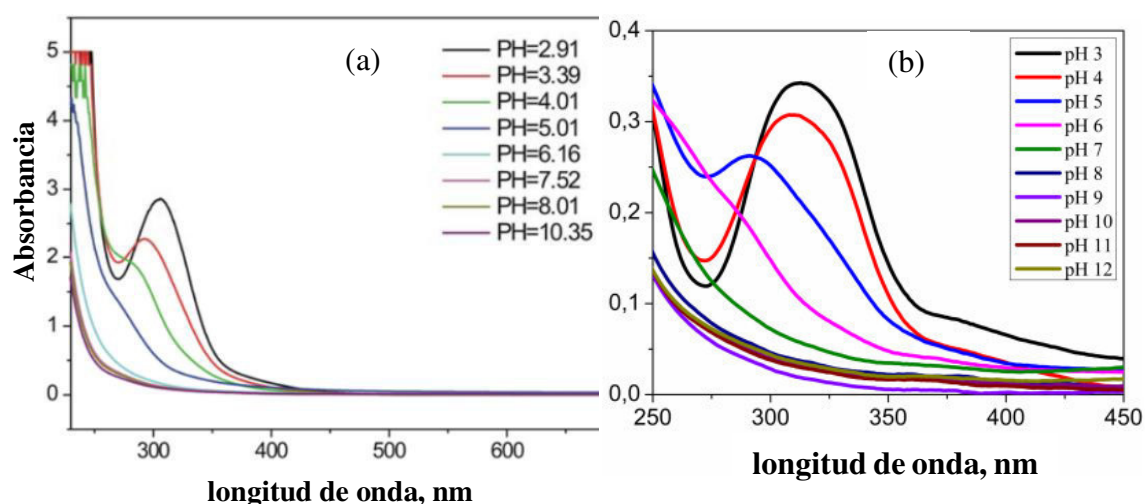


Figura 4.5 Espectros UV-vis de una solución de HAuCl_4 a diferentes valores de pH, (a) Fuente: Wang *et al.* (2009). (b) Fuente: Miranda et al. (2016).

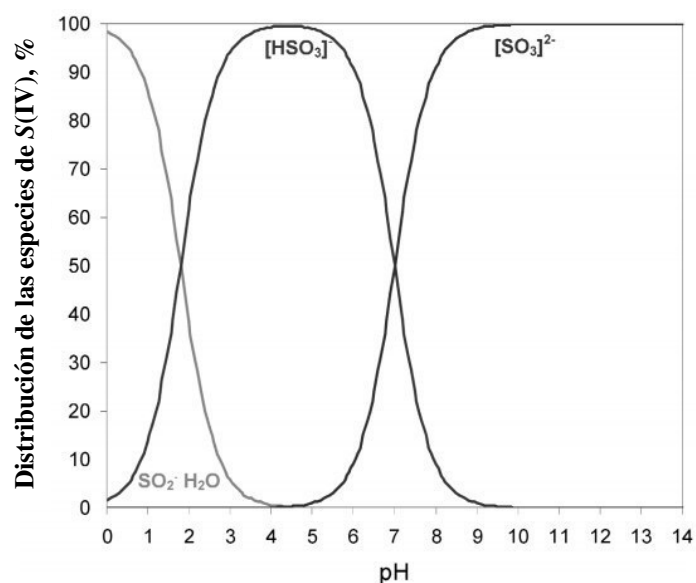


Figura 4.6 Relación entre el porcentaje de distribución de compuestos de azufre (IV) y el pH, a temperatura de 25°C . Fuente: Paclawski y Fitzner (2004).

La distribución de especies de S , figura 4.6, no es general, pues los sistemas considerados no incluyen la presencia de otros compuestos iónicos ni de diferentes concentraciones de estos.

En una solución fuertemente ácida ($\text{pH} = 1$), los iones complejos AuCl_4^- están presentes antes de la reducción, el espectro exhibe dos máximos de absorción a la longitud de onda $\lambda = 229$ y 315 nm, figura 4.7. Valores confirmados cercanamente por Goia y Matijević (1999), que estiman las bandas de absorción a 226 y 312 nm, correspondientes a las transiciones $p_\pi \rightarrow 5dx^2 - y^2$ y $p_\sigma \rightarrow 5dx^2 - y^2$ ligando-metal, indican claramente la presencia de los iones complejos planos cuadrados de AuCl_4^- .

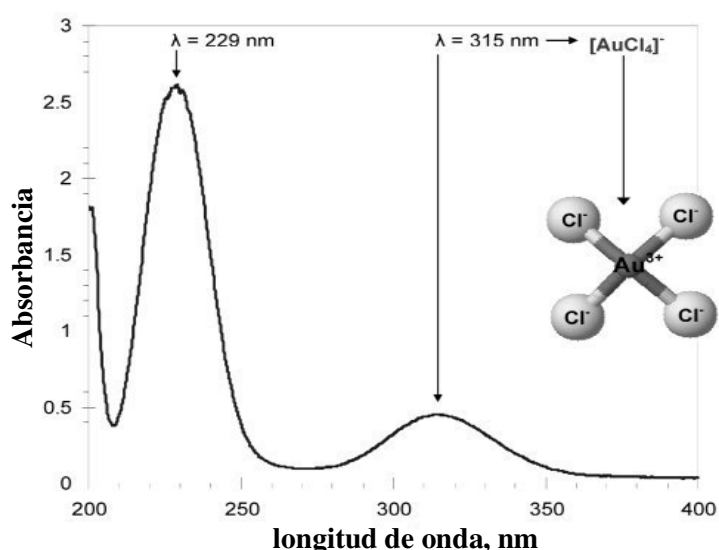


Figura 4.7 Espectros de los complejos de cloruro de oro (III). Los máximos de absorción son a longitudes de onda λ de 229 y 315 nm. Condiciones experimentales: $\text{pH} = 1$ y a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Fuente: Paclawski y Fitzner (2004).

Continuando con el trabajo de Paclawski y Fitzner, el registro espectroscópico permitió evaluar la concentración en el curso de la reacción después de la adición del reductor (NaHSO_3) a una solución de 1×10^{-4} M de AuCl_4^- . Este procedimiento experimental se repitió para cantidades crecientes del reductor desde $2,50 \times 10^{-4}$ a $30,00 \times 10^{-3}$ M. Un caso típico se presenta en la figura 4.8.

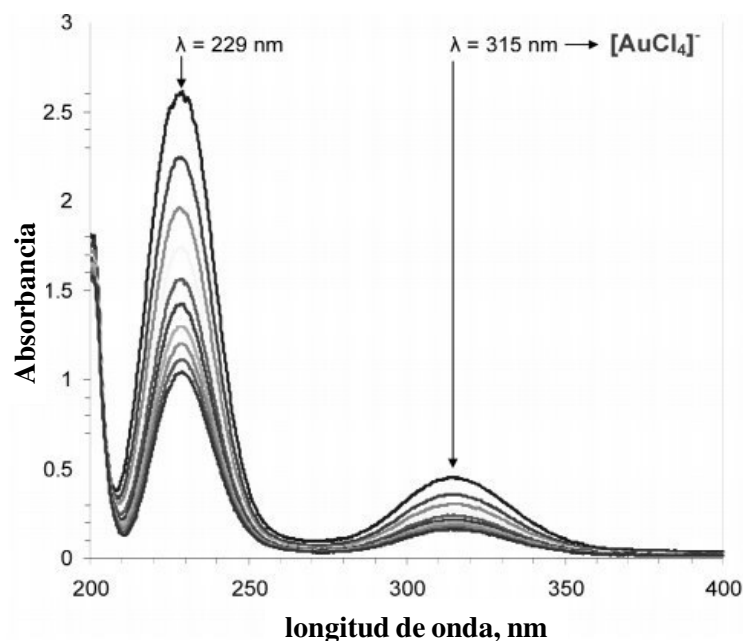
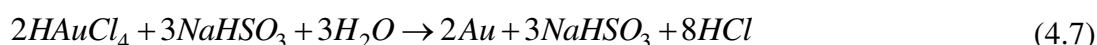


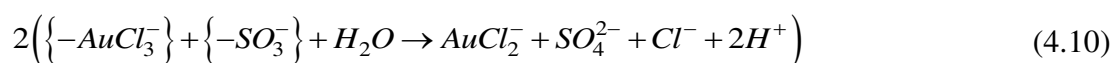
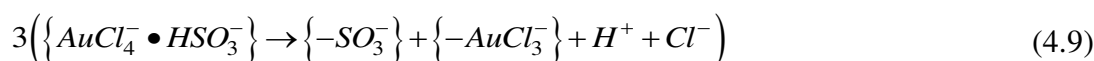
Figura 4.8 Evolución de la intensidad del enlace $AuCl_4^-$ durante la reacción con $NaHSO_3$. Relación de concentración del reactivo 1:7,5 ($C_{0,AuCl_4^-} = 8,33 \times 10^{-5}$ M, $C_{0,S(IV)} = 2,5 \times 10^{-4}$ M), pH = 1,3 y a $25 \pm 0,1^\circ C$. Fuente: Paclawski y Fitzner (2004).

Las conclusiones a las que llegaron Paclawski y Fitzner, en base a los espectros de luz UV-vis y otras técnicas, son las siguientes:

- Reacción general de reducción,



El cual consiste de los siguientes pasos elementales, ecuaciones (4.8) a (4.12), que involucra intermediarios, paso elemental como máximo del tipo bimolecular, reacción redox y reacciones de desproporción. Los autores enfatizan que trabajaron a condiciones muy ácidas.



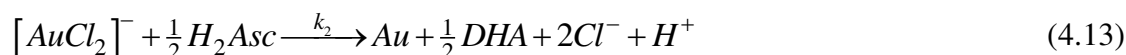


La secuencia es $Au(III) \rightarrow Au(II) \rightarrow Au(I) \rightarrow Au^0$; los iones complejos de oro (II) se desproporcionan con una alta velocidad en complejos de oro (I) y oro (III). Al mismo tiempo, un radical fuertemente reactivo puede reducir los iones de oro (II). Por lo tanto, la formación del complejo de oro (I) en la solución ahora se puede lograr mediante dos rutas paralelas. La constante de velocidad de la reacción $Au(I) \rightarrow Au^0$ determinado del modelamiento matemático para las condiciones experimentales $pH = 1,3$, $C_{0,S(IV)} = 1,875 \times 10^{-3} \text{ M}$, $I = 0,5 \text{ M NaCl}$ y rango para $C_{0,AuCl_4^-}$ de 5×10^{-5} a $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ es el de orden de unidades.

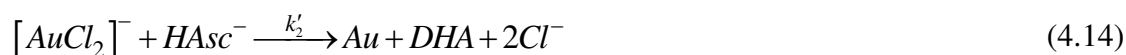
- La fuerza iónica, aumentando la concentración de $NaClO_4$, que no participa de la reacción y utilizando la ecuación de Brönsted – Bjerrum (B – B), se establece que se incrementa la constante de velocidad de la reacción.
- Los resultados mostraron que la velocidad de reacción aumenta con el incremento de la temperatura.
- Los experimentos mostraron que incluso un cambio de 31 veces en la concentración de iones Cl^- no afectó en gran medida las constantes de velocidad.
- El aumento de la concentración inicial de $AuCl_4^-$ puede causar la formación de oro metálico y esto sucede cuando la concentración inicial de iones de oro (III) excede los 10^{-3} M a un $pH = 1,3$.
- El aumento de la concentración del reductor incrementa la constante de velocidad de reacción, la misma que depende, en magnitud, de las concentraciones de sales presentes. Así para una misma concentración de $0,5 \text{ M}$ para $NaClO_4$, $NaCl$ y KCl se establece que cuando la concentración inicial del $S(IV)$ es la máxima de $30,00 \times 10^{-3} \text{ M}$ y se usa KCl se obtiene la máxima constante de velocidad.
- Las investigaciones del espectro UV-Vis de las soluciones de oro (III) durante la adición de $NaOH$ mostraron que la intensidad y las bandas de absorción cambian con el aumento del pH. El pH bajo es beneficioso para la formación de iones $AuCl_4^-$. Si hay suficientes iones Cl^- en la solución, los complejos tienen todos los ligandos Cl , que participan en la formación de las conexiones del puente y son responsables de la transferencia de electrones. Esto ayuda a reducir al $Au(III)$ y da como resultado la formación del complejo intermedio $AuCl_2^-$, que también tiene ligandos Cl^- . Para las condiciones experimentales trabajadas un $pH > 5$ favorece la formación del oro metálico.

4.2.2 Reducción de Au^+ a Au^0 , átomos de oro

La segunda etapa corresponde a la reducción de iones $Au(I)$ a $Au(0)$, y está relacionada con el proceso de formación de átomos de oro, así para el caso de reducción de sal de oro usando ácido ascórbico, H_2Asc , que produce átomos de oro y DHA (ácido deshidroascórbico), ecuaciones (3.33) y (3.34), Luty-Błoch et al. (2017), determinan que la constante de velocidad de la reacción $Au(I) \rightarrow Au^0$, a partir del modelamiento matemático para las condiciones experimentales $C_{0,Au(III)} = 0,15$ mM, $T = 25 \pm 0,1^\circ C$, $C_{0,Cl^-} = 0,0$ M, $pH = 3,16 \pm 0,05$ y rango de concentraciones C_{0,H_2Asc} de 0,3 a 1,5 mM, es de milésimas de segundo, lo que implicaría que este no es el paso controlante de la formación de átomos. Sin embargo, Gao y Torrente-Murciano (2020), sostienen que, en el mecanismo de Turkevich, este paso de reducción ($Au^+ \rightarrow Au^0$) es el limitante en la cinética de reducción de $Au(III)$ a Au^0 .



y/o



4.3 Etapa de Nucleación

Luego de la reducción del Au^{3+} debe proceder la etapa de nucleación, la que según Gorshkov y Privman (2010) procede por las fluctuaciones térmicas con suficiente energía para superar la energía libre superficial para la formación de pequeños embriones. La cinética de estos clústeres de tamaño de pocos átomos implica transiciones complicadas entre embriones de varios tamaños y formas, así como una reestructuración interna. Este es el comienzo de la segunda etapa de crecimiento de las nanopartículas acorde al esquema presentado en la figura 3.18 y que es descrito en el lado izquierdo como secuencia II. Los embriones pueden crecer por adición reversible de átomos, por agregación de clústeres, como también por reacción autocatalítica de Au^{3+} en la superficie de estos embriones. Adicionalmente puede darse una maduración tipo Ostwald, figura 3.19, la que se analizará más cuando se aborde la formación de las denominadas partículas primarias.

La nucleación es descrita primordialmente por la Teoría de Nucleación Clásica (CNT¹¹), que se sostiene en principios de la termodinámica y la cinética. Banfield y Navrotsky (2001) explican que esta teoría presume que la formación de una fase condensada comienza con el

¹¹ En la literatura inglesa de Classical Nucleation Theory

desarrollo de un “núcleo crítico”. Se supone que este núcleo se forma por fluctuaciones aleatorias de unidades más pequeñas, generalmente átomos o moléculas individuales. Una vez formado, este núcleo tiene una mayor probabilidad de crecer más que de perder masa, y el sistema puede entrar en una etapa de crecimiento. Se supone que el núcleo tiene la misma estructura, densidad, etc. que la fase principal y las mismas energías de interacción con las fases adyacentes (tensión superficial, etc.). Esta concepción ha demostrado ser valiosa en general, pero algunas de sus suposiciones son difíciles de probar o incorrectas a nivel molecular. El hecho primordial de cuantificar experimentalmente su tamaño y número de átomos que lo conforman es una tarea muy difícil y sujeta a mucha incertidumbre.

Utilizando partículas esféricas de radio r , a estas partículas deberíamos llamarlas embriones, la energía libre viene dada por la siguiente ecuación, Tanuma (2017):

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{RT}{v} \ln S \quad (4.15)$$

γ es la energía libre por unidad de área de la interface, tensión superficial de la partícula, v es el volumen molar (volumen/número de átomos) y S es la sobresaturación (concentración de átomos respecto a la dada por su límite de solubilidad, C/C_s). El término de energía libre superficial (el primer término a la derecha) domina para r lo suficientemente pequeño como para que ΔG sea inicialmente positivo, aumentando hasta un máximo de ΔG en el radio crítico r^* ,

Está claro que si ΔG es negativo (caso de sobresaturación), entonces el cambio de energía libre es un máximo para algunos núcleos de tamaño dependiendo de la temperatura. Cuanto más baja es la temperatura, más pequeño es este núcleo y menor es el cambio necesario en la energía libre para estabilizarlo. Si se mantiene constante T , el valor crítico para r^* , ver ecuación (4.16), se obtiene resolviendo la derivada [$d(\Delta G)/dr = 0$] de la ecuación (4.15).

$$r^* = \frac{2v\gamma}{RT \ln S} \quad (4.16)$$

Con algunos otros supuestos, es posible cuantificar el número de núcleos críticos y la tasa de nucleación para este modelo. Suponemos que la adición de un solo átomo define el límite entre un núcleo subcrítico y supercrítico, y que podemos usar las estadísticas de Maxwell-Boltzmann, expresada en la ecuación (4.17), siendo k_B el factor de proporcionalidad que relaciona la energía cinética relativa promedio de las partículas con la temperatura T . Si el

número total de átomos es N_T , entonces el número de núcleos de tamaño crítico es aproximadamente:

$$N = N_T e^{-\Delta G/k_B T} \quad (4.17)$$

Adaptando lo afirmado por Tanuma (2017), el tamaño de los clústeres críticos y la altura de la barrera de energía asociada ΔG disminuyen al aumentar S , pero la barrera nunca desaparece, ver figura 4.9. Por lo tanto, la formación de partículas solo puede proceder como un proceso termodinámicamente favorable si esta barrera se supera mediante la formación de embriones de tamaño crítico por colisiones moleculares fortuitas dentro de la solución.

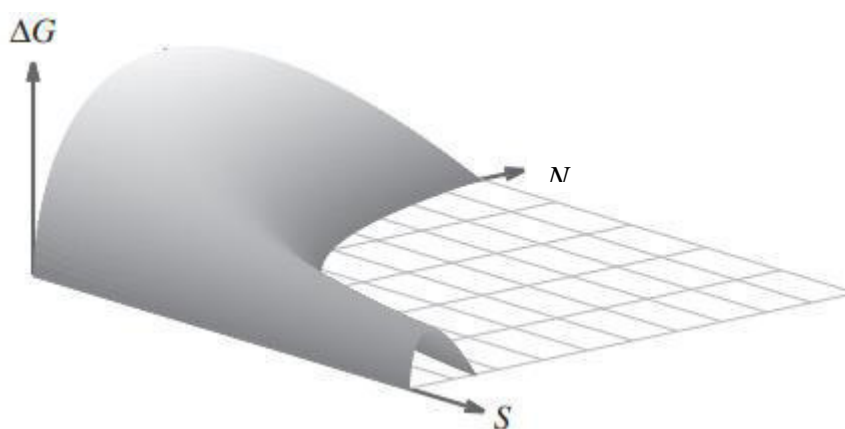


Figura 4.9 Superficie ΔG - N - S que muestra la energía de formación libre de Gibbs, a temperatura constante. Fuente: Tanuma (2017).

Wang et al. (2014) fundamentan, en base a la CNT, que la fuerza motriz termodinámica para el crecimiento de cristales es la energía reticular o la energía cohesiva liberada por el ensamblaje de la red cristalina. La barrera de nucleación que se debe superar en pequeños tamaños del núcleo de cristal se genera por la energía interfacial entre la superficie del núcleo de cristal y la fase en la que crece. Debido a que la energía reticular (cohesiva) liberada crece al cubo del radio y la energía interfacial consumida solo como el cuadrado del radio, el crecimiento finalmente se vuelve espontáneo para núcleos de cristal que superan un tamaño crítico. Las energías reticular e interfacial se compensan con precisión en el tamaño crítico, lo que indica que un núcleo de tamaño crítico tiene la misma probabilidad de crecer o redisolverse en la fase de crecimiento. La CNT es el proceso de generar núcleos de tamaño crítico a través de la interacción de las redes (cohesivas) y las energías interfaciales.

Banfield y Navrotsky (2001) sostienen que este enfoque clásico (más tarde modificados con términos de energía que incluyen tensión, coherencia con un sustrato, dependencia de la

temperatura, cambios de volumen de la interface, etc.) es una teoría macroscópica y, por lo tanto, no es sorprendente que la existencia de diferentes tipos de enlaces moleculares en los sistemas físicos dé lugar a grandes desviaciones de las tasas de nucleación predichas clásicamente. Añaden, que una de las suposiciones de CNT es que la formación del núcleo crítico ocurre por agregación de unidades de monómero al núcleo subcrítico, descuidando la agregación de clúster a clúster como un proceso de nucleación, lo que parece ir en contra de la intuición. Sin embargo, se ha demostrado a través de la teoría de escala que, dadas suposiciones razonables, la adición/sustracción de monómeros es, con diferencia, el proceso más importante. Una forma completamente diferente de considerar la nucleación utiliza una suma de todos los procesos competitivos que pueden producir núcleos de tamaño crítico y un mayor crecimiento. Este enfoque fue sugerido por primera vez por Smoluchowski (1917), y generalmente se emplea hoy en día en procesos de agregación. Este enfoque brinda una visión directa de los aspectos dinámicos de la formación del núcleo, ya que considera cada tipo discreto de tasa de agregación/desagregación (desde la adición de monómeros de átomos y moléculas a un grupo de tamaño determinado, hasta la adición/desintegración de clústeres más grandes). Se ha denominado un enfoque "cinético" de la nucleación y el crecimiento, ya que las energías discretas y los equilibrios termodinámicos se reemplazan por términos probabilísticos para la formación de clústeres. Por lo tanto, el concepto de núcleo crítico se reemplaza por distribuciones de tamaño de partículas en función del tiempo.

La ecuación de Smoluchowski en su forma más simple describe las tasas de formación y reducción de clústeres (Jeldres et al. (2018):

$$\frac{dn_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} K(i, j)n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{\infty} K(i, k)n_i \quad (4.18)$$

El primer término representa la tasa de creación de clústeres de un tamaño determinado a partir de clústeres más pequeños, mientras que el segundo término representa la pérdida de dichos clústeres a través de reacciones con otros clústeres. La ecuación es, por lo tanto, una descripción de un conjunto de ecuaciones de tasa acopladas. Los términos K son coeficientes de velocidad de reacción y pueden ser expresiones matemáticas complejas. Por ejemplo, la reorganización de clústeres, la fragmentación en varios clústeres más pequeños y la probabilidad de permanencia pueden integrarse en un término K dado.

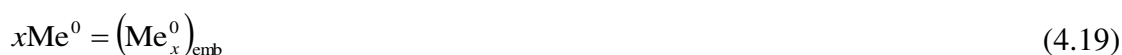
El proceso de nucleación se puede dividir en categorías diferentes, Salas et al. (2012), 1) nucleación primaria homogénea, donde los solutos moleculares se disuelven completamente en un líquido en ausencia de cualquier interfaz sólida. 2) Nucleación primaria heterogénea,

que es inducida por superficies sólidas (es decir, semillas) presentes en el sistema. Estas superficies extrañas pueden tener una energía superficial más baja que la de una nueva partícula, de tal manera que la nucleación tiene lugar a una concentración crítica más baja. No es probable, pero no imposible, que los procesos de nucleación primaria homogénea y heterogénea sucedan al mismo tiempo, porque la concentración mínima (C_{\min}) de nucleación heterogénea es mayor que la C_{\min} de nucleación homogénea; esto conlleva, Kashchiev (2000), que la nucleación homogénea domine a alta sobresaturación mientras que a bajas sobresaturaciones prevalece la nucleación heterogénea. 3) Nucleación secundaria, ocurre en la etapa de crecimiento de las nanopartículas y puede ser nucleación homogénea y heterogénea.

Gorshkov y Privman (2010) explican que la nucleación por ráfagas demuestra otro enfoque de selección de tamaño mediante el cual el lado izquierdo del pico se erosiona lo suficientemente rápido en comparación con el ensanchamiento del pico, por procesos de engrosamiento, para mantener una distribución estrecha. En la síntesis de NP, el mecanismo principal de la formación temprana del pico es por nucleación explosiva, cuando los núcleos de tamaños mayores que el tamaño crítico se forman a partir de "embriones" de clústeres más pequeños al crecer superando la barrera de nucleación.

4.3.1 Formación de embriones

Goia y Matijević (1999b) establecen que los átomos de metal generados por reducción en soluciones homogéneas son esencialmente insolubles en el líquido y, por lo tanto, se agregan gradualmente en clústeres, llamados embriones:



Salas et al. (2012): estos embriones son el resultado de colisiones de iones o moléculas en la solución en un proceso conocido como autonucleación; los núcleos se forman y disuelven continuamente. En Gorshkov y Privman (2010), las fluctuaciones térmicas provocan la formación de pequeños embriones. Este proceso está controlado por la barrera de energía libre impuesta por la energía libre superficial. La cinética de estos clústeres de tamaño de pocos átomos implica transiciones complicadas entre embriones de varios tamaños y formas, así como una reestructuración interna.

Asimismo, Goia y Matijević (1999b) indican que los embriones son entidades dinámicas involucradas en un proceso continuo de disociación-condensación y como tales aún

representan una verdadera fase de solución. Es resaltante notar que los clústeres metálicos muy pequeños, aquellos que contienen un número de átomos correspondiente a los llamados “números mágicos”, son más estables. Los embriones de tamaño intermedio probablemente se disocian o crecen para alcanzar estos estados favorecidos. A medida que se generan nuevos átomos de metal en un sistema, los embriones alcanzan un tamaño crítico y se separan de la solución como partículas sólidas, los núcleos $(Me_n^0)_{nucl}$:



You y Fang (2016) presentan otros mecanismos alternos al proceso delineado por la CNT, mediante tres vías diferentes para la generación de los núcleos iniciales y la formación de semillas de nanocristales metálicos en una solución. La primera vía es la formación de semillas y nucleación clásica mediada por átomos, representada esquemáticamente en la figura 4.10, donde los átomos se agregan en clústeres y crecen por difusión de otros átomos alrededor de ellos. Las otras dos vías son procesos **no clásicos** de formación de semillas y nucleación mediada por partículas. En la segunda vía, de la mayor cantidad de clústeres ultrapequeños, agregados de átomos, siguen una agregación de éstos para formar nanosemillas cristalinas; Shields et al. (2010) denotaron esta vía como "nucleación y crecimiento agregativo". En la tercera vía, los iones metálicos no se reducen completamente al comienzo del proceso, los iones parcialmente reducidos se agregan para formar complejos con aniones, ligandos o moléculas de disolvente, haciendo que las AuNP, en estas dimensiones, exhiban una alta reactividad y fomenten la reducción autocatalítica del Au(I).

Li et al. (2014), demuestran que cuando dos nanoclústeres entran en contacto, la reorganización de los enlaces puede provocar un aumento local de la temperatura (p. ej., más de 100 K para un clúster de 500 átomos), lo que puede acelerar el proceso de coalescencia mejorando la migración superficial. Esto puede proporcionar una explicación a la observación de que la forma de los clústeres de Au alcanza el equilibrio en poco tiempo durante el proceso de coalescencia. Después de la coalescencia, los nanoclústeres de Au se someten a un reordenamiento atómico cooperativo para minimizar su energía total. Muestran experimentalmente el proceso completo de migración, coalescencia y reordenamiento atómico cooperativo de clústeres de Au. Así, se forma un clúster grande a través de la migración y la fusión de tres clústeres relativamente más pequeños, para minimizar el estrés total de la superficie, la relación entre la superficie y el volumen y la energía de la superficie, el clúster grande sufre una alternancia de forma sustancial por migración de la superficie y

reordenamiento atómico. El clúster de Au finalmente se transforma en un octaedro truncado. Los mecanismos asociados a la etapa III se presentan en la figura 4.10.

Nguyen *et al.* (2011) generalizan el desarrollo de los embriones como el proceso de reducción seguido de colisión de iones, átomos y clústeres. En la figura 4.10, el reservorio es la fuente de suministro de átomos puede darse por un flujo continuo de reactantes, véase el trabajo de Wagner y Köhler (2005), por inyección de reactantes a semillas en procesos escalonados, Zheng *et al.* (2013) y Ziegler y Eychmüller (2011), y por reacciones lentas o altas concentraciones de los reactantes, Zabetakis *et al.* (2012), que generen una fuente de átomos por encima de su nivel de saturación en la solución reactante.

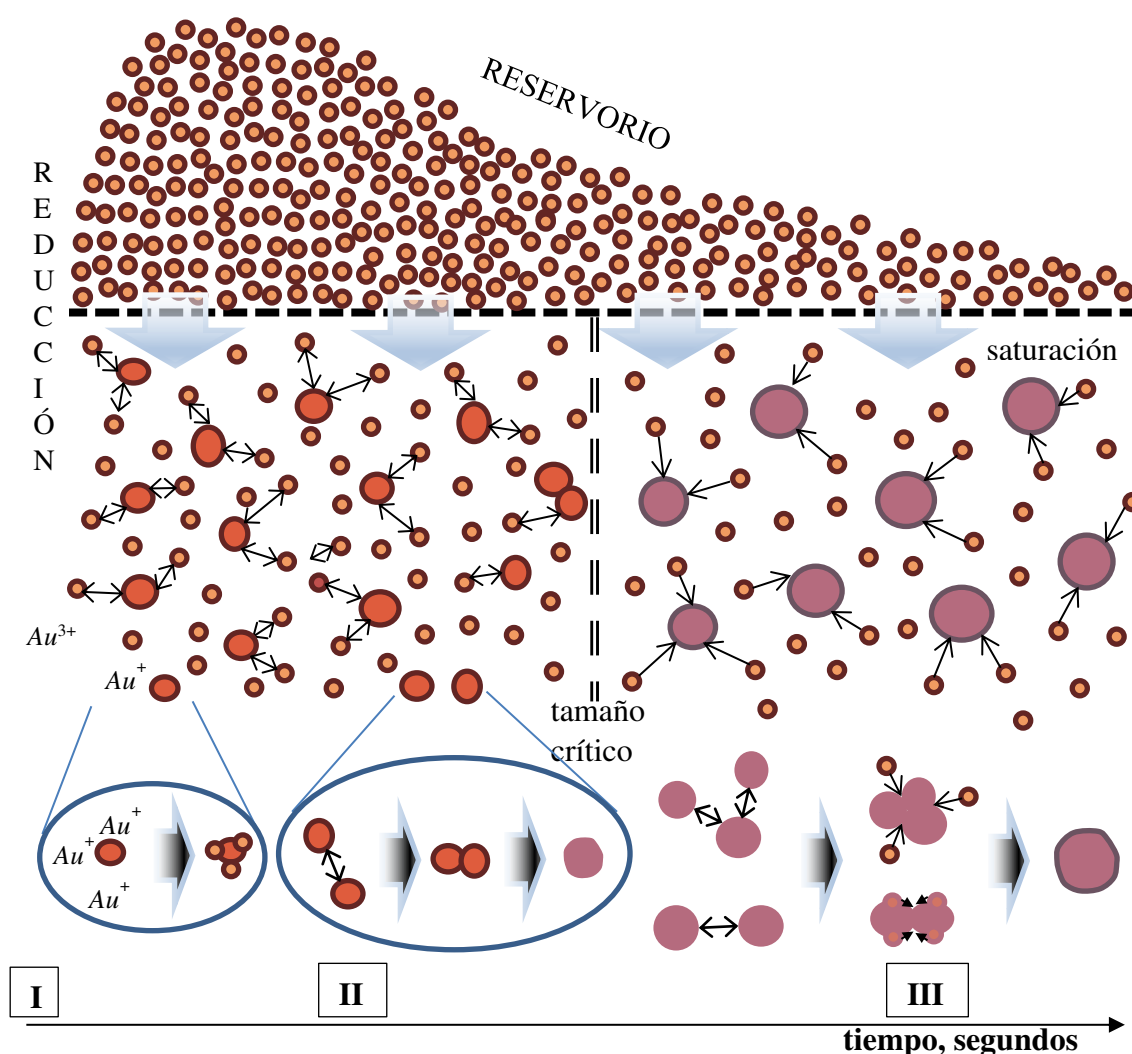


Figura 4.10 Proceso de formación de núcleos: (I) reducción de Au^{3+} y formación de átomos; (II) formación de embriones y (III) formación de núcleos. Desarrollado en base a las fuentes presentadas en los párrafos correspondientes.

Para Gorshkov y Privman (2010), la nucleación por explosión ocurre en una solución sobresaturada con una concentración de monómero dependiente del tiempo $c(t)$. Como es típico de los enfoques de la teoría de la nucleación, presumen que las fluctuaciones térmicas provocan la formación de pequeños embriones. Este proceso está controlado por la barrera de energía libre impuesta por la energía libre superficial. La cinética de estos grupos de tamaño de pocos átomos implica transiciones complicadas entre embriones de varios tamaños y formas, así como una reestructuración interna.

Wang et al. (2014) coligen que hay varios escenarios diferentes en los que una NP puede alcanzar su forma de energía mínima: 1) el NP es un líquido o tiene suficiente fluidez estructural (por ejemplo, maleabilidad en estructuras metálicas), de modo que pueda fluir hacia la forma de energía mínima; 2) el material de los NP se disuelve y vuelve a depositar continuamente, alcanzando así un equilibrio; 3) los átomos de la superficie están migrando rápidamente, equilibrando las facetas externas, 4) durante el crecimiento del NP, su forma tiene la energía mínima en cada paso, por lo que la forma final también se controla termodinámicamente. Los puntos 2) y 3) son los mecanismos detrás de la unión y reconfiguración esférica de dos clústeres en la figura 4.10.

Salas et al. (2012) sustentan que la estabilidad de los núcleos críticos depende de la altura de la barrera de energía libre (ΔG): si es alta en comparación con la energía térmica (k_B), la posibilidad de formar tales núcleos es insignificante y no se formarán partículas. Sin embargo, si la barrera de energía libre es lo suficientemente baja, la tasa de nucleación tiende a ser infinita.

Stein et al. (2015) explican que para que exista la barrera de nucleación, los pequeños clústeres iniciales deben ser menos estables que los monómeros solubilizados. En el crecimiento de cristales, hay un cambio drástico en el entorno de un átomo/ion en la forma solubilizada al cambiar a un estado adsorbido en la superficie de un núcleo, pero tal cambio debería ser mucho menor para un NP coloidal, que ya es una fase sólida desde el principio. Por lo tanto, la barrera de energía para la nucleación durante el ensamblaje de los supercristales debería ser mucho menor. Una consecuencia de este argumento es que la ausencia de la barrera de energía para la nucleación invalidaría el concepto de “tamaño crítico” durante la formación de clústeres de NP. Un posible contraargumento de esta propuesta es que, aunque la barrera de energía para la nucleación de las NP es mucho menor que la de los átomos, la energía cinética de las NP (su movimiento browniano) también es mucho menor. Sin la barrera de energía para la nucleación, los monómeros se agotarían

porque no están siendo regenerados por la disociación de los grupos iniciales. Con pocos monómeros restantes, la última etapa de agregación estaría dominada por la colisión de clústeres, en oposición a la adición de monómeros.

Koehler et al. (2014) establecen que la agregación intermedia de nanopartículas de metales nobles también puede ocurrir durante su formación por el cambio del potencial electroquímico en el proceso de crecimiento debido a la actividad electroquímica de los iones metálicos de alta afinidad electrónica. Es decir, en el caso de un exceso de agente reductor, debe esperarse que esté presente un potencial mayor e incluso un potencial positivo en la primera fase de la formación de partículas si está presente una cierta concentración de iones metálicos. Este potencial cae cuando la disponibilidad de iones metálicos llega a su fin y luego se desplaza hacia un potencial negativo constante determinado por el carácter y la concentración del agente reductor. La probabilidad de agregación aumenta dramáticamente durante el paso de un potencial electroquímico relacionado con partículas sin carga. En esta fase, se pueden formar partículas más grandes. Pero, después de lograr potenciales más bajos, el estado coloidal se puede estabilizar nuevamente mediante una carga más alta de las partículas individuales. La agregación se induce en muchos casos mediante la adición de iones, que pueden adsorberse en la superficie de la partícula, compensar su carga e inducir la agregación, precipitación y posterior sedimentación de la partícula. Un cambio en las cargas o ligandos de las nanopartículas modula la interacción partícula/partícula. Puede causar coagulación y precipitación, pero también puede usarse para controlar el ensamblaje de nanopartículas. Es evidente que estos parámetros eléctricos no solo son responsables de la autoorganización molecular sino también de la interacción y ensamblaje de las nanopartículas.

En Gorshkov y Privman (2010), específicamente, la variación de la tensión superficial del nanoclúster con su radio se acompaña de una variación de la "concentración de equilibrio" efectiva y da lugar a la maduración de Ostwald (OR¹²) impulsada por el intercambio de monómeros. Este y otros posibles procesos de engrosamiento, como la agregación de clúster a clúster, se ignoran aquí porque se espera que la nucleación de ráfagas sea inicialmente un proceso rápido. Sin embargo, para tiempos posteriores, estos procesos adicionales de engrosamiento ampliarán gradualmente (mientras crecen aún más) la distribución del tamaño de partícula, ver la figura 4.11. Algunos autores mencionan que este mecanismo OR

¹² De lo expresado en la literatura inglesa como Ostwald Ripening

genera polidispersión de tamaños mientras que otros los sitúan como un proceso de enfoque de tamaño.

Salas et al. (2012), explican que, durante el proceso de maduración de Ostwald, las nanopartículas más pequeñas se disuelven y recrystalizan en la superficie de partículas más grandes, debido a que presentan una mayor relación superficie/volumen. Los átomos de la superficie son menos estables que los átomos a granel porque tienen menos cantidad de vecinos; esto implica que las nanopartículas más pequeñas son más inestables que las más grandes. Para minimizar la energía total, las moléculas en la superficie de la nanopartícula más pequeña se desprenden de la partícula y se difunden en la solución. Estas moléculas libres en solución tienden a condensarse en la superficie de las partículas más grandes. Después de cierto tiempo, todas las nanopartículas pequeñas finalmente se disolverán, por lo que la población de partículas se vuelve monodispersa. Tran y Nguyen (2011) identifican un tamaño crítico por el cual las partículas más pequeñas que este deberían tener mayor solubilidad y, por lo tanto, deberían ser inestables en la solución; por el contrario, las partículas más grandes poseen una baja solubilidad y son estables en las condiciones dadas.

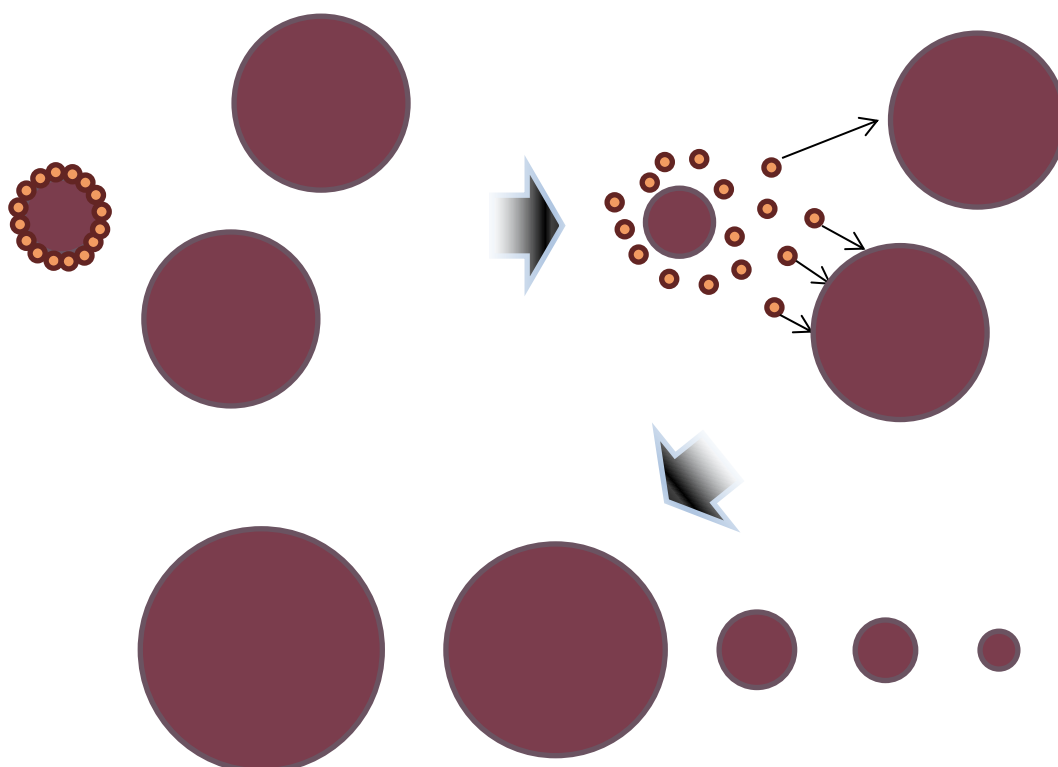


Figura 4.11 Mecanismo esquemático de la maduración de Ostwald. Basado en un esquema de Mwasame et al. (2019).

4.3.2 Factores, fenómenos y mecanismos

Li et al. (2011), acorde al protocolo de Turkevich, encuentran que el pH óptimo para producir AuNP monodispersas es alrededor de 6,5, este fenómeno no se encontró en el caso de pH bajo, y se indica que la etapa de crecimiento de las nanopartículas es diferente a pH bajo y medio. Por lo tanto, la diferencia en la etapa de crecimiento de las nanopartículas a pH bajo y medio puede resultar en la diferencia de la polidispersidad de tamaño de las AuNP finales.

Perera et al. (2016) hacen un análisis profundo de la influencia de los electrolitos; así a altas concentraciones pueden inducir la agregación de las NP, que puede entenderse fácilmente mediante la teoría de la doble capa eléctrica (EDL¹³); sin embargo, el modelo EDL existente solo explica interacciones de electrolitos en las interfaces sólido/líquido con cargas preexistentes fijas y cómo tales interacciones pueden alterar las concentraciones de electrolitos y promover modificaciones morfológicas. La mayor parte de los estudios sobre la unión de electrolitos a las NP se centraron principalmente en los cationes o los aniones, mientras que la potencial coadsorción de cationes y aniones en las NP y las interacciones catión-anión facilitadas por las NP permanecen en gran parte desconocidas.

Zhao et al. (2012) sostiene que en presencia de NaCl 10 mM, el consumo de monómeros de HAuCl₄ se hizo un poco más rápido en la etapa inicial de la reacción (0-3,5 min). Esto es razonable ya que la adición de NaCl promoverá la formación de precursores de oro (III) que contienen más iones cloruro. Los precursores con más iones de cloruro y por lo tanto una mayor actividad deberían contribuir a la formación de más núcleos, y por lo tanto disminuir el tamaño de las nanopartículas de oro resultantes. Es probable que la adición de iones cloruro pueda promover la disociación de los ligandos de citrato en la superficie de la partícula, lo que da como resultado un aumento del potencial zeta y una disminución de la estabilidad de las nanopartículas de oro.

Perera et al. (2016) infieren que las interacciones de los electrolitos ionizados con la superficie sólida son drásticamente más complicadas y pueden ocurrir varios escenarios diferentes. Primero, solo los cationes o aniones se adsorben directamente en las superficies de las NP y sus contraiones con carga opuesta se ubican en la capa de difusión; en este caso, la carga neta en las superficies de las NP depende del número y estados de carga de los cationes o aniones adsorbidos. Segundo, los cationes y aniones inicialmente dispersos en una solución acuosa se adsorben y localizan juntas en las NP y forman pares de iones

¹³ En la literatura inglesa de Electric Double Layer

compactos, que pueden verse como un emparejamiento de iones asistido por las NP, siendo que la unión de un electrolito es equivalente a la de un ligando neutro. Tercero, tanto los cationes como los aniones se adsorben directamente en las NP, pero en diferentes ubicaciones espaciales. En este caso, el electrolito forma pares de iones separados en la superficie y la carga neta de las NP puede ser cero, positiva o negativa según el número relativo de aniones adsorbidos frente a los cationes y el estado de carga de los iones.

Aunque existe una amplia literatura sobre el efecto de los electrolitos en la estabilidad de la dispersión de las AuNP en el agua, la mayoría se centra en los aniones, y se cree que la capacidad de los aniones para estabilizar las AuNP libres de ligandos sigue la conocida serie de Hofmeister, ver Pollard y Beck (2016). Sin embargo, tanto los aniones como los cationes tienen efectos significativos en la estabilidad de la dispersión de AuNP en el agua. Para electrolitos con el mismo catión, pero diferentes aniones ($X = Cl^-$, Br^- , I^-), las concentraciones umbral para inducir la agregación de AuNP difieren significativamente para estas diferentes sales de haluros. Debido a que las únicas diferencias entre estos electrolitos son los cationes, la diferencia aparente en sus concentraciones umbral para inducir la agregación de AuNP manifiesta explícitamente los efectos drásticos de los cationes en la agregación de AuNP. Por el contrario, el cambio de aniones ($X = Cl^-$, Br^- , I^-) da como resultado una diferencia mucho menor. Esto contrasta marcadamente con la idea de que los aniones son específicamente responsables de la estabilidad de las AuNP.

La naturaleza química de ciertos cationes orgánicos (ligandos), como de tener electrones π y n y de energías de hidratación más pequeñas que, por ejemplo K^+ , hace prevalecer que se coadsorban más fácilmente con iones de haluro en las AuNP y reduzcan más eficazmente las densidades de carga en las superficies de AuNP, induciendo la agregación de las AuNP y reduciendo la fusión de las AuNP. Además de su cooperatividad, la unión directa de cationes y aniones a las AuNP también puede ser competitiva cuando el área de superficie de las AuNP es limitada en comparación con la cantidad de electrolitos agregados. Cuanto más fuerte se une el catión a las AuNP, menos cantidad de anión se adsorbe en las AuNP y viceversa. La competencia entre la adsorción directa de cationes y aniones ocurre cuando el área de superficie de AuNP es demasiado pequeña para acomodar todas las especies iónicas en las soluciones de unión de ligandos, Perera et al. (2016).

La influencia de la movilidad y tipo de iones en el potencial de reducción es estudiada por Closson (2016), quién concluye que, en la síntesis de Turkevich, el mayor tamaño y por consiguiente menor movilidad de los iones de potasio respecto a los de sodio de sus sales de

citrato reduce la reactividad y, por lo tanto, produce tasas de reacción más lentas del citrato para la reducción de los iones Au^{3+} ; además de que produce menos agregación. Se espera que un potencial redox estándar, ΔE^0 , mayor conduzca a una mayor sobresaturación y, en consecuencia, a un mayor número de núcleos formados. Dado que los potenciales redox tanto del oro como del ácido isoascórbico, reductor usado en este trabajo, tienen una dependencia pronunciada del pH, la magnitud de ΔE^0 debe cambiar con la acidez de la reacción, teniendo un impacto en el tamaño de partícula primaria, Goia y Matijević (1999).

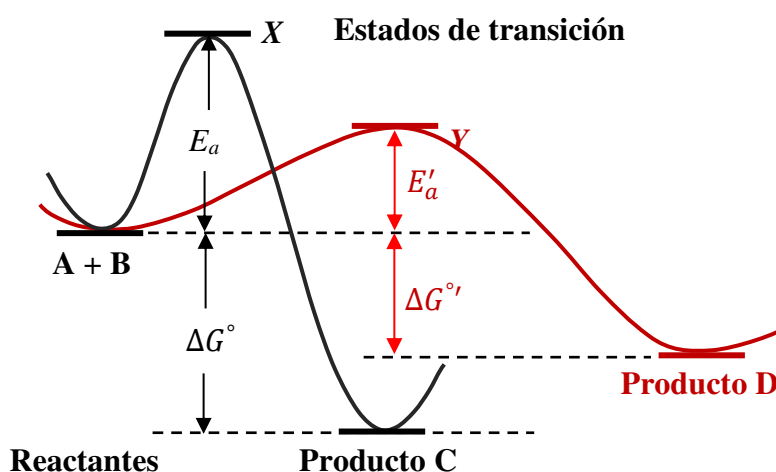


Figura 4.12 Panorama energético simple que ilustra la elección entre productos. Fuente: Wang et al. (2014).

Tanto los procesos de nucleación y crecimiento están controlados por la termodinámica y/o la cinética, cuyas diferencias son explicadas por Wang et al. (2014), siendo en algunos casos el proceso controlado fundamentalmente por uno de ellos. La figura 4.12 describe las diferencias entre productos controlados termodinámicamente y cinéticamente de un proceso de reacción química; así se presenta el panorama de energía potencial de dos reacciones competitivas, donde C es el producto termodinámicamente favorecido y D es el cinéticamente favorecido. Wang et al. (2014) establecen que, en un experimento típico, se observa un resultado resaltante (por ejemplo, nanocristales con una forma determinada) y se anota un parámetro experimental clave (por ejemplo, concentración del ligando). Se puede explicar que los ligandos estabilizan un conjunto particular de facetas, lo que conduce a la forma de los nanocristales. Si bien esta afirmación puede ser correcta, ciertamente no es una explicación completa. En la propuesta mecanicista, se debe determinar si las facetas estabilizadas conducen al producto final más estable o al camino más favorable hacia el producto, por ejemplo, el crecimiento preferencial en las facetas inestables. Además, a

diferencia de las moléculas con composición idéntica, una colección de NP, independientemente de cuán uniforme sea, siempre tiene una cierta distribución en términos de tamaño, forma, densidad de ligando de superficie e incluso composición química.

Por último, en los fenómenos típicos, como el crecimiento, la agregación y la evolución morfológica, existen incertidumbres a nivel molecular. Por ejemplo, durante la agregación, el área de contacto entre las NP y la densidad del ligando en ellas son de importancia crítica para la estabilidad del grupo resultante, pero tales propiedades son muy variables en la mezcla y muy difíciles de caracterizar.

4.3.3 Entorno electrónico en la superficie de los clústeres

En la nanosíntesis, la energía de la superficie suele ser el factor clave que contribuye, porque la cantidad de materiales y su composición química no suelen cambiar, en la coalescencia o la evolución morfológica. En este contexto, al considerar los posibles estados de las NP de diferentes tamaños y formas, la principal diferencia es el número de átomos/moléculas superficiales, que tienen interacciones menos favorables que las internas, Wang et al. (2014).

Hotze et al. (2010) explican que a medida que una partícula disminuye de tamaño, existe un mayor porcentaje de sus átomos en la superficie. Como resultado, la estructura electrónica, el comportamiento de la carga superficial y la reactividad superficial pueden verse alterados. He et al. (2008) informaron que a medida que el tamaño de las partículas se hacía más pequeño, las partículas se volvían más susceptibles a una contracarga superficial; añaden que estudios recientes sugieren que la redistribución y el entorno de coordinación cambiante de la carga y los átomos en las superficies de las NP influye fuertemente en su reactividad.

Koehler et al. (2014) sostienen que las nanopartículas metálicas en estado coloidal están marcadas, típicamente, por carga eléctrica. La combinación de un exceso de carga eléctrica y la movilidad de las cargas eléctricas en el interior de las partículas suponen una importante analogía entre las nanopartículas y los iones moleculares y moléculas con electrones deslocalizados. Durante el crecimiento posterior, la partícula representa un sistema electroquímico de circuito abierto con el carácter de un electrodo mixto. El agente reductor transfiere cargas eléctricas negativas a la partícula (proceso parcial anódico), los iones metálicos o complejos transfieren cargas eléctricas positivas a la partícula (proceso parcial catódico). Los procesos electroquímicos resultantes y el potencial de circuito abierto U están determinados por el carácter y la intensidad de los procesos parciales catódico y anódico. Los ligandos, que se adsorben en la superficie de la partícula, pueden afectar la carga neta

de la partícula y, por lo tanto, modular su potencial electroquímico. La partícula en crecimiento, en sí misma, actúa como un conductor eléctrico, y los electrones pueden transportarse desde los sitios activos anódicos a los catódicos en la superficie de la partícula.

Perera et al. (2016) señalan que los efectos de contraiones en las interacciones de electrolitos con las *AuNP* también se manifiestan en la adsorción cuantitativa de electrolitos a las *AuNP*. Así, es probable que los cationes y aniones en exceso que se confinarán en la capa de difusión que rodea a las *AuNP* cargadas sean Na^+ o Cl^- mucho más concentrados en lugar de los agregados de baja concentración en soluciones. De manera similar, los cationes tienen un efecto significativo en la adsorción de aniones en las *AuNP*; las cantidades de haluros adsorbidos disminuyen drásticamente cuando los contraiones cambian de K^+ a otros de mayor complejidad y tamaño. No obstante, las drásticas diferencias en la adsorción de Br^- e I^- en las *AuNP* entre sus respectivas sales de K^+ y otros de mayor complejidad y tamaño demuestran que las afinidades de unión de aniones y las capacidades de adsorción en las *AuNP* dependen críticamente de los cationes presentes en las soluciones. El efecto de contraión puede ser altamente específico de la NP. Por lo tanto, las conclusiones extraídas de un tipo de NP no son necesariamente aplicables a otros tipos.

De Koehler et al. (2014): los electrones de unión, las cargas eléctricas, las interacciones dipolo/dipolo, la polarizabilidad y la polarización eléctrica dominan las interacciones entre los átomos en las moléculas y controlan las interacciones moleculares. Las cargas eléctricas y la polarización eléctrica debida a la interacción de moléculas sin carga con iones son muy importantes para las interacciones intermoleculares y formación de objetos supermoleculares. Un objeto se carga de forma inmediata después de la agregación de los primeros átomos del metal reducido en el proceso de nucleación. La cantidad y el signo de la carga dependen de la interacción de este núcleo con iones, especies reductoras y ligandos.

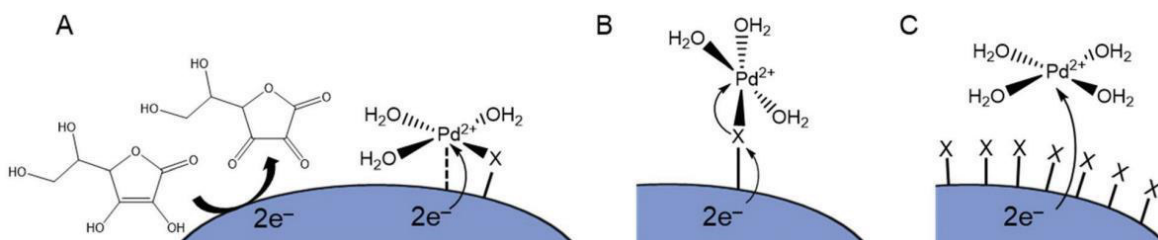


Figura 4.13 Representación esquemática de posibles vías de transferencia de electrones.

(A) Transferencia directa de electrones de la esfera interna desde la superficie. (B) Transferencia de electrones de la esfera interna a través de un ligando puente de haluro. (C) Transferencia de electrones en la esfera exterior. Fuente: King et al. (2019).

King et al. (2019) afirman de su trabajo que los datos recopilados sugieren que la incorporación de haluros en bajas concentraciones durante el crecimiento de nanopartículas facilita la reducción de iones metálicos a través de un efecto de ligando puente a través de un proceso de transferencia de electrones en la esfera interna, ya sea ayudando a la unión del precursor metálico a la superficie de la partícula con la configuración apropiada para la transferencia de electrones (figura 4.13A) o facilitando directamente el proceso de transferencia de electrones (figura 4.13B). La transferencia de electrones de la esfera interna de una nanopartícula metálica a un ion metálico adsorbido es consistente con el crecimiento autocatalítico mediado por semilla, y la forma sigmoide de las curvas de reducción de paladio indica la participación de un proceso autocatalítico. Por el contrario, tras la saturación de la superficie de la partícula en crecimiento con iones de haluro adsorbidos a concentraciones de haluro más altas, los iones de paladio entrantes deben desplazar a los haluros para acceder a la superficie o reducirse a través de una transferencia de electrones en la esfera exterior seguida de la adsorción de átomos metálicos (figura 4.13C).

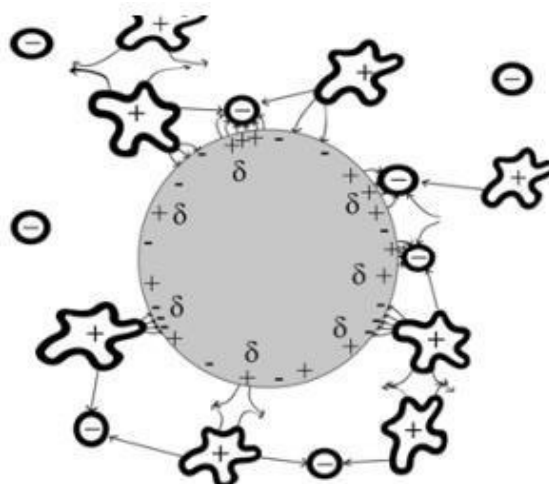


Figura 4.14 Representación esquemática de una partícula metálica rodeada de cationes y aniones que interactúan, que conduce a una distribución de carga superficial alterna.

Fuente: Kraynov y Müller (2011).

Kraynov y Müller (2011) sostienen que cuando las nanopartículas son abordadas por más de una molécula (o ion), el sistema se vuelve más complejo. Por ejemplo, a partir del álgebra vectorial básica, el momento dipolar general se reduce a cero en el caso de dos adsorbatos de la misma carga que se aproximan a los lados opuestos de la nanopartícula y se potencian, si son de carga opuesta. Colectivamente, los cationes y aniones que se aproximan a las partículas metálicas (suponiendo aquí la misma probabilidad de aproximación) inducen

muchos espejos de cargas δ^+ y δ^- en la superficie (figura 4.14) y la partícula obtiene un momento multipolar. Como los cationes y los aniones a menudo tienen una naturaleza química diferente que da lugar a interacciones marcadamente diferentes con la esfera metálica, la superficie metálica se rodea predominantemente con un tipo de iones y una capa de contraiones.

4.3.4 Mecanismos de formación de núcleos-semillas

Bönnemann y Richards (2001) recalcan que, en la etapa embrionaria de la nucleación, la sal metálica se reduce para dar átomos de metal de valencia cero; estos pueden colisionar en solución con otros iones metálicos, átomos metálicos o grupos para formar una "semilla" irreversible de núcleos metálicos estables. El diámetro de los núcleos de la "semilla" puede estar muy por debajo de 1 nm dependiendo de la fuerza de los enlaces metal-metal y la diferencia entre los potenciales redox de la sal metálica y el agente reductor aplicado.

Goia y Matijević (1999b) plantean que el número y el tamaño de los núcleos dependen de muchos parámetros en la reacción de precipitación, como la concentración de soluto, el potencial redox de la reacción de reducción, la temperatura, la naturaleza y la concentración del surfactante, la viscosidad del solvente y la tensión superficial.

Sugimoto (2001) expresa que la tasa de nucleación es insignificante cuando el nivel de sobresaturación es bajo, pero se eleva bruscamente cuando la sobresaturación supera algún nivel crítico, mientras que la tasa de crecimiento aumenta gradualmente a medida que aumenta la sobresaturación, debido a la barrera de baja energía para la formación de núcleos superficiales bidimensionales.

4.3.5 Modelo de LaMer

De Sugimoto (2001) y Vreeland et al. (2015), en un sistema de partículas monodispersas típica, las especies monoméricas se acumulan inicialmente en el sistema a través de alguna reacción de un reservorio de las especies monoméricas involucradas en el sistema, aquí, monómero se refiere a una especie reaccionada que se disuelve en solución, pero es inestable y capaz de formar o adherirse a una partícula sin una barrera energética significativa. En esta etapa, no se produce una nucleación apreciable, incluso si la concentración de la especie monomérica supera el nivel de solubilidad del sólido *bulk* (etapa de prenucleación). Cuando la concentración alcanza un nivel crítico para la nucleación (nivel crítico de sobresaturación, C_{eq} , también denominado C_{min}), la nucleación prácticamente comienza a observarse (el inicio

de la etapa de nucleación). En esta etapa, la tasa de nucleación es bastante baja, por lo que la concentración de las especies monoméricas continúa aumentando, aunque la tasa de aumento es un poco menor debido a su consumo para la nucleación. Sin embargo, a medida que aumenta la concentración, la nucleación es drásticamente acelerada y, finalmente, la concentración de la especie monomérica alcanza el nivel máximo (sobresaturación máxima, también llamada sobresaturación limitante crítica C_{crit}). En esta etapa, la generación de las especies monoméricas y su consumo por nucleación y el crecimiento de los núcleos preformados está equilibrado. Después de eso, la concentración de la especie monomérica comienza a reducirse, debido al aumento del consumo de la especie monomérica por el crecimiento de varios núcleos preformados. Cuando la concentración de la especie monomérica desciende nuevamente al nivel crítico de sobresaturación, se termina la nucleación (el final de la etapa de nucleación). El mecanismo clásico de LaMer para el crecimiento de nanopartículas se puede explicar en tres etapas, ver figura 4.15: etapa I, la concentración de monómero aumenta hasta la concentración de sobresaturación crítica; etapa II, la saturación de monómero es aliviada parcialmente por el evento de formación de los embriones-núcleos que crecen por adhesión de los monómeros hasta cierto tiempo, marcada por una raya vertical roja en la figura; etapa III, la concentración de monómero cae por debajo del nivel requerido para la nucleación, y el crecimiento de la partícula procede mediante la adición del monómero a la superficie de la partícula. Con un suministro limitado de monómero disponible, la concentración de monómero se aproxima al límite inferior de solubilidad (C_s) y se produce un crecimiento adicional mediante la maduración de Ostwald y la agregación de núcleos, otros mecanismos. Sin embargo, debido a la adición constante de precursor, la etapa III no se acerca al límite de solubilidad, sino que cae solo a una concentración de estado estacionario. Esto introdujo una nueva etapa de crecimiento, la etapa IV, donde una concentración de monómero en estado estacionario produce un crecimiento continuo de nanopartículas a tamaños arbitrariamente grandes con una dispersión de tamaño ajustada. Este proceso de crecimiento es el denominado mediado por semillas.

En algún momento, el consumo de monómero por parte de las nanopartículas en crecimiento se vuelve igual a la tasa de producción de monómero y la concentración de monómero alcanza un estado estable. Esto comienza la etapa IV, el crecimiento en estado estacionario de nanopartículas. La ventaja de este enfoque es que esta cuarta etapa se puede extender durante un tiempo arbitrariamente largo, lo que permite el crecimiento de una amplia gama de tamaños de partículas mientras se mantiene una dispersión de tamaño baja. Además, dado

que la tasa de crecimiento es constante en esta etapa, la reacción no solo es reproducible, sino también predecible. El monitoreo en tiempo real o casi en tiempo real del tamaño de partícula permite calcular una tasa de crecimiento y luego extrapolar para determinar cuándo detener una reacción para lograr el tamaño de partícula deseado. Además, al mantener el nivel de sobresaturación por debajo de C_{eq} , no se producen más eventos de nucleación. Esto produce un crecimiento continuo y uniforme de las nanopartículas, lo que da como resultado una dispersión de tamaño y forma muy baja, incluso en nanopartículas de gran tamaño.

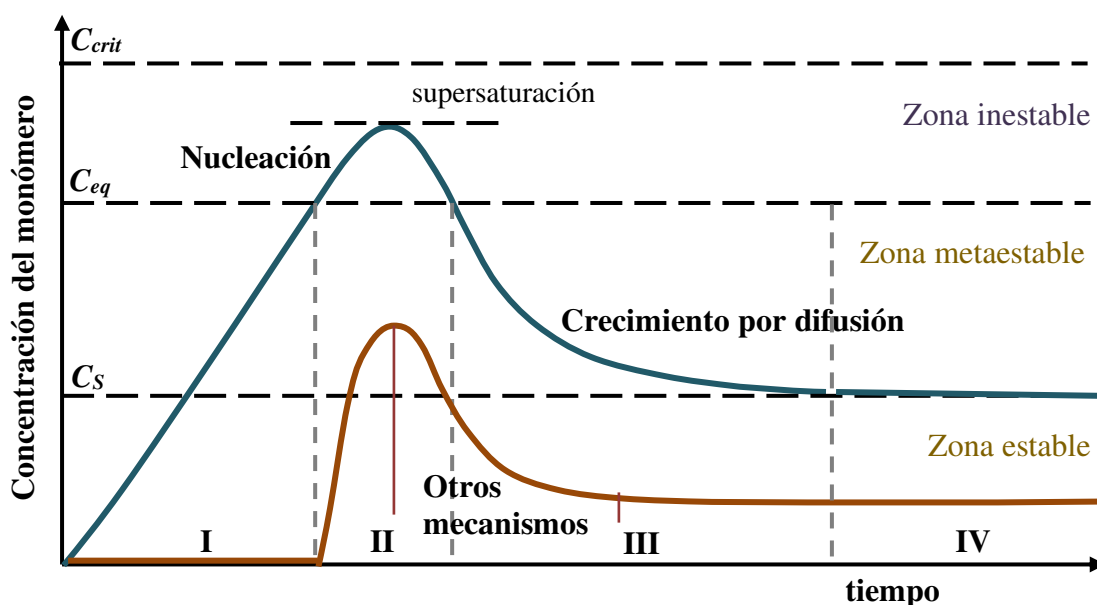


Figura 4.15 Esquema de la nucleación-crecimiento según LaMer; la curva azul corresponde a la concentración del monómero, el granate a la evolución del número de partículas. Fuente: LaMer y Dinegar (1950), Wu et al. (2016) y Vreeland et al. (2015).

Aspectos relevantes señalados por diversos autores respecto a las características inherentes a este modelo:

You y Fang (2016): en la etapa de nucleación y formación de semillas, el número de pequeños nanoclústeres puede disminuir abruptamente con un aumento repentino de tamaño, explicado por los otros mecanismos de crecimiento no clásicos.

Sugimoto (2001): incluso después del final de la nucleación, los núcleos estables restantes pueden continuar creciendo con una sobresaturación por debajo del nivel crítico para la nucleación (etapa de crecimiento), porque la nucleación bidimensional sobre las partículas en crecimiento no necesita una sobresaturación tan alta como una nucleación tridimensional. Cuando la concentración de la especie monomérica se acerca al nivel de solubilidad del sólido *bulk*, el crecimiento de las partículas termina.

Vreeland et al. (2015): la maduración de Ostwald en la etapa III conducen a una dispersión de gran tamaño en el producto final de nanopartículas y, por lo tanto, deben evitarse; este mecanismo se evita al tener una concentración constante de especies de monómeros debido a la adición continua y controlada de precursores. El tamaño máximo de partícula que se puede lograr a través de este mecanismo se establece por la cantidad de material introducido originalmente dividida por el número de núcleos formados en la etapa II. El mecanismo de LaMer ocurre en un sistema cerrado y el número de nanopartículas que crecen se define en el evento de nucleación. Si bien el número de núcleos formados sin duda puede alterarse mediante la elección de las condiciones de reacción, el control sistemático y predecible de la nucleación es extremadamente difícil.

Salas et al. (2012): la nucleación secundaria resulta de la presencia de partículas de soluto en la solución. Este mecanismo de nucleación solo tiene lugar cuando el nivel de sobresaturación es superior al nivel crítico para las partículas de soluto, monómero, presentes en la solución.

Bastús et al. (2011): se debe centrar en la inhibición de la nucleación secundaria durante el proceso de crecimiento homogéneo, lo que permite el aumento de AuNP presintetizados a través de la reducción catalizada en la superficie de Au^{3+} , otro mecanismo no clásico. El éxito del método se basa en el control cinético del proceso de crecimiento ajustando las condiciones de reacción, en detalle, la temperatura, el nivel de pH y la concentración de semillas. Es notable en varios aspectos: (i) produce partículas de alta monodispersidad; (ii) permite que las partículas más pequeñas crezcan en partículas más grandes de un tamaño predeterminado; y (iii) conduce a mayores concentraciones de AuNP en relación con el método de Frens (de 3×10^{12} NPs/mL y 8.5 nm a 5×10^9 NPs/mL, 180.5 nm).

Salas et al. (2012): describen las características de la etapa II, explicando que la aparición de núcleos reduce parcialmente la sobresaturación, al menos lo suficientemente rápido como para que la tasa de nucleación caiga casi inmediatamente a cero. La nucleación continuará a medida que la concentración descienda de la sobresaturación limitante crítica a C_{eq} , donde el crecimiento de partículas reemplaza la nucleación de partículas. En consecuencia, controlando las concentraciones iniciales de precursores, el período en el que puede producirse la nucleación se hace tan corto que un coloide monodisperso resulta del subsiguiente crecimiento uniforme de los núcleos existentes. Más núcleos formados dan como resultado partículas más pequeñas porque una determinada cantidad de masa se distribuye entre un mayor número de centros. Si la concentración disminuye, pero el sistema

todavía está sobresaturado (etapa III), el crecimiento de núcleos estables para formar partículas discretas procede por difusión de especies en solución a los núcleos. Solo cuando el núcleo supera un cierto tamaño, predomina ΔG_{bulk} y el núcleo crece por una disminución de la energía libre. El tamaño final de las partículas y la tasa de crecimiento dependerán: del número de núcleos que crecen, la cantidad total de precursor y su coeficiente de difusión en el medio, que depende inversamente de la viscosidad y directamente de la temperatura.

Woeh et al. (2013): de su trabajo, las observaciones directas también revelaron que cada radio de nanopartículas creció monótonicamente con el tiempo, lo cual está en conflicto directo con un mecanismo de maduración de Ostwald que haría que las partículas por encima de un radio crítico crecieran a expensas de las partículas por debajo del radio crítico.

You y Fang (2016): las funciones del precursor del metal y la concentración del agente reductor en el crecimiento mediado por partículas se pueden explicar haciendo referencia a la curva de LaMer. Normalmente, un aumento en la concentración de los agentes reactivos, incluidos el precursor metálico y el agente reductor, promueve la reacción reductora y así se produce una alta concentración atómica durante el período inicial debido a la reacción de reducción acelerada causada por la alta concentración de precursores.

Goia y Matijević (1999): cuando la concentración de átomos metálicos en solución alcanza una sobresaturación crítica, se produce una explosión de nucleación. En un paso posterior rápido, los núcleos así formados crecen a partículas de tamaño nanométrico (primario) mediante la captura por difusión de los átomos restantes en exceso de la concentración de solubilidad. Si bien se espera que el tamaño de los núcleos sea siempre esencialmente el mismo, el tamaño de las partículas primarias en un sistema dado es una función del número inicial de núcleos y la concentración de las especies de solutos sin reaccionar restantes.

Sugimoto (1989): dado que la concentración constante de monómeros en la etapa de crecimiento está determinada por el equilibrio entre las tasas de generación de monómeros y su consumo por crecimiento de partículas, la tasa de generación o introducción de monómeros debe controlarse de manera que sea lo suficientemente baja como para mantener la concentración del monómero en equilibrio por debajo de la sobresaturación crítica después del período de nucleación. Si la constante de tasa de crecimiento de los núcleos es lo suficientemente grande, la concentración equilibrada de monómeros puede reducirse pronto a un nivel por debajo de la sobresaturación crítica. Los monómeros se consumen a través del crecimiento de los núcleos que aumentan en número y en áreas de superficie individuales.

Por lo tanto, el número de partículas que queda después del período de nucleación depende en gran medida de la constante de velocidad de crecimiento: es decir, la concentración del número de partículas aumenta con la velocidad más lenta.

Bastús et al. (2011): el proceso de crecimiento de las NP implica dos períodos diferentes: (i) el período de enfoque, donde el radio medio de las partículas aumenta rápidamente y la distribución del tamaño se vuelve más estrecha y (ii) el período de desenfoque, donde las tasas de crecimiento disminuyen drásticamente y la distribución del tamaño se amplía. Este período, conocido como maduración de Ostwald, se caracteriza por el crecimiento de partículas grandes que reciben los átomos de las partículas de disolución más pequeñas. El punto de cambio de estos dos períodos diferentes depende, entre otros, de la concentración de monómero. Por lo tanto, mientras que, a concentraciones de monómero relativamente altas, las NP más pequeños en la distribución crecen más rápido que los más grandes (enfoco), cuando la concentración de monómero se agota por el crecimiento, la distribución se amplía porque algunas NP más pequeñas se encogen y eventualmente desaparecen (maduración de Ostwald). En este escenario, es posible reenfoque la distribución de tamaños de las NP modificando la cinética de la reacción, como disminuyendo la temperatura de la solución y/o inyectando monómero adicional. Por lo tanto, al realizar la reacción de síntesis a temperaturas más bajas, es posible no solo evitar la nucleación de nuevos NP sino también retrasar el período de desenfoque.

Sugimoto (2001): para poder conciliar las dos demandas conflictivas de una sobresaturación moderada y una gran concentración de monómeros para el crecimiento de partículas, debe incorporarse algún depósito de monómero para la preparación de partículas monodispersas. Los criterios para la elección de reservorios son la concentración de monómeros en equilibrio con un reservorio y la tasa de liberación de monómeros desde el reservorio. Si la concentración de monómero en equilibrio de un reservorio es más alta que el nivel crítico de sobresaturación del producto final, es imposible evitar la nucleación concurrente en la etapa de crecimiento a menos que la tasa de liberación de los monómeros sea lo suficientemente baja para mantener la concentración constante por debajo de la concentración crítica. Por lo tanto, se requiere que los reservorios tengan una baja concentración de monómero en equilibrio por debajo del nivel crítico de sobresaturación del producto final, o una tasa de liberación de monómeros suficientemente baja. En el primer caso, la tasa de liberación de los monómeros debería ser lo suficientemente alta como para mantener una tasa de crecimiento razonable de las partículas del producto. Si podemos elegir el modo de

crecimiento controlado por difusión en un sistema dado, podemos esperar una distribución del tamaño autopofilado siempre que la sobresaturación sea suficientemente alta.

Schulz et al. (2014) determinan que una nucleación rápida y una buena estabilización promueven una distribución de tamaño estrecha de las *AuNP*, mientras que una nucleación lenta y una estabilización baja generan una distribución de tamaño amplia debido a la superposición temporal de la nucleación y el crecimiento y al crecimiento agregativo.

4.4 Crecimiento de Nanopartículas primarias¹⁴

McCoy (2001) explica que un tema importante para la cinética y la dinámica de los procesos de autoorganización es la competencia entre la nucleación, el crecimiento y la agregación. La nucleación combinada con el crecimiento para producir estructuras cristalinas observables puede requerir un tiempo considerable en comparación con la agregación de pequeños cristales en clústeres aleatorios. Los sistemas con tasas de agregación relativamente lentas, por lo tanto, permitirán el crecimiento de las estructuras cristalinas preferidas. A la inversa, los sistemas que se agregan con relativa rapidez pueden producir agregados sin forma con propiedades de vidrio. Asimismo, los comportamientos de transición de fase que pueden describirse mediante este enfoque cinético son los siguientes: (i) crecimiento de los clústeres por adición de monómero ($S > 1$), (ii) disolución de los clústeres por disociación de monómero (contra-fusión), (iii) nucleación clásica por adición de monómero, (iv) desnucleación por disociación del monómero ($S < 1$), (v) maduración de Ostwald (engrosamiento) para $S \sim 1$, (vi) tiempo de inducción de la precipitación causada por una baja tasa de nucleación, (vii) transición vítrea (vitrificación) debida a la agregación de los clústeres con una baja tasa de nucleación.

Vreeland et al. (2015) señalan que el control sistemático del tamaño requiere control sobre el número de núcleos formados en el evento de nucleación, lo cual es extremadamente desafiante debido a la complejidad de la cinética de la nucleación. Una estrategia seguida por Ziegler y Eychmüller (2011) es la de preparar NP de hasta 150 y 294 nm usando tres pasos de crecimiento. Incluso para las partículas más grandes se pudo encontrar una forma uniforme con superficies lisas y distribuciones de tamaño estrechas.

Privman et al. (1999) encuentran que, siguiendo un crecimiento difusional de los núcleos para formar partículas idénticas finamente dispersas, era obvio que estas partículas no podían

¹⁴ Nanopartículas primarias son aquellas que crecen, después de la nucleación, hasta unos cuantos nanómetros

ser cristales simples y, de hecho, se ha confirmado mediante diferentes técnicas que la gran mayoría de los coloides monodispersados consisten en subunidades cristalinas mucho más pequeñas. Aunque el radio de la partícula primaria tenga un valor único, determinado experimentalmente, la realidad es que tienen una distribución de tamaño de ancho finito, aunque estrecho. La sustitución de la distribución de los tamaños de partículas primarias por un solo valor promedio medido experimentalmente viola la conservación de la materia.

You y Fang (2016) sostienen que se han desarrollado una serie de teorías para describir la nucleación y el crecimiento de nanocristales metálicos coloidales más allá de las diferentes etapas de la curva de LaMer. Debido a que los átomos se consideran los bloques de construcción básicos para la nucleación y el crecimiento de nanopartículas en estos modelos, estas teorías se pueden clasificar como modelos de nucleación y crecimiento mediados por átomos, ver la figura 4.16. Para la etapa de nucleación, se han propuesto varias teorías como la nucleación en explosión (u homogénea), la nucleación heterogénea (formación de semillas que corresponden a núcleos muy estables y las que permiten que se adsorban átomos en su superficie) y las teorías de la segunda nucleación. Se ha observado que durante la etapa de crecimiento se producen diversos procesos, por ejemplo, crecimiento limitado por reacción, crecimiento limitado por difusión, maduración de Ostwald, maduración digestiva, crecimiento en dos etapas de tipo Finke-Watzky, enfoque y desenfoque por tamaño.

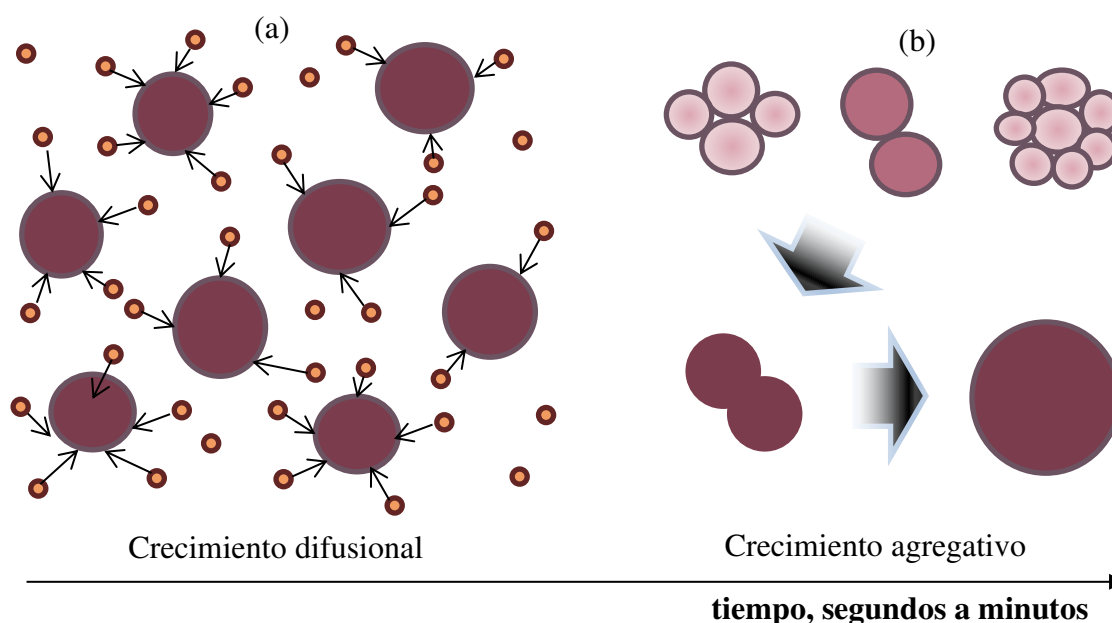


Figura 4.16 Dos mecanismos de crecimiento de nanopartículas; (a) clásico por difusión mediado por semillas. (b) por agregación mediado por partículas. Desarrollado en base a las fuentes presentadas en los párrafos correspondientes.

Goia y Matijević (1999b) y Goia y Matijević (1999) plantean que se deben emplear reacciones de reducción con ΔE muy grande para generar partículas metálicas de tamaño nanométrico, lo que implica la selección de iones metálicos no acomplejados junto con agentes reductores muy fuertes. Sin embargo, el requisito de un gran ΔE es una condición necesaria, pero no suficiente, para lograr tales partículas pequeñas monodispersas. Otros aspectos del sistema, que pueden afectar la agregación (fuerza iónica, carga de partículas y la presencia de tensioactivos) juegan un papel importante en la determinación de las propiedades de la dispersión final. La variación en ΔE^0 puede explicar satisfactoriamente la tendencia en el tamaño de partícula primaria, pero no explica la gran diferencia en el tamaño de las partículas finales obtenidas en el conjunto de experimentos descrito. Una relación de 100 veces en los diámetros de las partículas más grandes y más pequeñas implica una diferencia de casi 10^6 en el número de núcleos formados (si solo se considerara el crecimiento), lo que requeriría cambios más drásticos en ΔE^0 . Además, el aumento del diámetro de partículas primarias de nanómetro a micrómetro por crecimiento difusional solo es poco probable, considerando el tiempo de reacción corto en los sistemas descritos. En cambio, una agregación rápida de partículas pequeñas puede causar el aumento dramático observado en el tamaño de las partículas finales.

You y Fang (2016) establecen que, para el caso de una alta concentración de sobresaturación atómica, se genera una gran cantidad de pequeñas nanopartículas primarias a través de la nucleación por ráfagas. Por lo tanto, para el crecimiento mediado por partículas isotrópicas, se produce una agregación explosiva de nanopartículas y conduce a la formación de mesopartículas esféricas en forma de “albóndiga”.

Salas et al. (2012), indican que una consecuencia afortunada del crecimiento de partículas es que, en muchos casos, la distribución del tamaño se autoafila o enfoca. Una vez que se forman las partículas iniciales, la distribución del tamaño puede cambiar aún más con el tiempo debido a la agregación clúster-clúster y la maduración de Ostwald. En la agregación clúster-clúster, un cierto número de diminutas nanopartículas se agregan y forman partículas más grandes y uniformes. Esta agregación puede ser aleatoria (dando lugar a partículas esféricas de carácter amorfo o policristalino) o direccional (produciendo partículas alargadas, elipsoidales, etc., generalmente debido a la adsorción de un agente de recubrimiento).

Estos mismos autores establecen que para obtener sistemas de partículas monodispersas, es importante asegurarse de que se produzca una gran cantidad de núcleos en un tiempo lo más breve posible. Estas reacciones suelen estar regidas por parámetros que afectan la termodinámica y la cinética del proceso, como la temperatura, el tiempo de reacción y la presencia de tensioactivos. La temperatura afecta el coeficiente de difusión de las moléculas desde la solución a los embriones o núcleos (referente a la solubilidad). También influye en la energía libre total, por lo que las temperaturas más bajas dan lugar a núcleos cada vez más pequeños. Cuando es necesario mezclar dos precursores diferentes, se pueden obtener tamaños de partículas pequeños mediante tiempos de reacción cortos. En algunos casos, esto se logra mediante una inyección rápida de uno de los precursores en una solución diluida del otro. A veces, los tiempos de reacción más largos favorecen el crecimiento de partículas de mayor tamaño. Finalmente, los tensioactivos inducen una reducción de la tensión interfacial (γ) entre la partícula y la solución lo que hace que no pueda competir con la formación de masa espontánea que impulsa la precipitación, a menos que los clústeres sean muy pequeños.

Siegel et al. (2020), dentro del mecanismo de crecimiento no clásico, sostienen que luego de formarse AuNP, se adsorben iones $AuCl_4^-$ en sus superficies formando la capa interna de la bicapa eléctrica y determina la carga negativa de las partículas coloidales. La desventaja de este método es que el anión citrato, en el protocolo de Turkevich, actúa como agente reductor y estabilizador, lo que complica la selección de la proporción óptima de citrato y tiene una gran influencia en los procesos de nucleación y crecimiento de partículas. Además, los productos de oxidación pueden ser absorbidos en la superficie de las partículas.

Woeh et al. (2013) establecen que, si bien el crecimiento agregativo parece ser el mecanismo dominante para el crecimiento en la escala de conjunto, estaba claro que cada nanopartícula crecía mediante la unión de monómeros. Pero Wang et al. (2014) sostienen que el crecimiento clásico, la nucleación y el crecimiento agregados y la maduración de Ostwald pueden superponerse temporalmente en diferentes grados.

Así You y Fang (2016) sostienen que, para describir estos nuevos fenómenos, deberíamos redefinir el "crecimiento" de nanocristales metálicos como el aumento de volumen desde el núcleo incipiente al nanocristal madurado sin importar a través de la adición de átomos en el modelo clásico o la adición de nanopartículas en el modelo no clásico. Así, dependiendo de los diferentes procesos de crecimiento, el crecimiento se puede distinguir como crecimiento de adición atómica, crecimiento de agregación de nanopartículas, crecimiento de coalescencia de nanopartículas y crecimiento de complejos de dos o tres de ellos. Szabó

y Lente (2021) indican que el crecimiento de nanopartículas solo puede ocurrir mediante la adición escalonada de unidades monoméricas, lo que significa que la posible reacción de diferentes nanopartículas entre sí (llamada agregación) se excluye de los modelos de tipo de nucleación-crecimiento.

Shields et al. (2010) afirman que los resultados teóricos establecen que los nanocristales pequeños son coloidalmente inestables y se agregan en escalas de tiempo más rápidas que el crecimiento clásico. Este proceso puede considerarse una segunda etapa de nucleación, una etapa de nucleación agregativa no clásica. Los agregados críticos así ensamblados pueden permanecer como agregados, o unirse a partículas individuales o policristalinas. El crecimiento se realiza posteriormente mediante la adición de nanocristalitos primarios a los agregados críticos, y luego a las nanopartículas supercríticas resultantes, hasta que se consumen todos los nanocristalitos primarios y cesa el crecimiento activo. Los estudios de crecimiento de partículas, incluso mediante procesos agregativos, han establecido que las CSD siguen una evolución temporal característica; inicialmente, la CSD típicamente tiene una forma asintótica. Posteriormente surge un pico en la CSD para tiempos iniciales, que luego cambia a un tamaño cada vez mayor, tanto en la magnitud del pico como en el ancho de la distribución. Los autores resumen el proceso evolutivo del siguiente modo: a tiempos tempranos las CSD son asintóticas, luego pasa a ser bimodal y en tiempos posteriores a unimodal.

4.4.1 Crecimiento por difusión-reacción de átomos a los núcleos y/o clústeres

Goia y Matijević (1999b) fundamentan que la nucleación rara vez es la etapa final en la formación de partículas metálicas a menos que se tomen precauciones especiales. Mediante la adición adicional de átomos metálicos, los núcleos crecen hasta convertirse en partículas primarias (de tamaño nanométrico):



Este mecanismo de difusión se traduce en un lento crecimiento de las partículas primarias, normalmente hasta un tamaño submicrométrico.

Sugimoto (2001), explica que las partículas suspendidas en el fluido se mueven activamente como resultado del movimiento browniano. En este caso, se puede asumir una capa de fluido estancado de espesor δ alrededor de cada partícula y una fase líquida bulk fuera de la capa estancada. Se puede encontrar que el espesor de la capa estancada de partículas coloidales

de radio inferior a unos pocos micrones está determinado por el movimiento browniano casi sin influencia de la convección. Este mismo autor, Sugimoto (1987), indica que la absorción de monómeros por el crecimiento de NP implica dos pasos: primero, los monómeros se mueven en la capa de difusión desde la solución *bulk* hacia las NP en crecimiento; y segundo, estos monómeros son adsorbidos por las NP en crecimiento en la interface líquido/sólido. Este modelo matemático indica que el crecimiento controlado por difusión daría lugar a NP monodispersas, mientras que el crecimiento controlado por adsorción (reacción) conduciría a NP polidispersas, lo que se ha demostrado en muchas preparaciones de NP.

De un análisis más profundo del crecimiento de los cristales por difusión de las moléculas de soluto a la superficie del núcleo, Salas et al. (2012): las moléculas de soluto deben transportarse desde la solución a granel hasta la superficie de la partícula. Luego, estas moléculas se adsorben en la superficie de la partícula y se difunden y se adhieren a la superficie hasta que se integran en el cristal. En este paso, la capa de coordinación de moléculas de disolvente o contraiones se difunde lejos de la superficie de la partícula. En este contexto, el crecimiento está limitado principalmente por la difusión de las moléculas de soluto a la superficie de la partícula, que en definitiva depende de la concentración de soluto. Entonces, las partículas simplemente dejan de crecer cuando la sobresaturación se ha reducido lo suficiente; esto se conoce como "Crecimiento limitado por difusión" o teoría Lifshitz-Slyozov-Wagner. Por otro lado, en el "Crecimiento limitado por reacción", el crecimiento de las partículas se considera limitado por la reacción entre el soluto en difusión y la superficie de la partícula. Ambas teorías son ampliamente aceptadas. Un modelo matemático que considera ambos mecanismos es la ecuación (4.22), Sugimoto (2001).

$$\frac{dr}{dt} = \frac{\frac{D}{r} \left(1 + \frac{r}{\delta}\right) V_m (C_b - C_r)}{1 + \frac{D}{kr} \left(1 + \frac{r}{\delta}\right)} \quad (4.22)$$

donde r es el radio de la NP, C_r es la solubilidad de la NP, C_b es la concentración del monómero *bulk*, D es el coeficiente de difusión del soluto y k denota la constante de velocidad de la reacción superficial del monómero en la superficie de la partícula.

Wen et al. (2014), plantean un nuevo modelo, sin ninguna suposición a priori, que se basa en la ley de difusión de Fick, la conservación de la masa y la ecuación de Gibbs-Thomson para el crecimiento de cristales. Específicamente, los resultados muestran que se puede

obtener una monodispersión de nanopartículas tanto con difusión rápida de monómeros como con reacción en superficie en condiciones de una relación de pequeña difusividad respecto a la constante de reacción superficial que da como resultado un "enfoco" de crecimiento.

Sugimoto (2001) sostiene que los sistemas de crecimiento controlados por difusión son bastante raros en los sistemas monodispersos conocidos, y la mayoría de ellos, incluyendo la mayoría de los óxidos metálicos y sulfuros metálicos, crecen en el modo de crecimiento controlado por reacción. En este último, el autoafilado de la distribución de tamaño no se produce, y solo el ancho relativo de la distribución de tamaño contra el tamaño medio se reduce por el aumento del tamaño medio con un ancho de distribución absoluto casi constante inicialmente determinado en la etapa de nucleación. Sugimoto (1987) fundamentan en base al modelamiento de los procesos de crecimiento controlado por la difusión del monómero, donde r^* es el radio de la partícula en equilibrio dentro de la solución global, que si la sobresaturación es alta, de modo que $\bar{r}/r^* \geq 2$, entonces $d(\Delta r)/dt \leq 0$ y el crecimiento del sistema es autoafilado respecto a la distribución de tamaños.

Mozaffari et al. (2019) desvirtúan que las condiciones de explosión de nucleación, seguida de crecimiento controlado por difusión en el modelo de LaMer, no son ni suficientes ni necesarias para la síntesis de nanopartículas de distribución de tamaño estrecho; en tanto de ciertos resultados experimentales establecen que el crecimiento está limitado por la reacción, siendo el número adimensional de Damköhler un indicador de la prevalencia de si el proceso es controlado por difusión o reacción, dado que se encontró en el rango de 10^{-8} a 10^{-9} que confirma que el crecimiento no está limitado por la difusión. Por lo tanto, analizan otra situación considerando la presencia de ligandos y que hay superposición de nucleación con crecimiento. Analizaron (i) cómo la formación de nuevos núcleos (eventos de nucleación) altera la distribución de tamaño y (ii) cómo se puede obtener el enfoque de tamaño en la condición en que la formación de núcleos se superpone con el crecimiento de las nanopartículas existentes. Los resultados muestran que la nucleación continua contribuye al desenfoque de la distribución de tamaños. Por otro lado, la formación continua de núcleos en diferentes etapas de la reacción conduce a una cobertura de ligandos dependiente del tiempo y el tamaño. Concluyen que las nanopartículas más grandes crecen a un ritmo más lento que las más pequeñas debido a: (i) menor actividad superficial intrínseca y (ii) mayor cobertura de ligando en la superficie que afecta la fracción y reactividad de los sitios de superficie libre. Por lo tanto, a pesar de la nucleación continua, las nanopartículas más

pequeñas (que tienen una cobertura de ligando más baja y una constante de tasa de crecimiento más alta) crecen más rápido que las nanopartículas más grandes, lo que conduce a un enfoque de tamaño.

Pero Szabó y Lente (2021) afirman que la constante de velocidad controlada por difusión es independiente del tamaño de una partícula: la menor movilidad de una más grande se compensa exactamente por el hecho de que tiene una mayor sección transversal reactiva.

Sugimoto (1978) deduce que, en una dispersión coloidal acuosa, el crecimiento de las partículas y la tasa de disolución debido a la difusión del monómero están gobernados por el movimiento browniano por debajo de un orden de micras para el radio de las partículas, mientras que están dominados por las convecciones por encima de ese orden.

Según Woeh et al. (2013), las mediciones de varias trayectorias de partículas indicaron que las nanopartículas se difunden por el movimiento browniano. La movilidad de las nanopartículas se vio muy obstaculizada en comparación con el vigoroso movimiento browniano predicho para las nanopartículas por la relación de Stokes-Einstein, probablemente debido a su proximidad a la superficie. Las nanopartículas móviles chocan y se separan con partículas vecinas varias veces durante el período de crecimiento.

Privman et al. (1999) señalan que los modelos de crecimiento en las superficies normalmente presumían un transporte difusional o el transporte convectivo-difusional, siendo este último apropiado para suspensiones fluidas. El ingrediente principal de los modelos de transporte más simples es que los efectos de las interacciones partícula-partícula generalmente se incorporan a través de ponderaciones fenomenológicas de Boltzmann promedio.

Viswanatha y Sarma (2007), explican que una partícula coloidal crece mediante una secuencia de difusión de monómeros hacia la superficie seguida de la reacción de los monómeros en la superficie del nanocrystal. Los efectos de engrosamiento, controlados por transporte convectivo o difusión, a menudo se denominan proceso de maduración de Ostwald. Este proceso de maduración de Ostwald con difusión limitada es el mecanismo de crecimiento más predominante y fue cuantificado por primera vez por Lifshitz y Slyozov, seguido de un trabajo relacionado de Wagner, conocido como la teoría LSW. Partiendo de que una solución que inicialmente no está en equilibrio termodinámico, un mecanismo que permite la formación de partículas más grandes a costa de partículas más pequeñas reduce la energía superficial y por lo tanto juega un papel clave en el crecimiento de nanocrystal. El proceso de difusión está dominado por la energía superficial de la nanopartícula. La

energía interfacial es la energía asociada con una interface debido a las diferencias entre el potencial químico de los átomos en una región interfacial y los átomos en las fases masivas vecinas. Para una especie sólida presente en una interface sólido/líquido, el potencial químico de una partícula aumenta con la disminución del tamaño de partícula, la concentración de equilibrio de soluto para una partícula pequeña es mucho mayor que para una partícula grande, como se describe en la ecuación de Gibbs-Thompson. Los gradientes de concentración resultantes conducen al transporte del soluto de las partículas pequeñas a las partículas más grandes. La concentración de equilibrio del nanocrystal en la fase líquida depende de la curvatura local de la fase sólida. Las diferencias en las concentraciones de equilibrio local, debido a variaciones en la curvatura, establecen gradientes de concentración y proporcionan la fuerza impulsora para el crecimiento de partículas más grandes a expensas de partículas más pequeñas.

Myers y Fanelli (2019) establecen que, si el sistema es diluido, se desprecian la interacción y la agregación de partículas. El crecimiento siempre es esféricamente simétrico, es decir, se promedia el crecimiento típico átomo por átomo: esta suposición se vuelve más razonable a medida que aumenta el tamaño. La solubilidad de la partícula, C_s , viene dada por la relación de Gibbs-Thomson (u Ostwald-Freundlich):

$$C_s = C_\infty e^{\left(\frac{\alpha}{r_p}\right)} \quad (4.23)$$

donde α es la longitud del capilar (del orden de los nanómetros) y C_∞ es la solubilidad aparente de la partícula, es decir, el valor cuando $r_p \gg \alpha$. Si $C_s < C_b$, las moléculas de monómero se difunden desde el bulk hacia la partícula para reaccionar con la superficie y la partícula crece, mientras que si $C_s > C_b$ la partícula se contrae.

Estos autores hacen un interesante análisis al explicar que la condición para que se dé un proceso pseudoestable se basa en el hecho de que la difusión ocurre en una escala de tiempo mucho más rápida que el crecimiento, por lo tanto, la concentración tiene tiempo suficiente para equilibrarse a su valor de estado estacionario a medida que el crecimiento avanza lentamente. Esto se sustenta por el hecho de que se postula la formación de una capa límite, δ , y para una solución bien mezclada $\delta(0) = 0$; por lo que queda claro que la aproximación no es válida para tiempos pequeños; la definición de tiempo temprano depende de las condiciones experimentales. Solo en una segunda etapa se puede aplicar el modelo pseudoestacionario y no es posible distinguir entre crecimiento impulsado por difusión o reacción

de superficie; por lo que investigadores han podido ajustar bien los datos experimentales tanto igual para un mecanismo dominante o considerando ambos.

Wu et al. (2021), sostiene que cuando el tamaño de partícula r es mayor que 10 nm, los resultados de la ecuación de Gibbs-Thomson concuerdan bien con los datos disponibles en la literatura, y la desviación está dentro de ± 10 K. Cuando el tamaño de partícula disminuye aún más a 5 nm, los resultados obtenidos utilizando la ecuación original de Gibbs-Thomson muestran algunas discrepancias, y la desviación aumenta a ± 20 K. Con una disminución adicional en el tamaño de partícula, la desviación en los resultados para la ecuación original de Gibbs-Thomson aumenta significativamente. Las desviaciones son positivas para Pt , Au , Mg y Ni , lo que significa que la ecuación original de Gibbs-Thomson da una sobreestimación. La modificación e investigación adicional de las ecuaciones de Gibbs-Thomson al considerar tanto la energía superficial como los efectos interfaciales reveló que (1) la modificación con el efecto interfacial era necesaria para partículas menores de 5 nm de radio y (2) el efecto interfacial se puede predecir cuantitativamente a partir de las propiedades termodinámicas del metal y el sustrato.

Myers y Fanelli (2019) explican que cuando se tiene en cuenta la dependencia del tamaño de la energía interfacial, se obtiene la ecuación de Ostwald corregida, Kim et al. (2009), una buena concordancia se determinó para reproducir la depresión de fusión experimental y simulada de las nanopartículas de Au .

4.4.2 Crecimiento por agregación

Lee et al. (2016) puntualizan que una vía importante de nucleación no clásica es la agregación. En comparación con la nucleación por etapas, que implica la estabilización termodinámica mediante un cambio estructural, el papel de la agregación en la reacción de nucleación tiene un origen más cinético. Los núcleos subcríticos con $r < r^*$ son inestables y se supone que se disuelven. Por supuesto, este proceso no ocurre solo para los núcleos subcríticos; las nanopartículas estables también pueden agregarse para formar otras más grandes. Sin embargo, la agregación tiene un papel único en los períodos de prenucleación y nucleación, porque hace que el sistema de reacción se desvíe del modelo clásico de nucleación. La nucleación es un proceso autolimitante porque la formación de nanopartículas disminuye la sobresaturación y, a medida que el nivel de sobresaturación disminuye, parte de los núcleos desaparece por un proceso de maduración. La agregación puede estabilizar los núcleos en proceso de maduración al aumentar abruptamente su

tamaño, lo que equivale a "hacer un túnel" a través de la barrera de energía libre; esto sucede incluso a baja sobresaturación, en la que el crecimiento mediante la adición átomo por átomo para alcanzar el radio crítico, r^* , no es posible. Como resultado, cuando la concentración del número de nanopartículas es alta y la sobresaturación es baja, la agregación puede ser la principal vía de nucleación. De manera similar, el crecimiento de nanopartículas puede proceder no solo mediante la adición átomo por átomo, sino también mediante el ensamblaje de partículas más pequeñas en partículas más grandes. El concepto de crecimiento de cristales por ensamblaje y fusión de partículas primarias complementa la teoría clásica al extender la definición de las unidades de construcción de átomos e iones a clústeres y nanopartículas.

Goia y Matijević (1999b) sostienen que las partículas primarias son, por regla general, inestables porque representan un sistema de gran energía libre. Así estas pueden agregarse para formar las partículas metálicas finales $(Me^0)_p$:



Este mecanismo de agregación puede conducir a un aumento más rápido en partículas más grandes (hasta varios micrómetros), dependiendo del número de partículas primarias (m) involucradas en el proceso. Para Oliveira et al. (2017) la agregación y la coalescencia son mecanismos de crecimiento dominantes cuando la reacción química que suministra monómeros es más rápida que el proceso de crecimiento general.

Ziegler y Eychmüller (2011) afirman que luego de la formación de singletes, estos se agregan en grandes unidades cuando las condiciones en el sistema (es decir, una fuerza iónica suficientemente alta o una disminución de la carga de singletes) eliminan la repulsión entre ellos. También se supone que los agregados en crecimiento están escasamente poblados y que la constante de difusión de los singletes es mucho mayor que la de los agregados. El dominio de la captura irreversible de singletes durante el proceso de agregación puede resultar en la selección del tamaño y conducir a partículas finales uniformes.

Matijević (2007) explica que, en el curso del proceso de precipitación, las condiciones que mantienen separados estos singletes precursores (partículas primarias), deben cambiar para provocar su pérdida de estabilidad. En la mayoría de los sistemas inorgánicos estudiados, esta estabilidad parcial se debe a la repulsión electrostática. Por lo tanto, durante la formación de partículas, la carga de los singletes nanométricos debe neutralizarse o protegerse para eliminar la repulsión. Lo primero puede ocurrir, por ejemplo, si, debido a cambios químicos

en la solución de reacción, el pH se desplaza hacia el punto isoeléctrico de los sólidos dispersos, volviéndolos inestables. En el segundo caso, la fuerza iónica puede aumentar lo suficiente permitiendo que las partículas se agreguen. De modo que produzcan dispersiones más gruesas, que en la mayoría de los casos tienen distribuciones de tamaño amplias. Sin embargo, en determinadas condiciones, los productos pueden consistir en partículas más grandes y bastante uniformes. Por lo general, los modelos de coagulación y nucleación han presumido el transporte por difusión y han considerado el crecimiento de partículas y agregados, ya sea a través de procesos microscópicos de nucleación o por agregación partícula-partícula y adhesión agregado-agregado en los encuentros de estos entes.

La agregación depende en gran medida de la carga superficial de las nanopartículas en relación con la solución de pH y de la presencia de moléculas o iones adsorbentes, resultado de las diversas formas de los productos finales (Tran y Nguyen (2011)).

Ghosh y Pal (2007) afirman que varios autores han demostrado que la adición de cloruro de sodio provoca la agregación debido al efecto de apantallamiento de los iones electrolíticos. En muchos casos, el tensioactivo catiónico provoca la agregación al neutralizar la carga negativa en la superficie de las nanopartículas. También Pamies et al. (2014) establecen que, a altas fuerzas iónicas, la suspensión es inestable y se produce una fuerte floculación; se forman grandes agregados incluso en el momento inicial del experimento.

Ziegler y Eychmüller (2011) explican que geometrías no esféricas son el resultado de altas concentraciones de cloruro, esto es, la formación de partículas poliédricas. Sus observaciones revelan una concentración máxima de cloruro de aproximadamente 15 mM para asegurar que se estén formando partículas esféricas.

Sostienen You y Fang (2016) que, durante la etapa de crecimiento, las nanopartículas también pueden aglomerarse y luego crecer para formar mesopartículas policristalinas o mesocristalinas. Así, se ha desarrollado un nuevo modelo de nucleación y crecimiento, en el que se considera a las nanopartículas o clústeres como unidades de construcción de los nanocristales. Durante el crecimiento mediado por partículas, de hecho, las nanopartículas primarias siguen moviéndose en la solución de reacción debido al movimiento browniano. Así, por medio de la colisión continua, estas nanopartículas tienen la oportunidad de adherirse y crecer hasta convertirse en una partícula más grande. La frecuencia de colisión de las nanopartículas primarias se puede incrementar significativamente reduciendo el tamaño de las nanopartículas y aumentando la densidad durante la etapa de nucleación y

crecimiento. En caso de una alta frecuencia de colisión, más nanopartículas primarias pueden agregarse juntas simultáneamente, teniendo cada una de ellas una orientación de cristal diferente. En esta situación, muchas nanopartículas pueden agregarse juntas simultáneamente a través de un proceso llamado "agregación por ráfagas" sin una alineación previa de las orientaciones de sus cristales. Esta unión isotrópica de nanopartículas primarias conduce a la formación de mesopartículas esféricas con una estructura policristalina.

Tran y Nguyen (2011) sostienen que el engrosamiento y la agregación de las nanopartículas inorgánicas a menudo conducen a partículas esféricas, ya que representan la energía de superficie más baja posible, debido a que usualmente la energía de la superficie es isotrópica en ausencia de agentes químico ligantes. Estas características del mecanismo también pueden ser pistas importantes para la formación micro/mesoestructural del conjunto de la unidad de construcción primaria. Como resultado, durante estas etapas de nucleación y crecimiento, el control de los parámetros de crecimiento es una clave crítica para determinar el tamaño final y la forma de los nanocristales.

Brilliantov y Krapivsky (1991) explican que, por regla general, el proceso de agregación se lleva a cabo en dos etapas. La primera etapa es difusiva: los grupos se difunden en un medio para encontrarse, mientras que en la segunda etapa se produce la reacción de unión. En los últimos años, se han introducido dos modelos irreversibles limitantes: la agregación de clústeres limitadas por difusión (DLCA) y la agregación limitada por reacciones (RLCA). En una variedad de procesos de agregación, la etapa de difusión juega un papel crucial. Se demostró tanto analítica como numéricamente que la cinética de agregación está fuertemente influenciada por la dependencia de los coeficientes de difusión del tamaño del clúster.

Stein et al. (2015) afirman que cuando la agregación de NP se controla termodinámicamente, la principal competencia es entre la energía de estabilización de la forma coloidal libre (energía de solvatación, entropía, repulsión de carga, etc.) y la de las formas agregadas (interacciones atractivas entre las NP, interacciones hidrofóbicas, etc.). En esta categoría, la principal preocupación es el orden cristalino, es decir, la elección entre la red suelta de clústeres globulares (análogo a un estado amorfo) y clústeres globulares densamente empaquetados (un estado cristalino). Teniendo en cuenta la improbabilidad de formar cristales perfectos por colisión aleatoria durante la formación de los supercristales, las NP individuales deben haber muestreado en varios lugares antes de asentarse en la posición más estable. Por lo tanto, el proceso general generalmente se considera controlado termodinámicamente. Existen al menos dos escenarios para lograr NP con un

empaquetamiento bien ordenado: 1) la agregación de las NP es reversible, por lo que las adiciones erróneas pueden ser corregidas por asociación y disociación repetitivas; y/o 2) hay fluidez estructural en el grupo, donde los NP pueden deslizarse entre sí y ajustar sus posiciones sin disociarse.

Para Hotze et al. (2010) la agregación de partículas coloidales se produce cuando los procesos físicos ponen en contacto las superficies de las partículas entre sí y las interacciones termodinámicas de corto alcance permiten que se produzca la unión partícula-partícula. Para partículas de tamaño <100 nm, la difusión browniana controla las fuerzas de largo alcance entre nanopartículas individuales, lo que provoca colisiones entre partículas. Cuando ocurre el contacto, puede resultar en apego o repulsión.

Zhao et al. (2012) dedujeron que el consumo de monómero ralentizado en presencia de *NaCl* también estaba más o menos relacionado con la agregación promovida de las partículas primarias. Esto resultó en una disminución del área de superficie y por lo tanto suprimió el efecto autocatalítico de las partículas de oro.

4.4.3 Estabilidad de la Nanopartículas

Kraynov y Müller (2011) explican que las nanopartículas tienen una tendencia particular a disminuir su muy alta energía superficial y que es el origen de su inestabilidad termodinámica. Las nanopartículas desnudas tienden a estabilizarse por adsorción de moléculas del entorno o por disminución del área de superficie a través de la coagulación y la aglomeración. Para evitar lo posterior, las nanopartículas deben estar (cinéticamente) estabilizadas. La estabilidad o inestabilidad de las nanopartículas metálicas no se puede describir basándose solo en la estabilización electrostática. No hay ejemplos en la literatura, donde las nanopartículas de metales coloidales se estabilizan durante un período de tiempo prolongado solo por cargas inducidas por la presencia de iones pequeños. Esta inestabilidad es probablemente una consecuencia de la muy alta energía superficial específica de superficies metálicas (1000-2000 mJ/m²) en comparación con otros materiales orgánicos e inorgánicos (~ 20 mJ/m² para teflón y 462 mJ/m² para la sílice), así como las interacciones dipolo-dipolo atractivas adicionales entre las nanopartículas de metal.

Wang et al (2014) puntualizan que minimizar la energía del sistema requiere minimizar el número de átomos superficiales con interacciones desfavorables. La explicación común de la forma de una NP es que “es estable”, que, sin comparación con sus formas alternativas, esta declaración contiene poca información, ya que cualquier forma que se forme debe ser

energéticamente más favorable que las materias primas ($\Delta G < 0$). Para evaluar la estabilidad de las NP, es necesario comparar los diferentes estados finales (por ejemplo, cubo/cuboide), la elección de las facetas y la nitidez o redondez de los bordes y esquinas. Para simplificar, se analiza la energía superficial de un nanocrystal con un volumen invariante (sin crecimiento ni agregación); si todas las facetas de un nanocrystal se ven igualmente favorecidas, se preferiría una forma esférica porque tiene la relación Superficie/Volumen más baja; en el otro extremo, se preferirá un poliedro con bordes y esquinas afilados si solo se favorece un tipo de faceta. El sistema busca minimizar la energía superficial total, es decir, la suma del área de facetas ponderada por su respectiva energía superficial.

Por otro lado, Perera et al. (2016), indican que la agregación de las AuNP inducida por electrolitos puede proceder a través de dos vías posibles. El primero es el cribado de carga, que probablemente sea responsable de la agregación de las AuNP inducida por *KX*, en la que las concentraciones de electrolitos deben ser lo suficientemente altas para reducir las repulsiones electrostáticas entre las AuNP cargadas y dar como resultado su agregación. Esta es la ruta comúnmente invocada en la literatura para interpretar la agregación de AuNP inducida por electrolitos. La segunda es la ruta de neutralización de carga en la que los cationes y aniones dispersos se adsorben en las AuNP, y las densidades de carga en las superficies de las AuNP y la repulsión electrostática entre ellas disminuyen, lo que lleva a la agregación de las AuNP,

Para Koehler et al. (2014) las partículas pueden permanecer estables también en ausencia de moléculas solvatantes o tensioactivas especiales, siempre que la carga eléctrica de la partícula sea lo suficientemente alta como para provocar una repulsión eficiente entre dos nanopartículas. El tamaño de partícula crítico para una agregación puede describirse cuando la energía térmica de las partículas (en una dirección) excede la energía repulsiva del punto de contacto de las partículas. La probabilidad de agregación aumenta con la cantidad decreciente del potencial electroquímico y la disminución del tamaño de partícula. El diámetro de partícula crítico para la agregación disminuye al aumentar la cantidad de potencial electroquímico. Las partículas más pequeñas muestran una mayor probabilidad de agregación que las partículas más grandes con el mismo potencial electroquímico. Este comportamiento se puede entender observando las condiciones de repulsión electrostática: el número de cargas eléctricas en exceso aumenta a un potencial electroquímico constante a medida que aumenta el área superficial de una partícula. Como resultado, las partículas más grandes poseen una mayor cantidad de cargas y, por lo tanto, fuerzas de repulsión más altas

que las partículas más pequeñas con el mismo potencial electroquímico. Las partículas más pequeñas se agregan espontáneamente y forman partículas polinucleares más grandes. A cierto tamaño, este proceso de agregación se detiene porque se logra una repulsión crítica entre las nanopartículas, lo que evita una mayor agregación de nanopartículas

Iónica

You y Fang (2016) sostienen que las dobles capas eléctricas alrededor de las nanopartículas de metal coloidal se pueden modificar añadiendo ciertos agentes iónicos, la doble capa eléctrica puede colapsarse añadiendo bromuro de tetra-n-octilamonio debido a la función de apantallamiento de una alta fuerza iónica, lo que permite un acercamiento cercano de las nanopartículas y acelera el proceso de nucleación agregativo.

Goia y Matijević (1999b) puntualizan que la estabilización electrostática, basada estrictamente en la manipulación del equilibrio entre fuerzas atractivas y repulsivas, tiene poco impacto en los sistemas concentrados, donde la doble capa se comprime debido a la alta fuerza iónica.

Según Stein et al. (2015) las partículas protegidas puramente estéricamente son estables en soluciones de $NaCl$ y $NaBr \leq 1$ M. Cuando la repulsión de carga es la principal barrera cinética que impide la colisión efectiva de ciertas NP, la principal competencia es entre la energía cinética de las NP y la altura de dicha barrera. Una fuerte carga superficial puede hacer que las NP sean termodinámica o cinéticamente estables en la solución. En el primer escenario, las NP quieren disociarse incluso si están agregados, mientras que, en el segundo, las NP quieren agregarse, pero una fuerte repulsión evita una colisión efectiva. La principal competencia es entre la energía cinética de las NP y la altura de dicha barrera.

Varios autores han demostrado que la adición de cloruro de sodio provoca la agregación debido al efecto de apantallamiento de los iones electrolíticos. En muchos casos, el tensioactivo catiónico provoca la agregación al neutralizar la carga negativa en la superficie de las nanopartículas, en Ghosh y Pal (2007).

Zhao et al. (2012) sostienen que en presencia de $NaCl$ 10 mM, el consumo de monómeros de $HAuCl_4$ se hizo un poco más rápido en la etapa inicial de la reacción (0-3,5 min). Esto es razonable ya que la adición de $NaCl$ promoverá la formación de precursores de oro (III) que contienen más iones cloruro. Los precursores con más iones de cloruro, y por lo tanto una mayor actividad, deberían contribuir a la formación de más núcleos, y así disminuir el

tamaño de las nanopartículas de oro resultantes. Es probable que la adición de iones cloruro promueva la disociación de los ligandos de citrato en la superficie de la partícula, lo que da como resultado un aumento del potencial zeta y una disminución de la estabilidad de las AuNP.

Una alta concentración de haluros promueve la anisotropía, así Ziegler y Eychmüller (2011) afirman que se cree que estas geometrías son el resultado de altas concentraciones de cloruro. Sus observaciones revelan una $[Cl^-]$ máxima de aproximadamente 15 mM para asegurar que se estén formando partículas esféricas y no partículas poliédricas.

Kraynov y Müller (2011) afirman que cuando la interacción de la partícula de metal con cationes y aniones es diferente, se puede formar una doble capa de iones de carga opuesta. Esta doble capa conduce a fuerzas de repulsión entre dos nanopartículas cercanas, mientras que los momentos dipolares eléctricos inducidos (o momentos multipolares de mayor orden) promueven el acercamiento de las nanopartículas metálicas. Se observa que los cambios en la magnitud de los momentos dipolares ubicados cerca de la superficie de la nanopartícula metálica pueden utilizarse para la aglomeración controlada (cuando el momento dipolar es alto) y la redispersión (cuando el momento dipolar es bajo) de las nanopartículas correspondientes.

Teoría DLVO

Pamies et al. (2014) fundamentan en el marco de la teoría DLVO, que hay dos posibles mecanismos asociados a la floculación inducida por la sal: la agregación de clústeres por difusión limitada (DLCA¹⁵) que da lugar a una rápida cinética de agregación y la agregación de clústeres limitada por reacción (RLCA¹⁶) que da lugar a una cinética de agregación lenta. Si la barrera de energía entre las partículas que se aproximan es menor que la energía térmica, entonces las partículas que chocan se unen después de la primera colisión, de modo que el sistema experimenta una rápida agregación, solo limitada por la tasa de colisión inducida por la difusión (mecanismo DLCA) (Meakin 1983). En cambio, si la barrera de energía es del orden o superior a la energía térmica, no todas las colisiones son favorables para el proceso de agregación y el sistema experimenta una tasa de agregación mucho más lenta (mecanismo RLCA) (Kolb y Jullien 1984).

¹⁵ En la literatura inglesa de Diffusion-Limited Cluster Aggregation

¹⁶ Igualmente, de Reaction-Limited Cluster Aggregation

Según Hotze et al. (2010) las interacciones termodinámicas de corto alcance que controlan esto se pueden entender en el contexto de la teoría DLVO. Esta teoría sostiene que solo dos fuerzas dominan las interacciones entre partículas: las fuerzas de atracción de van der Waals (vdW) y las fuerzas electrostáticas de doble capa (EDL). La fuerza iónica, que es una medida de la cantidad de iones presentes, controla la extensión del radio de la capa difusa efectiva desde la superficie. La fuerza iónica baja significa que la nube de iones EDL se extiende lejos de la partícula; las condiciones de alta fuerza iónica comprimen la EDL. El DLVO clásico simplifica las interacciones superficiales termodinámicas y predice la probabilidad de que dos partículas se peguen simplemente sumando los potenciales de van der Waals y de doble capa eléctrica para determinar si las fuerzas son netamente atractivas o repulsivas. El pequeño tamaño de la mayoría de los NP entra en conflicto con una suposición fundamental de DLVO. Esto se debe a que cuando una partícula alcanza un tamaño lo suficientemente pequeño, la curvatura de su superficie es demasiado importante para suponer que es plana; aparte de esto, las fuerzas vdW y EDL escalan de manera similar con el tamaño de las partículas, por lo que pasar de partículas de microescala a nanoescala teóricamente debería cambiar las fuerzas de vdW y EDL en un grado similar.

Hotze et al. (2010) sostienen que las fuerzas de repulsión estérica resultantes de recubrimientos adsorbidos de polímeros o polielectrolitos hacen que estas partículas solo puedan tener una atracción neta en un mínimo secundario¹⁷. Por lo tanto, las NP recubiertas pueden agregarse de manera reversible, estas fuerzas adicionales se conocen colectivamente como DLVO extendido (XDLVO). Además de las fuerzas de repulsión estérica debidas a los recubrimientos NP, se han invocado otras fuerzas XDLVO. Esto significa que fuerzas adicionales de corto alcance están operando en una magnitud equivalente a la atracción vdW y EDL. Estas fuerzas pueden incluir puente, estéricas, ácido-base de Lewis y fuerzas magnéticas. Además, las fuerzas no son completamente independientes entre sí.

Según Hotze et al. (2010) la ciencia de los coloides captura el efecto de la composición química en la agregación a través de la constante de Hamaker, que gobierna la atracción de van der Waals. Las partículas con una constante de Hamaker alta tienen una mayor tendencia a la agregación en comparación con las partículas con una constante de Hamaker baja en la misma solución y química superficial. Debido a que el origen de la atracción de van der Waals son los dipolos permanentes o inducidos, un material bulk con estructura electrónica

¹⁷ Potencial más profundo que la energía térmica para las partículas coloidales esféricas: Sogami y Ise (1984).

o molecular que favorece la generación de dipolos permanentes o inducidos normalmente tiene un valor de constante de Hamaker grande. Por ejemplo, las constantes de Hamaker del oro es 45,3 J, un alto valor comparado a otros materiales. Las estructuras cristalinas complejas de las NP pueden alterar las constantes de Hamaker y las cargas superficiales. Tanto las fuerzas vdW como las EDL se ven afectadas por los cambios de forma. A una distancia de separación menor que el diámetro medio, la atracción entre partículas anisométricas, como placas, barras rectangulares y cilindros, es mayor que para partículas esféricas de igual volumen porque un mayor número de átomos están muy cerca.

4.4.4 Modelamiento matemático del mecanismo de agregación

McCoy (2001) indica que, por lo general, los cristales o agregados tienen dimensiones a nanoescala y se distribuyen en tamaño según su historia. La precipitación de partículas de la solución produce una distribución de tamaño de clústeres (CSD, Cluster Size Distribution) que tiende a evolucionar hasta que se alcanza una condición de equilibrio o estado estacionario. El CSD está formado por los procesos fundamentales de termodinámica, transporte y cinética química que subyacen a la evolución. Las poblaciones en evolución de entidades distribuidas en alguna propiedad se modelan comúnmente mediante ecuaciones de balance de población, un método para describir cuantitativamente la dinámica de distribución a través de balances de masa expresados como ecuaciones para el CSD.

Brilliantov y Krapivsky (1991) son los pioneros para describir la cinética de agregación en la que se utilizan las ecuaciones de Smoluchowski (Smoluchowski 1917):

$$\frac{dC_k}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{i+j=k} C_i C_j K_{ij} - C_k \sum_j C_j K_{kj} \quad (4.25)$$

aquí, C_k es la concentración de clústeres que contienen k unidades de monómero (k -meros, $k = 1, 2, \dots$), K_{ij} las constantes de velocidad para la reacción entre i - y j -meros, produciendo $(i + j)$ -meros. Los términos de ganancia y pérdida en el lado derecho de la ecuación (4.25) describen la formación de k -meros de clústeres más pequeños y la pérdida de k -meros debido a su reacción con otros monómeros y clústeres. En el caso de interés, el crecimiento de los clústeres se produce únicamente mediante la adición de monómeros móviles a los clústeres inmóviles; las reacciones de clústeres a clústeres son imposibles en tales sistemas. En esta situación la forma matricial del K_{ij} adquiere la forma de un “gancho”. Estos modelos describen los procesos de agregación cuando los clústeres son inmóviles mientras que los

monómeros se mueven de forma difusiva. Para los sistemas con una fuente, encontraron que la solución tiene una forma de un escalón en la parte más importante de la distribución del tamaño del clúster excepto por una cola ignorable asintóticamente. Para los sistemas sin fuente, varía en un intervalo de tiempo finito. Entonces la escala no tiene tiempo para desarrollarse. En cambio, en los sistemas con fuente el tiempo interno varía en un intervalo de tiempo infinito, y el escalamiento, aunque bastante peculiar, sí se desarrolla.

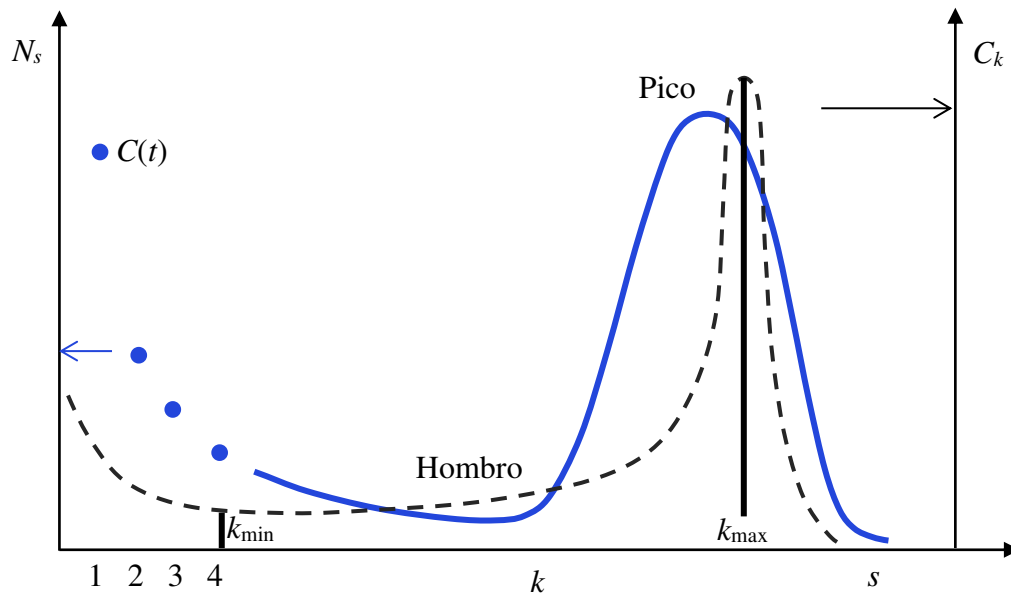


Figura 4.17 La línea entrecortada es la distribución de partículas en forma de gancho según Brilliantov y Krapivsky (1991), mientras que la del color azul corresponde a la concentración de partículas según Gorshkov y Privman (2010).

Gorshkov y Privman (2010) describen, figura 4.17, el pico de tamaños de clústeres grandes; y que consideran un suministro discreto de singletes, s , expresado por una concentración de partículas $c(t)$. Los monómeros "alimentan" el pico, empujándolo así a tamaños más grandes, y el proceso puede ser lo suficientemente rápido como para no ensanchar significativamente el pico central, y, con un control adecuado de $C(t)$, para no generar un "hombro" significativo respecto a los pequeños clústeres. La agregación de clústeres a clústeres o la maduración de clústeres debido al intercambio de monómeros hacen crecer y ampliar la distribución de tamaños, de aquí que no conduzcan a la formación de picos estrechos de la PSD (Particle Size Distribution). La mayoría de los mecanismos de crecimiento/engrosamiento amplían la distribución porque las partículas más grandes tienen un área de superficie más grande para capturar "bloques de construcción". En general, para modelos "mínimos" de crecimiento de partículas, si los singletes se suministran o están disponibles constantemente, la distribución

de tamaños desarrollará un gran hombro en los agregados pequeños, sin un pico pronunciado en $s \gg 1$. Si el suministro de singletes es limitado, solo se formarán agregados muy pequeños. Un descubrimiento clave en los estudios de síntesis de coloides ha sido que existen protocolos de suministro de singletes, como la de regular la velocidad en función del tiempo hasta que decaiga lentamente, así se producen distribuciones pico (de tamaños grandes) para tiempos grandes. Para la síntesis de coloides sin siembra, la formación del pico inicial puede ser impulsada por el suministro de singletes y/o también puede ser facilitada por la agregación de clúster a clúster en las primeras etapas de crecimiento. La distribución gaussiana también ha proporcionado un buen ajuste en tiempos intermedios para datos numéricos para varias condiciones iniciales, incluso para distribuciones inicialmente sembradas.

Woeh et al. (2013) interpretaron el crecimiento de nanopartículas utilizando la cinética de agregación de Smoluchowski y concluyeron que el mecanismo de crecimiento depende de la escala de longitud, donde las nanopartículas individuales crecen por unión de monómero y el conjunto crece por agregación. Derivaron una PSD analítica, característica para un sistema de agregación de partículas con cinética del tipo Smoluchowski, presumiendo que (1) las partículas solo colisionan por el movimiento browniano, (2) las colisiones son homogéneas en el espacio y no están correlacionadas, y (3) la tasa de colisión es independiente del tiempo. Así el PSD de Smoluchowski que obtuvieron era consistente con la forma casi simétrica del PSD experimental de $r/\langle r \rangle = 1$ y la cola extendida en el lado derecho de la PSD. Esta excelente concordancia entre el modelo de Smoluchowski y el PSD experimental corroboran fuertemente la idea de que el crecimiento agregativo controla la forma del PSD y el exponente del crecimiento promedio. El enfoque convencional ha sido considerar modelos más generales, con un balance de población discreto o continuo, que permita la agregación de multipletes-multipletes, Sin embargo, con frecuencia, los modelos de agregación multiplete-multiplete producen amplias distribuciones de tamaño de partícula del tipo de escala, y no pueden explicar la selección de tamaño. Desarrollaron un enfoque diferente basado en la observación de que el suministro de "singletes", es decir, de partículas primarias, es en sí mismo un proceso dinámico. Los cálculos numéricos indican que, si la concentración de los singletes fuera constante, es decir, si se generaran continuamente para compensar su agotamiento debido a la agregación, entonces la PSD resultante sería amplia y alcanzaría su punto máximo para tamaños pequeños.

Veshchunov y Tarasov (2014) hacen una apreciación pertinente al indicar que para la transición del régimen de coagulación diluido (controlado por colisiones binarias) al denso (controlado por colisiones múltiples), la ecuación de Smoluchowski debe generalizarse considerando las colisiones triples. En esta dirección, Gallego-Urrea et al. (2016) señalan que durante los experimentos con concentraciones de número de partículas relativamente altas, no solo se mejora la frecuencia de colisión sino también las tasas de coagulación de partículas similares y diferentes (en tamaños y formas).

Matijević (2007) fundamenta que los modelos de sistemas diluidos generalmente producen distribuciones de tamaño que alcanzan su punto máximo en tamaños pequeños, mientras que los agregados más grandes normalmente dan como resultado distribuciones de tamaño que crecen con el tiempo. Asimismo, si la concentración de singletes fuera constante, es decir, si se generaran continuamente para compensar su agotamiento debido a la agregación, las partículas resultantes tendrían una distribución de tamaño amplia con un pico en diámetros pequeños. Sin embargo, si el proceso se lleva a cabo para permitir que la concentración de partículas primarias disminuya con el tiempo, se puede lograr la selección del tamaño.

4.4.5 Estructuración mediante coalescencia, fusión y maduración intrapartícula

Lee et al. (2016) resaltan que la unión orientada es un proceso bien reconocido para el crecimiento de cristales a partir de nanopartículas primarias si dos nanopartículas están muy próximas antes de la colisión, existe una fuerte interacción entre ellas, lo que favorece el alineamiento de sus orientaciones cristalográficas. Esta interacción es lo suficientemente fuerte como para inducir los movimientos de rotación y traslación necesarios para alinear las nanopartículas antes de la colisión. Una vez que se completa la alineación, las nanopartículas se fusionan inmediatamente por una fuerza de atracción. En segundo lugar, si se unen dos nanopartículas desalineadas, se produce una reconstrucción espontánea de la red imperfecta durante el proceso de fusión para eliminar los defectos. Incluso después de la unión, las nanopartículas pueden sufrir múltiples movimientos de rotación para minimizar la desalineación de sus redes. Estos mecanismos muestran que la fuerza impulsora termodinámica para la reducción de la energía libre de defectos se vuelve significativa a escala nanométrica, donde induce la reconstrucción de la red y el movimiento de las partículas primarias. Por lo general, el autoensamblaje de partículas esféricas es un proceso impulsado por la entropía que maximiza la eficiencia de llenado del espacio, lo que conduce a la formación de estructuras reticulares de Bravais con simetría traslacional. Sin embargo,

las estructuras cuasicristalinas no tienen simetría traslacional y no pueden entenderse en el marco de este modelo de entropía. El ensamblaje de nanopartículas primarias también puede dar lugar a la formación de mesocristales, en los que las nanopartículas permanecen como unidades de construcción individuales en lugar de fusionarse en un dominio monocristalino. Como resultado, los mesocristales tienen estructuras reticulares a escala atómica y estructuras secundarias a escala nanométrica. En una perspectiva clásica, la cristalización es una transición directa de unidades de construcción atómica a cristales. Sin embargo, los procesos de nucleación y crecimiento discutidos hasta ahora revelan que en la transición están involucrados múltiples pasos intermedios. En las rutas no clásicas, la cristalización procede de los átomos a los nanoclústeres, a las nanopartículas, a los mesocristales y, finalmente, a los sólidos cristalinos a granel. Finalmente concluyen que, en este proceso, el producto de cada paso se convierte en la unidad de construcción del siguiente, lo cual es característico de la cristalización no clásica.

You y Fang (2016) establecen que, en el crecimiento no clásico mediado por partículas, como lo definieron Chen y colaboradores, la "agregación" se define como el contacto directo de las nanopartículas o sus ligandos de superficie, mientras que la "coalescencia" se define como la fusión de los dominios de las nanopartículas, con extensas interacciones cohesivas en sus uniones. En forma muy esquemática se describe este proceso en la figura 4.18.

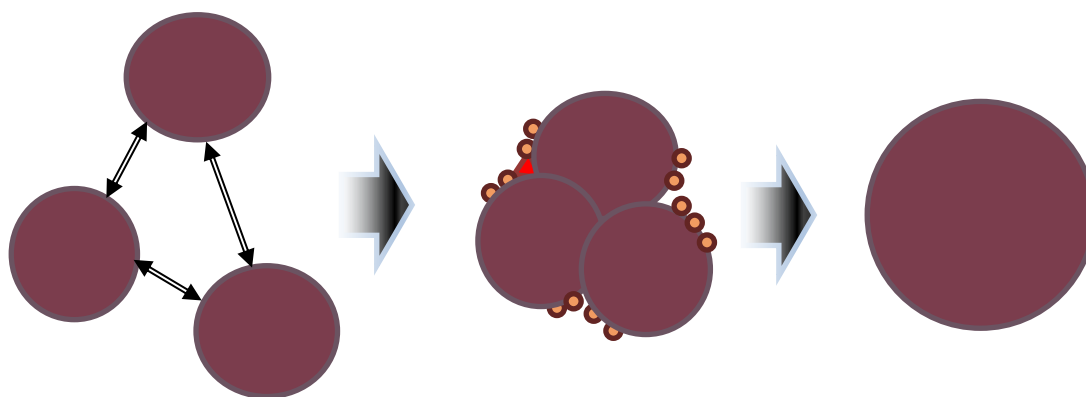


Figura 4.18 Proceso de agregación y posterior coalescencia. Adaptado de Pei et al. (2004).

En este contexto, Pei et al. (2004) describieron un mecanismo de fusión y lo confirmaron con mediciones HRTEM, al estudiar la formación de nanocables en una reacción de reducción a base de citrato con ácido cloroáurico como precursor de oro. Ellos proponen un mecanismo en el que las primeras atracciones de Van der Waals entre dos nanopartículas de oro conducen a la adhesión. Luego, la fusión es causada por la deposición selectiva de compuestos de oro en la superficie cóncava entre dos nanopartículas de oro adheridas.

Zhao et al. (2009) explican que durante la maduración intrapartícula, los átomos se mueven de una cara a otra de forma intraparticular. Es probable que los iones de cloro se unan a los átomos de oro en la superficie de las nanoflores y así faciliten el movimiento de los átomos de oro durante la maduración. A pH alto, la unión de los iones de cloro con los átomos de oro se suprimirá en cierta medida debido al aumento de la concentración de los grupos hidroxilo.

Perera et al. (2016) indican que se sabe que los iones de haluro (Cl^- , Br^- e I^-) tienen la capacidad de inducir la fusión de *AuNP*. La diferencia en la fusión de las *AuNP* inducida por los diversos haluros se aprecia en las imágenes SEM; siendo que las *AuNP* agregadas por las sales complejadas con X y X_2 son negras, pero las agregadas por KX son anaranjadas debido al alto grado de fusión de las *AuNP* ($X = Cl^-$, Br^-). Los tamaños de grano de los agregados de *AuNP* por las sales de *KBr* y *KCl* son significativamente mayores que por sus respectivas sales acomplejadas. Los tamaños de grano de las *AuNP* agregadas en sales de I^- son significativamente mayores que las de las sales de Cl^- y Br^- con los mismos cationes. Esto es consistente con los resultados previos de que I^- es más efectivo que Cl^- y Br^- para inducir la fusión de *AuNP*. Sin embargo, las grandes diferencias en las áreas superficiales de *AuNP* agregadas por K^+ y las sales acomplejadas con los mismos aniones proporcionan la primera evidencia experimental de que los cationes también pueden tener efectos pronunciados en la fusión de las *AuNP* inducida por haluros.

Li et al. (2014) señalan que cuando dos nanoclústeres entran en contacto, la reorganización de los enlaces puede provocar un aumento local de la temperatura (por ejemplo, más de 100 K para un cluster de 500 átomos), lo que puede acelerar el proceso de coalescencia mejorando la migración superficial. Esto puede proporcionar una explicación a la observación de que la forma de los clústeres de *Au* alcanza el equilibrio en poco tiempo durante el proceso de coalescencia. Después de la coalescencia, los nanoclústeres de *Au* se someten a un proceso completo de migración, coalescencia y reordenamiento atómico cooperativo de clústeres de *Au* para minimizar su energía total, que se muestra en la figura 4.19. En la figura 4.19a-e, se forma un clúster grande a través de la migración y la fusión de tres clústeres relativamente más pequeños. Para minimizar el estrés total de la superficie, la relación entre la superficie y el volumen y la energía de la superficie, el clúster grande sufre una alternancia de forma sustancial por migración de la superficie y reordenamiento atómico (figura 4.19e-i). Esto ofrece evidencia definitiva de que la transformación de la forma de los grandes clústeres de *Au* se acompaña de una transición estructural en la interface.

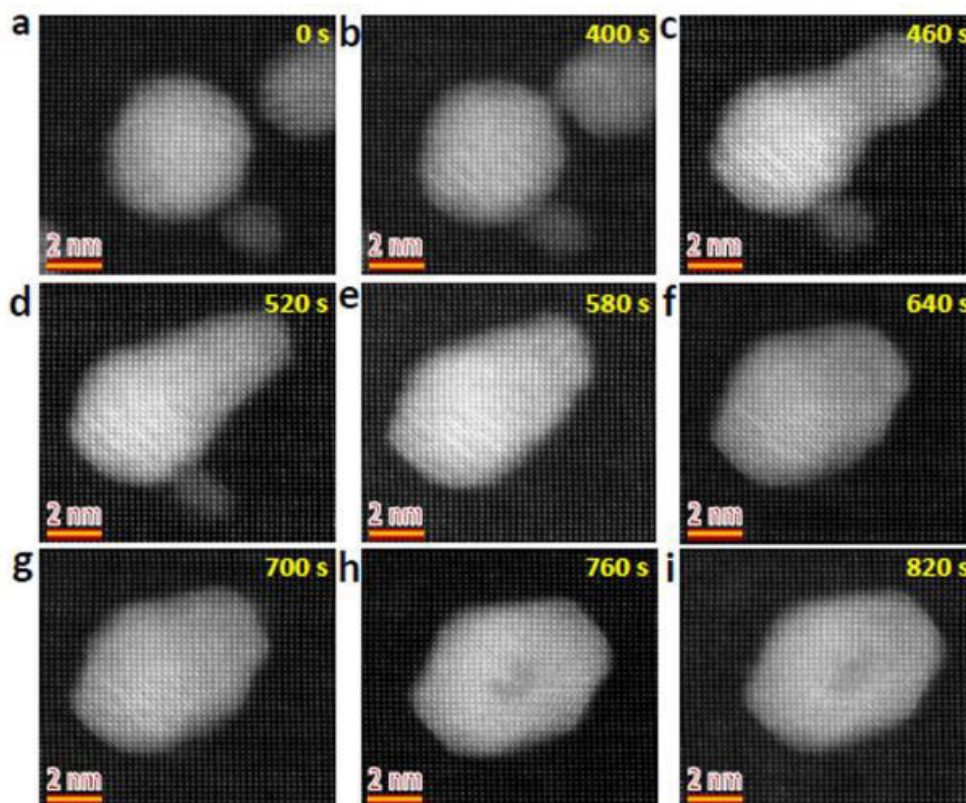


Figura 4.19 Migración y coalescencia de grandes clústeres de *Au*. Imágenes HAADF STEM que muestran el proceso de migración y coalescencia a escala atómica (a–e) y la reorganización atómica de los clústeres combinados (e–i). Fuente: Li et al. (2014).

You y Fang (2016) sostienen que cuando dos nanopartículas de *Au* chocan entre sí, a través del movimiento browniano, la fuerza de adsorción entre partículas promoverá la unión y superará el efecto inhibitor de las moléculas del agente de protección. Luego, los átomos de la superficie de las dos nanopartículas primarias se difunden gradualmente hacia el cuello y, en consecuencia, la morfología del nanocrystal de *Au* se transforma de una forma de mancuerna a una nanopartícula esférica. En estos dos pasos, la interacción entre partículas apoya la fuerza motriz de las nanopartículas primarias para superar las brechas de energía durante la unión y promover aún más el crecimiento mediado por partículas.

4.5 Formación de Nanopartículas – Partículas secundarias¹⁸

Privman et al. (1999) plantean que se ha establecido experimentalmente en numerosos casos que la precipitación de coloides monodispersos a partir de soluciones homogéneas es un proceso complejo. Específicamente, se encontró que en muchos sistemas los núcleos,

¹⁸ Generadas por agregación de nanopartículas primarias

producidos rápidamente en una solución supersaturada, se convierten en partículas primarias de tamaño nanométrico (singletes), que luego coagulan para formar coloides finales mucho más grandes en un proceso dominado por la captura irreversible de estos singletes. Goia, D., & Matijević, E. (1999) combinaron una solución de oro de $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, que contiene cantidades controladas de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio, muy rápidamente con 300 cm^3 de una solución de ácido isoascórbico de $0,3 \text{ mol dm}^{-3}$ fuertemente agitada, a 20°C . Ambas soluciones reactivas contenían goma arábiga como coloide protector. Inmediatamente después de mezclar los componentes, se produjo un breve período de inducción que, dependiendo de las condiciones de reacción, duró de una fracción de segundo a varios segundos. Durante este tiempo, el color característico de las especies de solutos Au^{3+} desapareció como resultado de la reducción parcial a los complejos Au^+ , que no se absorbieron en el rango visible. La formación de las partículas finales luego requirió desde varios segundos hasta un minuto; las micrografías SEM muestran que todas las partículas de oro así preparadas son esféricas y su tamaño depende en gran medida de las condiciones de reacción. Específicamente, el diámetro puede variar de varios nanómetros a micrómetros alterando la acidez o basicidad de las soluciones de reacción, y, en todos los casos, el procedimiento produjo dispersiones de distribución de tamaño estrecho con presencia de superficies de partículas rugosas, A partir de la densidad determinada experimentalmente de $6,8 \text{ gm cm}^{-3}$, la fracción de empaquetamiento de las partículas primarias en los agregados se estimó en casi 56-58%; este valor, que corresponde a un "empaque suelto aleatorio", es típico para el empaque ensamblado rápidamente de esferas iguales

Stein et al. (2015) sostienen, en el crecimiento de cristales, generalmente hay un suministro constante de material de crecimiento por reacciones químicas. Uno puede ajustar fácilmente la velocidad de la reacción química para que la sobresaturación del material de crecimiento pueda mantenerse a un nivel bajo para suprimir la nucleación homogénea. Con estas consideraciones, la forma esférica de los supercristales típicos en la literatura es probablemente el resultado del crecimiento por adición de monómeros con una dinámica de asociación/disociación o fluidez estructural de los supercristales.

4.5.1 Mecanismo y modelamiento del proceso

Dutta y Hofmann (2003) establecen que el autoensamblaje es un proceso de ensamblaje en el que solo participan los componentes de la estructura final, es decir, se incorporan a la estructura resultante; mientras que la autoorganización se define como un mecanismo para construir patrones, procesos y estructuras en un nivel superior a través de múltiples

interacciones entre los componentes en los niveles inferiores, donde los componentes interactúan a través de reglas locales que no codifican explícitamente para el patrón. En los materiales coloidales, el proceso de autoensamblaje a menudo se ha relacionado para describir el crecimiento de nanopartículas. El autoensamblaje en un sentido general podría definirse como la formación espontánea de estructuras jerárquicas complejas a partir de bloques de construcción prediseñados, que generalmente involucran múltiples escalas de energía y múltiples grados de libertad. En este trabajo mencionan que Kuhn y Uhlman han definido el autoensamblaje como un "proceso en el cual la organización jerárquica supramolecular se establece en un complejo sistema de componentes entrelazados". Asimismo, Luo (2007) explica que el autoensamblaje es un enfoque efectivo y versátil para construir un sistema estructurado a nivel molecular y, hasta ahora, la construcción de agregados de nanopartículas generalmente se basa en dicha técnica. El proceso de ensamblaje brinda control sobre los agregados resultantes, mientras que la modularidad del enfoque de "ladrillos y mortero" permite el control combinatorio sobre los constituyentes, proporcionando una ruta versátil hacia nuevos sistemas de materiales.

Gorshkov y Privman (2010) sostienen, en base a simulaciones numéricas, que los valores de la tensión superficial efectiva y de la concentración de equilibrio, si no se conocen bien experimentalmente y en su lugar se ajustan como parámetros de ajuste, afectan principalmente las escalas de tiempo de la formación de partículas secundarias, es decir, el inicio de la "congelación" de su crecimiento.

Sugimoto (2001) hace una analogía partiendo, de su fundamentación, que las partículas primarias parece que se generan instantáneamente al mezclar los reactivos, seguido por la formación de clústeres de sí mismos y el crecimiento de los clústeres por difusión de las partículas primarias. Si se considera la formación de clústeres y el crecimiento subsiguiente por la difusión convergente de partículas primarias como una nucleación en la sobresaturación crítica y el posterior crecimiento de partículas controlado por difusión, el proceso de formación es análogo al de las partículas monodispersas ordinarias que crecen por difusión de especies monoméricas de acuerdo con el modelo LaMer. La agregación selectiva de las partículas primarias a los grupos en crecimiento parece atribuirse a una pendiente de concentración estacionaria, para la difusión de partículas primarias alrededor de cada grupo en crecimiento, formada por la rápida absorción de las partículas primarias más cercanas debido a la fuerte fuerza de van der Waals de un clúster grande, lo que lleva a la difusión convergente de partículas primarias hacia cada partícula secundaria. En otras

palabras, cada partícula secundaria crece al reunir partículas primarias incluso considerablemente distantes que caen en el agujero de fusión. Por otro lado, la probabilidad de coagulación de las partículas secundarias grandes puede ser bastante pequeña debido a su baja concentración numérica y su movimiento browniano inactivo. La característica de este modo de crecimiento es que no solo la formación de las partículas primarias sino también la posterior agregación de las partículas primarias a las partículas secundarias vecinas es tan rápida como para realizar el crecimiento controlado por difusión de las partículas secundarias mediante la difusión de las partículas primarias.

Wang et al. (2014) discrimina la posibilidad de la maduración de Ostwald como el mecanismo de formación de la distribución de tamaño de los clústeres (CSD) en forma bimodal; que surge como consecuencia de que los agregados más pequeños son inestables, haciendo que emerja un segundo pico más grande en el CSD. Dichas distribuciones de tamaño bimodal se predicen teóricamente para procesos agregativos y que también han sido observadas experimentalmente por otros investigadores. Asimismo, Woehl et al. (2013) sostienen que las nanopartículas más grandes que un radio crítico no crecen por la maduración de Ostwald; mientras que el PSD de Smoluchowski capturó las características cualitativas de los PSD experimentales.

Polte et al. (2010) sostienen que la formación de nanopartículas de oro, usando SEM (Scanning Electron Microscopy), UV-vis, SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) y XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy), en presencia de $NaBH_4$ como agente reductor fuerte y en ausencia de estabilizantes adicionales ocurre en dos pasos: a) el primer paso es la reducción inicial y rápida del precursor de oro en menos de 200 ms acompañada por la formación de partículas primarias; b) en un segundo paso, las partículas primarias crecen debido a la coalescencia junto con una disminución correspondiente en el número de partículas. En consecuencia, el crecimiento de partículas en el sistema estudiado está en el marco de tiempo accesible experimentalmente impulsado solo por la coalescencia, y no una mezcla de unión de monómeros de la solución y la coalescencia de partículas.

El resto de la distribución supercrítica crece por la adsorción de monómeros que se difunden y, eventualmente, asumirá la forma de una cola de una Gaussiana estrecha para $n > N$; n es el tamaño del clúster y N el correspondiente al crítico. La distribución en tiempos posteriores es relativamente más estrecha y se acerca a esta forma del sector gaussiano derecho, aunque aún no haya alcanzado el régimen asintótico. Tenga en cuenta que las distribuciones realistas

en el experimento tendrían un pico más simétrico, distribuido más uniformemente por debajo y por encima del tamaño crítico, sostenido por Robb y Privman. (2008).

Sostienen Stein et al. (2015) que, desde la perspectiva termodinámica, un supercristal de NP tiene una entropía y una energía de solvatación menos favorables, pero un mayor número de uniones NP-NP que un clúster amorfo. Bajo las condiciones en las que las NP quieren agregarse, la fuerza impulsora es minimizar la cantidad de NP asentadas en la superficie y maximizar la cantidad de interacciones NP-NP. La agregación selectiva de las partículas primarias a los grupos en crecimiento parece atribuirse a una pendiente de concentración estacionaria, para la difusión de partículas primarias alrededor de cada clúster en crecimiento, formada por la rápida adsorción de las partículas primarias más cercanas debido a la fuerte fuerza de van der Waals de un clúster grande, que conduce a la difusión convergente de partículas primarias hacia cada partícula secundaria. En otras palabras, cada partícula secundaria crece al reunir partículas primarias incluso considerablemente distantes que caen en el agujero de fusión. Por otro lado, la probabilidad de coagulación de las partículas secundarias grandes puede ser bastante pequeña debido a su baja concentración numérica y su movimiento browniano inactivo. La característica de este modo de crecimiento es que no solo la formación de las partículas primarias sino también la posterior agregación de las partículas primarias a las partículas secundarias vecinas es tan rápida como para concebir el crecimiento controlado por difusión de las partículas secundarias mediante la difusión de las partículas primarias. Del mismo modo, las partículas de oro ($\langle d \rangle \approx \mu\text{m}$) se forman dentro de 3-20 s, mezclando HAuCl_4 con ácido ascórbico, las partículas secundarias resultantes en estos ejemplos son todas las esferas que consisten en subcristales mucho más pequeños. Sus distribuciones de tamaño son relativamente amplias en comparación con las partículas monodispersas típicas, debido a algunas probabilidades de coagulación entre las partículas secundarias en crecimiento y entre las partículas primarias, incluso si las condiciones de agregación se eligen con cuidado.

Gorshkov y Privman (2010) presumen que, para las partículas secundarias, el crecimiento es por captura irreversible de singletes por los agregados en crecimiento más grandes. Procesos más complejos, como la agregación de clúster a clúster, el desprendimiento y el intercambio de singletes (maduración), etc., también contribuyen al crecimiento de las partículas y amplían la distribución del tamaño de las partículas. Sin embargo, en la síntesis de coloides son mucho más lentos que el crecimiento impulsado por el consumo de los singletes. Además, el proceso primario, nucleación de nanocristales, en la síntesis de coloides

policristalinos uniformes "alimenta" naturalmente el proceso secundario, de las nanopartículas nucleadas que se agregan para formar coloides, a una velocidad como esta. Todas las velocidades en los procesos considerados están controladas por difusión. Específicamente, el crecimiento por difusión de las partículas secundarias (coloides) no siempre está presente y debe ser facilitado por las condiciones químicas apropiadas en el sistema: La fuerza iónica y el pH deben mantenerse de tal manera que el potencial superficial esté cerca del punto isoeléctrico, lo que resulta en reducción de las barreras electrostáticas y promoción de la fijación rápida e irreversible de partículas primarias. Además, sostienen que la fusión de dos singletes (y otros agregados muy pequeños) puede implicar una reestructuración sustancial, lo que reduce la tasa de formación exitosa de una entidad bicristalina. En cambio, los dos nanocristales pueden separarse y difundirse, o fusionarse en un solo nanocristal más grande, contribuyendo efectivamente a un nuevo proceso. Se ha sugerido que los agregados pequeños, hasta ciertos tamaños, $s_{\max} > 1$, también pueden incorporarse dinámicamente rápida en agregados más grandes en encuentros por difusión, pero solo mientras al menos uno de los tamaños, s_1 o s_2 , no exceda un cierto valor s_{\max} .

Privman et al. (1999) fundamentan que, en la etapa inicial de inducción, los solutos se forman para producir una solución sobresaturada, lo que lleva a la nucleación. Los núcleos luego crecen por un mecanismo difusivo para formar partículas primarias (singletes), que a su vez se agregan para formar partículas secundarias. Este último proceso se facilita por cambios en las condiciones químicas en el sistema; así, la fuerza iónica puede aumentar, o el pH puede cambiar, haciendo que el potencial de la superficie se acerque al punto isoeléctrico. Ambos efectos resultan en una reducción de las barreras electrostáticas, promoviendo así la agregación de partículas. La formación de las partículas finales (secundarias), que pueden tener una distribución de tamaño angosto, es claramente un proceso controlado por difusión. Un supuesto importante del presente modelo es la propiedad, observada experimentalmente, de que las partículas secundarias están lo suficientemente dispersas en la solución para concluir que su evolución es en gran medida independiente.

Estos autores plantean dos suposiciones importantes para desarrollar el modelo de crecimiento de las AuNP: 1) que las partículas primarias son capturadas lo suficientemente rápido por las partículas secundarias en crecimiento para que el efecto de su envejecimiento en la concentración de solutos pueda ignorarse -en general se ha reconocido que el envejecimiento, cuando es significativo, tiende a agudizar la distribución del tamaño. 2) solo es relevante la forma de la distribución del tamaño de partícula secundaria. La figura 4.20

representa la evolución de la concentración de las AuNP a diferentes tiempos; teniendo las siguientes características: a) una forma gaussiana con una cola izquierda asintótica; b) un perfilamiento de la distribución con el transcurrir del tiempo. Aquí la tensión superficial, σ , juega un rol importante.

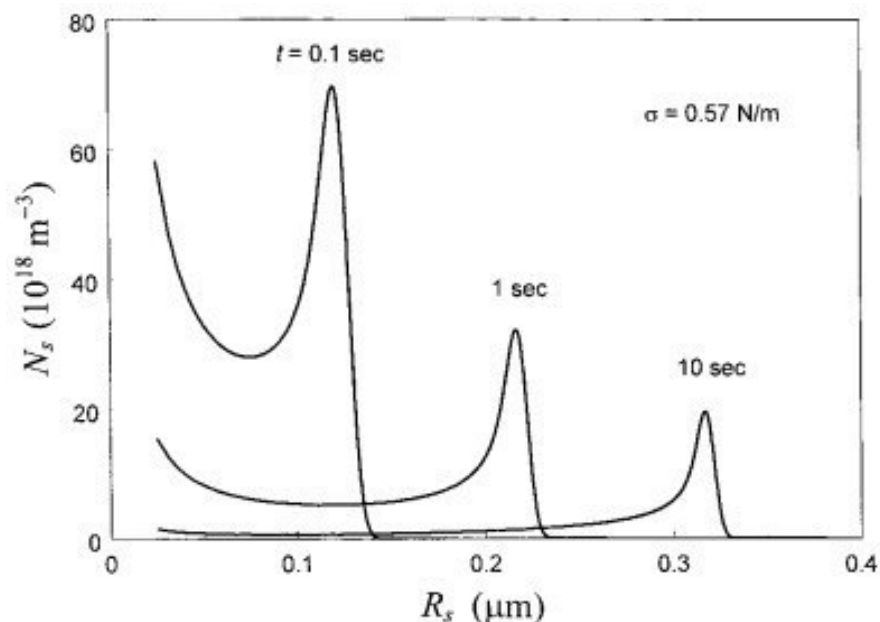


Figura 4.20 Evolución de las distribuciones concentradas de las AuNP. usando $\sigma = 0,57$ N/m, para los tiempos $t = 0,1, 10$ segundos. Fuente: Privman et al. (1999).

Estos autores concluyen que el tamaño promedio, el ancho de la distribución, la escala de tiempo del proceso e incluso la tensión superficial efectiva ajustada fueron semicuantitativamente consistentes con los valores medido, conocidos o esperados. Que el presente modelo ha implicado numerosas suposiciones simplificadoras. Se necesitan estudios adicionales para incorporar efectos adicionales en el modelo y probarlos para una amplia gama de sistemas experimentales. Los modelos de crecimiento de múltiples etapas pueden proporcionar la selección de tamaño como un fenómeno cinético, que se ha observado en un gran número de sistemas experimentales.

Stein et al. (2015) afirman que esto sería similar al modo de crecimiento escalonado y conduciría a una amplia distribución de tamaño. Por lo tanto, existe el desafío de proporcionar fundamentos adicionales en los casos en que se obtienen supercristales con distribuciones de tamaño estrechas. Una propuesta es que la difusión de las NP puede ser el factor limitante; el cuello de botella sería más severo para construir grupos más grandes, porque se requiere una mayor cantidad de NP (suponiendo crecimiento por adición de monómero). Esta situación es similar a la de los efectos de "enfoco de distribución de

tamaño". Otra hipótesis es que la repulsión de carga entre los clústeres es responsable del efecto de limitación de tamaño de los supercristales. A medida que los grupos crecen en tamaño, la repulsión más fuerte entre ellos eventualmente detiene la agregación.

4.5.2 Reestructuración

Para estos autores, Gorshkov y Privman (2010), la fusión de dos singletes (y otros agregados muy pequeños) puede implicar una reestructuración sustancial, lo que reduce la tasa de formación exitosa de una entidad bicristalina. En cambio, los dos nanocristales pueden separarse y difundirse, o fusionarse en un solo nanocristal más grande, contribuyendo efectivamente a un nuevo proceso. Se ha sugerido que los agregados pequeños, hasta ciertos tamaños, $s_{\max} > 1$, también pueden incorporarse dinámicamente rápida en agregados más grandes en encuentros por difusión, pero solo mientras al menos uno de los tamaños, s_1 o s_2 , no exceda un cierto valor s_{\max} .

Ellos enfatizan que los procesos de síntesis de partículas se llevan a cabo principalmente a grandes sobresaturaciones iniciales que resultan en cinéticas rápidas. La selección de la forma no es entonces la del crecimiento del cristal en equilibrio, aunque las formas reales frecuentemente muestran propiedades de las caras cristalográficas del material subyacente. Retrotrayendo una visión completa de todo el proceso, Gorshkov y Privman (2010) sostienen que, además del crecimiento/encogimiento por unión/desprendimiento de materia, las partículas de todos los tamaños también experimentan una reestructuración interna, cuyo modelado para clústeres de tamaño nanométrico aún no está bien desarrollado. También expresan que las formas esféricas, que tienen menos curvatura de superficie, implican generalmente una unión ligeramente mejor y menos desprendimiento de monómeros. Existe evidencia principalmente experimental, pero también de modelado, que, para clústeres más grandes, la reestructuración interna conduce a partículas compactas con superficies lisas, que luego crecen en gran medida de manera irreversible. Suponiendo que los agregados en crecimiento se reestructuran rápidamente en partículas compactas similares a la del bulk, de una forma aproximadamente fija, típicamente, pero no siempre, esférica para los coloides.

Continúan estos autores que, además del transporte por difusión seguido de la unión de los átomos (iones, moléculas) para formar nanocristales, o el de los bloques de construcción nanocristalinos a la superficie de partículas en crecimiento para formar coloides, estos átomos/bloques pueden separarse y volver a unirse. También pueden moverse y rodar sobre la superficie, así como, para las nanopartículas como bloques de construcción,

reestructurarse y seguir creciendo de forma difusa al capturar especies de solutos. La evidencia experimental empírica obtenida principalmente para los coloides de partículas esféricas ha sugerido que los nanocristales que llegan finalmente se "cementan" en una estructura densa, pero conservan sus núcleos cristalinos únicos.

Privman et al. (1999) sostienen que es probable que se produzca algún reordenamiento durante el crecimiento de partículas secundarias, porque las partículas son claramente esféricas durante todo el proceso de crecimiento. En realidad, en algunos otros experimentos, por ejemplo, la superficie de las partículas secundarias es inicialmente "peluda" y se vuelve más lisa en momentos posteriores. Para el caso trabajado por ellos, los procesos de reorganización interna son lo suficientemente rápidos como para que la forma/morfología de los agregados sea siempre esférica/compacta.

Meijerink et al. (2020) estudiando la sinterización, sostienen que esta tiene lugar por maduración de Ostwald (OR), por migración de partículas y coalescencia, o como resultado de una combinación de ambos mecanismos. En el mecanismo OR, se supone que las partículas en sí mismas son inmóviles y el crecimiento es el resultado de la transferencia de monómeros de partículas más pequeñas, con un cierto radio crítico, a partículas más grandes que este radio. En el caso de la migración y coalescencia de partículas, las partículas son móviles, se mueven a través de un soporte y se fusionan al interactuar. Para la migración y coalescencia de partículas, el proceso generalmente se describe mediante alguna forma del modelo de coagulación de Von Smoluchowski, donde la PSD muestra una cola hacia partículas más grandes y generalmente se ajusta a una distribución logarítmica normal.

También Goudeli y Pratsinis (2015) fundamentan que, cuando las partículas se colocan una al lado de la otra, se produce la fusión para minimizar la energía libre del sistema, lo que da como resultado un redondeo de partículas mediante la reducción del área de superficie libre. La sinterización tiene lugar aquí en dos etapas: primero, por adhesión de partículas y formación de cuello y crecimiento donde el área de superficie libre del clúster disminuye abruptamente y, segundo, por reforma de forma donde la partícula evoluciona de elipsoidal a esférica, indicada por una reducción lenta del área de superficie. Cabe señalar que este mecanismo de sinterización difiere de la denominada migración atractiva y coalescencia, donde la difusión del átomo sobre el soporte facilita la formación del cuello y el engrosamiento. Las trayectorias de los átomos del cuello, la superficie y la masa revelan que la sinterización temprana tiene lugar principalmente por difusión en la superficie debido a la mayor movilidad de los átomos de la superficie, en ausencia de difusión en los límites del

grano. Los átomos de la superficie están muy distorsionados (amorfo), especialmente para partículas pequeñas y altas temperaturas, mientras que los átomos a granel generalmente retienen su estructura fcc durante todo el proceso. Durante la adhesión de las partículas, los átomos cercanos a la región del cuello exhiben un orden cristalino bajo, pero se recrystalizan a medida que avanza la sinterización, de acuerdo con la literatura. En las primeras etapas de la sinterización, se forman granos de diferente orientación. Las partículas coalescentes de cristalinidad inicial diversa dan como resultados materiales policristalinos (límites gemelos múltiples) que se forman mediante diferentes velocidades de sinterización, aunque se observa la formación de partículas completamente antes de que tenga lugar la recrystalización.

Stein et al. (2015) fundamentan que por HRTEM las uniones entre partículas individuales fueron estructuras similares a agregados que se formaron por la reacción entre coloides de oro estabilizados con ácido glutámico y bromuro o yoduro. A partir de esta observación, llegaron a la conclusión de que se produce una fusión y no simplemente una agregación.

4.6 Espectros de Luz UV-vis en el proceso de crecimiento de las AuNP

En la publicación de Ghosh y Pal (2007) se establece que las nanopartículas de oro altamente dispersas (consideradas efectivamente como partículas individuales) en solución deben exhibir solo un pico único mientras que los pares de partículas de oro enlazadas (o agregados más grandes) muestran dos máximos de absorbancia. El primer pico, ubicado cerca del pico de resonancia para partículas individuales, se atribuye a la excitación del plasmón cuadripolar en esferas acopladas, mientras que el segundo pico a una longitud de onda más larga se atribuye a la resonancia del plasmón dipolar de las nanopartículas de oro. Los electrones oscilantes en una partícula sienten el campo eléctrico debido a las oscilaciones en una segunda partícula, lo que puede conducir a una oscilación de plasmón colectiva del sistema agregado. A medida que disminuye el espacio entre partículas, el primer pico se vuelve más débil mientras que el segundo pico se intensifica y cambia a longitudes de onda más largas. El cambio de pico máximo se observa si la distancia entre partículas se aproxima a cero, momento en el que la interacción electrodinámica entre las nanopartículas es máxima. En el otro extremo, cuando el espacio entre partículas excede aproximadamente 5 veces el radio de las partículas ($d \leq 5R$), se debe aplicar la teoría clásica de Mie de una sola partícula. Añaden que la frecuencia y la intensidad del espectro de luz UV-vis del sistema agregado dependen del grado de agregación, así como de la orientación de las partículas individuales

dentro del agregado; asimismo las propiedades ópticas de un agregado de nanopartículas están dominadas por el tamaño, en lugar del número de nanopartículas en el agregado. La distancia entre las nanopartículas de oro, ya sea como partículas discretas o como agregados de tamaño variable, tiene una influencia significativa en los espectros de absorbancia de las nanopartículas de oro. Esto es examinado por Zhong et al. (2004), quienes mediante simulaciones con procedimientos modificados de la teoría de Mie, el efecto de la interacción de dos AuNP cuando se aproximan en el espectro de absorción de luz. Cuando se juntan se forma dos picos, siendo uno de ellos cercano al pico de la partícula individual, y el otro en longitudes de onda mayores a los 600 nm. Este comportamiento se amengua a medida que aumenta la separación de las dos AuNP. Un comportamiento similar se presenta cuando se hace interactuar dos AuNP de diferentes tamaños a una distancia de separación fija; mientras haya gran diferencia de tamaños se forman dos picos como en el caso anterior.

Ziegler y Eychmüller (2011) expresan que las posiciones de plasmón encontradas experimentalmente pueden desviarse de las calculadas debido a capas superficiales adicionales, defectos superficiales o una desviación de la forma esférica ideal de las nanopartículas. En los agregados la transformación de la forma "similar a la zarzamora" a las esferas lisas se debe a la minimización de la energía superficial de las nanopartículas similar a un proceso de maduración de Ostwald. La rugosidad de la superficie fue responsable de alterar la respuesta óptica de las partículas y solo pudo ser explicado mediante la incorporación de una geometría de núcleo-caparazón en el modelo para calcular los espectros UV/vis. Finalmente, concluyen que la influencia de la distribución del tamaño en las propiedades ópticas es mucho más intensa para partículas con un diámetro de 300 nm que para aquellas con un diámetro de 30 nm.

Grand et al. (2019) usando un conjunto de herramientas de modelado electromagnético (teoría de Mie, matriz T, métodos de ecuación integral de superficie), mostraron que el espectro de absorción, en contraste con la extinción, es particularmente sensible a las imperfecciones de la forma, como la aspereza, el facetado o el redondeo de los bordes. De su trabajo y recurriendo a la teoría que predice un pequeño pico asociado con el LSP cuadrupolar a 377 nm, pero que no es visible en el experimento; este es también más amplio que el teórico. Sin embargo, esto último puede explicarse en parte teniendo en cuenta la inevitable distribución de tamaño de NP. En segundo lugar, la absorbancia absoluta es mucho mayor de lo previsto, hasta un factor de 2 en partes del espectro. La desviación más simple de una forma esférica es su elongación a lo largo de un eje, la resonancia dipolar se

amplía y se divide con el pico dominante ligeramente desplazado hacia el rojo para las NP achatadas y desplazado hacia el azul para las NP alargadas cuando se aumenta la relación de aspecto, como está bien documentado. Sin embargo, la posición espectral y la intensidad relativa del modo cuadrupolar no se ven afectadas en gran medida por el cambio en la relación de aspecto. El ensanchamiento y la división del pico cuadrupolar solo se prevé que ocurra para relaciones de aspecto de 1,2 y superiores, que es mucho mayor en las muestras. Por lo tanto, incluso considerando una distribución de NP alargadas y achatadas con diferente relación de aspecto, no se podría explicar el espectro de absorción experimental.

Analizando más sus resultados, estos autores sostienen que la forma de una NP se ve muy afectada por su estructura cristalina, que gobierna los mecanismos de crecimiento y genera partículas facetadas; las imperfecciones en el crecimiento pueden conducir a partículas con diferentes números o tipos de facetas. Los resultados de la simulación sugieren conclusiones generales que no dependen de la disposición particular de las facetas. sólo de la desviación de la esfericidad. Observan que el facetado introduce nuevas resonancias en la respuesta óptica de las nanopartículas, que aparecen en la región de resonancia del cuadrupolo de la esfera. Sorprendentemente, el tamaño de NP solo afecta la posición de la resonancia dipolar principal (longitud de onda más larga), no la de las resonancias adicionales. Sin embargo, la forma afecta la posición exacta de estas resonancias y una distribución de formas con diferentes facetas podría contribuir a eliminar el pico cuadrupolar prominente previsto para las esferas perfectas. También, la rugosidad induce un corrimiento hacia el rojo en las posiciones de resonancia del plasmón, tanto dipolar como cuadrupolar, que se observa en extinción, dispersión y absorción. Para la rugosidad más alta considerada en esta simulación, la resonancia cuadrupolar se ha ampliado hasta el punto en que ya no es prominente en el espectro de absorción y aparece como un pequeño pico de hombro. También ha cambiado sustancialmente para estar en el medio de la resonancia dipolo y cuadrupolo de la esfera perfecta. Debido a que este cambio depende en gran medida del grado de rugosidad, una distribución de rugosidad podría ensancharse fácilmente y eliminar el pico del cuadrupolo hasta el punto en que ya no es visible en la absorción.

Djaker et al. (2016) hacen una comparación de los espectros de absorción de nanopartículas en forma de flor con las esféricas, estableciendo que para el caso de las nanoflores el LSPR se desplaza hacia el rojo a 605 nm y es muy amplio en comparación con los de las esferas. Este es el resultado de la anisotropía de las partículas y de las puntas múltiples en la superficie de las partículas. Véase la figura 4.21.

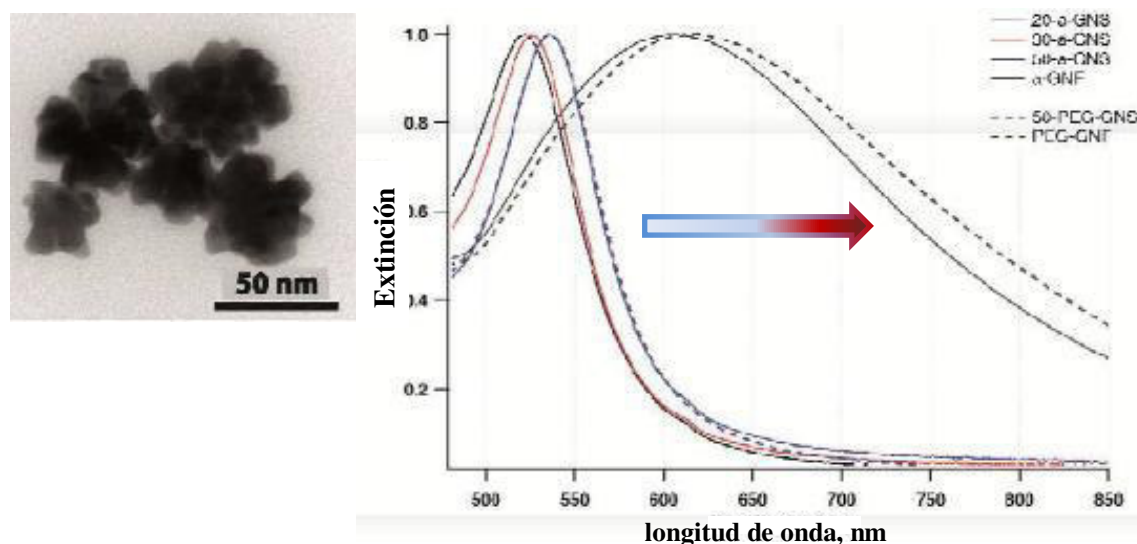


Figura 4.21 Imagen TEM y Espectro de absorción de luz de $AuNP$ en forma de flor que desplaza la posición del plasmón respecto a su contraparte esférica. Fuente: Djaker et al. (2016).

Bakr et al. (2006), determinan los espectros de absorción para nanoerizos, figura 4.22, que tienen un diámetro medio de ~ 40 nm con una desviación estándar de ~ 10 nm; la absorbancia exhibe un pico de resonancia de plasmón fuerte y relativamente estrecho alrededor de ~ 585 nm. Citando a un autor dicen que este demostró que la excitación del dipolo de las puntas de las ramas del trípode proporciona la contribución dominante a la resonancia del plasmón en el espectro de extinción y, por lo tanto, cualquier heterogeneidad en la forma de las ramas y en su número debería tener un efecto insignificante en el espectro.

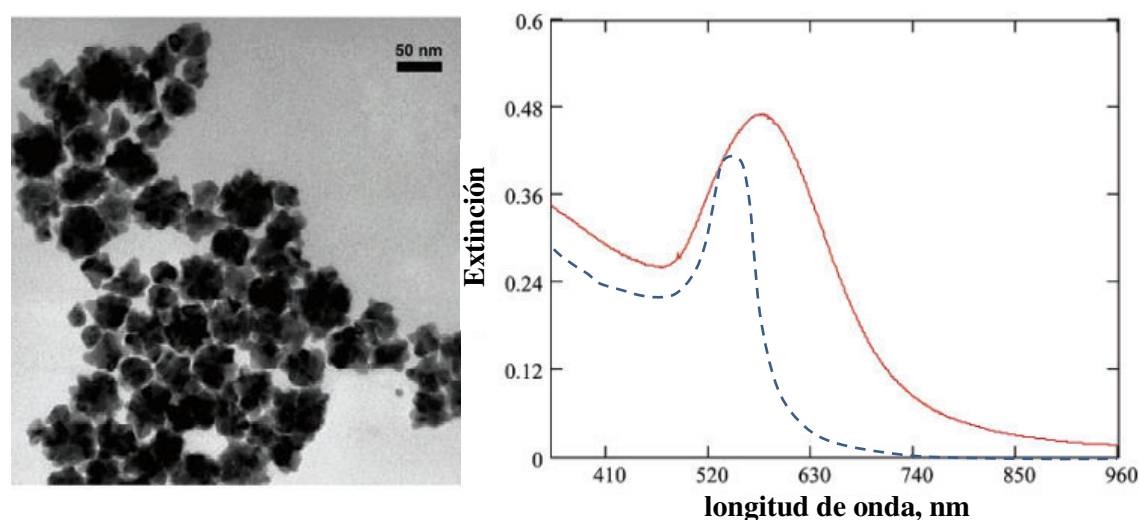


Figura 4.22 Imagen TEM y espectro de extinción del nanoerizos en agua. La línea entrecortada azul corresponde a la de una $AuNP$ esférica de 40 nm. Fuente: Bakr et al. (2006).

Xie et al. (2008) establecen que el SPR de nanoflores de 88 nm de diámetro se ubicó en 626 nm; mientras que para las más pequeñas el SPR cambió progresivamente a longitudes de onda más cortas, a 582 nm para las partículas de 65 nm y a 569 nm para las partículas de 48 nm. En relación con las nanoesferas de oro del mismo tamaño, la SPR de las nanoflores se desplazó sustancialmente hacia el rojo. Por ejemplo, las partículas de *Au* casi esféricas con un diámetro promedio de 66 nm absorberían a 540 nm, mientras que el pico de absorción de SPR de las nanoflores de 65 nm se ubicó en 582 nm. Esto puede entenderse cualitativamente en el marco de la teoría de la hibridación de plasmones. Morfológicamente, las nanoflores pueden considerarse como híbridos de esferas y partículas ramificadas. Citando a los mismos autores, 11 trípodes de *Au* con una longitud de punta de 27 nm tienen resonancia de plasmón a 700 nm. La hibridación de 540 nm para esferas (66 nm) y 700 nm para partículas ramificadas debería dar como resultado una SPR entre estos límites, y el valor experimental de 582 nm para las nanoflores cayó dentro de este rango. Ver figura 4.23.

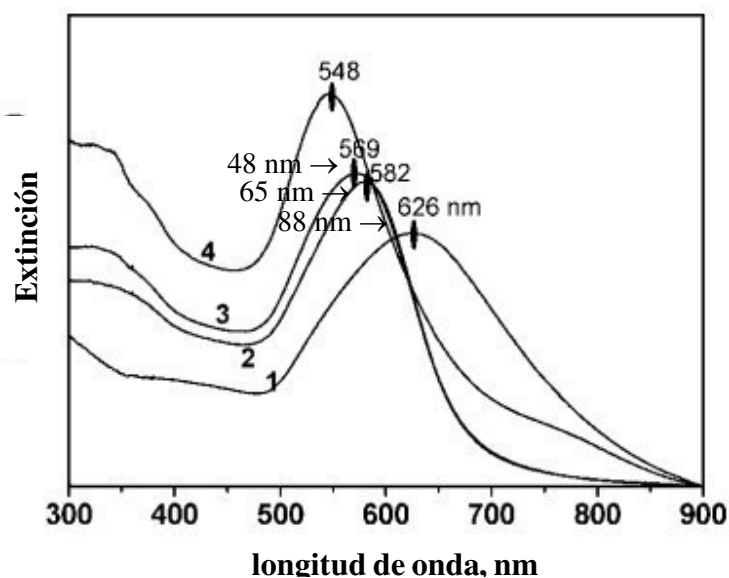


Figura 4.23 Espectros UV-vis de nanocrisales de *AuNP* según el diámetro central de la nanoflor. Fuente: Xie et al. (2008).

Ziegler y Eychmüller (2011) analizando los espectros de sus *AuNP* encuentran que existe una discrepancia entre las posiciones de resonancia de plasmón medidas y simuladas. En todo momento, las posiciones medidas se desplazan a energías más altas con respecto a las simulaciones, mostrando una desviación creciente con el aumento del diámetro de partícula, siendo la desviación de la posición del modo dipolar mayor que la de la posición de los modos cuadrupolar y octopolar, respectivamente.

4.7 Estudio de caso: Síntesis de nanopartículas de oro usando el reductor K_2SO_3 .

Se postula en este trabajo, para un sistema reaccionante que opera a altas concentraciones del reductor (muy fuerte), el precursor de oro y de una sal de haluro y sin presencia de un protector estabilizador (no existencia de ligandos), que es llevado a cabo en un reactor que propicia, al inicio de la reacción, una mezcla perfecta y que luego el proceso se desarrolla sin más agitación y a temperatura ambiente.

- Debido a las altas concentraciones de los reactivos y al carácter altamente reductor se produce extremadamente rápida una alta sobresaturación o supersaturación que conlleva a una gran disponibilidad de átomos de oro (monómeros).
- La sobresaturación promueve la formación de embriones por difusión atómica hasta cierto tiempo y luego, mediante mecanismos de pre-nucleación y nucleación no clásicos se genera una amplia distribución de partículas nucleantes, llamados clústeres. Este proceso es reversible.
- Estos clústeres se reestructuran a formas esféricas, debido a una reducción de sus áreas superficial y así ser estables termodinámicamente, por mecanismos de solubilidad y migración atómica básicamente.
- Los clústeres crecen a partículas llamadas primarias primordialmente por el mecanismo de crecimiento no clásico llamado crecimiento mediado por partículas, facilitado por la ausencia de un ligante y la fuerte incidencia de los reactivos y especialmente de los iones en el rompimiento de la barrera electrostática y, quizás, llegar al punto isoeléctrico, en la que se desprotegen y desestabilizan completamente los clústeres. Este proceso es controlado cinéticamente. Los mecanismos de transporte que facilitan el crecimiento son solo debido al movimiento Browniano.
- Sigue la reestructuración de las partículas a formas esféricas por consideraciones termodinámicas, al reducir las áreas, la reactividad y la proporción de átomos superficiales disminuyen. Mecanismos de coalescencia y/o fusión, además de la migración de átomos y superficies son responsables de ello.
- En la medida de que sigue habiendo un suministro de átomos, el reservorio es grande debido a las altas concentraciones de los reactivos, se genera una amplia distribución de las AuNP primarias, dado que siguen creciendo por crecimiento difusional de átomos y por agregación, siendo los de tipo bidimensional más probables, aunque es razonable plantear que la agregación múltiple se dé, dado que el proceso cinético es extremadamente rápido.

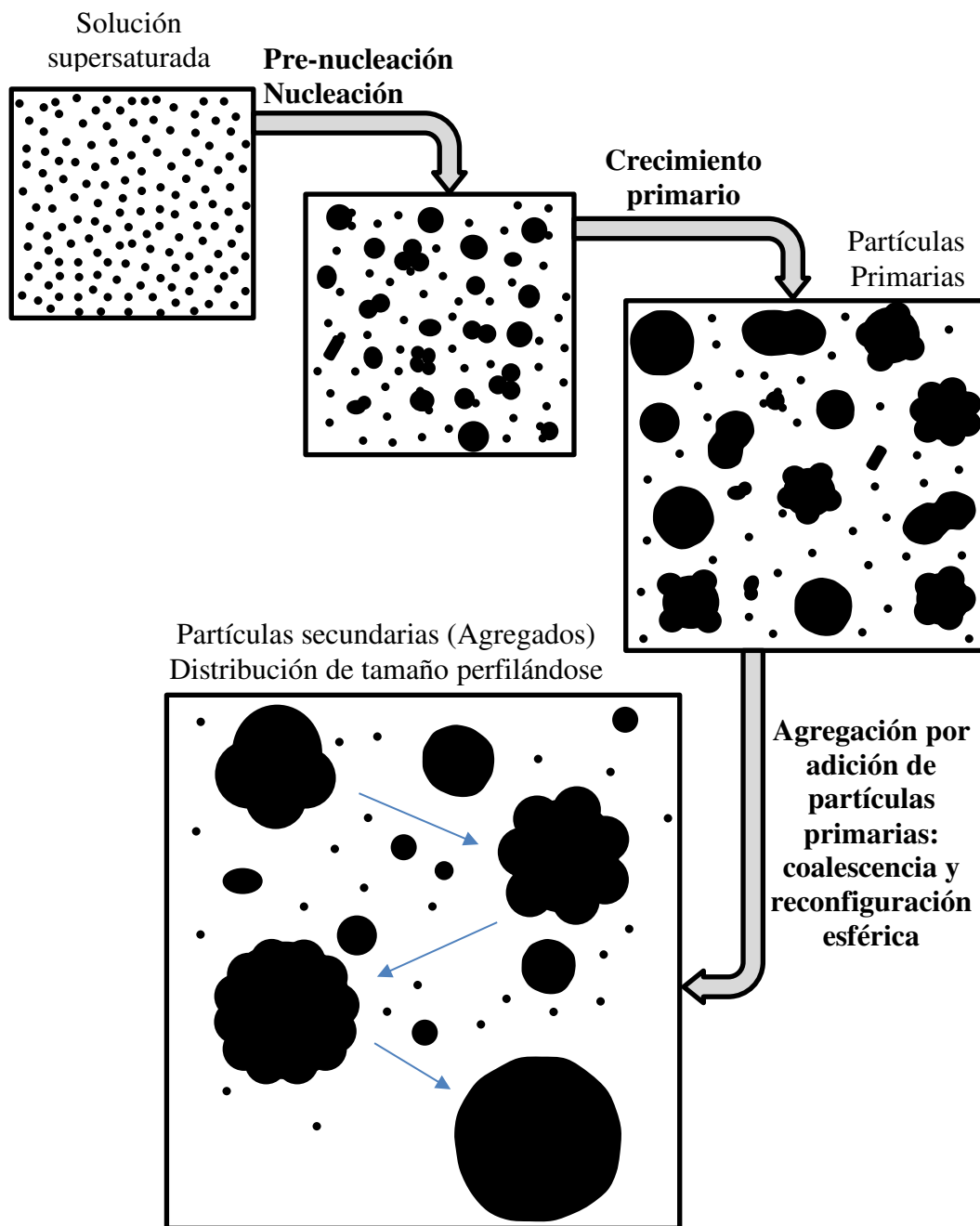


Figura 4.24 Proceso de crecimiento esquemático de las diferentes etapas de las AuNP que se postula en este trabajo.

- En una etapa adicional, se empiezan a formar las partículas llamadas secundarias, que crecen por el proceso de crecimiento mediado por partículas, esto es, agregación de las partículas primarias en un proceso ya irreversible, debido a que por su tamaño ya no es posible una redisolución o fragmentación de estas partículas; pero sí sigue un proceso de reestructuración morfológica hacia partículas esféricas por mecanismos de migración atómica y superficial, controlados termodinámicamente. Se considera que las partículas

secundarias ya no están en movimiento y su crecimiento agregativo se da por choques y adhesión de partículas primarias a su superficie trasladadas por el movimiento Browniano. La figura 4.24 bosqueja todas las etapas del proceso reseñado.

La figura 4.25 describe la distorsión del espectro de luz UV-vis debido a los efectos de partículas interactuantes, distribuciones de diferentes formas y tamaños de las AuNP, y que no es posible modelar mecanística y matemáticamente; por lo que queda por hacer un análisis semicuantitativo del seguimiento del proceso cinético de las AuNP usando los espectros de luz UV-vis.

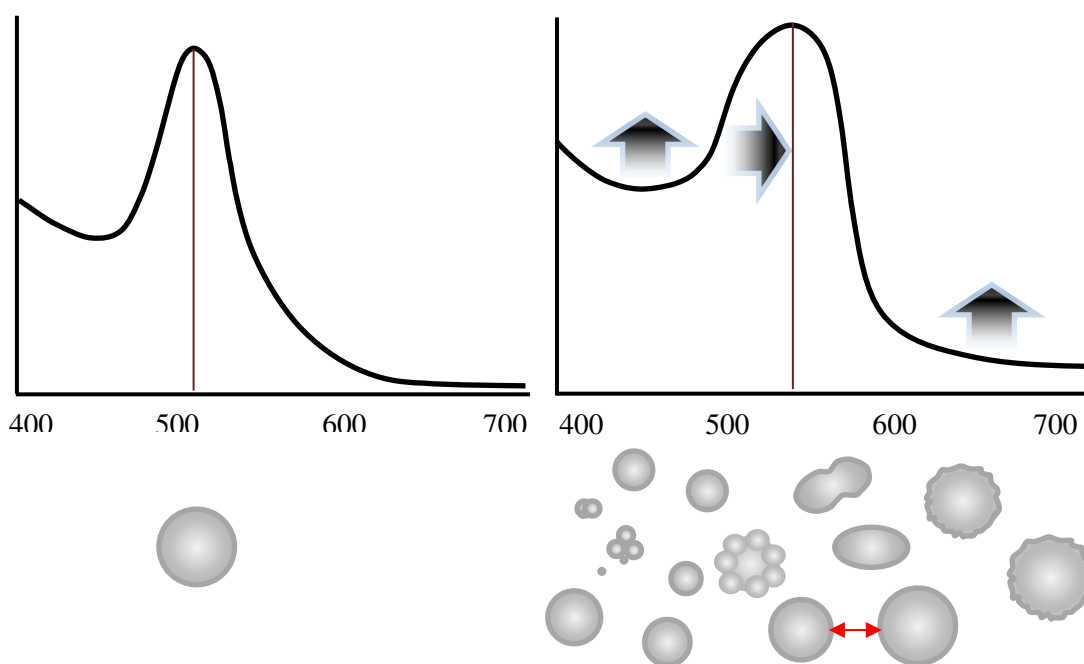


Figura 4.25 Comparación de un espectro de luz UV-vis de una AuNP monodispersa versus un sistema de partículas interactuantes, de diferentes formas y tamaños.

4.8 Materiales y Métodos

Los reactivos químicos consisten de soluciones de $HAuCl_4$ y K_2SO_3 con concentraciones de 0,165 y 0,250 M respectivamente con KCl al 0,25 M; todos estos reactivos fueron suministrados por Dupont Electronics. El proceso cinético fue efectuado en un Reactor de Flujo Retenido (RFR), las características de este equipo son descritos en Briano et al. (2007).

La siguiente secuencia metodológica fue seguida en este capítulo:

- Revisión documentaria profunda y completa de la síntesis química de nanopartículas de oro sin ligandos.

- Trabajo experimental para obtener los espectros de extinción de luz UV-vis del proceso de reacción del sistema $HAuCl_4 - H_2SO_3$.
- Análisis-deductivo, mediante el procesamiento computacional, de las características de las nanopartículas de oro, tamaño, forma y dispersión, en el proceso cinético de la síntesis de nanopartículas de oro usando el reductor H_2SO_3 , a partir de los espectros de extinción de luz UV-vis.

4.9 Resultados

La figura 4.26 muestra todo el proceso evolutivo desarrollado en el RFR para menos de 2 segundos. El primer pico, desde la izquierda, corresponde a un complejo de $HAuCl_4$ que podría corresponder a un pH de 4, revisando el trabajo de Wang et al. (2009); también a este pH el sulfito se encontraría como HSO_3^- , según Paclawski y Fitzner (2004).

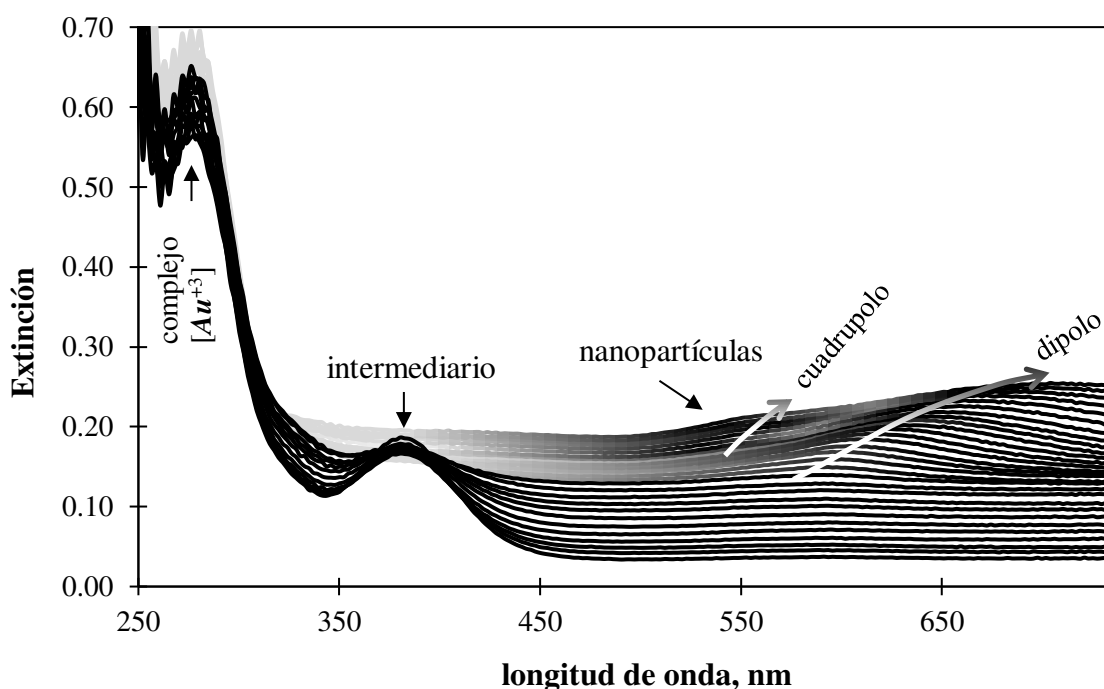
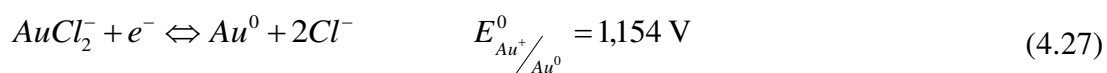
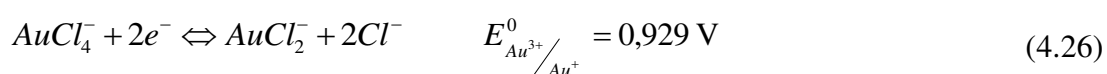


Figura 4.26 Espectros obtenidos en un RFT donde se producen partículas de oro. Se muestra cómo evolucionan los modos de excitación del dipolo y cuadripolo.

El segundo pico corresponde a un compuesto intermediario, a ≈ 382 nm, que no ha sido posible identificar, pero que, como sostienen Chen et al. (2020), para el caso de OAm (oleilamina) como ligando, después de mezclar, aparece un pico de absorción evidente en $\lambda \approx 355$ nm, que se atribuye a una banda característica de transferencia de carga de metal a ligando del complejo Au^{3+} -OAm; la disminución de este pico sugiere la reducción de Au^{3+} a Au^+ o Au^0 . Los picos dipolo y cuadripolo corresponden al SPR de las nanopartículas de

oro que se están formando. Las otras especies que pueden estar presentes son transparentes: $Au(I)$, en su forma compleja de $AuCl_2^-$ no tiene absorción en el rango de UV-vis. (Schmid y Curley-Fiorino (1976)), así como también SO_4^{2-} , SO_3^{2-} y KCl ; mientras que las soluciones de sulfito muestran un espectro de absorbancia a aproximadamente 250 nm.

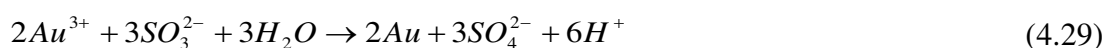
El oro produce complejos muy estables en solución acuosa en estados de oxidación de +1 y +3; sin embargo, el ion de oro (I) libre es inestable en el agua, King (1997). El estado de valencia +3 produce especies más estables que las del estado +1. Normalmente, la reducción del ion $AuCl_4^-$ tiene lugar en dos etapas (Bard (1973) y Engelbrekt et al. (2013)):



El sulfito de potasio es una sal del ácido sulfuroso H_2SO_3 con un estado de oxidación del azufre de +4. Es un buen agente reductor y produce sulfato al reaccionar:



La velocidad de esta reacción depende en gran medida del pH, Bailar et al. (1973). De manera simplificada la reacción de reducción en medio ácido de oro (III) por sulfito es



La formación de este intermediario (visible a ≈ 382 nm) es casi inmediata, examinar la figura 4.27, y modelando su velocidad de consumo como una cinética de pseudo primer orden se obtiene una constante cinética de $20,2 \text{ s}^{-1}$, considerando que la concentración inicial es proporcional a la intensidad de la absorbancia siguiendo la ley de Beer-Lambert.

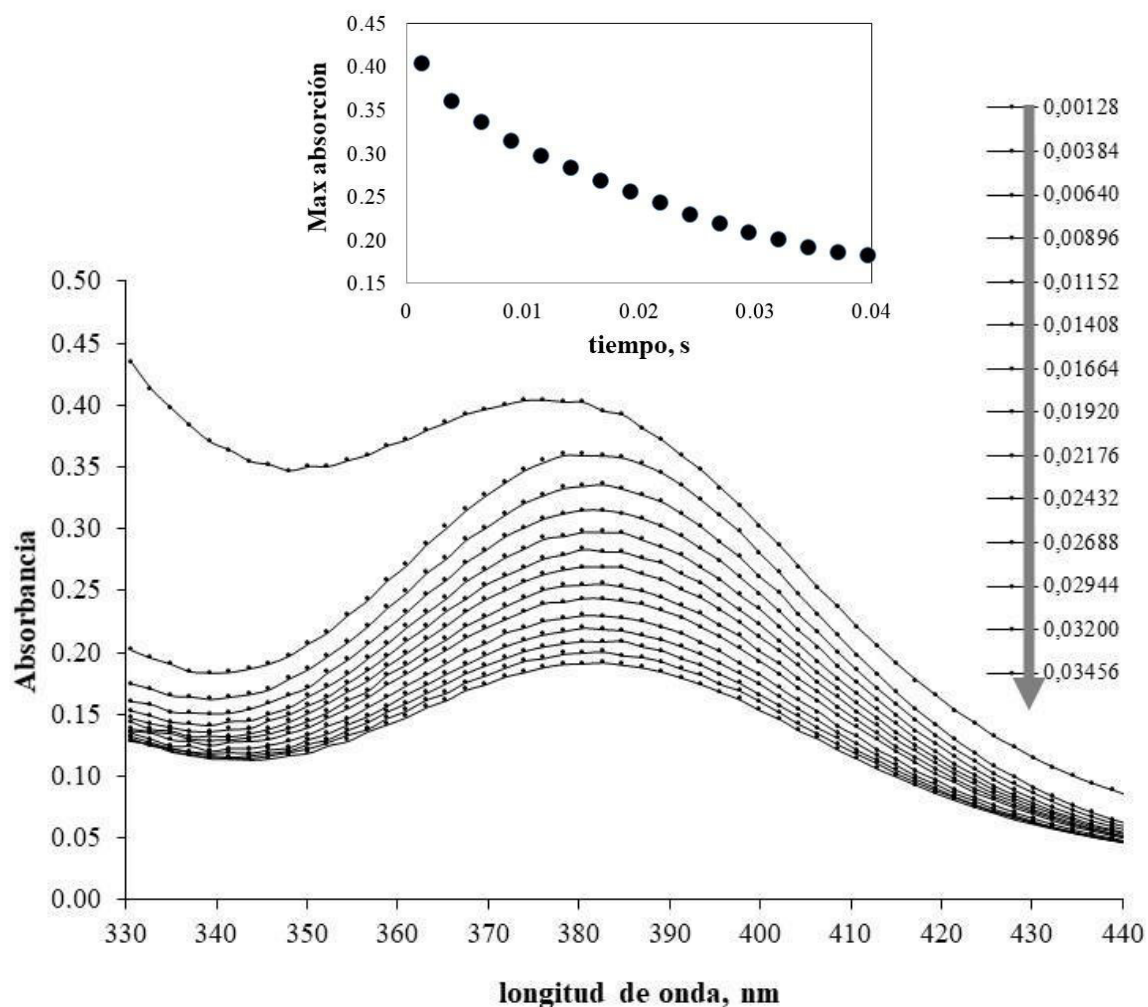


Figura 4.27 Espectro de absorción del intermediario a tiempos indicados en la figura. Fase I, cuando la concentración del intermediario disminuye. El inserto presenta la evolución de la máxima absorbancia de luz correspondiente al pico a ≈ 382 nm.

La cantidad de este intermediario cambia al tiempo aproximado de 0,0550 segundos y aumenta hasta un tiempo de 0,0730 segundos. Este cambio no es detectable en la figura 4.27, pero si magnificamos el espacio del espectro como se muestra en la figura 4.28 podremos apreciar este aumento.

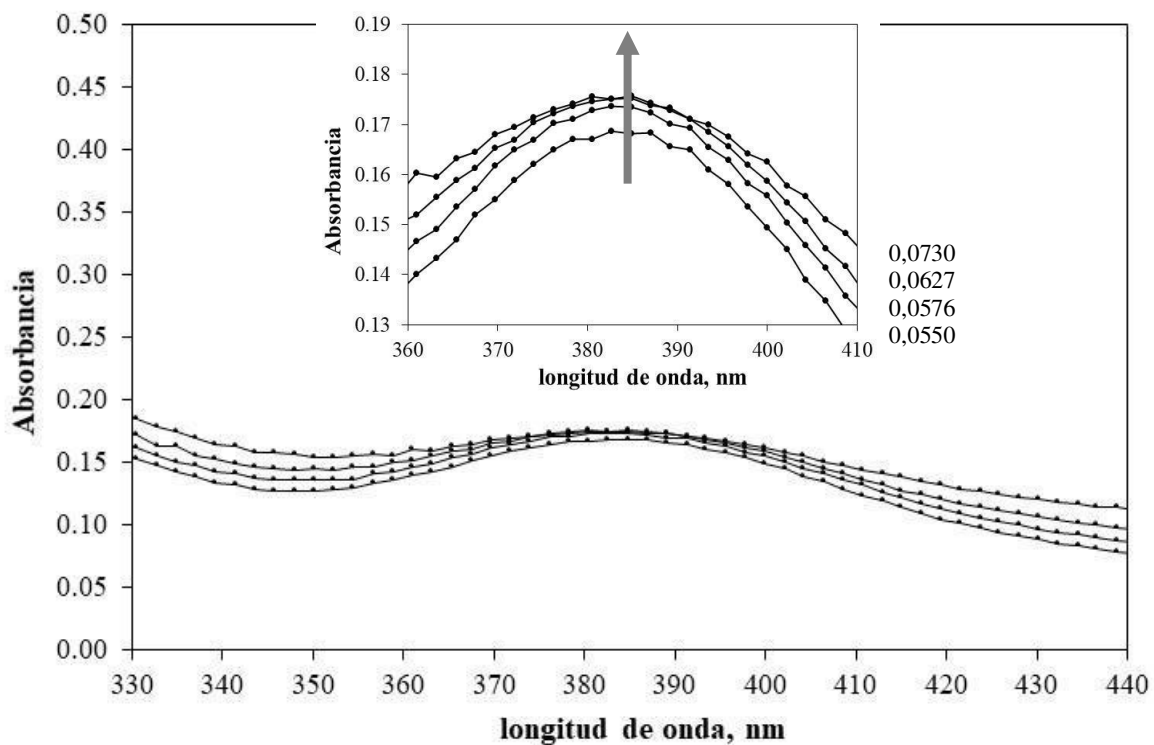


Figura 4.28 Espectro del intermediario. El inserto es la magnificación del espectro a tiempos indicados, en segundos. La concentración del intermediario aumenta.

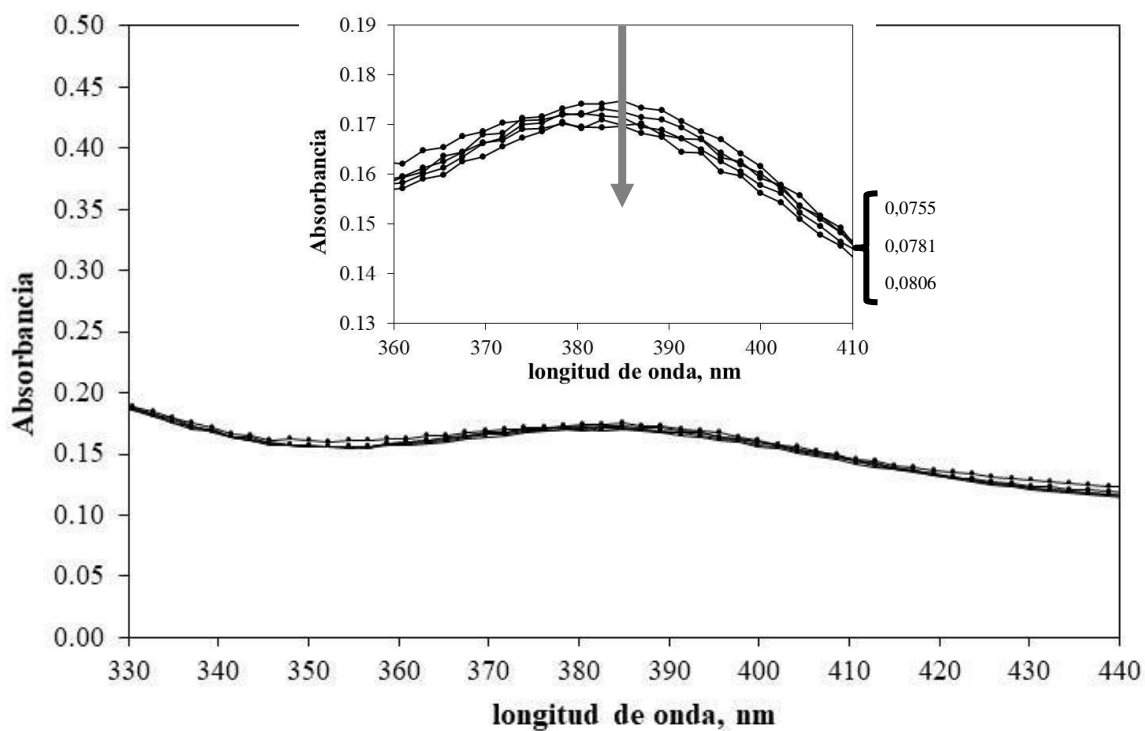


Figura 4.29 Espectro del intermediario. El inserto es la magnificación del espectro a tiempos indicados en segundos. La concentración del intermediario vuelve a disminuir.

Esta concentración del intermediario medido como la intensidad de su absorbancia vuelve a decaer para tiempos mayores de 0,0755 segundos, como es presentado en la magnificación del espacio del espectro en la figura 4.29. En base a este análisis podemos decir que el proceso de formación de un intermediario en la cinética de reducción del $Au(III)$ es inmediata y que sigue una cinética reversible de consumo extremadamente rápida.

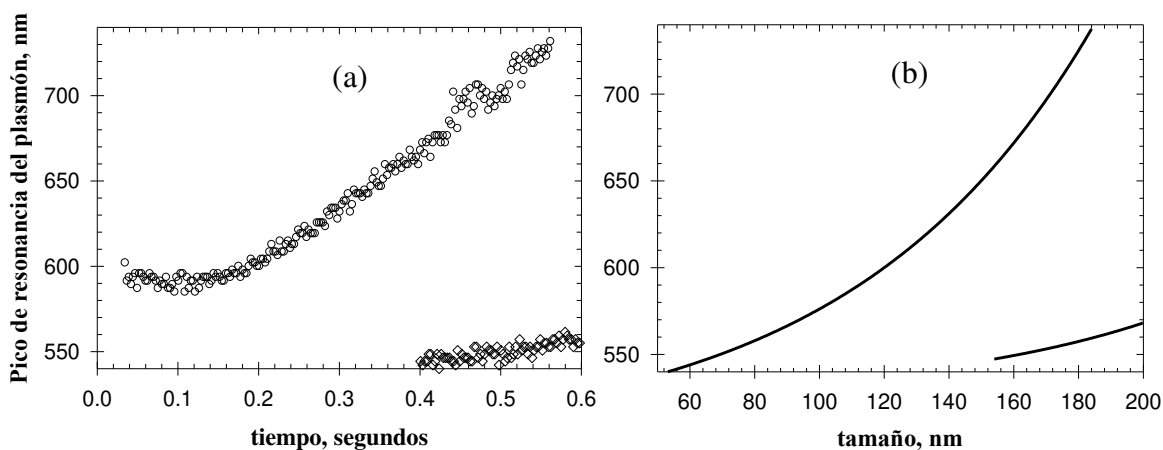


Figura 4.30 a) Evolución de los picos de resonancia del plasmón correspondiente al dipolo (arriba) y el cuadrupolo (abajo). b) Dependencia de los modos de resonancia del plasmón con el tamaño de la partícula de acuerdo a la teoría de Mie. Fuente: Briano et al. (2007).

De los espectros de extinción experimentales determinamos la evolución monótona de los picos correspondientes al dipolo y cuadrupolo, los mismos que se presentan en la figura 4.30. También se correlacionaron los picos de resonancia con el tamaño de la partícula de oro usando la Teoría de Mie (Kreibig y Vollmer 1995), los que son mostrados en la misma figura. La finalidad de juntar ambos comportamientos en la misma figura es asociar los modos de absorción experimentales con la que predice la teoría de Mie para $AuNP$ monodispersas. Importante notar es que la posición del dipolo no cambia hasta los 0,12 segundos, probablemente corresponda al proceso de crecimiento de $AuNP$ primarias; luego del cual evoluciona, casi linealmente, hasta longitudes de onda mayores. Para el caso del cuadrupolo, aparentemente este aparece recién a los 0,4 segundos.

La figura 4.31 muestra el espectro al tiempo de 0,0371 segundos, notándose claramente el del intermediario, pero al magnificarse el espectro en el rango de 450 a 730 nm podemos notar la existencia de un pico a aproximadamente 590 nm. Esta resonancia a esta longitud de onda correspondería a una $AuNP$ de aproximadamente 110 nm, lo que sería algo imposible de suceder; por lo que planteamos que esto se debe, como sostiene Melikhov y Bozhevov'nov (2003), a la evolución del nanosistema, en el que el comportamiento de las

nanopartículas se define apreciablemente por las fluctuaciones de las tasas de cambio de su estado, desde una escala supramolecular hasta una macroscópica. Como resultado de las fluctuaciones de las tasas de nucleación y crecimiento de las nanopartículas en el sistema, coexisten partículas con diferente hábito, composición y estructura, y la dispersión de la distribución de partículas según los estados aumenta en un tiempo debido.

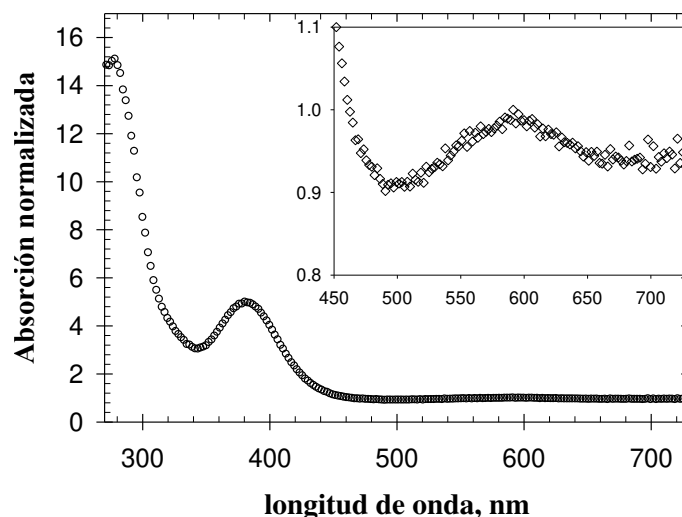


Figura 4.31 Espectro que corresponde a un tiempo de 0,0371 segundos; asimismo, en el inserto, se presenta de forma amplificada la zona correspondiente a la excitación del plasmón. Fuente: Briano et al. (2007).

Este sistema reactante a escala nanométrica está sujeta a muchos aspectos fluctuantes, las que comprenden: a) condiciones operacionales: pureza de los reactivos, imperfecciones en las paredes del reactor, mezclado y control de la temperatura; b) existencia de muchas rutas evolutivas diferentes. Esto se hace más marcado todavía en el caso de reacciones ultrarrápidas; siendo así, se obtiene polidispersidad en tamaño y forma de las partículas (embriones, núcleos, clústeres). Las dos condiciones anteriores originan cambios locales en la reología del sistema, en los mecanismos de transporte, en las propiedades superficiales de la partícula, etc., de modo que todos estos factores hacen que el sistema tenga una gran variabilidad originando, consecuentemente, distintas formas y tamaños en las partículas que crecen, variaciones en las propiedades físicas y químicas del medio, en la interface y superficie de las partículas. Esta variabilidad se manifiesta en el espectro de las AuNP a 0,0371 segundos; evidenciando que el proceso de nucleación-crecimiento es extremadamente rápido y no se encuentra separado ni siquiera de la etapa de reducción.

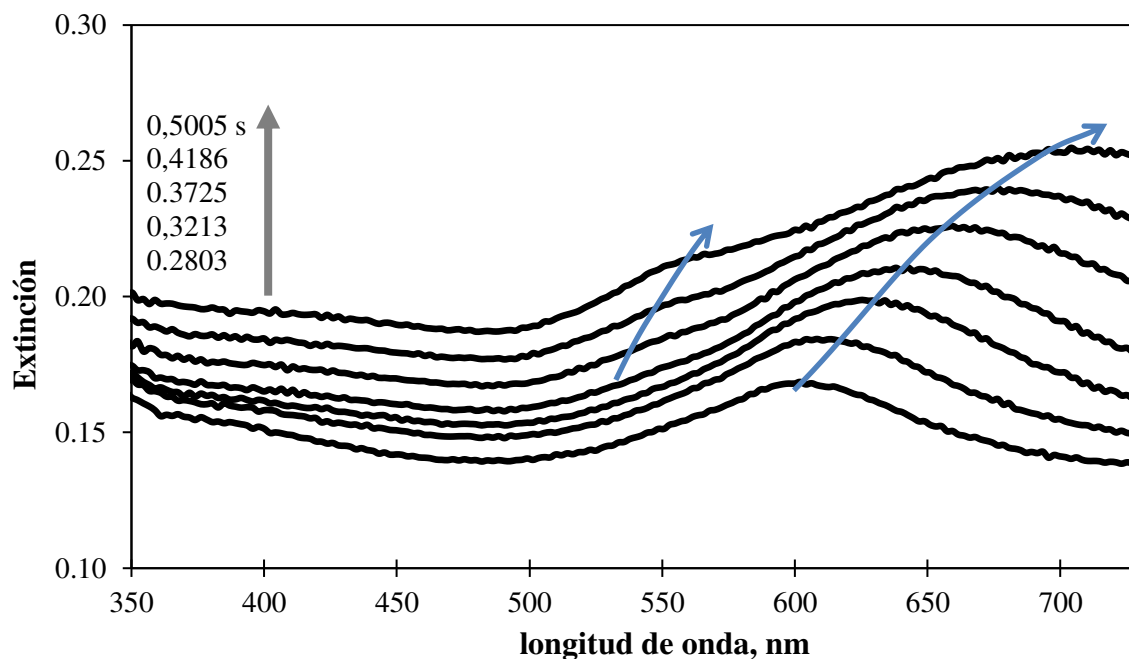


Figura 4.32 Espectros experimentales representativos del proceso cinético de crecimiento de las nanopartículas de oro. Se resaltan la evolución del dipolo y del cuadrupolo.

Analizando la figura 4.32 la resonancia solo dipolar del plasmón es notorio hasta los 0,3213 segundos y, después de este tiempo, va apareciendo la resonancia cuadrupolar del plasmón. Esto es indicativo de que ya se están formando *AuNP* grandes y que el proceso que se evalúa no separa las etapas de nucleación-crecimiento de las *AuNP* primarias-crecimiento de las secundarias. El que la posición del dipolo se mantenga igual hasta antes de 0,12 s es señal de que está ocurriendo un proceso de reestructuración morfológica y enfoque de tamaño por mecanismos de selección morfológica hacia configuraciones estables, a fin de minimizar la energía libre y alcanzar un estado estable termodinámicamente.

Se estimó como polimodal la distribución del tamaño de las *AuNP* en crecimiento, considerando la contribución de los clústeres, régimen asintótico, y de las *AuNP* primarias y secundarias; siendo estas últimas como dispersas en forma de curvas gaussianas con colas en sus extremos. La figura 4.33 presenta el estimado de una distribución de tamaño de *AuNP* de forma esférica al tiempo de 0,1686 s; la misma que se ha ajustado al máximo del espectro experimental correspondiente que se presenta en la figura 4.34.

El ajuste del espectro calculado, de una distribución polimodal basado en la teoría de Mie, al espectro experimental no es bueno, esto es debido a la variabilidad existente en el tamaño y forma de las *AuNP*, causado por la no separación de las etapas de nucleación y crecimiento de partículas y a los mecanismos agregativos de crecimiento principalmente. Por lo que los

espectros de luz UV-vis cambian: a) el SPR se desplaza hacia el infrarrojo y b) las bandas del espectro aumentan en intensidad.

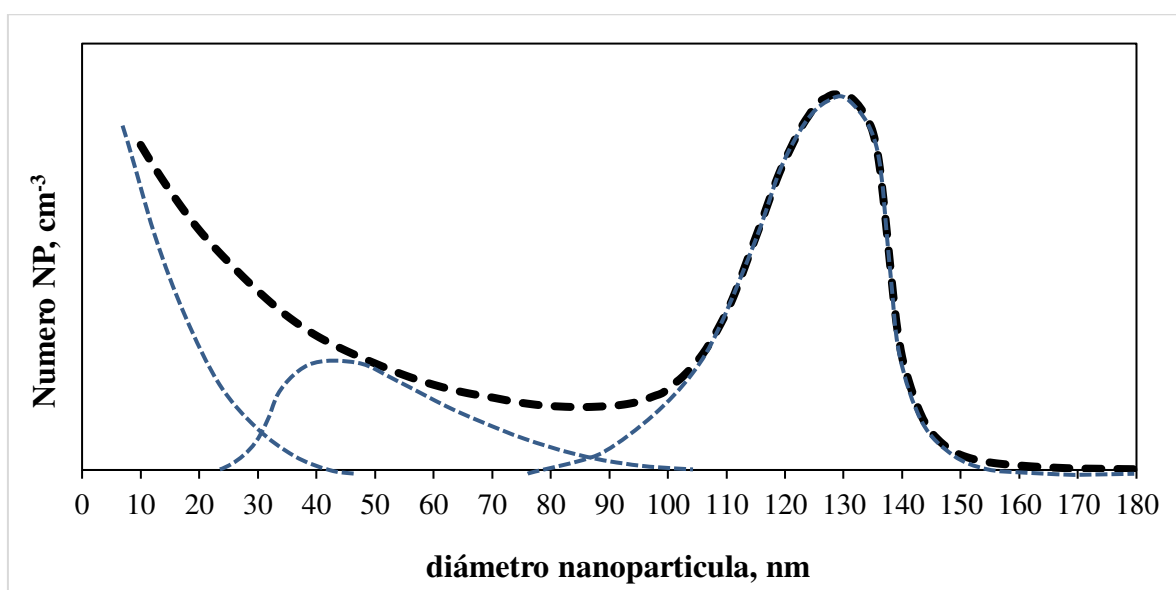


Figura 4.33 Estimado de la distribución de las partículas en el régimen nanométrico a tiempo de 0,1686 s de este trabajo experimental. Las curvas de líneas entrecortadas corresponden a las tres formas contributivas en la distribución de las nanopartículas.

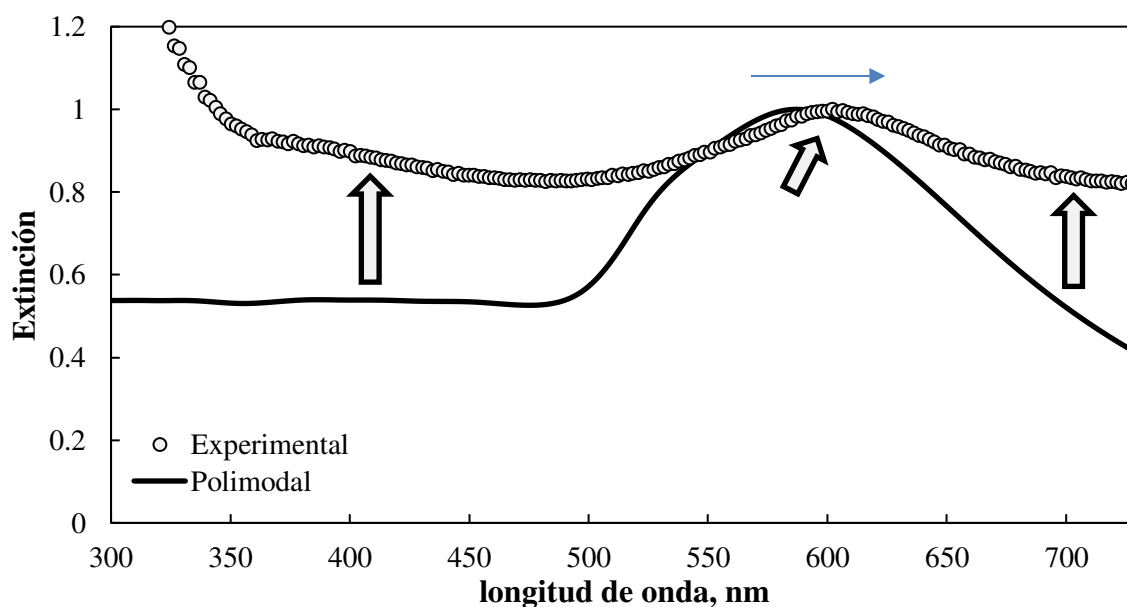


Figura 4.34 Espectro de extinción normalizado del estimado de la distribución de las partículas en el régimen nanométrico a tiempo de 0,1686 s de este trabajo experimental.

La discrepancia del espectro usando el modelo de Mie para una distribución multimodal respecto al experimental se debe, aparte de la polidispersión de tamaño y forma, al efecto de las partículas primarias agregadas a las secundarias, puesto que al comienzo del proceso

agregativo la forma de este sistema de *AuNP* primarias-secundaria correspondería a la de una nanoflor, véase la figura 4.35, que comparándose el efecto contrapuesto a la de una esférica se tendría que el pico del SPR se desplaza hacia el infrarrojo de manera significativa. Se aprecia dichos desplazamientos acorde al diámetro central cuasi esférico de las *AuNP*, la línea corresponde a las estimaciones del pico SPR según la fórmula empírica de Khlebtsov (2008) y los círculos a los datos de Xie et al. (2008).

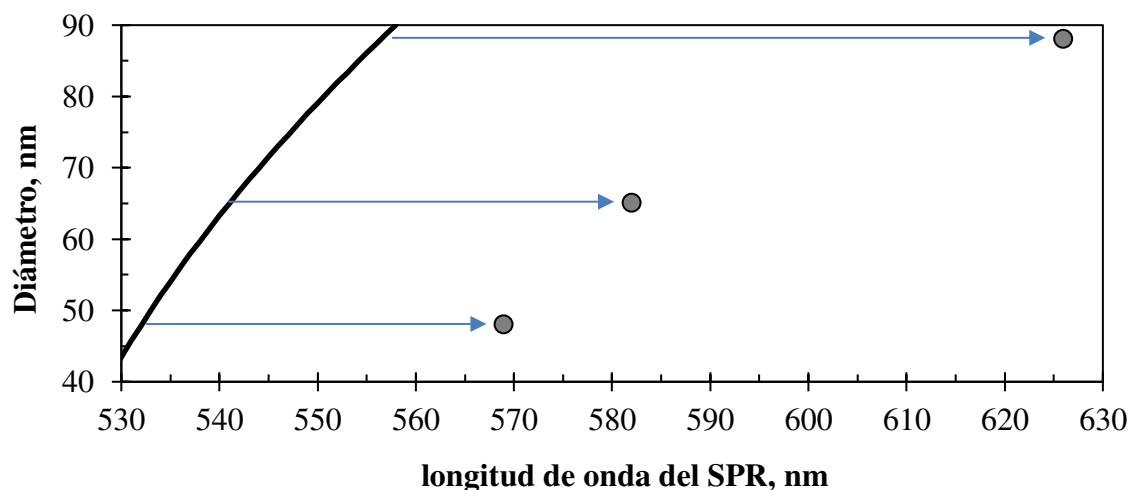


Figura 4.35 Desplazamiento del pico del SPR de una nanoflor (Xie et al. (2008)) respecto al modelado por la fórmula empírica de Khlebtsov (2008) para uno esférico.

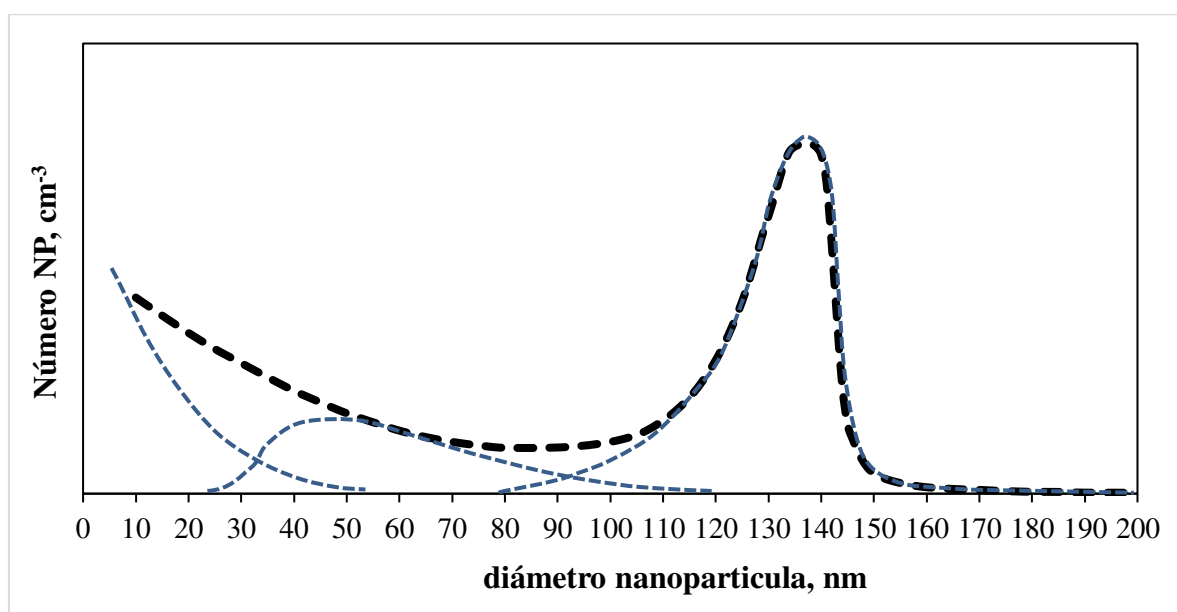


Figura 4.36 Estimado de la distribución de las partículas en el régimen nanométrico a tiempo de 0,3213 s de este trabajo experimental. Las curvas de líneas entrecortadas corresponden a las tres formas contributivas en la distribución de las nanopartículas.

Asimismo, se hizo el mismo procedimiento de ajuste de los espectros experimentales a una correspondiente de una distribución de tamaños de *AuNP* de forma esférica al tiempo de 0,3213 s, véase las figuras 4.36 y 4.37. El ajuste no es bueno, por las razones esgrimidas previamente, pero disminuye la discrepancia entre los espectros modelados y experimentales. Tenuemente aparece el modo de resonancia cuadrupolar en el espectro experimental.

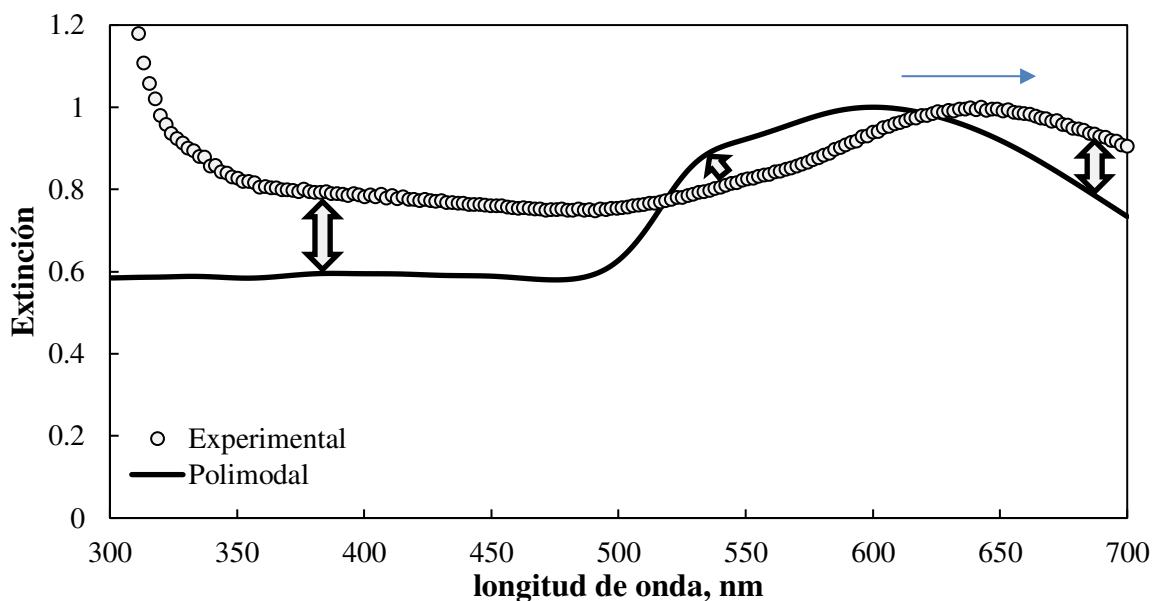


Figura 4.37 Espectro de extinción normalizado del estimado de la distribución de las partículas en el régimen nanométrico a tiempo de 0,3213 s de este trabajo experimental.

Un tercer tiempo, 0,4186 s, fue usado para determinar la distribución de *AuNP* que corresponde al espectro experimental, figura 4.38. Claramente se aprecia que la discrepancia de las bandas entre el espectro modelado respecto al experimental ha disminuido, pero la magnitud del modo de resonancia cuadrupolar es mucho mayor en el modelado, figura 4.39. la razón de ello se explica porque el proceso agregativo de *AuNP* primarias a una secundaria conlleva a que la partícula tenga la forma de un diámetro central rodeada de domos, la que hace que el espectro correspondiente al dipolo se desplace al infrarrojo más no así el modo cuadrupolar; teniendo en este último un efecto menor la forma de “flor” recortada de la partícula. Este proceso de crecimiento se da a través de mecanismos de envoltura a envoltura, donde la envoltura consiste de partículas primarias adheridas a la partícula llamada secundaria, estos agregados sufren un posterior proceso de reconfiguración y compactación, donde la coalescencia y/o sinterización, como es bien explicada por Tholen (1986), constituyen los mecanismos fundamentales para la formación de partículas esféricas.

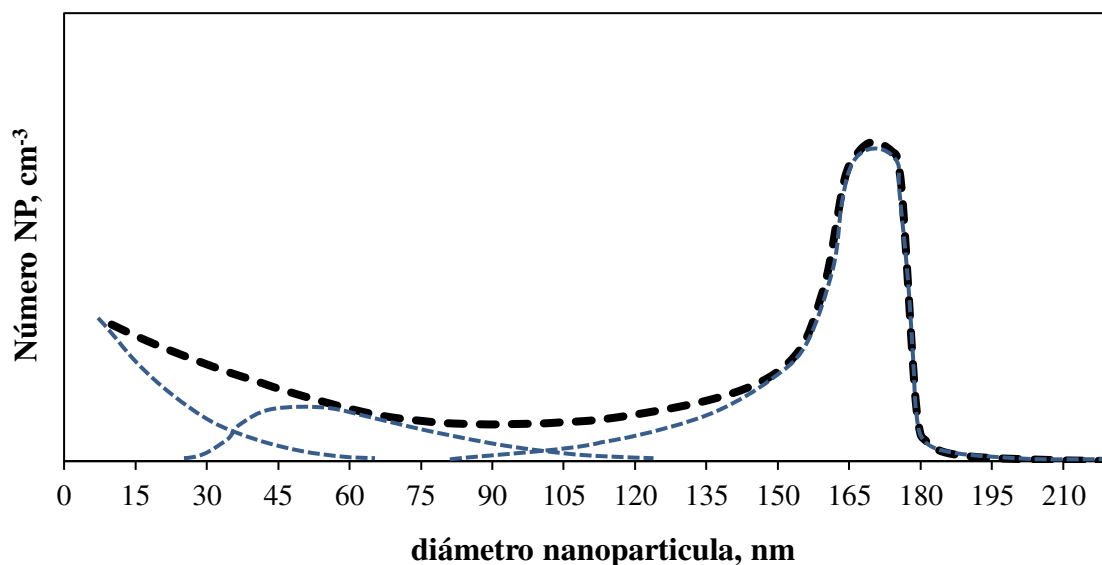


Figura 4.38 Estimado de la distribución de las partículas en el régimen nanométrico a tiempo de 0,4186 s de este trabajo experimental. Las curvas de líneas entrecortadas corresponden a las tres formas contributivas en la distribución de las nanopartículas.

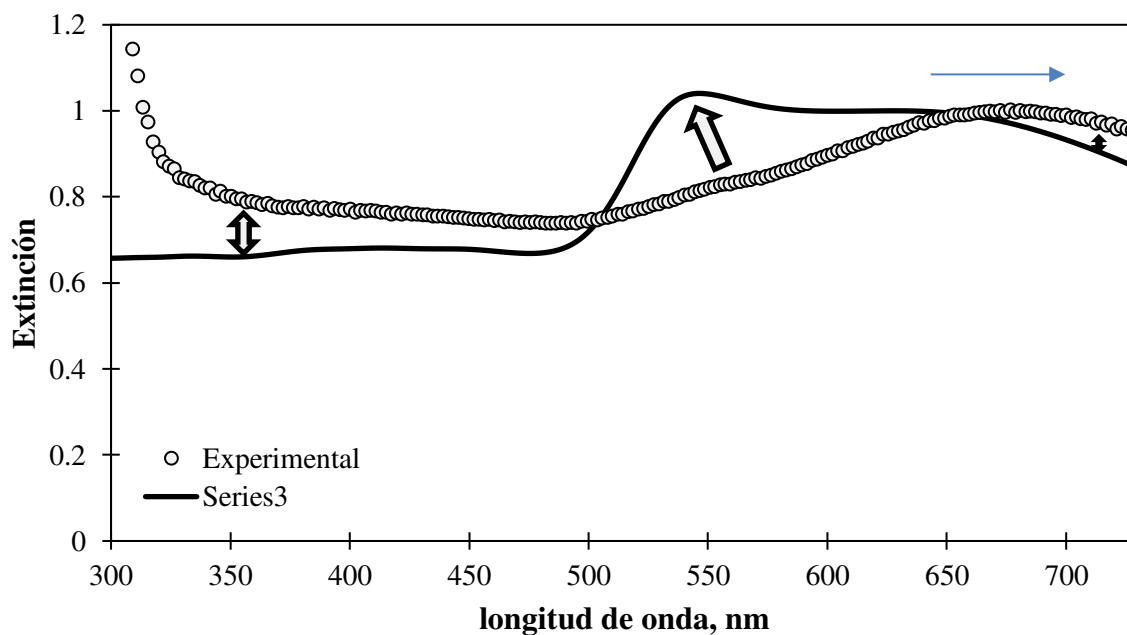


Figura 4.39 Espectro de extinción normalizado del estimado de la distribución de las partículas en el régimen nanométrico a tiempo de 0,4186 s de este trabajo experimental.

Finalmente se representaron las tres distribuciones estimadas presentadas líneas arriba en la figura 4.40. Las magnitudes de estas distribuciones fueron ajustados proporcionalmente a las magnitudes de los espectros experimentales, de modo que aunque la PSD al tiempo de 0,4186 s tenga una intensidad menor que los otros dos tiempos, 0,1986 y 0,3213 s, su efecto

en la absorbancia de luz UV-vis es mayor, debido a que existen mayores tamaños de las AuNP y que la intensidad de los espectros de absorción de luz son proporcionales, rigurosamente para partículas monodispersas en tamaño, al cuadrado de los tamaños de las AuNP. Por otro lado, es apreciable el proceso de enfoque de tamaño, dado una mayor estrechez en las PSD y reducción de la distribución asintótica de los clústeres a medida que el tiempo avanza.

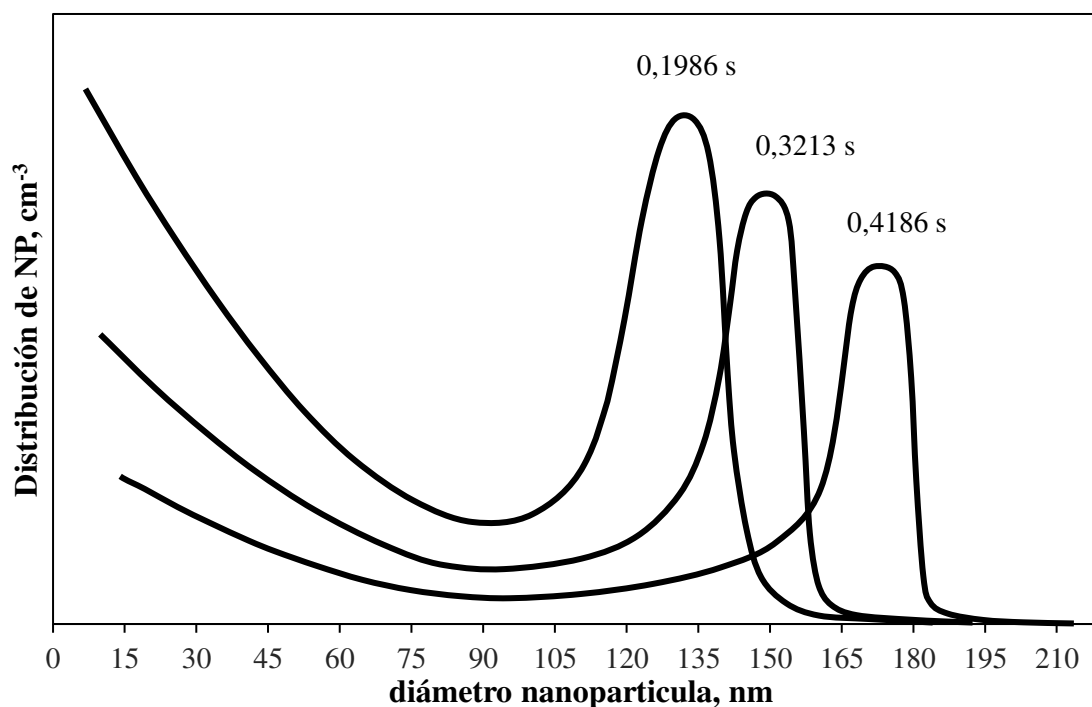


Figura 4.40 Estimado de las distribuciones de las partículas en el régimen nanométrico a los tiempos indicados de este trabajo experimental.

4.10 Resumen y Observaciones Principales

El proceso evolutivo desarrollado en el RFR toma alrededor de 2 segundos; la figura 4.26 muestra varios picos: la primera a la izquierda, corresponde a un complejo de $HAuCl_4$ que podría corresponder a un pH de 4, contrastando del trabajo de Wang *et al.* (2009); también a este pH dado, el sulfito se encontraría como HSO_3^- , según Paclawski y Fitzner (2004). El segundo pico corresponde a un compuesto intermediario, ≈ 382 nm, que no ha sido posible identificar, dado que hay apenas un trabajo relacionado a este sistema reactante; Paclawski y Fitzner (2004), que incluso no muestra algún intermediario en su proceso de síntesis. Los picos dipolo y cuadrupolo corresponden al SPR de las nanopartículas de oro que se están formando. Las otras especies que pueden estar presentes en nuestro estudio, son transparentes.

El proceso de reducción parece darse por dos rutas paralelas, la primera de ellas correspondería a la secuencia $Au(III) \rightarrow Au(II) \rightarrow Au(I) \rightarrow Au^0$; y la otra dada por la desproporcionación de los iones complejos de $Au(II) \rightarrow Au(I) + Au(III)$ con una alta velocidad. Paclawski y Fitzner (2004) destacan la complejidad de este proceso porque involucra intermediarios, paso elemental como máximo del tipo bimolecular, reacción redox y reacciones de desproporcionación.

La formación del intermediario es casi inmediata, se recomienda examinar la figura 4.27, y modelando su velocidad de consumo como una cinética de pseudo primer orden se obtiene una constante cinética de $20,2 \text{ s}^{-1}$, considerando que la concentración inicial es proporcional a la intensidad de la absorbancia siguiendo la ley de Beer-Lambert: $[C_{\text{intermediario}}] \propto \text{pico de absorción a } 382 \text{ nm}$. El proceso de consumo de este intermediario, medido como la intensidad de su absorbancia, cambia al tiempo aproximado de 0,0550 segundos y se incrementa por un lapso de tiempo corto hasta 0,0730 segundos. La concentración del intermediario vuelve a decaer para tiempos mayores de 0,0755 segundos, como es presentado en la magnificación del espacio del espectro en la figura 4.29. En base a este análisis podemos decir que el proceso de formación del intermediario en la cinética de reducción del $Au(III)$ es inmediata y que sigue una cinética reversible, siendo la dirección de consumo extremadamente rápida.

Procesando los espectros de extinción experimentales determinamos la evolución monótona de los picos correspondientes al dipolo y cuadrupolo, los mismos que se presentan en la figura 4.30. Es importante notar que la posición del dipolo no cambia hasta los 0,12 segundos, lo que indicaría que se está produciendo un reacomodo de los mecanismos de crecimiento y estabilidad de las $AuNP$ primarias; luego del cual evoluciona, casi linealmente, hasta longitudes de onda mayores. Para el caso del cuadrupolo, aparentemente este aparece recién a los 0,4 segundos. La figura 4.31 muestra el espectro al tiempo de 0,0371 segundos, notándose claramente el del intermediario, pero al magnificarse el espectro en el rango de 450 a 730 nm podemos notar la existencia de un pico a aproximadamente 590 nm. Esta resonancia dipolar a esta longitud de onda correspondería a una $AuNP$ de aproximadamente 110 nm, lo que sería algo imposible de suceder; por lo que planteamos que esto se debe a la evolución de un nanosistema muy complejo debido a las altas concentraciones de los reactantes, al reductor extremadamente fuerte del sulfito, la no presencia de un agente estabilizador, la especiación del precursor de oro y por la influencia del Cl^- y del pH cambiante durante el proceso de reacción. Analizando la figura 4.32, la resonancia solo

dipolar del plasmón es notorio hasta los 0,3213 segundos y, después de este tiempo, va apareciendo la resonancia cuadrupolar del plasmón. Esto es indicativo de que ya se están formando *AuNP* grandes y que el proceso que se evalúa no separa las etapas de nucleación-crecimiento de las *AuNP* primarias-crecimiento de las secundarias. Se explica esto, Melikhov y Bozhevol'nov (2003), por las fluctuaciones de las tasas de cambio de la nucleación y crecimiento desde una escala supramolecular hasta una macroscópica, coexistiendo partículas con diferentes hábitos, composición y estructura; haciendo que la dispersión de la distribución de partículas, dictado por estos estados cambiantes, aumente en una determinada escala de tiempo.

Se estimó como polimodal la distribución del tamaño de las *AuNP* en crecimiento, sobre la base de los trabajos de Matijević, considerando la contribución de los clústeres, régimen asintótico, y de las *AuNP* primarias y secundarias; considerándose para estas últimas como dispersas en forma de curvas gaussianas con colas en sus extremos. La figura 4.33 presenta el estimado de una distribución polimodal de tamaños de las *AuNP* de forma esférica al tiempo de 0,1686 s. El ajuste del espectro calculado, en base a la teoría de Mie -usando la FD de Johnson & Christy (1972) y a partir de la distribución polimodal, al espectro experimental no es bueno, esto es debido a la variabilidad existente en el tamaño y forma de las *AuNP*, causado por la no separación de las etapas de nucleación y crecimiento de partículas y por los mecanismos agregativos de crecimiento, principalmente. Planteamos que la discrepancia primaria del ajuste a los espectros experimentales se debe al efecto de las partículas primarias agregadas a las secundarias, puesto que al comienzo del proceso agregativo la forma de este sistema de *AuNP* primarias-secundaria correspondería a la de una nanoflor: siendo el corazón la partícula secundaria y los domos alrededor de este, correspondientes a las nanopartículas primarias, adheridas en una envolvente luego de impactar a las partículas secundarias estáticas en la solución. Fundamentamos este mecanismo al analizar, véase la figura 4.35, el desplazamiento del pico del SPR de una nanoflor hacia el infrarrojo de manera significativa respecto a una esférica de un diámetros-corazón equivalente, se usó la fórmula empírica de Khlebtsov (2008) para las estimaciones del pico SPR según el diámetro de la *AuNP* y los datos de Xie et al. (2008).

Se usó el mismo procedimiento de ajuste de los espectros experimentales a una correspondiente de una distribución de tamaños de *AuNP* de forma esférica al tiempo de 0,3213 y 0,4186 s, véase las figuras 4.36, 4.37, 4.38, y 4.38. Los ajustes espectrales no son buenos, por las razones esgrimidas previamente, pero disminuye la discrepancia entre los

espectros modelados y experimentales. Tenuemente aparece el modo de resonancia cuadrupolar en el espectro experimental. La forma de nanoflor hace que el espectro correspondiente al dipolo se desplace al infrarrojo más no así el modo cuadrupolar; teniendo en este último un efecto menos significativo. Este proceso de crecimiento se da a través de mecanismos de envoltura a envoltura, donde la envoltura consiste de partículas primarias adheridas a la partícula llamada secundaria, estos agregados sufren un posterior proceso de reconfiguración y compactación, donde la coalescencia y/o sinterización son los mecanismos prevalecientes, como es bien explicada por Tholen (1986),

Finalmente se representaron las tres distribuciones estimadas correspondientes a los tiempos de 0,1686, 0,3213 y 0,4186 s en la figura 4.40. Las magnitudes de estas distribuciones fueron ajustados proporcionalmente a las magnitudes de los espectros experimentales, de modo que, aunque la PSD al tiempo de 0,4186 s tenga una intensidad menor que los otros dos tiempos, su efecto en la absorbancia de luz UV-vis es mayor, debido a que existen mayores tamaños de las AuNP y que la intensidad de los espectros de absorción de luz son proporcionales, rigurosamente para partículas monodispersas en tamaño, al cuadrado de los tamaños de las AuNP. Por otro lado, es apreciable el proceso de enfoque de tamaño, dado una mayor estrechez en las PSD y reducción de la distribución asintótica de los clústeres a medida que el proceso evoluciona; como también el proceso de autoensamblaje y de la reestructuración mediante coalescencia, fusión y maduración intrapartícula que hace que las AuNP tiendan a ser esféricas.

CAPITULO 5: Cinética del Proceso de Crecimiento de Nanopartículas de Oro por Reducción Química con Presencia de Ligandos - Síntesis de Nanopartículas de Oro usando el Reductor Ácido Ascórbico.

Como lo establecen Georgiev et al. (2013), Engelbrekt et al. (2013), Chakraborty et al. (2014), Polte (2015), Tyagi et al. (2016) y Chen et al. (2020), el desarrollo de nuevos métodos para la síntesis de nanopartículas reproducibles con control sobre su tamaño, forma, dispersión, etc. y, por lo tanto, adquirir control sobre las propiedades ópticas, electrónicas, magnéticas y otras propiedades físicas de las nanopartículas allanaría el camino para su fabricación a gran escala. La comprensión detallada de los mecanismos y la cinética de la formación de nanopartículas permitiría, desde un punto de vista fundamental, el esclarecimiento y comprensión de los procesos de nucleación y posterior crecimiento de nanopartículas solubles en solución; algo esencial de la nanociencia moderna. Asimismo, la síntesis química de *AuNPs* es un sistema complejo que incluye reacciones químicas, nucleación de núcleos sólidos y crecimiento en interfaces sólido/líquido.

El control de las características estructurales de la nanopartícula requiere la manipulación de los parámetros cinéticos y termodinámicos de los sistemas que utilizan diversos aditivos, energías ligeras y térmicas, y sus diversas combinaciones. Después de una extensa revisión bibliográfica, todo parece indicar que no existe una teoría o modelo teórico que sea capaz de describir o predecir la evolución del tamaño de partícula o la distribución de tamaños de manera exhaustiva -Szabó y Lente (2021) y Whitehead et al. (2021). Además, solo se dispone de información limitada de los diferentes procesos fisicoquímicos subyacentes, como el proceso de reducción o la estabilidad de los coloides. La comprensión profunda de los mecanismos de nucleación y crecimiento se ve obstaculizada debido a la falta de datos experimentales in situ fiables y completos desde los precursores moleculares hasta partículas coloidales. Es de interés en este capítulo dilucidar los mecanismos que se encuentran detrás del comportamiento fenomenológico en la cinética de crecimiento de las *AuNP* sintetizados por reducción con ácido ascórbico y plantear lo modelo cinéticos de crecimiento.

5.1 Mecanismos planteados

El primer desarrollo mecanístico del proceso de crecimiento de las nanopartículas fue propuesto por LaMer y Dinegar (1950), que fundamentalmente planteaban un crecimiento en dos etapas muy bien separadas, la nucleación y el crecimiento. Como sostienen Georgiev et al. (2013), el mecanismo se basó en la aplicación de la CNT para la formación de clústeres.

Posteriormente este mecanismo fue mejorado o extendido para considerar otros fenómenos como la agregación y la maduración de Ostwald; tal como se fundamentan en los trabajos de You y Fang (2016) y Vreeland et al. (2015). Adicionalmente, Chen et al. (2020), trabajando la reacción de oleilamina (OAm), con y sin ácido oleico, con $HAuCl_4$ en tolueno, revelan que el proceso de formación de las AuNP experimenta la etapa de nucleación LaMer y otros mecanismos adicionales como la coalescencia, la remodelación estructural inducida por la coalescencia y periodo de enfoque de la distribución de tamaños limitado por la reacción superficial para el caso de OAm. Un detalle importante es que el mecanismo de LaMer no tiene en cuenta las propiedades coloidales de partículas pequeñas que son muy difíciles de estabilizar contra la agregación (Chow y Zukoski (1994)).

Poco después le siguió el trabajo pionero de Turkevich et al. (1951), quienes propusieron el llamado modelo "organizador" para la nucleación. Descubrieron que la formación de partículas seguía una cinética que consistía en un período de inducción, seguido de un rápido aumento en el número de partículas, un posterior aumento lineal y terminando con una rápida disminución de la velocidad. En su "teoría del organizador", varias especies en la solución de reacción se unen a los iones de oro para formar "copolímeros" de iones de oro y el "organizador". También observaron en las primeras etapas de reducción, a temperaturas moderadas (60 - 80°C), el sol aparece púrpura azulado antes de volverse rojo rosado a medida que la reacción avanza hacia su finalización; la implicación de esta observación, a partir de consideraciones ópticas, es que las partículas grandes se forman primero y que luego se reducen de tamaño en las etapas posteriores de la reacción. Este mecanismo sigue vigente tal como se presenta en las publicaciones de D'Souza et al. (2004) y Dong et al. (2020). Posteriormente Turkevich (1985) esclarece que el proceso de nucleación es un proceso de varios pasos dentro del paso de polimerización y que el crecimiento es un proceso autocatalítico de un sol en el núcleo. Polte (2015) señala que se plantean mecanismos diferentes y también contradictorios para la síntesis clásica de citrato por este método.

Seshadri et al. (1995) propusieron que el proceso de crecimiento es estocástico, basado en las micrografías TEM de la distribución de los tamaños de las AuNP, pues presentaban formas del tipo Gaussiana; siendo así, el proceso subyacente es el de una suma de eventos aleatorios independientes, lo que les impulsó a plantear que la cinética de crecimiento está bien descrita por una ecuación de tipo Fokker-Planck, que tiene la siguiente forma:

$$\frac{\partial N(d,t)}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial d} [\bar{\alpha}(\bar{d}) - \bar{\beta}(\bar{d})] N(d,t) = \frac{\partial^2}{\partial d^2} D(d,t) N(d,t) \quad (5.1)$$

donde $\bar{\alpha}(\bar{d})$ y $\bar{\beta}(\bar{d})$ son la probabilidad de crecimiento y contracción por unidad de tiempo, y las sobreparras indican los promedios sobre la distribución. La solución de esta ecuación, bajo una serie de presunciones, es dada por la ecuación (5.2) (Seshadri et al. (1995)).

$$\langle d \rangle = \frac{d_0}{(1 - d_0/d_\infty) \exp(-\gamma t) + d_0/d_\infty} \quad (5.2)$$

donde d_∞ es el diámetro medio en un tiempo infinito y γ es un cierto índice. Para el ajuste mostrado en la figura 4.1, se usaron $d_0 = 1$ nm, $d_\infty = 12$ nm, y $\gamma = 0,035 \text{ min}^{-1}$. Consideraron d_0 como el límite superior para el tamaño crítico de un núcleo estable.

Estos autores obtuvieron un ajuste razonable de estos datos, ver figura 5.1, a la ley de crecimiento sigmoideal dada por la ecuación (5.2). Para este ajuste, determinaron los parámetros $\gamma = 0.125 \text{ min}^{-1}$, $d_0 = 1$ nm y $d_\infty = 43$ nm. El mayor valor de γ es indicativo del crecimiento más rápido, debido a la mayor concentración inicial de oro. No obstante, se debe indicar que existe incertidumbre en este análisis dado que la gran polidispersión del tamaño de las AuNP no podía ser bien representada por un valor promedio.

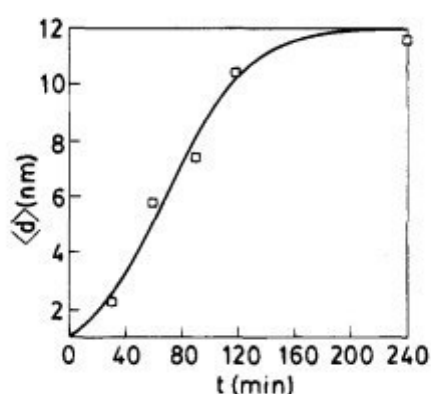


Figura 5.1 Diagrama del diámetro medio de partícula, $\langle d \rangle$, como función del tiempo.

Fuente: Seshadri et al. (1995).

Aunque el mecanismo o protocolo de Turkevich estaba bien respaldado experimentalmente, carece de la explicación mecanicista detallada, como las ecuaciones químicas precisas con constantes de velocidad correspondientes para los pasos de nucleación y crecimiento. Este vacío fue cubierto por el mecanismo cinético propuesto por Finke y Watzky (1997) y popularizado en la literatura como modelo de Finke-Watzky (F-W). Los dos primeros pasos de la formación de nanoclústeres son, $A \rightarrow B$, nucleación continua lenta, seguida de un

crecimiento superficial autocatalítico $A + B \rightarrow 2B$, donde A es un precursor organometálico general y B es un nanoclúster. En un segundo artículo, Finke y Watzky (2004), agregan el tercer paso al mecanismo, un paso de aglomeración $B + B \rightarrow C$ (donde C es metal bulk). Como así también un nuevo paso de aglomeración autocatalítica de partículas de nanoclúster más pequeñas con partículas del metal *bulk* más grandes, $B + C \rightarrow 1,5C$. Estos cuatro pasos se describen en las siguientes ecuaciones, adaptados por Besson et al. (2005).



Zhou et al. (2013) postulan un mecanismo denominado Redox-Cristalización (R-C), la que consiste de los siguientes pasos dados por las ecuaciones (5.3) a (5.6). Las que empiezan con la reducción del precursor de oro, M^n , con un reductor R , para generar átomos Au libres en solución, M_l^0 , mediante una reacción reversible en equilibrio químico dinámico con una constante de equilibrio K_c .



Simultáneamente, se produciría cristalización mediante la cual los átomos de oro solubles sufren una transformación de fase de M_l^0 en M_s^0 mediante nucleación. k_{01} es una constante de velocidad de crecimiento de cristales.



El crecimiento de los núcleos a través de la interacción entre el sitio activo de superficie (s^*) y M_l^0 se muestra en la ecuación (5.9). k_{02} es una constante de nucleación global.



Suponiendo que las tres fórmulas de reacción son del tipo pseudoelementales, entonces la ecuación (5.10) describe la dependencia de M_l^0 respecto a las concentraciones de R y M^n .

$$M_l^0 = K_c [R] [M^n] \quad (5.10)$$

Mientras que la ecuación (5.11) denota la velocidad de cristalización.

$$\frac{d[M_s^0]}{dt} = k_{01}[M_l^0] + k_{02}[s^*][M_l^0] \quad (5.11)$$

Aproximadamente, $[s^*]$, la concentración de los sitios activos, es positivamente proporcional al área de superficie total de las AuNP en la solución. Por lo tanto, la ecuación (5.12) podría derivarse mediante el cual $[s^*]$ se denota como una función lineal de $[M_s^0]$,

$$[s^*] = \zeta[M_s^0] \quad (5.12)$$

Mientras tanto, la ley de conservación de masa conduce a la ecuación (5.13) donde $[M^n]_0$ es la concentración inicial del precursor de oro.

$$[M^n]_0 = [M^n] + [M_l^0] + [M_s^0] \quad (5.13)$$

Reemplazando las ecuaciones (5.8) a (5.10) en la ecuación (5.13) da la fracción de cristalización x mostrada en la ecuación (5.14) con un $\alpha = K_c[R]/(K_c[R] + 1)$. Se presume que la concentración del reductor está en exceso.

$$x = \frac{[M_s^0]}{[M^n]_0} = 1 - \frac{k_{02}\zeta[M^n]_0 + k_{01}}{k_{02}\zeta[M^n]_0 + k_{01} \exp\{\alpha(k_{01} + k_{02}\zeta[M^n]_0)t\}} \quad (5.14)$$

Haciendo $k_1 = \alpha k_{01}$ y $k_2 = \alpha\zeta[M^n]_0 k_{02}$, la ecuación (5.14) se transforma en la ecuación (5.15) a través del cual la fracción de cristalización x se denota en función del tiempo de reacción t , con dos parámetros cinéticos, k_1 la constante de velocidad de nucleación global aparente y k_2 la constante de velocidad de crecimiento global aparente; las unidades de k_1 y k_2 son s^{-1} .

$$\frac{[M_s^0]}{[M^n]_0} = 1 - \frac{k_1 + k_2}{k_1 \exp\{(k_1 + k_2)t\} + k_2} \quad (5.15)$$

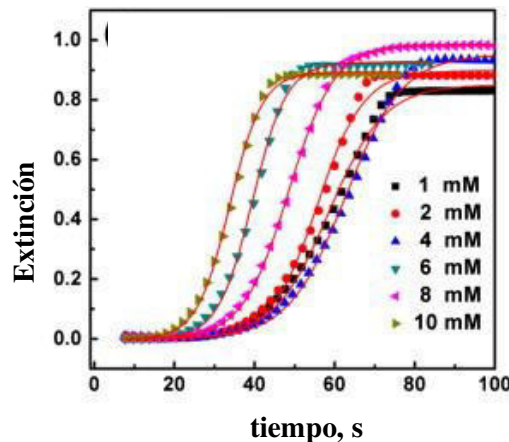


Figura 5.2 Ajuste de los perfiles Abs- t por el modelo R-C para AuNP sintetizados por diferentes concentraciones de ácido ascórbico. Fuente: Zhou et al. (2013).

Curiosamente, el modelo R – C tiene una expresión matemática idéntica al modelo Finke – Watzky que se estableció sobre un mecanismo autocatalítico. El modelo R – C, demostró un rendimiento excelente en el ajuste de los perfiles sigmoidales de $Abs-t$ para las AuNP preparados por diferentes concentraciones de ácido ascórbico.

Zhou et al. (2014) sostienen que la fracción de volumen de la nueva fase vs. tiempo es de forma sigmoidal; y a principios de la década de 1930, varios científicos derivaron un modelo estocástico, denominado Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogoroff (JMAK), para predecir esta fracción de transformación de fase en función del tiempo. La ecuación (5.16) es la forma general del modelo JMAK propuesto por Avrami para la transformación de fase isotérmica, donde x es la fracción de la nueva fase, k la constante de velocidad, n el exponente de Avrami que se relaciona con el mecanismo del proceso de transformación. El modelo JMAK se basa en los siguientes principios, Fanfoni y Tomellini (1998): i) la transformación de fase ocurre por procesos de nucleación y crecimiento; ii) los gérmenes (clústeres) se distribuyen al azar en todo el volumen; iii) el tamaño crítico del núcleo es cero; iv) se supone que las leyes de crecimiento y nucleación están dadas *a priori*. Aunque los significados físicos de los parámetros del modelo JMAK son poco claros, Zhou et al. (2014) sostienen que el modelo JMAK concibe información física rica que incluso podría proporcionar información mecanicista microscópica en un proceso de cristalización; que el mecanismo detallado de nucleación y crecimiento en una transformación de fase podría integrarse en el único exponente de Avrami n . n puede expresarse como $n = a + b + c$, donde a denota la tasa de nucleación dependiente del tiempo, b la dimensionalidad de las partículas en crecimiento y c la tasa de crecimiento en cada dimensión. Aplican este modelo JMAK a los datos de una publicación anterior, Zhou et al. (2013), y encuentran un buen ajuste con los parámetros dados para las diferentes concentraciones; $k = 8,72 \times 10^{-11} \rightarrow 4,10 \times 10^{-9} s^{-n}$ y $n = 5,12 \rightarrow 5,86$.

$$x = 1 - e^{-kt^n} \quad (5.16)$$

Njoki et al. (2010) aplicaron el modelo JMAK a los protocolos de síntesis que involucra la formación de semillas y el crecimiento de las mismas utilizando una combinación de agentes reductores y protectores, incluidos citratos de sodio, acrilatos de sodio y ácidos acrílicos. Fundamentan que el mecanismo principal es agregativo para el proceso de crecimiento de las AuNP; y que se debe cumplir con estos aspectos importantes de (1) las partículas se hacen policristalinas, (2) las distribuciones de tamaño tempranas son bimodales, (3) la cinética de crecimiento es sigmoidal y (4) hay una estrecha correlación de los parámetros de nucleación

con los tamaños de partículas y las distribuciones correspondientes. Asimismo, indican que el período inicial de tipo inducción se asocia con la nucleación, que es la formación de agregados críticos en el caso del crecimiento agregativo. El régimen es seguido por una de crecimiento activo en el que los agregados críticos crecen por coalescencia agregativa con nanopartículas primarias hasta que se consumen las nanopartículas primarias.

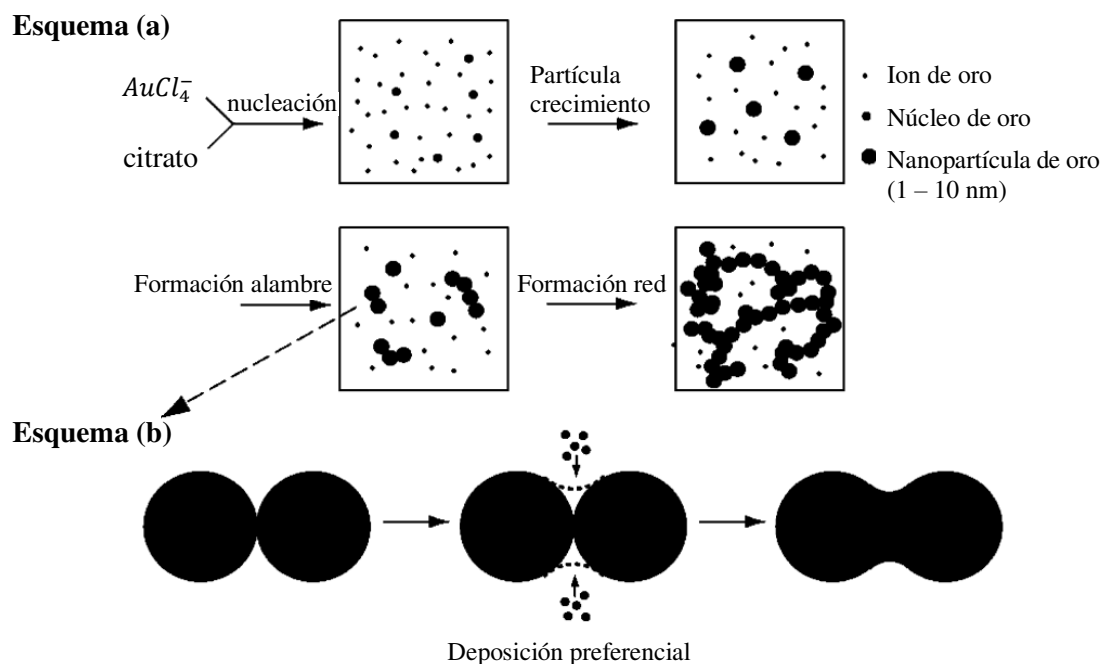


Figura 5.3 Ilustración esquemática del proceso de formación de la red de nanocables de oro (a) y deposición preferencial de NP de oro en la superficie cóncava de las dos partículas cuando se adhieren (b). Fuente: Pei et al. (2004).

Pei et al. (2004) describen un proceso muy diferente, la formación de nanocables de oro; la cuál es explicada de la siguiente manera: primero, los iones de oro se reducen parcialmente a oro metálico por el citrato y forman núcleos de oro en la etapa de reacción inicial; los núcleos se convierten en nanopartículas al juntar oro metálico reducido que rodea los núcleos. Estas nanopartículas primarias actúan como semillas para el crecimiento de nanopartículas y la formación de nanocables. Las NP se mueven aleatoriamente por el movimiento browniano y se acercan a las partículas adyacentes dentro de los 10 nm, uniéndose a otras partículas impulsadas por la fuerza de atracción de van der Waals. Por lo tanto, estas nanopartículas chocan y se unen muy rápidamente, seguidas por la deposición de átomos de oro recién formados en las regiones cóncavas de las partículas conectadas a través del fenómeno capilar basado en la ecuación de Kelvin, es decir, una especie de maduración de Oswald localizada. En tercer lugar, el $AuCl_4^-$ relativamente excesivo que se

encuentra en la superficie de las redes de nanocables mantiene esta forma. Cuando el $AuCl_4^-$ desaparece por las reacciones a cierta concentración de citrato, los nanocables se rompen y se agregan en nanopartículas de oro termodinámicamente estables. Véase la figura 5.3.

También Pong et al. (2007), para el proceso reactivo de Turkevich, sostienen que, durante la etapa inicial de la reacción, los nanoclústeres de Au de unos 5 nm de diámetro se unen para formar una extensa red de nanocables, que luego se fragmenta en partículas esféricas. El proceso esquemático, figura 5.4, es así: (a) los iones de oro reducidos por citrato a temperatura elevada producen pequeños nanoclústeres de oro de menos de 5 nm de diámetro. (b y c) Los pequeños nanoclústeres se autoensamblan para formar una extensa red de nanocables que tienen un diámetro de aproximadamente 5 nm. (d) El diámetro de los nanocables aumenta, lo que va acompañado de la fragmentación de la red para formar pequeños segmentos. (e y f). La fragmentación continúa a lo largo de los segmentos hasta que las partículas esféricas se escinden y maduran por el mecanismo de Ostwald.

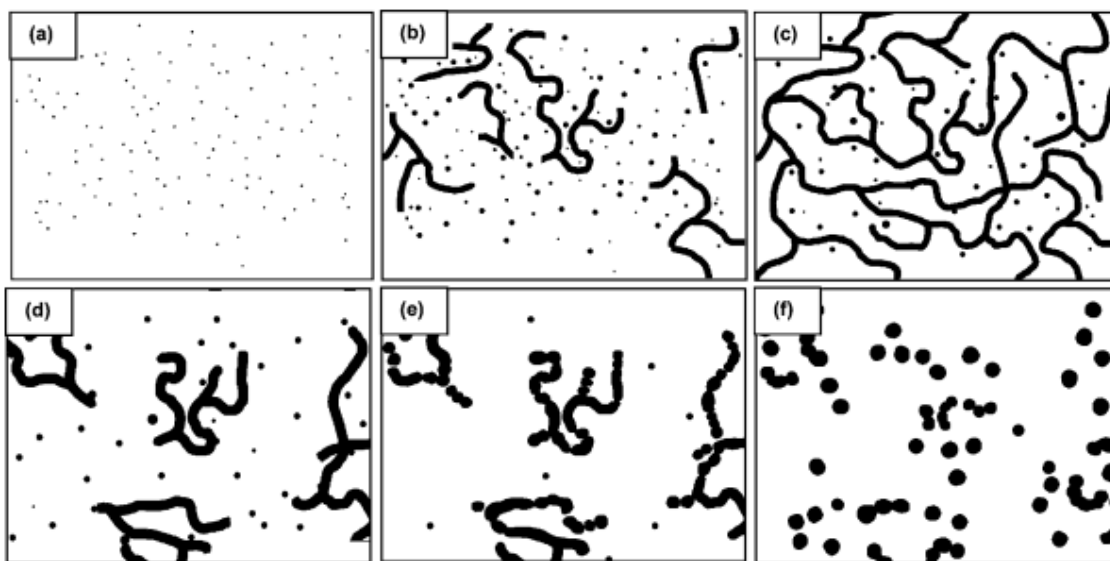


Figura 5.4 Proceso esquemático del mecanismo de crecimiento modificado de partículas de oro nanoesféricas sintetizadas por reducción de $AuCl_4^-$ acuoso por citrato de sodio.

Fuente: Pong et al. (2007).

Ji et al. (2007) establecen que el pH es un factor determinante en las rutas mecanísticas; concretamente señalan que identificaron dos vías de reacción sustancialmente diferentes, revise la figura 5.5, con el punto de cambio a $pH = 6,2-6,5$. La primera vía es para el rango de pH bajo y consta de tres pasos superpuestos: nucleación, unión aleatoria a nanocables policristalinos y alisamiento de los nanocables a través de la maduración intra-partícula a

partículas muy pequeñas. La segunda vía, que se produjo por encima del punto de cambio de pH, es consistente con la vía de nucleación/crecimiento conocido ampliamente.

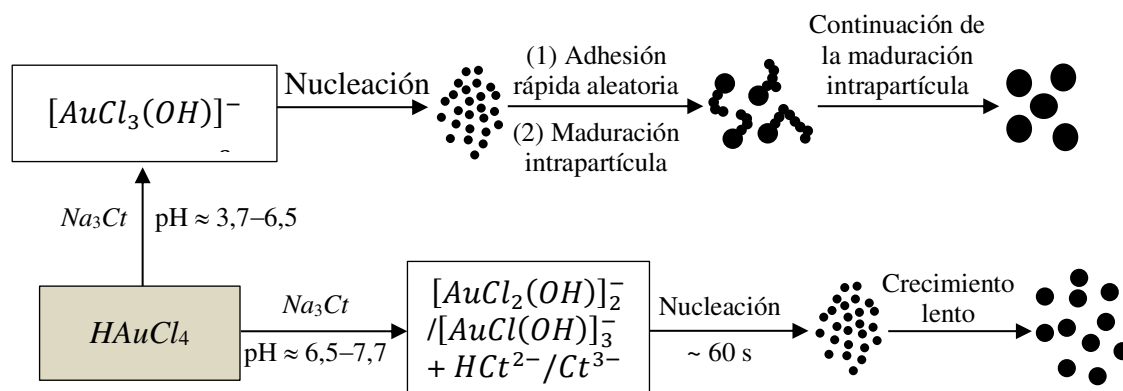


Figura 5.5 Ilustración esquemática de las dos vías de reacción para la síntesis de nanocrisales de oro por reducción de citrato. Fuente: Ji et al. (2007).

Polte et al. (2010) desarrollan un conjunto de pasos mecánicos, que se esquematiza en la figura 5.6. Estas tres fases de formación de las AuNP, observadas experimentalmente bajo diferentes condiciones de reacción, pueden interpretarse como un proceso de nucleación y crecimiento de cuatro pasos, la fase inicial se puede dividir en dos pasos. La etapa inicial es una formación rápida de núcleos, seguido de la fusión de los núcleos en partículas más grandes. El tercer paso comprende el crecimiento por difusión lenta de partículas, que está de acuerdo con el llamado modelo de "efecto de enfoque" o "crecimiento por difusión", sostenidas por la reducción continua del precursor de oro, así como una coalescencia adicional. Posteriormente, las partículas crecen rápidamente hasta su tamaño final, imponiéndose el tamaño de partícula final por el consumo completo de las especies precursoras, posiblemente por una reducción autocatalítica en la superficie de las nanopartículas, reduciendo así la polidispersión por los mecanismos previamente indicados. El seguimiento de este proceso fue efectuado con SAXS.

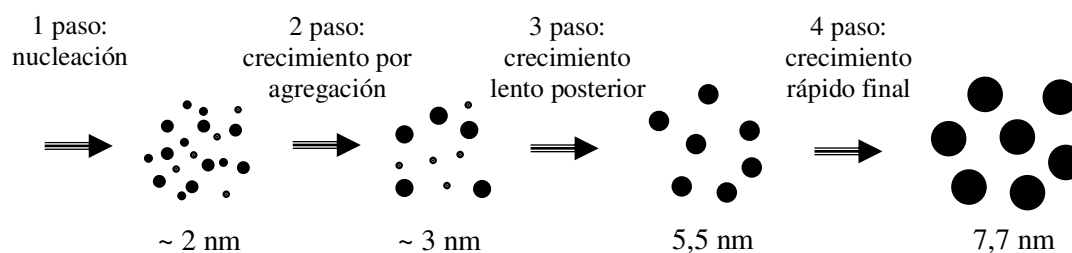


Figura 5.6 Esquema de formación de AuNP de 4 pasos. Fuente: Polte et al. (2015).

En otros trabajos, Polte et al. (2012) y Polte et al. (2015), para la reacción de $H AuCl_4$ con borohidruro de sodio, un reductor fuerte, fundamentan, de acuerdo con los resultados experimentales, que el mecanismo de crecimiento de partículas se puede dividir en, figura 5.7; un paso inicial, que es la reducción rápida del precursor de oro. En un segundo paso, estos átomos de metal reducidos forman dímeros, trímeros, etc., estos clústeres/nanopartículas se unen más hasta que las partículas tienen una cierta estabilidad que detiene el proceso de coalescencia. Estos dos pasos ocurren dentro de los primeros 5 s, después del cual las partículas tienen un tamaño de alrededor de 2 - 3 nm de radio. El tercer paso describe una fase intermedia de estabilidad en la que las partículas de más de 1 nm ya no crecen en radio. En cierto momento, la estabilidad coloidal disminuye abruptamente, que induce un mayor crecimiento debido a la coalescencia y finalmente producen NP de 5 y 8 nm.

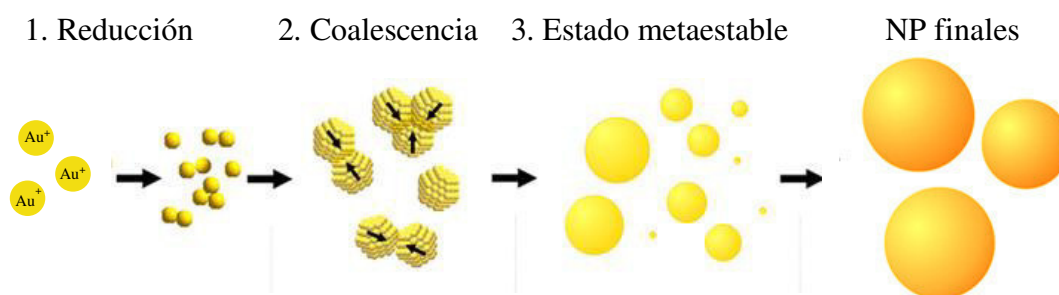


Figura 5.7 Ilustración esquemática del mecanismo de crecimiento de tres pasos deducido para las AuNP. Adaptado de Polte et al. (2010b) y Polte et al. (2012).

Para el protocolo de reacción de Turkevich, Polte et al. (2015) y Wuithschick et al. (2015), propusieron un modelo llamado refinado, la que se presenta esquemáticamente en la figura 5.8. Puede seguirse fácilmente los pasos del proceso, pero debe resaltarse los dos primeros que tiene que ver con la estabilidad de los clústeres y que determina si estos se agregan.

Koehler et al. (2014) fundamentan estos dos primeros pasos expresando que los cambios en las fuerzas electrostáticas son inducidos por moléculas adsorbidas que modifican la carga eléctrica de la superficie de la partícula y provocan la agregación de las partículas. Continúan que, mediante la técnica de SERS, se muestra que la reducción de la repulsión electrostática puede conducir a una desestabilización parcial del estado coloidal, que da como resultado una agregación autolimitada; y así este proceso provoca la formación de nanopartículas polinucleares, que pueden formar clústeres metaestables duraderos en estado coloidal.

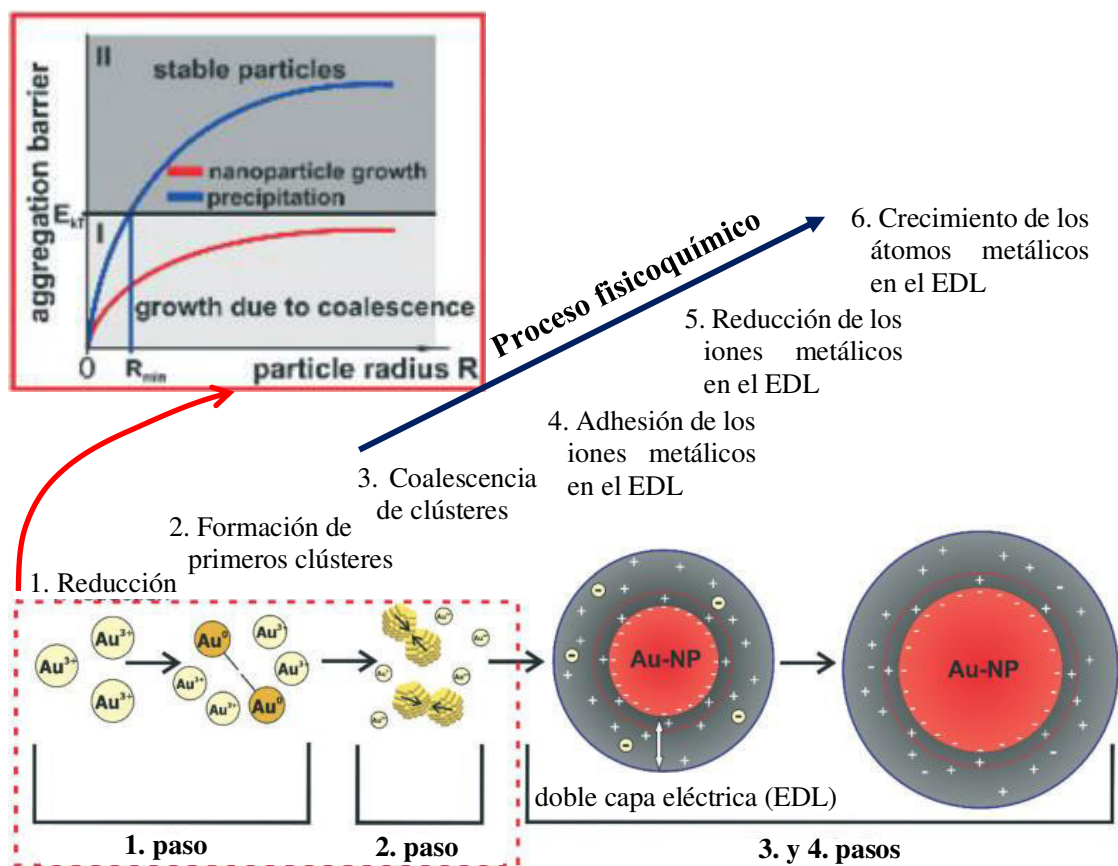


Figura 5.8 Esquema del mecanismo refinado de crecimiento de nanopartículas de 4 pasos del método Turkevich. Fuente: Polte et al. (2015).

Mikhlin et al. (2011) proponen un mecanismo, figura 5.9, que consiste en la reducción de $Au(III)$ y descomposición de la solución sobresaturada produciendo dominios enriquecidos con clústeres y complejos de Au ; seguido por la formación de glóbulos, que contienen las $AuNP$ y sus agregados, y crecimiento (lento) de partículas dentro de los glóbulos; para, finalmente, ocurra la separación de los glóbulos y rápido crecimiento de las $AuNP$.

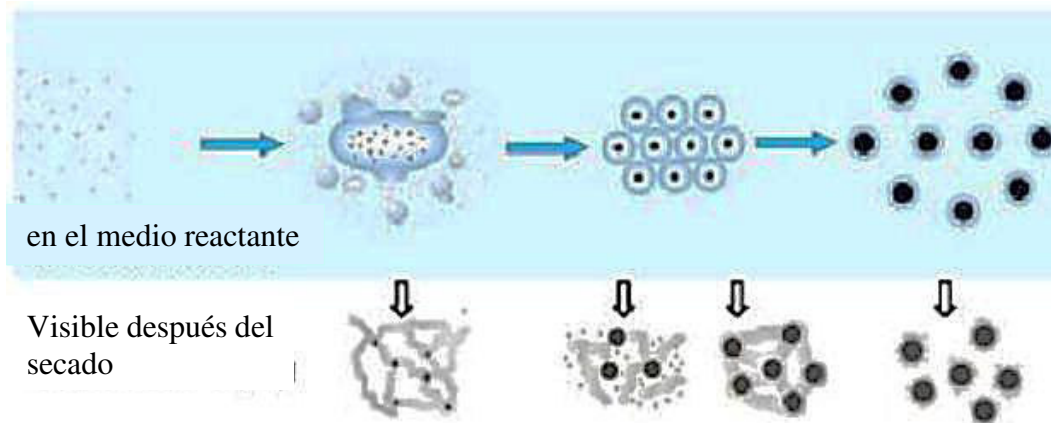


Figura 5.9 Mecanismo de la formación de las $AuNP$ según Mikhlin et al. (2011).

Polyakov et al. (2017) encontraron una sorprendente similitud entre el crecimiento de *AuNP* mediado por humatos (HS) y citratos; esto es, la formación de nanoesferas de oro implicó la nucleación rápida de las semillas de oro, el crecimiento lento dentro de los clústeres intermedios (visibles como nanomormas después del secado en una cuadrícula TEM) y la rápida peptización en las nanoesferas de oro finales. La diferencia sustancial fue una cinética más lenta de la síntesis de humatos, 240 minutos versus 15 minutos para el citrato, y las propiedades redispersables en agua de las nanoesferas de oro cubiertas con humato. Los cálculos teóricos revelaron un papel principal de los factores estéricos en la formación de agregados intermedios de las *AuNP*, cubiertas en la etapa de su lento crecimiento en el caso de citrato y humato. Asimismo, los datos cinéticos les permitieron proponer el siguiente esquema del crecimiento trifásico de las *AuNP* mediado con humato que conduce a la formación de soles estables de las *AuNP* esféricas, mostrados en la figura 5.10.

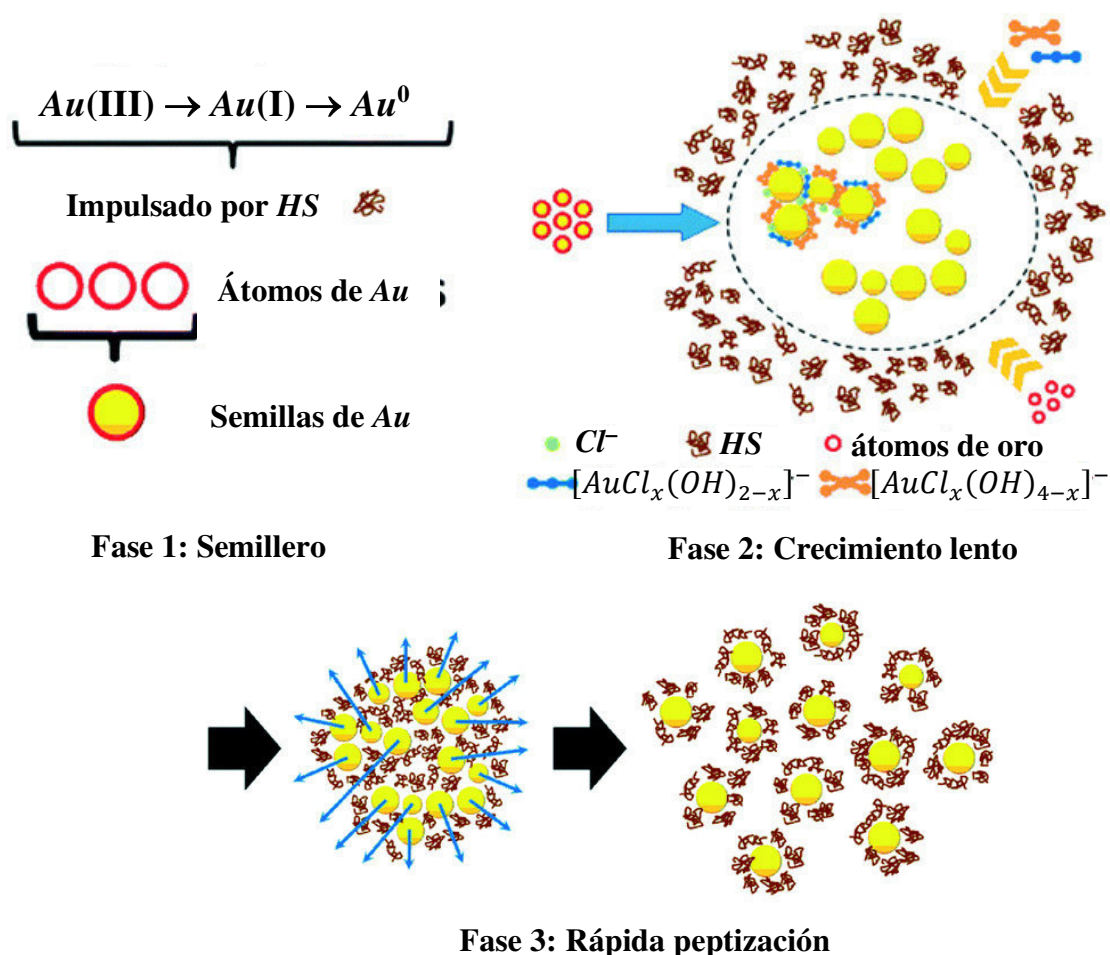


Figura 5.10 Proceso esquemático de formación de *AuNP* por reacción de $HAuCl_4$ con humato de sodio. Fuente: Polyakov et al. (2017).

En la fase 1, las especies altamente reactivas de $AuCl_4^-$ se reducen mediante la oxidación de unidades fenólicas de humato a Au^0 o $Au(I)$, que se acompaña de la liberación de protones, lo que provoca una caída en la curva de pH hasta 5,8 en los primeros 15 minutos. Al mismo tiempo, la hidrólisis de $AuCl_4^-$ (también bajando el valor del pH) da especies mucho menos reactivas de $[AuCl_{4-n}(OH)_n]^-$, mientras que la formación de complejos con iones humatos ralentiza la nueva generación de Au^0 , direccionando la reacción a un crecimiento superficial.

En la fase 2, la superficie de oro metálico de las semillas formadas adsorbe las especies de $Au(III)$ y $Au(I)$ y autocataliza su reducción y desproporción de $Au(I)$. La acomplejación con *HS* oxidado también puede facilitar la desproporción de $Au(I)$ de manera similar a la acetona de dicarboxilo en la síntesis mediada por citrato. Durante este tiempo se produce la floculación aleatoria de semillas y partículas de Au^0 , produciendo clústeres intermedios visualizados por TEM ex situ como estructuras similares a gusanos. En la fase 3, la peptización de las *AuNP* observada en el sistema mediado por humatos después de 145 minutos es similar a la descrita por Biggs et al. (1994) y Wall et al. (1997) para las interacciones de la superficie citrato-oro.

Daruich et al. (2019) estudian un sistema reactante diferente, básicamente por el uso de etanol como solvente en vez de agua, que consta de ácido L-ascórbico como agente reductor y polivinilpirrolidona (PVP) como estabilizador; en el primer paso de la formación de nanopartículas, la alta tasa de reducción aumenta el número de partículas que forman clústeres rápidamente de 1-2 nm. En el segundo paso, la reducción continúa, pero a un ritmo mucho menor, y las partículas recién formadas, que probablemente tengan una estabilización débil, pasan por procesos de coalescencia lo que conduce a una disminución en el número de partículas. Cuando el tamaño de las partículas alcanza un radio medio de aproximadamente 2,5 nm, el número de partículas permanece constante, pero las partículas siguen aumentando de tamaño. Teniendo en cuenta la polidispersidad, las partículas más pequeñas en esa distribución de tamaño tienen radios de alrededor de 1,5 nm. Posteriormente, las *AuNP* crecen debido a la difusión de los átomos de oro reducidos en solución. Por lo tanto, un crecimiento por difusión comprende el tercer paso del proceso de crecimiento que disminuye aún más la polidispersidad. Cuando las partículas alcanzan un radio de alrededor de 4-5 nm, la tasa de crecimiento aumenta drásticamente y el 70-80% restante de la sal de oro se reduce rápidamente. En este cuarto paso, el tamaño de las partículas aumenta hasta el radio final. Todos estos pasos señalados concuerdan con el mecanismo de 4 pasos de Polte.

Koerner et al. (2012) experimentan un sistema nuevo; la reducción suave de cloro oro(I)-trifenilfosfina por terc-butilamina-borano en tolueno; cuyo proceso de formación de las AuNP se muestra en la figura 5.11; definiéndose cuatro regiones. La región 1 consiste en la formación rápida de una gran cantidad de clústeres Au_n ; región 2, hay crecimiento posterior de partículas más grandes a expensas de clústeres más pequeños, a través de un proceso similar a la OR, hasta un radio crítico de tamaño de partícula; región 3, crecimiento de las AuNP por reacción del monómero $Au(0)$ en las NP existentes, esto debido a que se presenta una condición nueva de energía superficial crítica que cambia el mecanismo anterior; región 4: aparentemente estabilizados por las moléculas de alquil-tiol, los monómeros de $Au(0)$ reaccionan directamente con la superficie de las AuNP y aumentan la fracción de volumen de estas a una densidad numérica constante. Aquí se da la terminación del crecimiento de las NP cuando la concentración de monómero $Au(0)$ está en equilibrio con el tamaño de las AuNP existentes. Es claro que, aunque se cambie el solvente, el precursor de oro y el reductor ligante, los pasos mecánicos concuerdan con los anteriormente explicados.

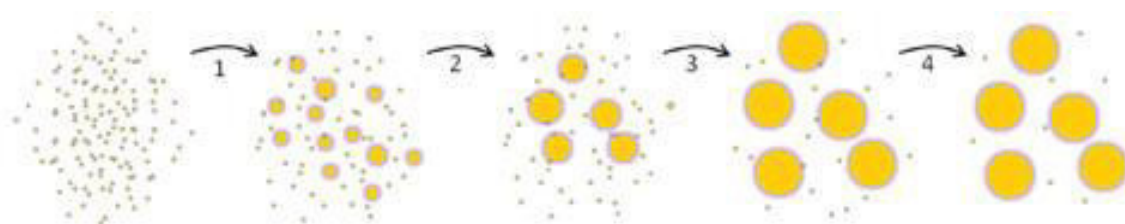


Figura 5.11 Esquema del crecimiento de las AuNP con un agente reductor suave. Fuente: Koerner et al. (2012).

Trabajando con $HAuCl_4$, L-ácido ascórbico y el ligando de cadena polimérica polivinilpirrolidona (PVP) en una mezcla agua/etanol Hussain et al. (2020) plantean las etapas de crecimiento expuestas en la figura 5.12. En la primera etapa, después de la nucleación de los monómeros, el crecimiento de las AuNP es regido por las moléculas de disolvente, figura 5.12 (a). En solución coloidal, las moléculas de solvente de alta polaridad distribuyen una alta carga superficial en la superficie de la nanopartícula y construyen una doble capa eléctrica fuerte que evita que las partículas sigan creciendo, mientras que las moléculas de solvente de bajo índice de polaridad forman una doble capa eléctrica débil alrededor de las partículas, lo que resulta en un mayor crecimiento o agregación.

En la segunda etapa, Hussain et al. (2020) plantean la hipótesis de que el crecimiento y el ensamblaje de las AuNP están gobernados predominantemente por moléculas del ligando (PVP). Los ligandos se adsorben o se unen covalentemente con la superficie de la

nanopartícula y evitan que las nanopartículas crezcan y se ensamblen más, controlando la energía interfacial entre la superficie de la partícula y el solvente o creando fuerzas repulsivas entre partículas similares recubiertas de ligando. Sin embargo, si las moléculas de ligando adsorbidas tienen una alta concentración, una cadena polimérica larga o un peso molecular alto, forman una cola, un tren y un bucle en la solución coloidal. De la figura 5.12 (b), estas colas, trenes y bucles sobresalientes de las cadenas de ligando unen las NP e inducen la floculación tipo puente en los coloides; y así promover el crecimiento secundario mediado por semillas en las NP, por lo que las partículas pueden así crecer fácilmente.

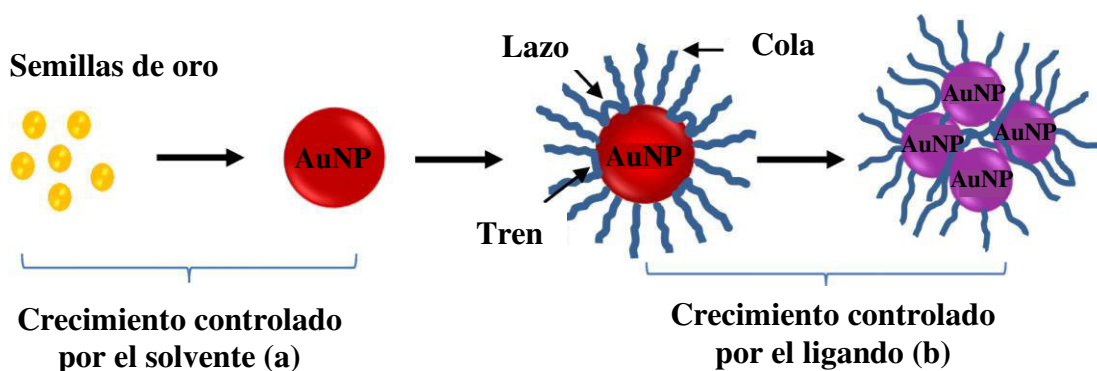


Figura 5.12 Etapas de crecimiento de los AuNP en solución coloidal en presencia de moléculas de ligando de cadena polimérica. Fuente: Hussain et al. (2020).

Ramamoorthy et al. (2020) analizaron la reducción de cloruro de oro en una solución de oleilamina (OY) en hexano con triisopropilsilano (TIPS) y con $NaOH$. Ellos definen tres etapas de crecimiento: el período de inducción, la nucleación y la etapa de crecimiento que se presentan en la figura 5.13. Inmediatamente después de la adición del TIPS, los autores observaron a presencia de $Au(I)$ en el medio usando SAXS. La primera etapa, hasta los 10 s, se denomina período de inducción, durante el cual se aprecia la reducción de $Au(III)$ a $Au(I)$. La segunda etapa corresponde al inicio de $Au(0)$ y luego al fuerte aumento de la concentración de $Au(0)$, el área sombreada de gris en la figura 5.13 se interpreta como la etapa de nucleación. Durante este período, la concentración de $Au(I)$ alcanza el valor máximo de casi 35%. Después de $t = 30$ s, el aumento de $[Au(0)]$ se ralentiza, lo que se interpreta como el final de la nucleación y el comienzo de la etapa de crecimiento. El 50% del precursor de oro ha reaccionado durante los primeros 30 s y el 50% restante se reduce muy progresivamente durante las siguientes decenas de minutos, en la que sería la tercera etapa. Es importante resaltar que el gráfico insertado en la figura 5.13 esquematiza la formación de una superestructura formado por complejos de Au y la OY llamados preclústeres, correspondiente a la etapa de inducción.

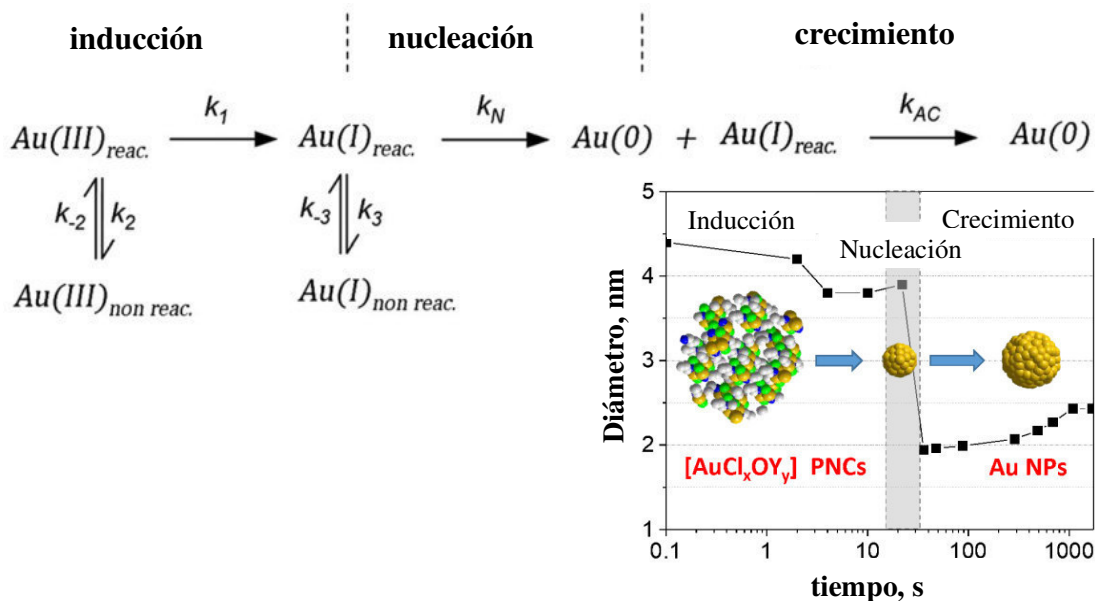


Figura 5.13 Etapas de crecimiento de las AuNP en solución coloidal en presencia de moléculas de ligando de cadena polimérica. Fuente: Ramamoorthy et al. (2020).

Usando técnicas de la química computacional Suárez-López et al. (2022) destacan el rol del surfactante para preparar coloides monodispersos de Au; que así la vía sintética general involucra la reducción de Au(III) a Au⁰ en presencia de un surfactante para iniciar la nucleación. Tan pronto como la concentración de Au⁰ excede el límite de solubilidad (saturación), comienza a observarse la nucleación, y aumenta hasta que la concentración de Au⁰ disminuye por debajo de un umbral crítico de sobresaturación. La tasa de nucleación depende del número de unidades de oro y su movilidad. Se debe superar un radio crítico y una barrera de energía para formar un clúster estable. La formación de estas AuNP implica dos procesos fisicoquímicos diferentes. El primer proceso es necesario para formar clústeres estables, mientras que el segundo es necesario para hacerlos crecer y obtener las AuNP finales. Esos pasos mecánicos se presentan en la figura 5.14.

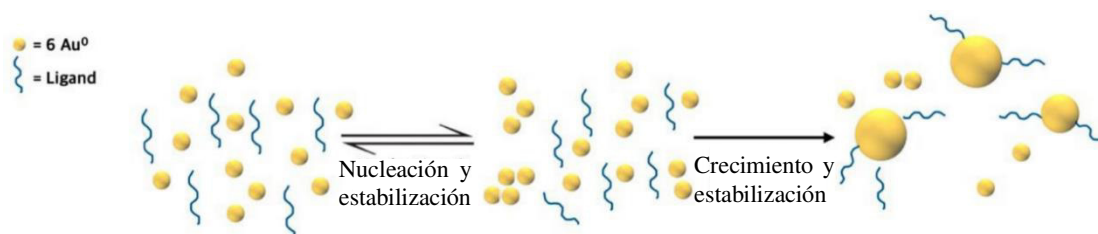


Figura 5.14 Ilustración esquemática de los pasos mecánicos generales en la síntesis de las AuNP. Fuente: Suárez-López et al. (2022).

5.2 Fenómenos y Factores mecanísticos

Los diferentes mecanismos previamente mostrados indican que el sistema reaccionante es vasto y complejo, al considerar, aparte del precursor del oro, las propiedades químicas del reductor, la naturaleza fisicoquímica del agente estabilizador de las AuNP como del solvente o mezcla de solventes. Los complejos y productos secundarios como el efecto del pH, la temperatura, de iones y los eventos relacionados a fenómenos cinéticos y termodinámicos. El fenómeno relacionado al proceso de reacción química, los pasos y formación de productos intermedios y/o secundarios nucleación homogénea o heterogénea. La estabilización, relacionado a los iones adsorbidos sobre la superficie de las AuNP

Turkevich et al. (1951) plantean su teoría de formación de las AuNP, para su protocolo experimental de síntesis, dividiendo el proceso de nucleación en cuatro periodos para la curva de la intensidad de la densidad de las partículas (número de partículas/volumen) en el tiempo. El proceso empieza con la reducción de Au(III) a Au(I) por la oxidación del citrato de trisodio a dicarboxiacetona. El período de inducción es el tiempo necesario para formar una cantidad de ion dicarboxiacetona necesaria para la nucleación. Esto implica que el citrato no es el agente reductor primordial sino la dicarboxiacetona.

El segundo periodo corresponde a un rápido aumento de la densidad numérica al comienzo de la nucleación; es la dicarboxiacetona el que crea los núcleos y es muy posible que, cuando haya un número suficiente de núcleos presentes, adsorban la dicarboxiacetona en su superficie y lo utilicen como agente reductor para el proceso de crecimiento o simplemente lo descompongan catalíticamente; aquí se requiere de un complejo multimolecular entre la dicarboxiacetona y el $AuCl_4^-$.

El tercer periodo, la porción "lineal", es más pronunciada para los experimentos a altas concentraciones o altas temperaturas. Se atribuye a la dicarboxiacetona un papel importante en esta región de la curva de nucleación.

El cuarto periodo, donde la pendiente de la última parte de la curva de nucleación disminuye rápidamente con el tiempo como si se estuviera agotando uno de los reactivos. La explicación de este fenómeno descansa en que la causa que contribuye a la disminución en la tasa de formación de los núcleos es la competencia del proceso de crecimiento. A medida que las partículas crecen y están presentes en mayor número, crecen más rápidamente y comienzan a agotar las especies "activas" del proceso de nucleación. D'Souza et al. (2004)

confirman este proceso de cuatro periodos para la nucleación y que la naturaleza general de la curva es la característica de la reacción autocatalítica.

Así desarrollan el mecanismo "organizador" para la formación de un núcleo. La dificultad fundamental para construir un núcleo es la acumulación de una gran concentración local de átomos para producir una partícula cuyo tamaño es mayor que el que exige la estabilidad de la partícula. Postulan que el agente de nucleación construye gradualmente un complejo entre los iones de oro, por lo que se une químicamente a una gran cantidad de moléculas de iones de oro y de agente reductor en macromoléculas grandes que en algún momento u otro experimentarán un reordenamiento molecular para producir partículas metálicas de oro de tamaño suficientemente grande; este evento estará acompañado por la generación de productos de oxidación del agente reductor. Este precursor del núcleo se puede considerar como un copolímero del ion oro y el agente reductor organizador, que es polidentado y, por lo tanto, es capaz de formar enlaces cruzados entre los iones de oro. Esto indica que, en este caso, el factor que determina el tamaño de las AuNPs no es el balance entre la velocidad de nucleación y de crecimiento, sino el balance entre la velocidad de nucleación y la de la degradación de la dicarboxiacetona.

En Kumar et al. (2007), Turkevich especuló que, en las etapas iniciales, las partículas son amorfas y pueden coalescer. El aglomerado se estructura a medida que crece y se puede esperar coalescencia, ya que el punto de fusión de los clústeres de átomos disminuye con su tamaño y los átomos de superficiales son bastante móviles a temperaturas muy por debajo de los puntos de fusión. Esto se explica también por la falta de un número suficiente de sitios de adsorción en partículas pequeñas, y así es posible estabilizar solo partículas grandes.

Asimismo, Finney y Finke (2008) exponen que Turkevich en su "teoría del organizador", varias especies en la solución de reacción se unen a los iones de oro para formar "copolímeros" de iones de oro y el "organizador". La observación por TEM de las partículas grandes eran de tipo red para las soluciones intermedias de color oscuro.

Recalcan Xia et al. (2016) que, para racionalizar el cambio anormal de color, Turkevich et al. propusieron un modelo de crecimiento no clásico, en el que la desproporción de iones Au^+ y la siguiente nucleación y crecimiento de las AuNP se produjeron en los complejos multidentados Au^+/SAD (dicarboxiacetona de sodio). Turkevich et al. informaron inicialmente y otros después confirmaron que solo una pequeña fracción de los iones $AuCl_4^-$ se consumieron durante la reducción inicial de citrato, mientras que los iones $AuCl_4^-$

restantes tendieron a adsorberse en las $AuNP$ recién formadas en una etapa temprana de la reacción y la adsorción de citrato en las $AuNP$ recién formados ocurrieron al final de la reacción. Según las mediciones de la fuerza superficial, la adsorción de iones $AuCl_4^-$ no puede generar una repulsión electrostática suficientemente alta entre las $AuNP$ recién formados, lo que da lugar a la aglomeración de las $AuNP$ a una edad temprana de la reacción. Por el contrario, aparecerá una fuerte repulsión electrostática cuando las NP recién formados estén cubiertos predominantemente por citrato, lo que resulta en la peptización de los agregados en las NP finales.

En un trabajo más actual, Turkevich (1985), establece que el proceso de nucleación consiste en un paso de polimerización; y que, cuando se alcanza una masa crítica, tiene lugar una reducción a partículas metálicas. La naturaleza del paso de polimerización para formar el "precursor" puede variar de acuerdo al pH, así si la solución es ácida y neutra, se forma un polímero orgánico de oro; mientras que en solución alcalina puede tener lugar una polimerización de hidróxido de oro. La descomposición redox unimolecular del polímero de oro orgánico o la fácil reducción del polímero de hidróxido de oro tiene lugar cuando el grado de polimerización es suficientemente grande para producir una partícula de oro estable, una partícula cuya energía reticular cohesiva es mayor que la energía superficial disruptiva. Xia et al. (2016), complementan, para el mecanismo de Turkevich, que, una vez que se forma un número suficiente de núcleos, comienza el proceso de crecimiento. El proceso de crecimiento es un proceso autocatalítico de un solo paso catalizado por el núcleo.

El equipo de Zukoski en estas publicaciones, Biggs et al. (1993) y Chow y Zukoski (1994), sentaron las bases de la síntesis de Turkevich; al explicar los siguientes pasos fenomenológicos y su interrelación con diversos factores como la concentración del citrato y la temperatura:

- a) Los iones aurato se reducen mediante el citrato para producir átomos de Au^0 que se adsorben rápidamente a otros iones citrato y $AuCl_4^-$. El proceso de reducción continúa con el crecimiento de clústeres de Au^0 con iones de aurato y citrato adsorbidos. Aunque Turkevich y Nakiyama (1958) sostienen que se da una breve explosión de nucleación como el postulado por LaMer, pero que esto no concuerda con el hecho de que las partículas pequeñas son difíciles de estabilizar.
- b) En las primeras etapas de reducción a temperaturas moderadas (60 - 80°C), el sol aparece púrpura azulado antes de volverse rojo rosado a medida que la reacción avanza hacia su finalización.

- c) Las micrografías electrónicas del sol tomadas en diferentes momentos muestran partículas grandes y esponjosas en el rango de tamaño de 200 a 300 nm inicialmente, con partículas de aproximadamente 10 nm al final de la reducción. Estas partículas grandes están compuestas por clústeres de partículas más pequeñas; y así pueden llamarse flóculos.
- d) Al principio de la reacción de reducción, las condiciones electrostáticas son tales que puede producirse una floculación transitoria de las partículas primarias; esto se debe a una adsorción competitiva del citrato y el $AuCl_4^-$ en la interfase Au^0 /agua. Inicialmente, cuando la concentración de $AuCl_4^-$ es alta (1×10^{-4} M), el $AuCl_4^-$ se adsorbe preferentemente en la superficie de las AuNP formadas. Este fenómeno es dado por la fuerza de atracción dominante del tipo Van der Waals (VDW); demostrada por mediciones de AFM (Atomic Force Microscopy) que probaron que existe una interacción atractiva de largo alcance, deducida por el gran salto de voltaje y una gran fuerza de "tiro" ("pull off"). Los estudios indican que se requiere una concentración umbral de ácido áurico para inducir la aglomeración. Este valor umbral parece ser dependiente de la temperatura de reacción.
- e) A medida que avanza la reducción, las condiciones electrostáticas cambian porque ahora el citrato se puede unir a los sitios de superficie vacantes a medida que se agota el $AuCl_4^-$, lo que conduce a la estabilización de las partículas primarias y, como consecuencia, la descomposición de los flóculos y redispersión de estas unidades. La presencia de citrato aumenta la carga electrostática de las partículas primarias a una densidad de carga relativamente más alta y, por lo tanto, estas partículas se hacen más estables propiciando que los flóculos se rompan. Cuando el citrato está presente en una concentración de 10^{-3} mol-dm⁻³, se observa una fuerza repulsiva de largo alcance cuando las superficies entran en contacto.

Los autores sustentan que la adsorción de $AuCl_4^-$ a Au^0 es mucho más fuerte que la de los iones citrato. Se puede descartar la posibilidad de que los iones Cl^- , que también están en el sistema, contribuyan a la electrostática superficial, aunque los iones haluro tengan una afinidad particular por las superficies de oro. Sostenidos en el trabajo de Thompson y Collins (1992), establecen que el ion citrato se adsorbe fuertemente en el oro desplazando los iones haluro (Cl^- por ejemplo) de la interface. La peptización, como consecuencia del rompimiento de los flóculos, solo se produce cuando los iones citrato adsorbidos alcanzan un nivel suficiente para que dominen las interacciones eléctricas repulsivas de la doble capa. También

es importante darse cuenta de que las partículas de oro en el clúster están protegidas estéricamente de la fusión por los iones de $AuCl_4^-$ adsorbidos en la capa Stern.

Prosiguen sustentando: a medida que el ácido áurico concentra más sitios de unión, el citrato trivalente está disponible, como resultado, la carga de partículas comenzará baja, pero aumentará durante el curso de la reacción. El aumento en el potencial de superficie de las partículas observado es el resultado de la competición ligante de iones. Una vez que la concentración de $AuCl_4^-$ cae por debajo de un valor crítico en los experimentos de semillas y en la formación de semillas, los flóculos se deshacen en sus partículas primarias; siendo la floculación un proceso reversible. De sus estudios surge un modelo para la formación de sol de oro. Los iones aurato se reducen mediante citrato para producir átomos de Au^0 que se adsorben rápidamente a otros iones citrato y $AuCl_4^-$. El proceso de reducción continúa con el crecimiento de clústeres (clústeres) de Au^0 con iones de aurato y citrato adsorbidos. Debido a la unión preferencial del aurato sobre el citrato, los clústeres en crecimiento tienen un bajo potencial de superficie y agregado. La agregación irreversible está limitada por una barrera estérica producida por iones adsorbidos. A medida que las partículas dentro de los clústeres consumen aurato, su potencial de superficie crece hasta el punto en que las fuerzas repulsivas electrostáticas expulsan las partículas del mínimo atractivo poco intenso y se produce un sol estable. Mientras que Kimling et al. (2006) afirman, para su caso estudiado, que la fase azul es más probable que corresponda a un intermedio cinético de la reacción de forma indefinida, aunque en general concuerdan con estos mecanismos.

En este contexto, Rodríguez-González et al. (2007) indican que la adsorción de citrato se produce al final de la reacción y da como resultado un aumento progresivo en el potencial de superficie (es decir, un potencial redox más negativo), lo que hace que aumente la presión electrostática de doble capa y conduce a la peptización. Los experimentos mostraron que los iones cloruro no generaban una gran repulsión de doble capa, mientras que los iones citrato creaban una interacción electrostática multicapa fuerte entre las superficies de oro. Por el contrario, la adición del anión $AuCl_4^-$ condujo a una interacción atractiva, atribuible a la interacción de van der Waals, incluso en presencia de citrato. Prosiguen, de lo señalado por Zukoski, a tiempos de reacción cortos, se observan grandes clústeres (aproximadamente 100 nm), que parecen estar compuestos de partículas más pequeñas (5–10 nm). A medida que avanza la reacción, el tamaño de los agregados disminuye, pero el tamaño de las partículas constituyentes parece aumentar, hasta que, después de un cierto tiempo, las partículas individuales, más bien monodispersas, con un diámetro promedio de aprox. 15 nm, se

forman. Cabe señalar que antes del salto espectral las partículas finales se han formado, pero permanecen aglomeradas, mientras que están claramente separadas en muestras tomadas en cualquier momento después de 13 minutos. Es difícil explicar cómo las partículas esféricas con el mismo tamaño medio pueden crecer dentro de tales clústeres irregulares a lo largo de la solución, dado que la difusión y penetración de tales clústeres por el reductor y las sales de oro parecerían ser extremadamente no uniformes. Sin embargo, cada clúster a lo largo de la solución se divide en partículas de tamaño idéntico. Estas condiciones son completamente contrarias a las que normalmente se postulan para el crecimiento homogéneo de partículas monodispersas. Concluyen que tanto el crecimiento de los núcleos como la distribución final del tamaño se determinan dentro de los agregados.

Kumar et al. (2007) desarrollaron el modelo matemático del proceso de síntesis de Turkevich, que, sobre la base de un conjunto de reacciones químicas, sigue el siguiente mecanismo de formación y crecimiento de partículas: $Au(III)$ se reduce en solución por citrato a $Au(I)$, que forma un complejo multimolecular con dicarboxiacetona. El complejo se desproporciona y se forman átomos de oro, estos átomos adsorben $Au(I)$ y, por acomplejación con dicarboxiacetona, forman grandes agregados. Una mayor desproporción conduce a la formación de agregados aún más grandes de átomos de oro. Cuando el tamaño del agregado alcanza un valor crítico, se forma un núcleo de átomos de oro. Los átomos de oro producidos por la desproporción son absorbidos por la partícula, dando como resultado su crecimiento. La fracción de área ocupada (f) está sesgada hacia las especies de oro, expresada en la ecuación (5.17) (Kumar et al. (2007)).

$$f = \frac{1}{1 + 0,1 \frac{[C]}{[M] + [T]}} \quad (5.17)$$

Del cuál se desprende una competencia entre T , M y C , que representan las especies aúrico, auroso y citrato respectivamente. No obstante, este prolijo desarrollo matemático del proceso de Kumar et al., Agunloye et al. (2017) aseveran que el modelo de Kumar predijo mal los datos experimentales, porque la teoría del organizador de Turkevich no tiene en cuenta las propiedades ácido-base del ácido cloroáurico y del citrato de sodio.

Mikhlin et al. (2011) señalan que se ha demostrado que los dominios en forma de gotitas submicrométricas, glóbulos de 30 a 50 nm de diámetro y sus agregados surgen durante la reacción (soluciones sobresaturadas de especies de oro reducido), y las $AuNP$ emergentes se ubican principalmente dentro de los intermedios líquidos. Haciendo una similitud con la

nucleación de proteínas y otras sustancias, el proceso es lento y está precedido por la formación de "gotas densas" enriquecidas con los solutos, que emergen a través de una descomposición de tipo espinodal de las soluciones esencialmente sobresaturadas, o la formación de embriones líquidos metaestables bajo una sobresaturación menor.

Siguen explicando, que, para la formación de las AuNP, los dominios detectados en las soluciones incoloras pueden identificarse con un tipo de tales "gotitas densas". Proponen el siguiente mecanismo tentativo: como una gran parte de Au(III) ha reaccionado con iones citrato, los dominios líquidos más densos (gotas) que acumulan especies de Au emergen en las soluciones incoloras; las imágenes de AFM a evidencian de que los dominios submicrométricos se forman a través de la coalescencia de clústeres de líquidos más pequeños en lugar de la descomposición espinodal. El confinamiento de las especies reducidas dentro de los dominios facilita la interacción de los clústeres de Au; esto puede ser una razón para que el número de núcleos iniciales del Au disminuya rápidamente y los radios de los núcleos aumenten de 1 nm a 2-3 nm debido a la fusión. En esta etapa, las soluciones de reacción se vuelven grises, el DLS detecta la aparición abrupta de las especies con un diámetro hidrodinámico mucho mayor que las AuNP, y el AFM in situ muestra glóbulos asociados formados, al menos parcialmente, a través de la segmentación de las gotas más grandes. Posiblemente, la lenta tasa de reducción de las especies de Au(III) y/o Au(I) se debe a la estabilidad de sus complejos de cloruro en actividades locales bajas de OH^- y H_2O , o bajas concentraciones de citrato en los glóbulos, u otras propiedades de los glóbulos, que aún deben ser entendidas.

Finalizan estableciendo que, la descomposición de los agregados submicrométricos, el aumento en el tamaño de partícula y la rápida reducción de los complejos de Au(III) residuales se producen casi simultáneamente. Se ha propuesto previamente que la asociación de las AuNP en crecimiento causados por las fuerzas de van der Waals se debe a su baja carga eléctrica como resultado de la adsorción de $AuCl_4^-$, y el agotamiento de los solutos de Au(III) implica cargar eléctricamente y la peptización de las AuNP asociadas. Dado que las AuNP se encuentran dentro de los glóbulos, los cambios en la densa capa líquida que rodea a las nanopartículas deberían determinar en gran medida su comportamiento. El grosor de la capa disminuye con el tiempo a medida que los reactivos que componen los glóbulos se consumen y las AuNP se agrandan, y el diámetro de los glóbulos se mantiene aproximadamente igual. El adelgazamiento de la capa sugiere una detección electrostática más débil y, por lo tanto, una repulsión más fuerte de las AuNP cargados, una mayor

movilidad de los glóbulos dentro de sus agregados y la disolución de los agregados en glóbulos separados en un momento determinado, produciendo los soles rojos. Esto, a su vez, acelera la difusión de reactantes hacia las AuNP. La rápida deposición de Au en esta etapa es probablemente responsable de la forma esférica de las AuNP fabricados por la síntesis de citrato. Sin embargo, un crecimiento lento residual de las partículas continúa durante mucho tiempo después, probablemente a expensas de las especies de Au(I) y Au(III) que permanecen en la recubierta del glóbulo.

Koehler et al. (2014) construyen una fundamentación teórica más profunda respecto a los mecanismos que dominan las interacciones entre los átomos en las moléculas y controlan las interacciones moleculares debido a los electrones de unión, las cargas eléctricas, las interacciones dipolo/dipolo, la polarizabilidad y la polarización eléctrica durante el proceso de nucleación y crecimiento de las nanopartículas. Las cargas eléctricas y la polarización eléctrica debida a la interacción de moléculas sin carga con iones son muy importantes para las interacciones intermoleculares y para la formación de objetos supermoleculares. En particular, las nanopartículas metálicas en estado coloidal están marcadas, típicamente, por carga eléctrica.

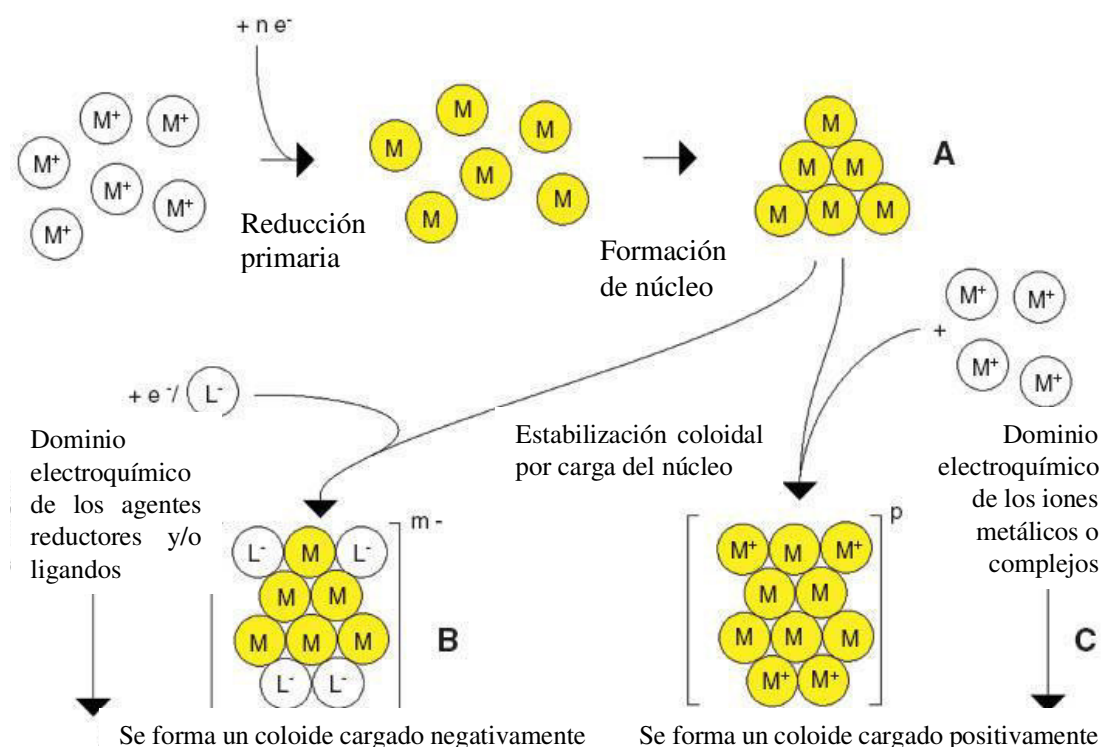


Figura 5.15 Superposición de pasos de agregación y carga en la formación de núcleos de metales nobles cargados en una solución coloidal estabilizada eléctricamente. M: metal; L: ligando. Fuente: Koehler et al. (2014).

La combinación de un exceso de carga eléctrica y la movilidad de las cargas eléctricas en el interior de las partículas suponen una importante analogía entre las nanopartículas y los iones moleculares y moléculas con electrones deslocalizados. La contextualización de lo mostrado en las figuras 5.15, 5.16, 5.17 y 5.18 por estos autores se presentan a continuación.

Un objeto cargado ya se forma después de la agregación de los primeros átomos del metal reducido en el proceso de nucleación (Figura 5.15A). La cantidad y el signo de la carga dependen de la interacción de este núcleo con iones metálicos, especies reductoras y ligandos; el exceso de carga negativa por dominancia electroquímica de ligandos cargados negativamente y/o agente reductor (Figura 5.15B). formación de exceso de carga positiva por dominancia electroquímica de los iones metálicos o complejos de metales nobles (Figura 5.15C).

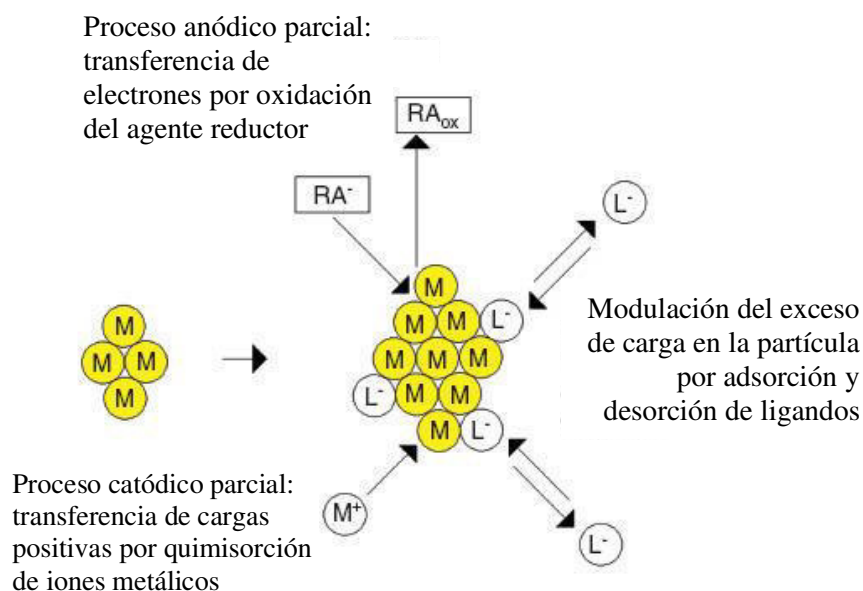


Figura 5.16 Modelo de electrodos mixtos para el crecimiento de una NP de metal noble por deposición química a partir de sales o complejos metálicos en solución coloidal. RA: agente reductor. Fuente: Koehler et al. (2014).

Durante el crecimiento posterior, la partícula representa un sistema electroquímico de circuito abierto con el carácter de un electrodo mixto, figura 5.16. El agente reductor transfiere cargas eléctricas negativas a la partícula (proceso parcial anódico), los iones metálicos o complejos transfieren cargas eléctricas positivas a la partícula (proceso parcial catódico). Los procesos electroquímicos resultantes y el potencial de circuito abierto U están determinados por el carácter y la intensidad de los procesos parciales catódico y anódico. Los ligandos, que se adsorben en la superficie de la partícula, pueden afectar la carga neta

de la partícula y, por lo tanto, modular su potencial electroquímico. La partícula en crecimiento, en sí misma, actúa como un conductor eléctrico, y los electrones pueden transportarse desde los sitios activos anódicos a los sitios activos catódicos en la superficie de la partícula.

Las partículas pueden permanecer estables también en ausencia de moléculas solvatantes o tensioactivas especiales, siempre que la carga eléctrica de la partícula sea lo suficientemente alta como para provocar una repulsión eficiente entre dos nanopartículas. El tamaño de partícula crítico para una agregación se da cuando la energía térmica de las partículas (en una dirección) excede la energía repulsiva del punto de contacto de las partículas; el diámetro de este tamaño disminuye al aumentar la intensidad del potencial electroquímico y si son pequeñas muestran una mayor probabilidad de agregación que las partículas más grandes con el mismo potencial electroquímico, figura 5.17A.

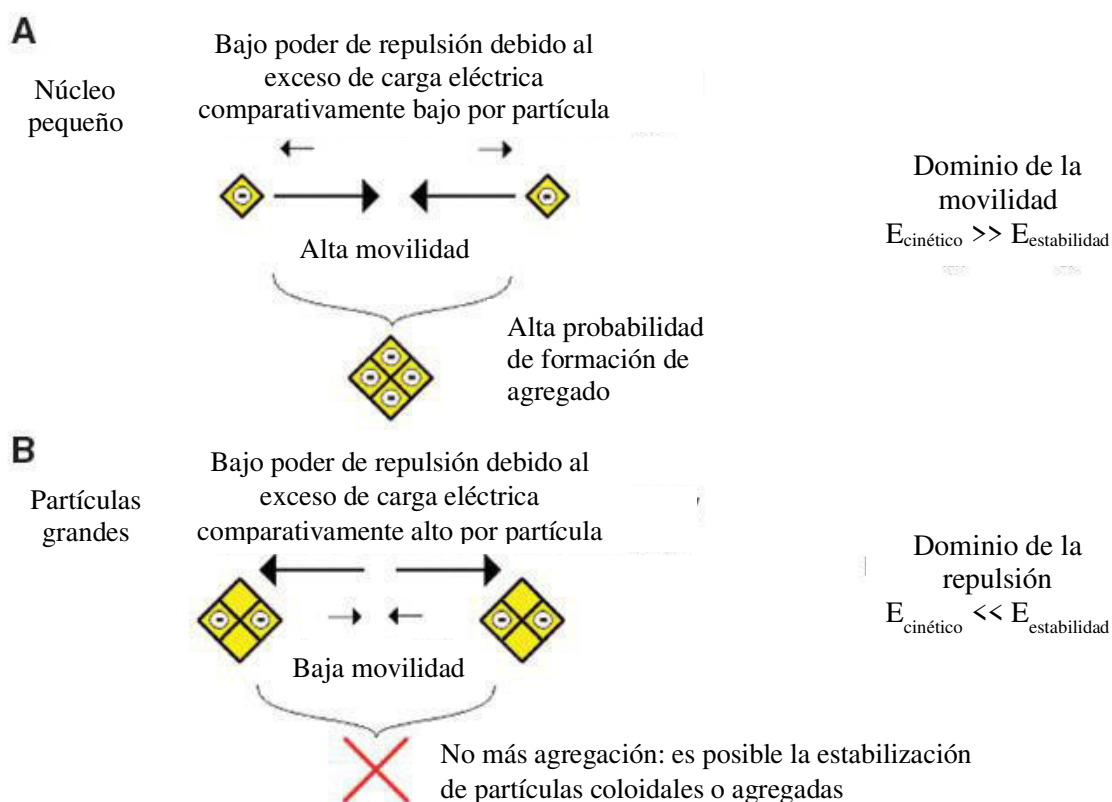


Figura 5.17 Efecto del tamaño y la carga de las partículas sobre el comportamiento de agregación: competencia entre movilidad y repulsión: desestabilización de coloides por interacciones partícula/partícula y estabilización de coloides por repulsión electrostática de nanopartículas cargadas. Fuente Koehler et al. (2014).

Asimismo, la probabilidad de agregación aumenta con la cantidad decreciente del potencial electroquímico y la disminución del tamaño de partícula. Este comportamiento se puede

entender observando las condiciones de repulsión electrostática: el número de cargas eléctricas en exceso aumenta a un potencial electroquímico constante a medida que aumenta el área superficial de una partícula. Como resultado, las partículas más grandes poseen una mayor cantidad de cargas y, por lo tanto, fuerzas de repulsión más altas que las partículas más pequeñas con el mismo potencial electroquímico. Las partículas más pequeñas se agregan espontáneamente y forman partículas polinucleares más grandes. A cierto tamaño, este proceso de agregación se detiene porque se logra una repulsión crítica entre las nanopartículas, lo que evita una mayor agregación de nanopartículas, figura 5.17B.

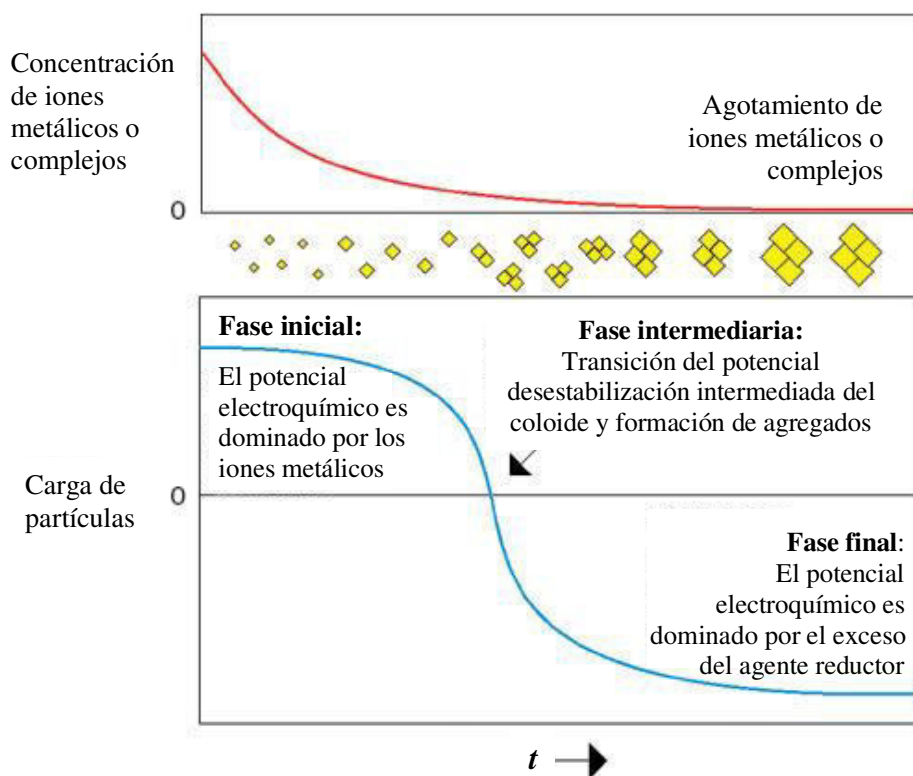


Figura 5.18 Esquema de crecimiento de partículas y agregación de partículas de metales nobles controlado por carga, formación de partículas polinucleares y reestabilización del estado coloidal en el caso de una caída de potencial de valores positivos a negativos debido a un exceso moderado de agente reductor. Fuente: Koehler et al. (2014).

Una agregación intermedia de nanopartículas de metales nobles también puede ocurrir durante su formación por el cambio del potencial electroquímico en el proceso de crecimiento debido a la actividad electroquímica de los iones metálicos de alta afinidad electrónica. Para el caso de un exceso de agente reductor, debe esperarse que esté presente un potencial mayor e incluso un potencial positivo en la primera fase de la formación de partículas si está presente una cierta concentración de iones metálicos. Este potencial cae

cuando la disponibilidad de iones metálicos llega a su fin y luego se desplaza hacia un potencial negativo constante determinado por el carácter y la concentración del agente reductor. La probabilidad de agregación aumenta dramáticamente durante el paso de un potencial electroquímico relacionado con partículas sin carga, así se pueden formar partículas más grandes. Pero, después de lograr potenciales más bajos, el estado coloidal se puede estabilizar nuevamente mediante una carga más alta de las partículas individuales, figura 5.18; que se detalla así: (A) consumo y agotamiento de iones metálicos durante el crecimiento de la partícula, (B) esquema de la primera fase de crecimiento, agregación primaria y segunda fase de crecimiento, (C) transición del potencial electroquímico de la nanopartícula desde valores altos (dominación del proceso anódico parcial en la fase inicial) a valores bajos (dominación del proceso catódico parcial debido al agotamiento de los iones metálicos y exceso de agente reductor).

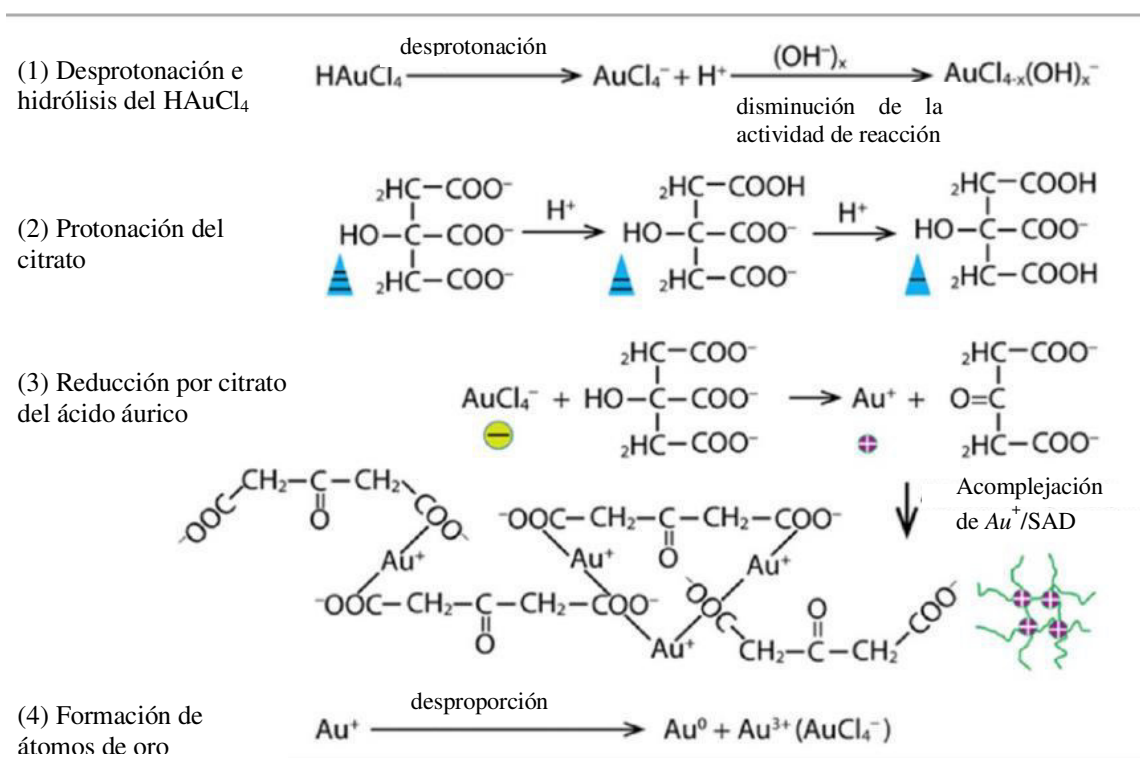


Figura 5.19 Pasos reactivos para la formación de átomos de oro en la reacción con citrato.

Fuente: Xia et al. (2016).

Xia et al. (2016) fundamentan que la formación de partículas uniformes de 75 nm en la etapa inicial de reducción de citrato de HAuCl_4 ocurre en coincidencia con la fuerte fluctuación en el valor de potencial zeta de las superficies de partículas, que generalmente se espera que provoque la aglomeración de partículas cargadas; estas partículas deben estar hechas de

complejos Au^+/SAD . Teniendo en cuenta la tasa de reducción lenta de $HAuCl_4$ por el citrato, la concentración de iones Au^+ y SAD recién formados debe permanecer lo suficientemente baja como para producir partículas complejas de Au^+/SAD secundarias, lo que se evidencia por la distribución de tamaño bastante estrecha de las partículas complejas resultantes observadas. Por lo tanto, los iones Au^+ y los iones SAD recién formados en la solución de reacción deben difundirse predominantemente hacia las partículas complejas Au^+/SAD existentes, lo que provoca una reticulación densa de las partículas complejas y a su vez conduce a partículas uniformes con tamaños de casi 75 nm. Al mismo tiempo, se espera que la nucleación y el crecimiento de las $AuNP$ ocurran dentro de las partículas complejas cuando la concentración de iones Au^+ aumenta por encima del valor crítico (cerca de 10 nM). En este escenario, la aglomeración de las partículas del complejo Au^+/SAD puede facilitar el acoplamiento SPR de las $AuNP$ que crecen en ellas, lo que explica la aparición del color azul oscuro del medio de reacción a temperatura ambiente o el color púrpura a altas temperaturas.

Continúan explicando, que a medida que avanza la reacción, más iones $AuCl_4^-$ se reducen a iones Au^+ , y los iones citrato pueden ser los estabilizadores dominantes de las partículas del complejo Au^+/SAD . Esto puede explicar la reducción del potencial zeta de partículas de $-27,5$ a $-42,7$ mV en la etapa inicial de la reacción. Como resultado de pasar los iones $AuCl_4^-$ a Au^+ y la desproporción de estos últimos, se libera más HCl , especialmente de las partículas complejas de Au^+/SAD , lo que puede causar una reducción repentina del pH local cerca de las superficies de partículas complejas y, por lo tanto, la protonación de las moléculas de citrato adsorbidas en las partículas complejas. Esto puede explicar el aumento del potencial zeta de -42.7 a -18.4 mV en la etapa intermedia de la reacción a temperatura ambiente y la inestabilidad coloidal y la aglomeración de las partículas complejas. Al final de la reacción, cuando se consumen la mayoría de los iones $AuCl_4^-$ (a altas temperaturas), el exceso de citrato en el entorno puede amortiguar el pH de la superficie de las partículas del complejo Au^+/SAD , que causa la desprotonación de las moléculas de citrato adsorbidas en la completa superficie de las partículas para hacer que las superficies de las partículas tengan una carga más negativa. Esta debería ser la razón de la aglomeración reversible de las partículas complejas. Estas etapas de reacción y formación de las $AuNP$ se muestran en las figuras 5.19 y 5.20.

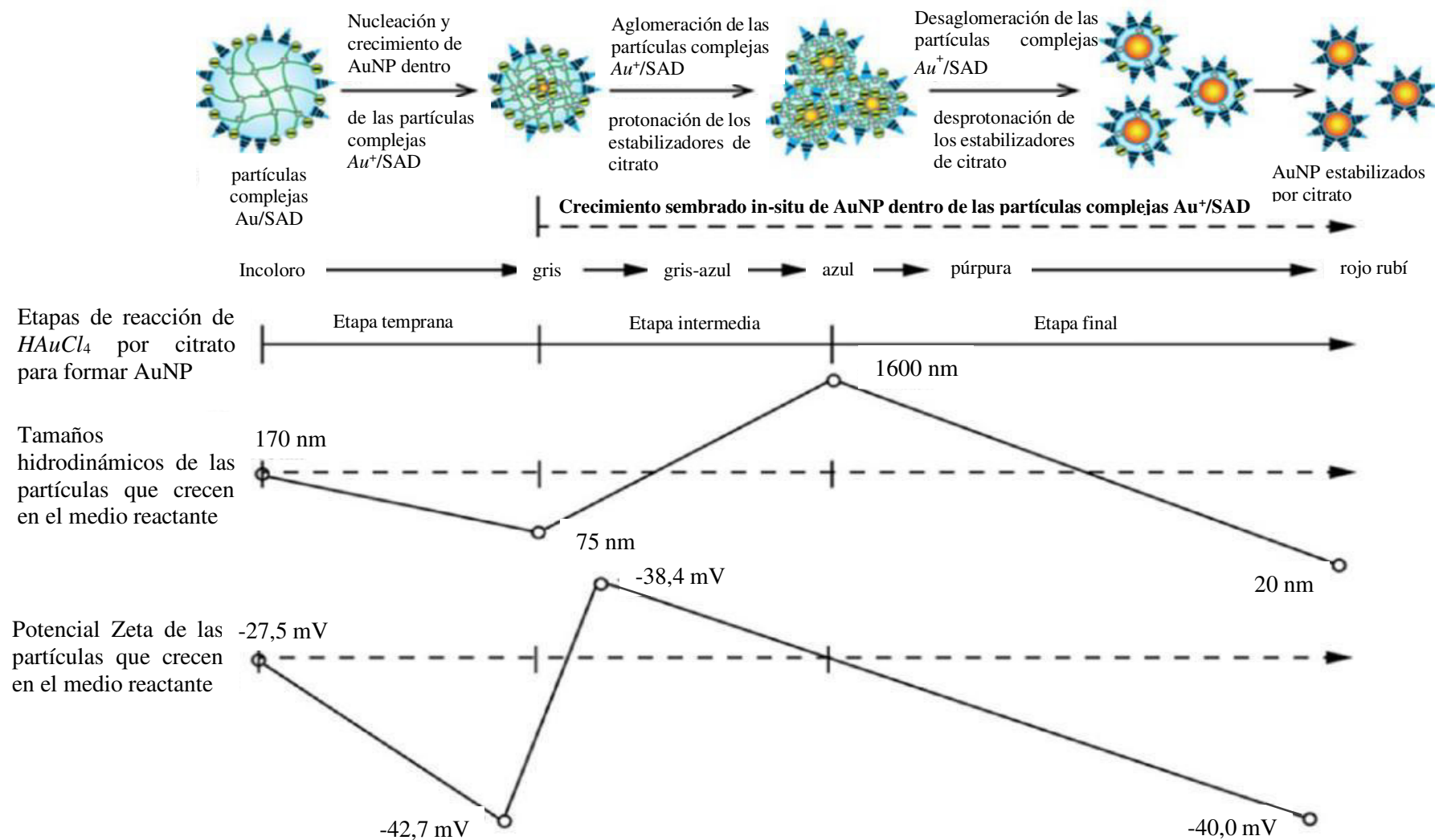


Figura 5.20 Esquema del proceso global de crecimiento de las AuNP con citrato. Fuente: Xia et al. (2016).

Polyakov et al. (2017) detectaron un cambio de interacciones atractivas a repulsivas en la superficie de oro resultante de una disminución gradual de la concentración de iones áuricos y la acumulación de citrato en la doble capa eléctrica de las partículas. En este sistema, la formación de una gran área de la superficie de oro con una carga positiva se reflejó en la curva de pH como una ligera disminución que podría resultar de la sorción de aniones OH^- . Para explicar la resultante de las fuerzas atractivas y repulsivas, estos autores recurrieron a la teoría DVLO no clásica; siendo la energía total de interacción de las NP coloidales (V_{tot}) expresada en unidades $K_B T$ (K_B y T son la constante de Boltzmann y la temperatura absoluta, respectivamente) se compone de tres términos:

$$V_{tot} = V_{vdW} + V_{el-st} + V_{solv} \quad (5.18)$$

De acuerdo con la teoría clásica de DLVO, los dos primeros términos corresponden a la atracción de van der Waals y la repulsión electrostática, respectivamente, mientras que el tercero explica las fuerzas de solvatación no DLVO. En separaciones de partículas inferiores a unos pocos nanómetros, las fuerzas de solvatación pueden influir sustancialmente en la interacción entre partículas y desempeñar un papel clave en la estabilización de la dispersión.

Los iones humatos (o citratos) reemplazan a los iones de oro en la interfaz oro-agua y causan un aumento en el potencial de superficie ψ_0 . A valores medios de ψ_0 (por ejemplo, 35 mV), el mínimo secundario surge en la curva de potencial, y las partículas se mantienen juntas con una distancia característica de 2-3 nm correspondiente a la posición mínima. Una energía de activación bastante alta para la transición entre mínimos secundarios y primarios evita la agregación irreversible de partículas. Si la energía de activación para la transición entre los mínimos secundarios y primarios se hace baja, $\sim 2k_B T$, debería conducir a una floculación irreversible de las partículas. Sin embargo, este no es el caso para una mezcla de reacción real ya que la superficie de las AuNP siempre está cubierta por aniones complejos de cloruro de oro o por aniones citrato/humato.

Prosiguen argumentando, el aumento de ψ_0 fortalece la repulsión de las capas dobles de partículas; el mínimo secundario cambia a valores más altos de separación entre NP, se vuelve menos intenso y desaparece gradualmente. El movimiento térmico de las partículas les permite abandonar bien este potencial poco profundo, y rápidamente se vuelven a dispersar nuevamente; así el potencial de superficie en crecimiento ψ_0 tiene un impacto en la estabilidad de las partículas. De particular importancia es la aparición del mínimo secundario en la curva de potencial de interacción entre partículas en separaciones de 2–3

nm, que proporciona la racionalización para la floculación reversible de las AuNP y la estabilización de agregado intermedia sin fusión de partículas en las síntesis mediadas por humatos y citratos. La atracción de van der Waals de las partículas atrapadas en este mínimo se equilibra tanto por una repulsión de capas dobles eléctricas superpuestas como por una repulsión estérica de restos adsorbidos y capas de hidratación, evitando que las partículas floculen irreversiblemente. Los cálculos simples de DLVO sin tener en cuenta este componente estérico no revelarían la existencia del mínimo secundario a distancias de unos pocos nanómetros. Al mismo tiempo, es el mínimo secundario el que facilita la estabilización de los agregados de partículas no fusionadas que producen estructuras dendríticas y similares a gusanos al secarse, según lo observado por TEM.

Ramamoorthy et al. (2020) replantean las etapas de nucleación/crecimiento al reevaluar las velocidades de reacción, definido por un modelo autocatalítico siguiendo el enfoque de F-W; considerando el rol importante de la acomplejación de los precursores del Au con la oleilamina (OY). Argumentan que, un modelo que tenga en cuenta solo la reducción en dos pasos, $Au(III) \rightarrow Au(I) \rightarrow Au(0)$, y el paso autocatalítico, $Au(I) + Au(0) \rightarrow Au(0)$, no puede describir las variaciones muy rápidas de $[Au(III)]$ y $[Au(0)]$ durante la etapa de nucleación y los muy lentos durante la etapa de crecimiento. El estudio de los complejos de Au(III) con diferentes concentraciones de OY mostró que la OY pueden acomplejar los iones de Au y modificar su reactividad. Por lo tanto, aparece la competencia entre la reducción y la acomplejación, lo que lleva a una posible coexistencia de especies reactivas de Au(III) y Au(I) (esquemáticamente Au coordinado principalmente con Cl) y especies inertes hacia la reducción (se acompleja esquemáticamente con la OY en la esfera de coordinación de Au). En este modelo, la nucleación y el paso autocatalítico involucran solo las especies "reactivas" de Au(I). Las especies reactivas de Au(III) se consumen muy rápidamente durante las etapas de inducción y nucleación, mientras que la concentración de las especies reactivas de Au(I) alcanza un valor máximo justo después del inicio de Au(0). Durante la etapa de crecimiento, las concentraciones de las especies reactivas son casi nulas, tanto las especies "no reactivas" Au(III) como Au(I) actúan como reservorios, y su transformación en especies reactivas es el paso limitante de la reacción.

5.3 Seguimiento del proceso usando espectros de absorción UV-vis

Turkevich et al. (1951) usaron micrografías TEM y mediciones de nefelometría para explicar los mecanismos de nucleación y formación de las AuNP, después, Takiyama (1958), usaron

espectros de absorción de luz UV-vis para seguir el proceso de crecimiento de las AuNP, que en la figura 5.21 se puede apreciar como la intensidad de la absorbancia se incrementa con el transcurrir del tiempo, mientras que la posición del pico del SPR parte de una posición de longitudes de onda altas(infrarrojo) y que se desplaza ligeramente hacia la longitud de onda más corta a medida que avanzaba la reacción. Pero después de aproximadamente un cuarto del tiempo de reacción total, la longitud de onda de la absorbancia máxima se fijó en 525 nm.

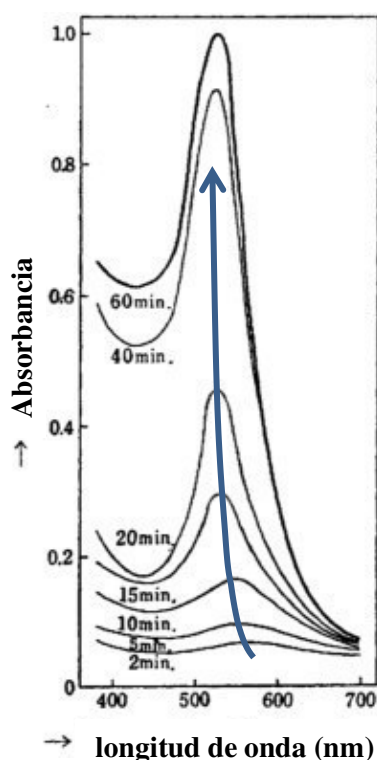


Figura 5.21 Espectros de absorción de sol de oro para una concentración 25.37×10^{-5} mol Au/l, 1% en peso de solución de citrato y temperatura de 80°C . Fuente: Takiyama (1958).

Este comportamiento de los espectros de absorción fue también comprobado por Chow y Zukoski (1994), Ji et al. (2007), Pong et al. (2007), Rodríguez-González et al. (2007), Mikhlin et al. (2011) y Georgiev et al. (2013) entre otros.

Biggs et al. (1993) muestran la variación en el tiempo de la longitud de onda del máximo de absorción de un sol de oro en la figura 5.22, preparado por reducción con citrato, tras la adición de un volumen conocido de una solución stock de HAuCl_4 (la concentración final fue de $1,8 \times 10^{-4}$ M para Au, y aproximadamente $1,6 \times 10^{-3}$ M de citrato trisódico. El recuadro muestra una expansión de las primeras 5 h de la reacción.

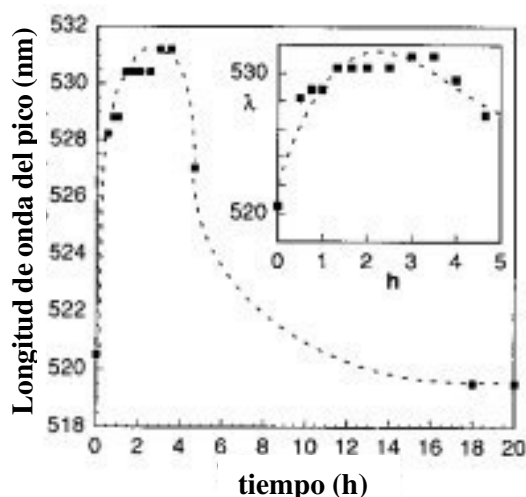


Figura 5.22 Evolución de la longitud de onda del SPR de un sol de oro sintetizado con citrato. Fuente: Biggs et al. (1993).

Kimling et al. (2006) analizan, para el sistema reaccionante de $HAuCl_4$ y ácido ascórbico a 25°C , el comportamiento del proceso cinético usando los espectros de absorción para monitorer la posición del SPR, la extinción del SPR y a 410 nm expuestas en la figura 5.23.

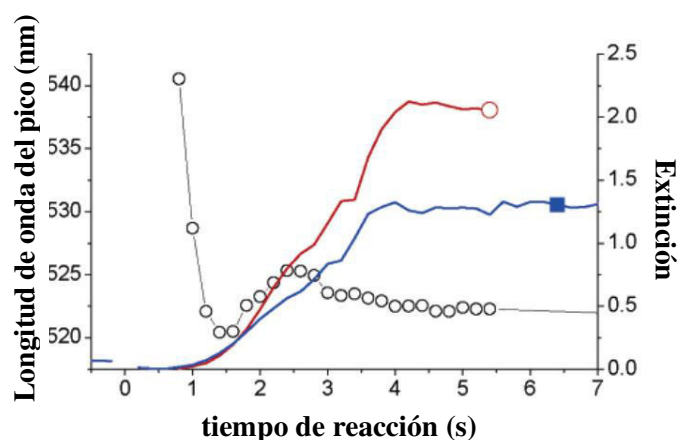


Figura 5.23 Parámetros de extinción para la síntesis de $AuNP$ con ácido ascórbico a 25°C . Los círculos marcan la longitud de onda del pico SPR, la línea gruesa (azul) la extinción a 410 nm y la línea completa (rojo) la extinción en el pico del SPR. Fuente: Kimling et al. (2006).

La extinción a 410 nm es sensible a la absorbancia inicial de la solución de hidrocloreto de oro y, durante la aparición de nanopartículas, es una medida de la cantidad de material de oro en estado sólido en la solución. Los autores indican que tan pronto como aparece una señal a 410 nm , algunos átomos de oro deben haberse fusionado para formar clústeres con absorción de una distribución de electrones en forma de banda deslocalizada. Estos clústeres

son presumiblemente muy pequeños (<5 nm) y se distribuyen uniformemente dentro del líquido. Como su distancia mutua es bastante pequeña, la excitación del plasmón se deslocaliza a lo largo de una gran distancia, lo que provoca la amplia extinción y sin características en el rango visible. Chow y Zukoski (1994) han descrito esta primera fase azul como un clúster suelto de partículas primarias en grandes entidades de 100 nm o más de tamaño. Posteriormente se desestabilizan durante el crecimiento de las partículas primarias contenidas a través de un cambio del potencial superficial. Para este caso, la fase azul es más probable que corresponda a un intermedio cinético de la reacción de forma geométrica indefinida.

Njoki et al. (2010) relacionan la formación de la nueva fase con la absorbancia UV-vis según la siguiente ecuación:

$$A = C(1 - e^{-kt^n}) \quad (5.19)$$

donde C es una constante de proporcionalidad. Al aplicar esta ecuación a las siguientes condiciones de reacción $[AuCl_4^-] = 2,0 \times 10^{-4}$ y $[acrilato] = 12,5 \times 10^{-3}$ M, a temperatura ambiente, obtienen el valor de la constante cinética $k = 1,5 \times 10^{-10} \text{ h}^{-n}$ y $n = 6,5$. La figura 5.24 muestra los espectros de absorción, cuyo pico SPR se mantienen casi constante en 524 nm; para la mayor parte de la región cinética donde se observa el aumento de la absorbancia. La base de esto, según los autores sugieren, es la probabilidad de una cancelación efectiva de los cambios de la banda SPR entre las partículas más pequeñas y más grandes, dado que se considera una distribución bimodal de partículas como parte del mecanismo agregativo.

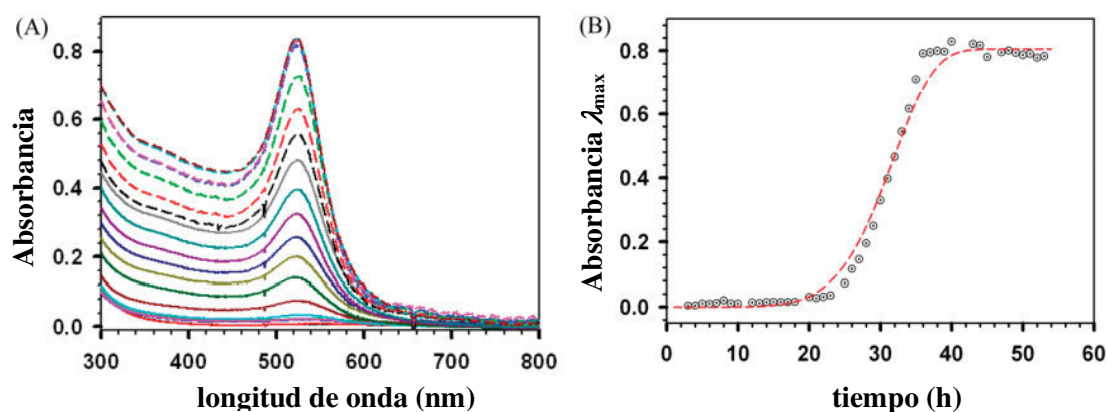


Figura 5.24 (A) Espectros UV-vis para la formación de semillas de Au ($31,2 \pm 0,9$ nm) tras la reducción de $AuCl_4^-$ por acrilato. (B) Ajuste por el modelo dado por la ecuación (4.19) al pico de absorbancia del SPR. Fuente: Njoki et al. (2010).

Chakraborty et al. (2014) presentan el comportamiento recurrente de los espectros de absorción para la síntesis del precursor de oro con el citrato, esto es la aparición muy temprana de picos muy altos de SPR, como es muestra en la figura 5.25.

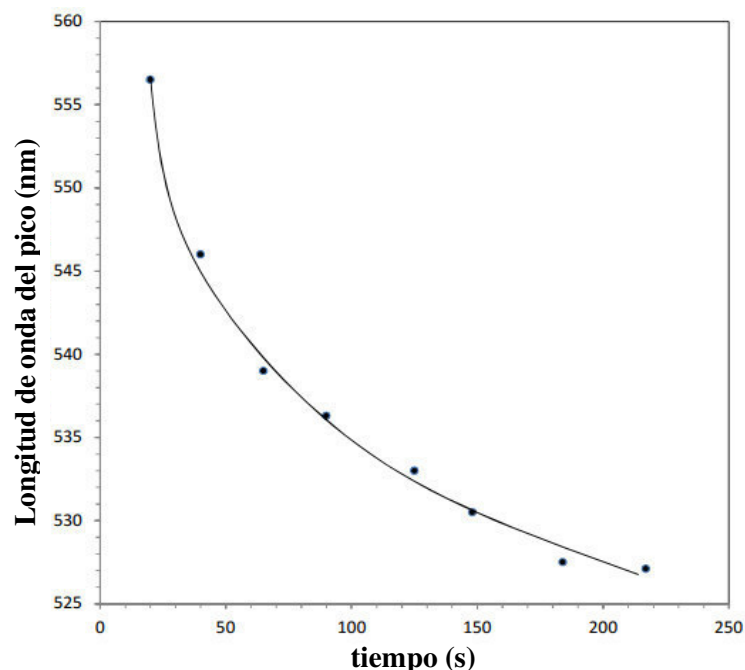


Figura 5.25 Longitud de onda del SPR frente al tiempo para condiciones de reacción de $HAuCl_4$ 1,33 M y citrato de sodio 34 mM a $T = 373K$. Fuente: Chakraborty et al. (2014).

Panariello et al. (2020) en base a lo señalado por Wuithschick et al. (2015), de la discrepancia que se desarrolla respecto a la razón del desplazamiento hacia el azul del espectro durante la síntesis, plantean que esta se deriva de la interacción de las moléculas de $HAuCl_4$ con la superficie de la partícula. Así plantean a la partícula en crecimiento como una estructura de núcleo-capa, con una capa externa delgada que representa la porción de la partícula que interactúa con las especies precursoras de oro adsorbidas; tal descripción esquemática se presenta en la figura 5.26. El núcleo interno de radio R_c y constante dieléctrica ϵ_c representa la fracción de nanopartícula de oro que no se ve afectada directamente por los fenómenos superficiales. La capa exterior de espesor R_s que rodea a la partícula representa la región de interacción entre la especie precursora de Au y la partícula, caracterizada por una constante dieléctrica ϵ_s . La partícula está rodeada por un solvente no absorbente de constante dieléctrica ϵ_m (en este trabajo específico, agua).

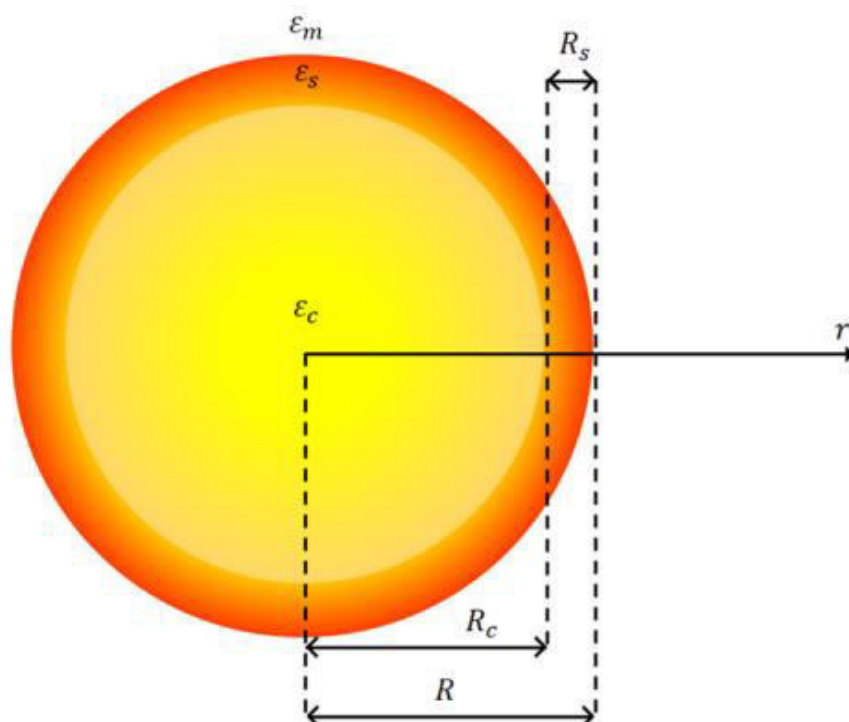


Figura 5.26 Dominio geométrico del modelado de la AuNP en crecimiento; los subíndices c y s corresponden al núcleo y capa respectivamente. Fuente: Panariello et al. (2020).

Como ya se discutió, las especies precursoras de Au tienen más afinidad por la superficie de las nanopartículas de Au que las moléculas de citrato. Debido a esta afinidad, se plantea la hipótesis de que las partículas de Au formadas inicialmente adsorben las especies precursoras de Au , tanto las especies de $Au(I)$ como las de $Au(III)$ debido a su coexistencia durante la síntesis, en su superficie. Si bien la interacción entre el precursor de oro y la superficie de las nanopartículas de oro está respaldada por evidencia experimental, el mecanismo de este proceso aún no está claro. La adsorción de las especies precursoras de Au en la superficie de las partículas puede inducir una disminución en la densidad de electrones libres de la superficie de las partículas; luego, el agente reductor (citrato) aporta los electrones necesarios para la reducción del precursor adsorbido. Una vez que las especies precursoras de Au se han convertido en Au^0 , otros precursores presentes en la solución bulk pueden adsorberse en la superficie de la partícula, y este ciclo se repite hasta la conversión completa del precursor.

Basándose en las ecuaciones (3.69), (3.70) (readaptadas de las ecuaciones (3.9) y (3.7) respectivamente), (3.71) y (3.72) de la función dieléctrica del oro, estos autores plantean que la quimisorción causa una pérdida de coherencia más rápida de los electrones libres debido a la introducción de nuevas vías de relajación de electrones. Los parámetros γ , N_e y A son

los que reflejan la influencia del entorno cambiante de las AuNP y su posterior efecto en los espectros de absorción de luz UV-vis.

$$\varepsilon(\omega, d) = \varepsilon_{bulk}(\omega) + \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_{bulk})} - \frac{\omega_p^2}{\omega \left[\omega + i \left(\gamma_{bulk} + A \frac{v_F}{d} \right) \right]} \quad (5.20)$$

$$\omega_p = \sqrt{N_q q^2 / (\varepsilon_0 m_{eff})} \quad (5.21)$$

$$N'_q = gN_q \quad (5.22)$$

$$\gamma_d(R) = \gamma_{bulk} + A^* \frac{v_F}{R} \quad (5.23)$$

N'_q es la densidad de electrones. Siguiendo el enfoque de Mulvaney et al. (1991), es posible explicar la carga/descarga de partículas debido a las especies adsorbidas escalando N_q en la ecuación (5.22) por un factor g .

Sustentan, mediante ajustes de los parámetros, el tamaño del núcleo R_c , el espesor de la capa R_s , los parámetros de la capa A_s^* y g_s , y la densidad del número de partículas N , a los datos experimentales y la teoría de Mie, que este fenómeno se traduce en un aumento en la frecuencia de amortiguamiento γ_d , que se observa en el incremento ajustado de A_s^* en los primeros 15 min de la síntesis y que, después de aproximadamente 15 min, A_s^* disminuye abruptamente de 1,5 a 1. En cambio, el grosor de la capa comienza a disminuir desde el valor de 0,5 nm solo después de ~25 min, estabilizándose en 0 después de ~30 min, cuando la reacción ha terminado. De manera similar, g_s permanece constante e igual a 0,85 hasta que se completa la reacción. Estas tres tendencias sugieren que la frecuencia de amortiguamiento de los electrones de la capa exterior $\gamma_{d,s}$ (frecuencia de amortiguamiento de la capa) se ve afectada principalmente en los primeros 15 min de la reacción, posiblemente debido al tamaño de partícula más pequeño (por debajo de 5 nm de radio), mientras que las variaciones de densidad de electrones libres toman lugar durante toda la síntesis, ya que las partículas pequeñas son más sensibles a los cambios en la química de la superficie que las más grandes. Se informa que el recubrimiento de partículas de menos de 5 nm con tioles causa amortiguación del pico SPR (es decir, un aumento en γ_d), mientras que las partículas de más de 5 nm recubiertas con tioles solo muestran un desplazamiento hacia el rojo de los espectros.

Sostienen que, dado que el citrato está en exceso, no es posible descartar el hecho de que el citrato podría estar presente en la superficie de la partícula junto con el precursor de oro, provocando un revestimiento no homogéneo sobre las partículas, lo que posiblemente contribuya a la evolución tanto de A_s^* como de g_s . $g_c = 1$ y $A_c^* = 1$. El modelo propuesto, AuNP en crecimiento como esferas de núcleo-capa, condujo a la determinación del tamaño de las nanopartículas y la evolución de la concentración a lo largo de la síntesis con un buen acuerdo cuantitativo con los datos SAXS de la literatura, como que también permitió la reproducción del desplazamiento hacia el azul progresivo en la posición del pico SPR observado durante la síntesis. Este desplazamiento hacia el azul es debido a los cambios en la densidad de electrones libres debido a la adsorción de especies precursoras de oro. Por lo tanto, se plantea la hipótesis de que el factor de escala g_s en la ecuación (4.18) es menor que 1, lo que representa una disminución en la densidad de electrones libres, N'_{qs} , causada por la adsorción de especies precursoras de oro en la superficie de las partículas; consecuentemente un amortiguamiento de los espectros.

También afirman que la absorción en el pico SPR (Abs_{SPR}) es proporcional al producto entre la densidad del número de partículas N y el coeficiente de extinción en la longitud de onda del pico de SPR $\sigma_{ext}(\lambda_{SPR})$. Así se deduce que $\sqrt[3]{Abs_{SPR}}$ es proporcional al producto $3\sqrt[3]{NR}$. Utilizando esta expresión, los autores determinan claramente tres regiones, idénticas a las que obtuvieron Polte et al. (2010a):

- I. Una región inicial donde $\sqrt[3]{Abs_{SPR}}$ aumenta de forma superlineal; las partículas crecen por agregación: aquí la densidad numérica de las partículas disminuye, mientras que el tamaño de las partículas aumenta.
- II. Una región intermedia donde $\sqrt[3]{Abs_{SPR}}$ aumenta linealmente; en la que no se produce más agregación y las partículas crecen linealmente en el tiempo a través de una reacción de crecimiento superficial.
- III. Una región final donde $\sqrt[3]{Abs_{SPR}}$ aumenta exponencialmente y se nivela a su valor final, el tamaño de partícula crece a través de una etapa de crecimiento autocatalítico y se nivela hasta su valor final.

No obstante, esta pertinente evaluación del proceso de Turkevich mediante el modelo de núcleo-capa y la teoría de Mie; este no logra representar adecuadamente las altas longitudes de onda del SPR experimentales y, por otro lado, la proporcionalidad entre $\sqrt[3]{Abs_{SPR}}$ vs

$3\sqrt[3]{NR}$ se da solamente para partículas perfectamente esféricas, compactas y monodispersas; lo que usualmente no se da en el proceso de crecimiento de las AuNP.

Méndez et al. (2021) desarrollaron la síntesis de AuNP a 88°C, siguiendo el protocolo de Turkevich, y que mediante mediciones de espectroscopía UV/VIS para la SPR centrada en 580 nm establecieron que correspondía a partículas plasmónicas grandes, que también fueron confirmadas por micrografías TEM y espectros DLS, como que también estas técnicas mostraron la presencia de NP pequeñas de 10 nm en el entorno de las partículas grandes (agregados según DLS). Así las nanopartículas no pierden su identidad tras su agregación; en otras palabras, no hay fusión entre las nanopartículas, se mantienen juntas, pero aún identificables; como que así también fue confirmado por Mikhlin et al. (2011). Las técnicas SAXS fallaron en detectar los agregados grandes, pues, para este estudio, la cantidad de agregados detectados fue insignificante en comparación con la cantidad de partículas pequeñas aisladas, además que en los agregados las NP no se fusionan. Puntualizan que las partículas grandes tienen un alto impacto en la respuesta óptica de una dispersión coloidal, tanto como 10^6 veces respecto a las más pequeñas.

Estos autores proponen estas etapas mecanísticas: (i) luego de la reducción de Au(III) a Au(0) hay un estallido inicial de nucleación, que produce pequeñas partículas cercanas a los 10 nm, que llamaríamos semillas, (ii) las semillas se agregan en grandes clústeres, cerca de 90 nm conformados por nanopartículas esféricas más pequeñas, pero como un proceso reversible, que dentro de ellos sigue el proceso de crecimiento hasta que los precursores y/o complejos de Au se consuman, posibilitando la adsorción de moléculas de citrato, y (iii) ahora las partículas dentro de los agregados se encuentran más estabilizadas y, por lo tanto, fomentando la repulsión entre ellas; así se obtienen como producto final nanopartículas cuasi esféricas aisladas y uniformes con un diámetro medio de TEM de 14,5 nm. El desarrollo esquemático de este proceso se presenta en la figura 5.27.

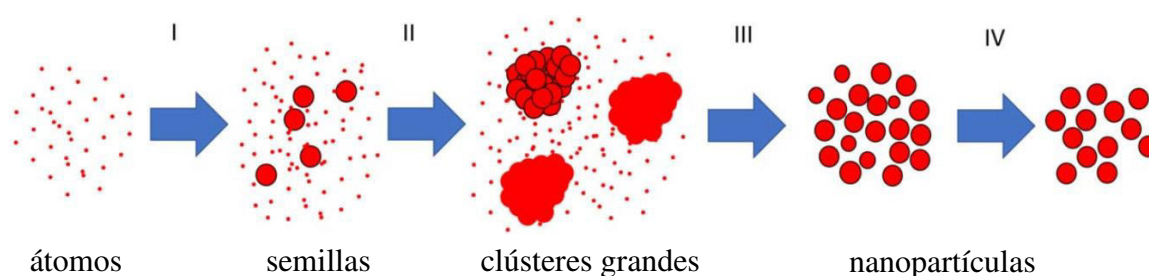


Figura 5.27 Esquema del mecanismo de síntesis de las AuNPs. Fuente: Méndez et al. (2021).

Para probar esta teoría, los autores analizaron la evolución de la absorbancia a 850 nm, atribuida a los clústeres, y la absorbancia a 450 nm originada principalmente por las semillas y las partículas pequeñas. Obtuvieron el perfil cinético característico de una reacción consecutiva, figura 5.28, donde el tiempo en que la concentración de los clústeres alcanza su máximo coincide con el punto de inflexión del perfil de tiempo de las NP. Una vez que la disrupción de los clústeres alcanza el equilibrio, la absorbancia crece muy lentamente debido al proceso de maduración de Oswald, evidenciado por un aumento muy pequeño en la absorbancia y la reducción del FWHM, después de 8 min del inicio de la síntesis.

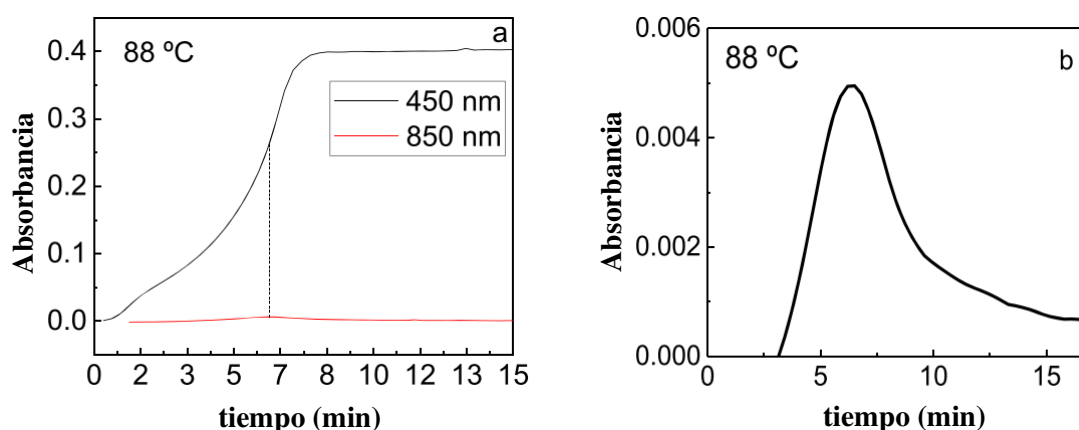


Figura 5.28 (a) Evolución de la absorbancia a 450 y 850 nm, a 88°C y pH 7,67. (b) Inspección más cercana de la absorbancia en el perfil de tiempo de 450 nm. Fuente: Méndez et al. (2021).

Argumentan estos autores que, mientras la nucleación es controlada termodinámicamente, la síntesis de la nanopartícula es cinéticamente dependiente. Tras la formación de los clústeres, la reducción de oro debe ser lo suficientemente lenta como para permitir el crecimiento de cada partícula y la posterior incorporación de moléculas de citrato a la superficie de la nanopartícula. Si el proceso de reducción es demasiado rápido, el tiempo de difusión del citrato sería demasiado lento para estabilizar la partícula y evitar la coalescencia de algunas partículas, aumentando la distribución del tamaño. El mecanismo también explica por qué el *NaOH* ayuda a reducir el tamaño. A valores de pH más altos, el potencial ψ_0 de las partículas aumenta, así como las fuerzas de repulsión responsables de la disrupción del clúster. La temperatura también juega un papel importante en la síntesis que afecta la reacción cinética general y la formación de los clústeres grandes agregados.

Amendola y Meneghetti (2009) establecen que mediante reducción química y después de que las partículas estabilizadas débilmente, como es el caso del citrato, pueden encontrarse

AuNP agregadas y de forma esferoide. Sustentan que dado que la agregación puede involucrar dos o más partículas y la mayoría de las partículas aisladas con forma no esférica son básicamente esferoides de baja relación de aspecto, se puede explicar la contribución de pequeños agregados y partículas no esféricas al espectro de extinción general utilizando el modelo de Gans, que es la extensión de la teoría de Mie. para partículas con forma esferoidal, revítese el anexo A. Así los espectros UV-vis experimentales deben contener la contribución de *AuNP* esféricas como las no esféricas, específicamente las esferoidales que tiene la relación de aspecto a/b , donde b es el eje más pequeño ($a > b = c$).

Estos autores consideraron dos tipos de distribución; la primera de ellas es del tipo gaussiana $G(a/b)$, porque consideran que los procesos aleatorios son responsables de las agregaciones, centrada en $a/b = 1$ para tal distribución, ecuación (5.24).

$$G(a/b) = \frac{1}{S_G \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(a/b-1)^2}{2S_G^2}\right] \quad (5.24)$$

donde $a/b > 1$ y S_G es la desviación estándar, lo que indica que el 68% de las partículas esferoidales tienen un a/b menor que $1 + S_G$. Se eligió la probabilidad gaussiana.

Los modelos de Gans-Mie (GM) permitieron el ajuste óptimo de los espectros UV-vis experimentales utilizando solo tres parámetros: (i) el radio promedio de las nanopartículas (R), (ii) la desviación estándar (S_G) de la distribución gaussiana a/b , y (iii) la fracción de nanopartículas de oro esféricas a esferoidales (o % de esferas solamente). Ellos calibraron la función dieléctrica $\epsilon(\omega, R)$ mediante el ajuste empírico al parámetro A , ecuación (5.25):

$$A_{\text{corr}} = A \frac{R_{\text{exp}}}{R_{\text{calc}}} \quad (5.25)$$

donde R_{exp} es el radio *AuNP* promedio medido por TEM y R_{calc} es el calculado por el ajuste GM del espectro UV-vis experimental usando $A = 1$. Asimismo, el siguiente ajuste parabólico, ecuación (5.26), se utilizó para explicar la dependencia de A con el radio de partículas R , toda vez que varios autores informaron que A cambia su valor, para *AuNP* que tiene un entorno fisicoquímico similar, pero de diferente tamaño, desde aproximadamente 0,5 hasta 2 Amendola y Meneghetti (2009).

$$A = 1,09 + 0,39R - 0,04R^2 \quad (5.26)$$

No obstante, el modelo GM proporciona información sobre muestras de AuNP, pero no proporciona datos sobre la distribución de tamaños. En principio, es posible estimar la distribución de tamaños de una solución de AuNP monodispersa dada a partir de su espectro UV-vis, para esto se reconsidera la distribución de tamaños de los AuNP por una log-normal; por lo tanto, modificaron el modelo GM reemplazando el parámetro R , es decir, el radio de esferas promedio, con dos nuevos parámetros necesarios para describir una distribución log-normal de radios de partículas esféricas, a saber, el centro de la distribución R_C y su ancho w . En este modelo de ajuste log-normal de Gans-Mie (LNGM), $\sigma_{\text{ext}}(\omega, R)$ está ponderado por la probabilidad dada por la distribución log-normal $LN(R)$ de acuerdo con las siguientes expresiones (Amendola y Meneghetti (2009)):

$$LN(R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}(wR)} \exp\left[-\frac{1}{2w^2}\left(\log\left(\frac{R}{R_C}\right)\right)^2\right] \quad (5.27)$$

$$\sigma_{\text{ext}}(\omega) = \frac{\int_{R=0}^{R \rightarrow \infty} LN(R)\sigma_{\text{ext}}(\omega, R)dR}{\int_{R=0}^{R \rightarrow \infty} LN(R)dR} \quad (5.28)$$

El modelo de adaptación LNGM depende de cuatro parámetros: (i) el centro de la distribución de radios log-normal R_C ; (ii) el ancho de la distribución de radios log-normal w ; (iii) la fracción de nanopartículas de oro esféricas a esferoidales (% de esferas, igual que para el ajuste GM), y (iv) la desviación estándar de la distribución gaussiana a/b (S_G , igual que para el ajuste GM); en este modelo, solo se usa un valor promedio del parámetro A ($A = 1,827$) ya que la distribución logarítmica normal también considera nanopartículas con diámetros muy grandes que no están incluidas en la curva de calibración. Mediante este procedimiento, los autores lograron determinar un ajuste muy bueno a los espectros experimentales de dos tipos de corridas experimentales, para los cuáles los parámetros de ajuste fueron $R_C = 5.8$ nm, $w = 0.45$, $S_G = 1.7$, %Esferas = 58% para 3.7NP-1 y $R_C = 3.7$ nm, $w = 0.15$, $S_G = 2.5$, %Esferas = 98.0% para 3.7NP-2.

Andalibi et al. (2019), sobre la base de los estudios de otros autores del protocolo de Turkevich, presentan un mecanismo que busca representar la complejidad del fenómeno de nucleación y crecimiento de las AuNP; que comienza con la reducción homogénea de $Au(\text{III}) \rightarrow Au(\text{I})$, seguida de la difusión de $Au(\text{I})$ hacia la superficie de la semilla y su desproporción posterior a $Au(0)$ y $Au(\text{III})$; parece que la adsorción de $Au(\text{I})$ en la superficie de los AuNP

manipula su estabilidad coloidal, y a medida que se reduce progresivamente a $Au(0)$, la superficie se repuebla por los abundantes aniones citrato, y la estabilidad coloidal se recupera. También encontraron que la sobresaturación local en la región en la interfaz de la solución-semilla excedía la del bulk del medio de reacción. Además, tan pronto como se forman núcleos secundarios en la vecindad de la superficie de la semilla, los iones de oro tienden a acumularse en el espacio entre partículas, reemplazando a los iones de citrato.

Región (I), después del evento de nucleación, y como resultado de la disminución de la estabilidad coloidal (debido a la adsorción de $Au(I)$ en la superficie) y el aumento de la concentración numérica, hay un período de reposo durante el cual las partículas comienzan a acercarse gradualmente entre sí. Esto da lugar a efectos de interacción electromagnética y a la aparición de superclústeres similares a líquidos a mesoescala, varias veces más grandes que las partículas individuales. La pareja $Au(I)/Au(0)$ determina principalmente el potencial del electrodo de oro, y que la caída inicial rápida en el potencial está relacionado con el consumo de $Au(I)$ por nucleación y crecimiento molecular. Después de esta caída superficial, el potencial redox (E_h) vuelve a subir, lo que indica la acumulación de $Au(I)$ consistente con el comportamiento del pH que cae por la reducción de $[AuCl_4]^- \rightarrow Au(I)$ por citrato. En la región (I) se incrementa la concentración de $Au(I)$, que a su vez proporciona un alto nivel de sobresaturación que permite una nucleación primaria significativa.

En la región (II) (150-350 s), la formación de $Au(0)$ se acelera debido a una explosión de nuevas partículas que aumentan la concentración numérica y reducen el radio esférico equivalente promedio (\bar{r}_{AuNP}). Esto corresponde a un segundo evento de nucleación (nucleación primaria y secundaria). Una diferencia importante en comparación con la región (I) es la disminución efectiva de la densidad efectiva de $AuNP$, lo que indica que la mayor parte del precursor de $Au(III)$ se consume en la nucleación en lugar del crecimiento molecular. De esta manera, dentro de las partículas secundarias anisotrópicas resultantes, los enlaces físicos por los ligandos mantienen unidas las partículas primarias. Estas partículas secundarias podrían verse como aglomerados, pero resaltan que el mecanismo detrás de su formación es la verdadera nucleación catalítica secundaria y no la aglomeración. Simultáneamente con el rápido aumento de la concentración numérica y en presencia de $Au(I)$ adsorbido en la superficie, la estabilidad coloidal disminuye aún más y se acercan más las $AuNP$ para formar superclústeres de tipo líquido. El pH permanece casi constante, no obstante que la reducción de $Au(III)$ por citrato libera protones. Para explicar esto, la mayoría

de las especies altamente reactivas $[AuCl_4]^-$ ya se han convertido en $Au(I)$ o $[AuCl_{4-x}(OH)_x]^-$. Por esta razón, la especiación $Au(III)$ se desplaza hacia $[AuCl_4]^-$ (principio de Le Chatelier), liberando OH^- :



Este cambio contrarresta el efecto de disminución del pH de la reducción de $Au(III)$ y permanece hasta el final del proceso, como lo demuestra el continuo aumento lento del pH. Finalmente, con $Au(I)/Au(0)$ como la pareja determinante del potencial principal, la disminución gradual en Eh implica una reacción continua de $Au(I) \rightarrow Au(0)$

La región (III) (350-590 s) se acompaña de una caída precipitada en la concentración numérica de $AuNP$, que se unen y producen partículas secundarias más grandes de alrededor de 9 nm de radio. Se predice que estas partículas secundarias tendrán una forma bastante esférica y una densidad efectiva menor en comparación con el oro a granel. Por lo tanto, parecen ser aglomerados esponjosos empaquetados aleatoriamente, cuya morfología resulta de la aglomeración rápida bajo una estabilidad coloidal reducida. La alta concentración de números al comienzo de este período apoya un proceso de coagulación tan rápido. Al mismo tiempo, el crecimiento continúa consumiendo Au iónico como lo demuestra el aumento continuo en la concentración de $Au(0)$. Al observar el estado de la interacción partícula-partícula, continúa creciendo y alcanza un máximo al final de este período (más del 70% de los $AuNP$ experimentan interacciones electromagnéticas con partículas vecinas). Esto es consistente con la mejora continua de la extinción en el rango de longitud de onda 600-800 (el tono transitorio púrpura-grisáceo observado en la suspensión en evolución). Inicialmente el FWHM no cambia significativamente, pero hacia el final de este período, se eleva a un máximo de más de 300 nm (más del triple del valor en el espectro de semillas). Se explica esto observando que al principio la formación de más aglomerados esféricos contrarresta la ampliación del pico causada por las interacciones electromagnéticas magnificadas. Sin embargo, eventualmente los efectos de interacción dominan y amplían la banda de resonancia de plasmones de superficie localizada (LSPR).

En la región (III), la mayoría de $Au(III)$ está en forma hidrolizada (considerando la magnitud del pH), y se reduce gradualmente a $Au(I)$, ya sea directamente o a través de $[AuCl_4]^-$. Por lo tanto, a diferencia de la región (I), el nivel de sobresaturación (actividad $Au(I)$) es comparativamente bajo. En consecuencia, al contrario de las partículas secundarias densas

en la región (I), los aglomerados que se forman en la región (III) no tienen enlaces químicos tan extensos y son menos densos. Hacia el final de esta región, el Eh disminuye rápidamente indicando el inicio de otro evento de nucleación, que se manifiesta en la región (IV)

En la región (IV) (590-750 s), la concentración numérica aumenta una vez más y el \bar{r}_{AuNP} cae. Mientras tanto, $\bar{\beta}$ (relación del eje mayor al menor de esferoide prolado) aumenta rápidamente debido a la reaparición de partículas secundarias anisotrópicas, originadas por otro evento de nucleación. Aquí, considerando los relativamente bajos grados de sobresaturación, la nucleación secundaria energéticamente más favorable es probablemente más significativa que la nucleación primaria. Un segundo mecanismo que puede explicar el aumento de la concentración numérica es la peptización (parcial) de los aglomerados formados en la región (III). Esto es asistido por la estabilidad coloidal recuperada debido a la concentración relativamente baja del número de partículas en el extremo de la región (III) y el nivel más bajo de $Au(I)$. La evidencia complementaria de la estabilidad coloidal recuperada proviene de los efectos de interacción que desaparecen rápidamente. A medida que desaparecen los efectos de interacción, la FWHM también disminuye, con una desaceleración hacia el final del período, este último debido a la reaparición de entidades anisotrópicas.

En la última región temporal (750-1500 s), hay una caída abrupta en la concentración numérica y un rápido aumento del \bar{r}_{AuNP} y la densidad efectiva promedio. En particular, la concentración de $Au(0)$ ya no aumenta perceptiblemente, lo que implica un agotamiento casi completo de la sobresaturación; el Eh estando muy cerca de su valor de equilibrio final corrobora aún más esta hipótesis. Por lo tanto, este período está dominado por un evento de maduración de Ostwald, por el cual la naturaleza amorfa de los $AuNP$ recién formados puede ayudar a la disolución de pequeñas nanopartículas. Por lo tanto, las partículas más grandes crecen a expensas de las partículas más pequeñas y los aglomerados se unen a estructuras que son más densas. En este período, la coalescencia junto con la maduración intrapartícula hacen que las partículas sean más esféricas.

La figura 5.29 resume esquemáticamente la descripción mecanicista presentada anteriormente, enumerando los eventos más destacados en cada región temporal. En este esquema, el grado de superposición entre las partículas primarias dentro de las partículas secundarias es proporcional a la densidad efectiva de esta última (es decir, cuanto más se solapa, mayor es la densidad efectiva). Tenga en cuenta que el crecimiento molecular,

definido como el aumento de partículas por la adición de entidades de tamaño molecular, puede ocurrir siempre que el sistema esté sobresaturado. En la región (V), esto podría ser en forma de maduración de Ostwald/intraparticular.

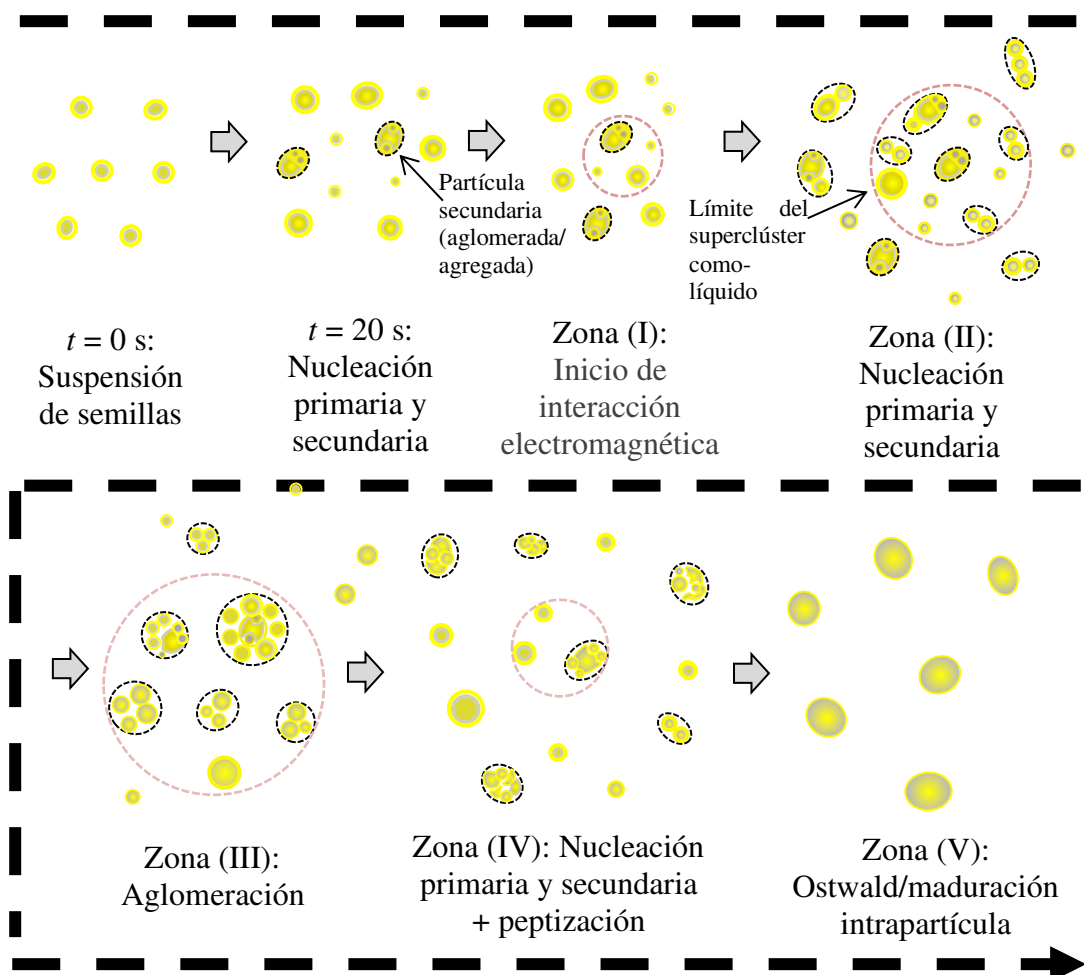


Figura 5.29 Esquema del mecanismo de síntesis de AuNPs. Fuente: Andalibi et al. (2019).

Andalibi et al. (2019) sostienen la validez de este mecanismo global usando espectros de extinción UV-vis; una técnica más simple que los que se usaron en otros estudios como SAXS, AFM, DLS y TEM. Para ello consideran la contribución de:

i) la extinción por un conjunto de AuNP bien separadas, cuya interacción con la luz entrante es prácticamente independiente entre sí; esta extinción de la luz se describe típicamente utilizando la teoría de Mie (en el caso de partículas esféricas) o el formalismo de Gans en el régimen cuasiestático para AuNP esferoidales con diámetro $\ll 30$ nm. En estas teorías, se supone que las nanopartículas experimentan solo el campo externo debido a la fuente de luz UV-vis.

ii) el segundo aporte proviene de nanopartículas que se encuentran cerca unas de otras, dentro de superclústeres líquidos, SC, pero que no se tocan, experimentando una superposición del campo externo con el campo medio producido por todas las partículas vecinas. En otras palabras, muchas nanopartículas experimentan una combinación del campo externo y el campo inducido por sus partículas vecinas (es decir, todas aquellas dentro del superclúster de mesoescala que abarca la partícula). Para cuantificar este aporte se usará el marco de dispersión de la teoría del medio efectivo (EMT)/Mie retardado. Juntando ambos aportes, se tendrá el marco combinado de Gans + EMT/Mie como el modelo GEM. Usando este modelo, se deben estimar cinco parámetros físicamente bien definidos a partir de la regresión a los espectros experimentales: \bar{r}_{AuNP} , $\bar{\beta}$, x_{SC} (fracción numérica de SC de todos los dispersores, es decir, SCs + AuNP que no interactúan), f (factor de relleno, es decir, la fracción de volumen de AuNP dentro de los SC) y \bar{r}_{SC} (radio promedio de los SC esféricos).

Los autores concluyen que lograron desvelar la complejidad del proceso, que involucra varios subprocesos superpuestos temporalmente, por ejemplo, nucleación primaria y secundaria, crecimiento molecular, aglomeración y maduración de Ostwald. En este sentido, identifican el papel de los eventos de nucleación que acompañan al proceso de agrandamiento de partículas. Además, muestran que el agrandamiento de las partículas ocurre a través de una combinación de crecimiento molecular (en forma de maduración de Ostwald, particularmente cerca del final del proceso), nucleación secundaria y aglomeración. Además, de identificar casos de peptización consistentes con la evidencia experimental previa informada por otros trabajos.

5.5 Estudio de caso de la síntesis de AuNP por ácido ascórbico

Njus et al. (2020), para el ácido ascórbico o vitamina C es un reductor ecoamigable, sostiene que la base química de su notable comportamiento es poco o incluso mal entendida. Crucial para las propiedades de eliminación de radicales libres del ácido ascórbico es la naturaleza de la especie completamente oxidada, el deshidroascorbato; que se sabe desde hace muchos años que este existe como un hemiacetal hidratado y bicíclico, pero la estructura tricarbonilo (A) continúa siendo ampliamente citada como el producto de la oxidación del ácido ascórbico. Es evidente que el ácido ascórbico actúa principalmente como donante de átomos de hidrógeno individuales, y el anión radical monodehidroascorbato reacciona principalmente con radicales. Juntas, estas propiedades explican las notables acciones antioxidantes del ácido ascórbico. Para comprender la química subyacente a estas

propiedades, los autores proponen mecanismos que explican la propensión del monodehidroascorbato a desproporcionarse, véase la figura 5.30, y reaccionar con otros radicales como el superóxido. Un aspecto crucial de esto es la barrera energética que presenta la estructura de tricarbonilo A de alta energía, que denominan pseudodehidroascorbato.

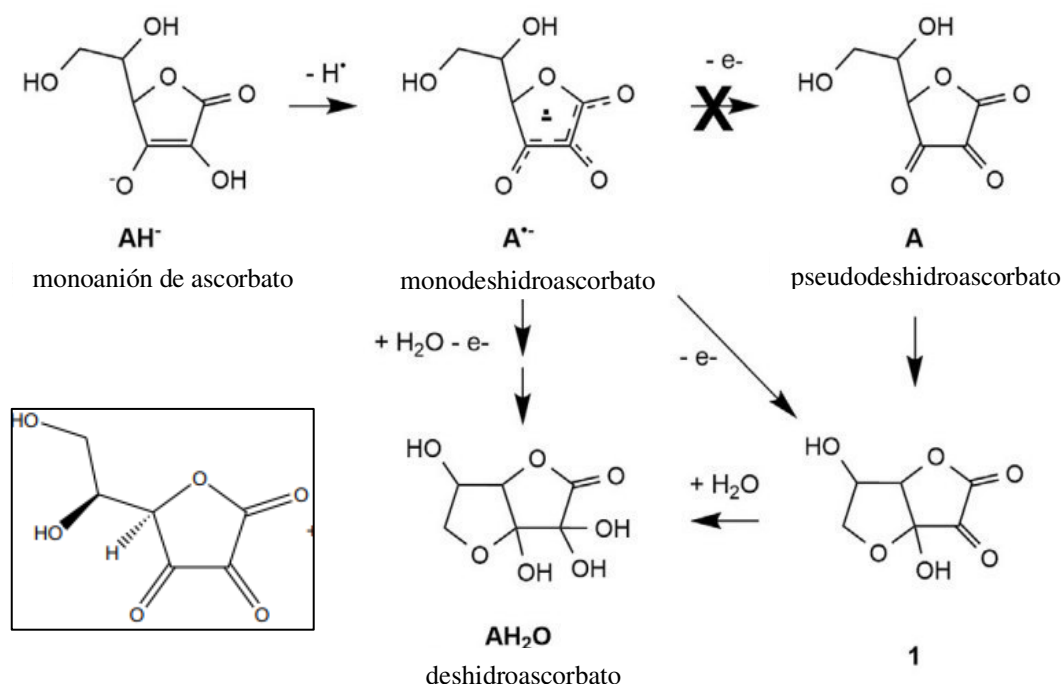


Figura 5.30 Proceso de oxidación del ácido ascórbico según Njus et al. (2020). Una estructura química más correcta es la que se presenta en el recuadro inferior izquierda para el monodeshidroascorbato (ácido deshidroxi ascórbico) por Farida et al. (2019).

Ogata y Kosugi (1970) en el estudio de los espectros de absorción de luz UV-vis para diferentes concentraciones del ácido ascórbico, encuentran que el λ_{max} para $1,2 \times 10^{-5}$ M tiene un valor de 263,5 nm y que va disminuyendo a medida que aumenta esta concentración, como 246,0 nm para la concentración de $90,0 \times 10^{-5}$ M. La intensidad de absorción varía linealmente con la concentración con una pendiente de 0,0944 y con $R^2 = 0,9999$; confirmándose que sigue la ley de Beer-Lambert. Los autores indican que la curva de absorción UV observable del ácido ascórbico se asigna a la excitación $\pi \rightarrow \pi^*$ del enlace C=C. Asimismo Berg (2015), sostiene que los espectros UV del ácido ascórbico/ascorbato en solución acuosa, por ejemplo, muestran picos de absorción $\pi \rightarrow \pi^*$ en $\sim 243,5$ y $\sim 265,5$ nm y que se han informado grandes variaciones en la posición del pico y la absorptividad, con valores que dependen de la concentración y el pH, debido a la disociación del ácido y la reactividad con el oxígeno. La absorptividad molar en estas longitudes de onda es quizás de

alrededor de ~ 9560 y $\sim 14560 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, respectivamente. La extensión de la banda del pico de absorción no supera los 300 nm de longitud de onda.

Luty-Błoch et al. (2013) trabajando con HAuCl_4 a una concentración de 0,3 mM, señalan que la solución acuosa que contiene iones complejos de oro (III) muestra una fuerte banda de absorción con un máximo en la longitud de onda $\lambda = 314 \text{ nm}$. También la solución acuosa de ácido L-ascórbico de 6 mM presenta una fuerte banda de absorción en la región UV con el máximo en $\lambda = 246 \text{ nm}$.

Tyagi et al. (2011) sintetizan AuNP mediante la reducción de AuCl_3 (1 mM) usando ácido ascórbico (10 mM), en un reactor que se agitó durante 2 h a temperatura ambiente. El pH inicial de esta solución se ajustó al valor adecuado agregando NaOH o HCl diluido en el rango de 2-11. Indican que la mezcla de reacción se volvió de color rojo rosado oscuro en 20 s. La ecuación de reacción global para este sistema reactante es dada por la ecuación:



Ellos obtienen valores de diámetro de las AuNP , 30 - 40 nm, para un pH significativamente diferente, lo que indica que el tamaño de las AuNP era casi independiente del pH inicial ajustado de la solución acuosa. Esto lo atribuyen a la rápida cinética de la reacción, que transformó el tamaño de las AuNP antes del ajuste del pH. Añaden, que la dependencia del tamaño de las AuNP con el pH se haría efectivo si la fuerza iónica de la sal de oro y la relación molar de ácido ascórbico a sal de oro se mantuvieran en un nivel inferior.

Argumentan que es sabido que la adsorción $[\text{AuCl}_4]^-$ sobre la superficie de las AuNP fomenta su agregación; por lo tanto, la estabilización de las AuNP con el aumento del pH puede explicarse en el contexto de que el $[\text{AuCl}_4]^-$ forma un complejo menos reactivo $[\text{AuCl}_{(4-n)}(\text{OH})_n]^-$ con OH^- , donde “n” aumenta con el pH. La formación gradual de un complejo como una capa estabilizadora sobre las AuNP también se evidenció por pequeños cambios azules (*blue-shift*) en la frecuencia de resonancia de plasmón en el caso de valores de pH de 8 y 10. El desplazamiento hacia el azul se atribuyó al aumento en la constante dieléctrica del entorno inmediato alrededor de las AuNP , debido a la formación de complejos (o la llamada capa estabilizadora. A pH de 2,9 y 6 la absorción estaba completamente en contraste, exhibiendo un desplazamiento importante hacia el rojo, *red-shift*, con el tiempo y, por lo tanto, apuntando al aumento de tamaño. Las micrografías TEM indican que existe cierta dispersión en tamaño y forma de las AuNP estabilizadas luego de 1 mes de ser preparadas.

Malassis et al. (2016) evaluaron el efecto del pH en la síntesis de AuNP usando ácido ascórbico 0,10 M y $H AuCl_4$ 0,5 mM; a medida que subían el pH de la mezcla reaccionante, partiendo de $[NaOH] = 0$ para evaluar la razón $R = [NaOH]/[H AuCl_4]$. El máximo de la resonancia plasmónica se desplaza hacia el rojo y el pico se ensancha. Por TEM se revela un claro aumento en el tamaño y la polidispersidad de las NP de 28 nm ($\sigma = 30\%$) a 70 nm ($\sigma = 50\%$); asimismo, revelan que a mayores pH se favorece la anisotropía de las AuNP.

Sostienen que a medida que se consumen los H^+ libres ($0 < R < 1$), no se observa un cambio significativo en los espectros de extinción, lo que indica que las NP sintetizadas son similares: diámetro = 28 nm ($\sigma = 30\%$). Pero para $1 < R < 4$, hay intercambio de Cl^- por OH^- , el SPR se desplaza hacia el rojo y el pico se ensancha a medida que aumenta R. Esto se confirma con las imágenes TEM, que revelan un claro aumento en el tamaño y la polidispersidad de las NP de 28 nm ($\sigma = 30\%$) a 70 nm ($\sigma = 50\%$). Se ha demostrado que durante la evolución del complejo $[AuCl_4]^-$ en $[AuCl_{4-x}(OH)_x]^-$, el potencial redox E^0 de los complejos de Au(III) disminuyen bruscamente; este efecto conduce a una disminución en la diferencia de potenciales redox entre $[AuCl_{4-x}(OH)_x]^-$ y el agente reductor, lo que reduce la velocidad de la reacción. Al ralentizar la reducción de oro, se crean menos núcleos, lo que explica por qué las NP formadas en $1 < R < 4$ y $R > 5$ son más grandes cuando aumenta el pH. La disminución de la tasa de reducción también crea competencia entre la nucleación y el crecimiento de las NP existentes, pues tener nucleación y crecimiento simultáneos en núcleos más antiguos conduce a la formación de NP de diferentes tamaños.

Siguen fundamentando que las partículas obtenidas para $4 < R < 5$ presentan la mayor polidispersidad y en algún caso la presencia de grandes objetos dentríticos que explican los amplios picos plasmónicos observados en este régimen. De hecho, este régimen corresponde al salto de pH, lo que significa que hay presencia de múltiples complejos $[AuCl_{4-x}(OH)_x]^-$; que, en consecuencia, cada complejo al tener una reactividad diferente generará partículas con características diversas y/o no ordinarias. Se puede explicar que, para los diferentes tipos de NPs (distintos tamaños, formas, dispersión, etc.) obtenidas por estos diferentes valores de R, es causado por la relación entre el pH y la reactividad redox de los complejos $[AuCl_{4-x}(OH)_x]^-$, presumiendo que el pH solo afecta el potencial redox de $[AuCl_{4-x}(OH)_x]^-$. Como la reacción entre el ácido ascórbico (AA) y la sal de oro al pH ajustado es muy rápida (~ 30 s), los autores consideran que el potencial redox del AA no tiene tiempo suficiente para ser modificado por el pH (ya que el pH del AA se estabiliza en el orden de 10 minutos).

En Goia y Matijević (1999), figura 5.31, se presenta los cambios en el potencial Redox tanto para $H AuCl_4$ como para el ácido ascórbico por efecto de variaciones del pH.

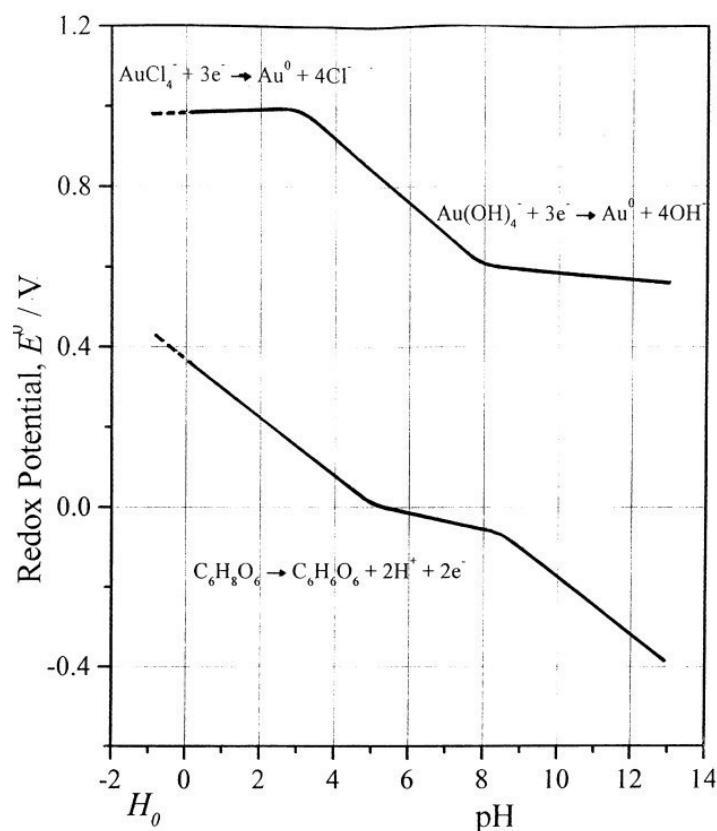


Figura 5.31 Cambios en el potencial redox estándar de las especies de solutos de oro y del ácido ascórbico en función del pH y H_0 . Fuente: Goia y Matijević (1999).

Annur et al. (2018a) produjeron $AuNP$ por reducción de cloruro de $Au(III)$, cuya concentración varió de 0,1 a $0,5 \times 10^{-3}$ M, con ácido L-ascórbico, 0,5 a 15×10^{-3} M. El pH del ácido L-ascórbico se ajustó de 1,0 a 13,0 mediante la adición de solución de HCl y $NaOH$. Con un potencial redox para el ácido ascórbico de 0,008 V, que corresponde a un reductor débil, puede oxidarse por $H AuCl_4$, que tiene un potencial redox de 1,69 V. La síntesis de las $AuNP$ fue extremadamente rápida, apenas de 2 s, pues el cambio del color de la solución a rojo es indicativo de la formación de nanopartículas de oro. Los productos de la reacción fueron las $AuNP$ y ácido deshidroascórbico (DHA) como producto de oxidación del ácido ascórbico, la que sirve de cubierta y, consecuentemente, de estabilizador de las $AuNP$.

Sostienen que la concentración de $H AuCl_4$ juega un papel importante en la síntesis de las $AuNP$ debido a su especiación. Si la concentración de $H AuCl_4$ es demasiado baja, no será suficiente para ser reducido por el ácido ascórbico, así investigan el efecto de la

concentración de $HAuCl_4$, variando de $0,1 \times 10^{-3}$ M a $0,5 \times 10^{-3}$ M, reduciéndolos con ácido L-ascórbico (1×10^{-2} M). Se formaron $AuNP$ para todas las muestras y mostraron un pico de SPR de 530-535 nm con diferentes intensidades; para una concentración de $HAuCl_4$ $0,2 \times 10^{-3}$ M se obtuvo la mayor intensidad del pico SPR. Para altas concentraciones de $HAuCl_4$ se presentaron disminución de la intensidad del pico SPR debido a la agregación de las $AuNP$. También evaluaron el efecto de la concentración del AA ($0,5 \times 10^{-3}$ M a $1,5 \times 10^{-2}$ M) para una concentración fija de $HAuCl_4$ ($0,2 \times 10^{-3}$ M). La concentración de $1,0 \times 10^{-3}$ M de ácido L-ascórbico, que tiene una proporción molar de $HAuCl_4/AA$ de 4:10, fue suficiente para reducir al $Au(III)$. Al elevar la relación molar aumenta la intensidad del pico SPR; obteniéndose una intensidad de absorción óptima para la relación molar 1:25; aunque la disminución de la absorbancia por encima de esta concentración se asocia a la agregación de las $AuNP$.

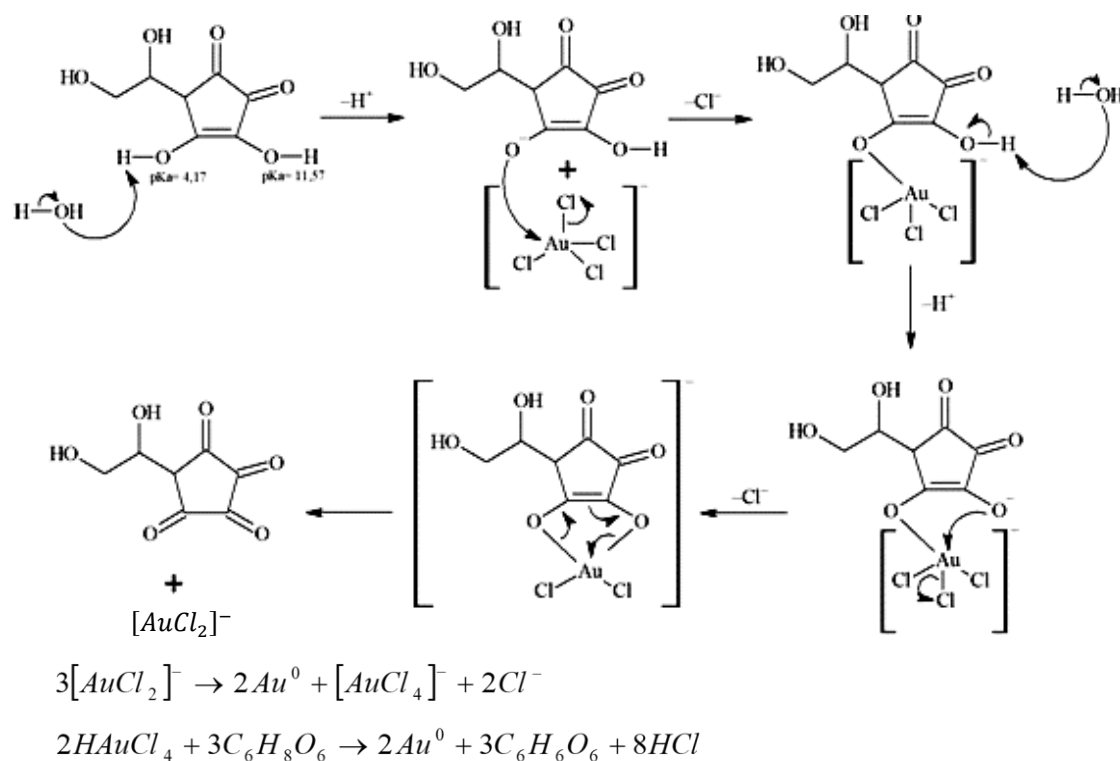
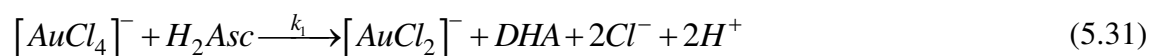


Figura 5.32 El mecanismo de formación de las $AuNP$ por reducción con L ácido ascórbico. Fuente: Annur et al. (2018b).

También evaluaron el efecto de la variación del pH del agente reductor de 3,0-12,0 y que produjo diferentes picos de SPR, 524-535 nm, así como intensidades de absorción de luz UV-vis diferentes; así, por ejemplo, para un pH 2,0, el color de la solución era púrpura y el pico SPR apareció en 533 nm. Los pKa del ácido ascórbico son 4,10 y 11,79; que conjuntamente con los cambios de pH afectan la interacción química y reactividad del

sistema $HAuCl_4$ /ácido ascórbico. Así se tiene, por ejemplo, que a $pH \geq 3,0$, la cantidad creciente de fracción desprotonada de ácido ascórbico provoca una barrera energética más pequeña durante la transferencia de electrones de la esfera interna y da como resultado la aceleración de la reacción redox. En un trabajo paralelo, Annur et al. (2018b), plantearon el mecanismo de formación de las AuNP por reducción con L ácido ascórbico, figura 5.32. Este mecanismo considera que el ácido ascórbico tiene dos propiedades reductoras de electrones, debido a los dos pKa. Así podría interactuar directamente al cambiar uno de los iones Cl^- en $HAuCl_4$ por grupos funcionales OH . Posteriormente, los otros grupos hidroxilo se desprotonan y forman un complejo intermedio. Las AuNP se produjeron en dos pasos, $Au(III) \rightarrow Au(I)$ y luego a $Au(0)$; en este último paso se produce también ácido deshidroxiascórbico (DHA) y HCl .

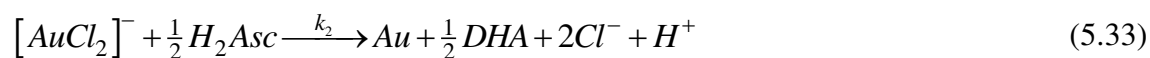
Luty-Błoch et al. (2017), para una reacción de $HAuCl_4$ con ácido ascórbico (H_2Asc), describen el proceso de crecimiento mediante las tres etapas siguientes. La primera, corresponde a la reducción de los iones $Au(III)$ a $Au(I)$ debido a la reacción (5.31 o 5.32). Este proceso está asociado con el cambio del color de la solución de amarillo a incoloro:



y/o



La segunda etapa corresponde a la reducción de iones $Au(I)$ a $Au(0)$, y está relacionada con el proceso de formación de núcleos:



y/o

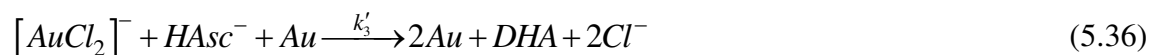


donde $k_1(k'_1)$ y $k_2(k'_2)$ denotan constantes de velocidad de las reacciones (5.31) a (5.34).

En la última etapa, los átomos de oro individuales se unen entre sí creando clústeres más estables. Los clústeres, después de alcanzar un tamaño crítico, crean nanopartículas de oro. Basado en el modelo de Finke y Watzky, el proceso de crecimiento autocatalítico en el sistema estudiado se puede describir de la siguiente manera:



y/o



donde k_3 y k'_3 denotan una velocidad constante de la reacción autocatalítica (5.35) y (5.36), respectivamente, y DHA denota ácido deshidroascórbato. El carácter de las curvas cinéticas obtenidas para el modelo de F-W es sigmoideal, que puede describirse por la ecuación. (5.37).

$$C_{Au} = \frac{\frac{k_{2, \text{obs}}}{k_{3, \text{obs}}} \left[e^{\left(k_{2, \text{obs}} + k_{3, \text{obs}} C_{0, [AuCl_2]^-} \right) t} - 1 \right]}{1 + \frac{k_{2, \text{obs}}}{k_{3, \text{obs}} C_{0, [AuCl_2]^-}} e^{\left(k_{2, \text{obs}} + k_{3, \text{obs}} C_{0, [AuCl_2]^-} \right) t}} \quad (5.37)$$

Aquí los autores reparan las constantes cinéticas k_2 y k_3 por obs, para indicar que se trabajan con soluciones muy diluidas del $HAuCl_4$ y por ello el ácido ascórbico se considera en exceso y por ende no está en el modelo cinético.

5.5 Materiales y Métodos

Se procesarán los datos de la publicación de Luty-Błoch et al. (2017), trabajadas a las siguientes condiciones para $HAuCl_4$, $C_{0, Au(III)} = 0,15$ mM, y para el ácido ascórbico, $C_{0, H_2Asc} = 0,3$ mM, a $T = 25,0 \pm 0,1^\circ C$ y $pH 3,16 \pm 0,05$. Utilizando el Reactor de Flujo Retenido (RFR) espectrofotométrico (Applied Photophysics Ltd, Leatherhead, Reino Unido), que trabaja en el rango de longitud de onda de 190 a 900 nm y una longitud de camino óptico $l = 10$ mm, para registrar las curvas cinéticas. El intervalo de tiempo para el registro de los espectros fue 0,1 segundos y se delimitó el rango de las longitudes de onda de 260 a 726 nm.

Los siguientes métodos investigativos serán usados para alcanzar los objetivos de este capítulo:

- Revisión documentaria profunda y completa de la síntesis química de nanopartículas de oro con ligandos.
- Análisis-deductivo, mediante el procesamiento computacional, de las características de las nanopartículas de oro, tamaño, forma, dispersión y concentración, en el proceso cinético de la síntesis de nanopartículas de oro usando el reductor ácido ascórbico, a partir de los espectros de extinción de luz UV-vis.

5.6 Resultados

Luty-Błoch et al. (2017) identifican los picos característicos de los espectros para el $Au(III)$, a pH 1,3, a la longitud de onda de 223 nm y 304 nm. Mientras que para una solución acuosa de ácido L-ascórbico, a pH 3,8 con concentración de 0,9 mM, se tiene $\lambda = 247$ nm. Los espectros seleccionados para tiempos antes de 1,6 s se muestran en la figura 5.33, que no detectan las longitudes de onda relacionadas con los picos máximos de $Au(III)$ y ácido L-ascórbico (AA); pero si se deduce fácilmente que la intensidad de absorción disminuye. El proceso de reducción ocurre hasta los 1,6 s; momento en el cual ya se empieza a formar las primeras NP de oro; en este punto, determinamos la existencia de picos asociados a la presencia de clústeres o semillas en longitudes de onda de 406 y 456 nm; muy cercanas a los indicados de 410 y 450 nm por Kimling et al. (2006) y Méndez et al. (2021) respectivamente.

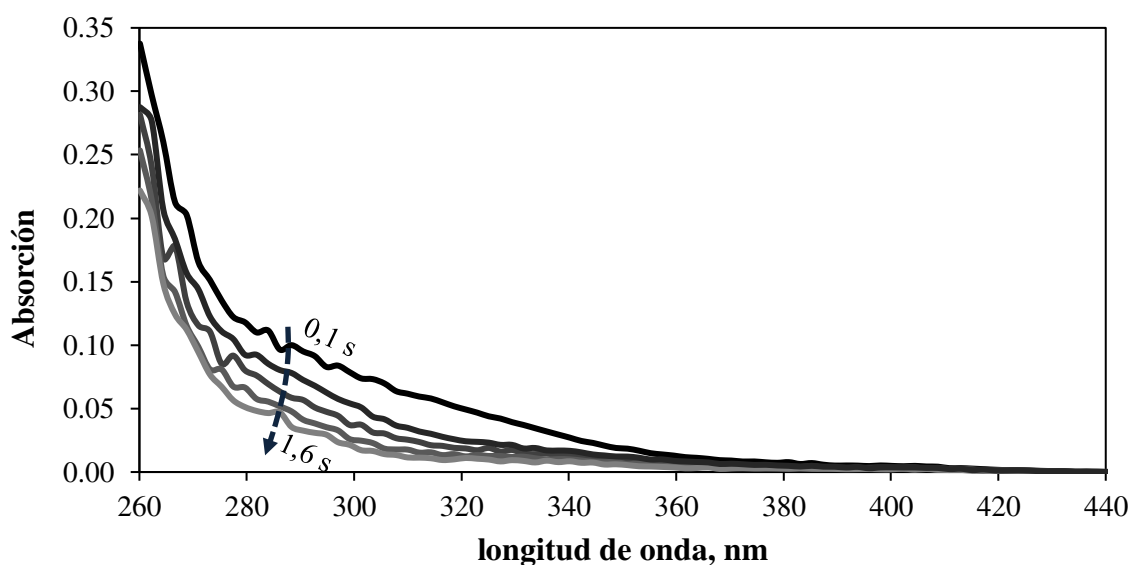


Figura 5.33 Espectros experimentales correspondientes a la reducción de $HAuCl_4$ por AA.

En la figura 5.34 se representan los espectros correspondientes a los tiempos de 1,6, 2,1, 2,3, 2,5 y 2,7 s; que, para tiempos más cortos, tienen el espectro circundante al plasmón en forma triangular y ancha; que podría deberse a que las $AuNP$ son muy dispersas en tamaño y forma. Para hacer más claro esta diferencia, se representa el espectro correspondiente a una nanopartícula de oro de 50 nm, calculado por Mie usando la función dieléctrica de Johnson y Christy (1970), que tiene el mismo pico del SPR como del espectro a 2,7 s. La diferencia sustancial se da en la amplitud de las bandas, que debería corresponder a la polidispersidad existente en este momento del proceso. También podemos establecer que el proceso de nucleación/formación de semillas ocurre simultáneamente con el crecimiento de las $AuNP$.

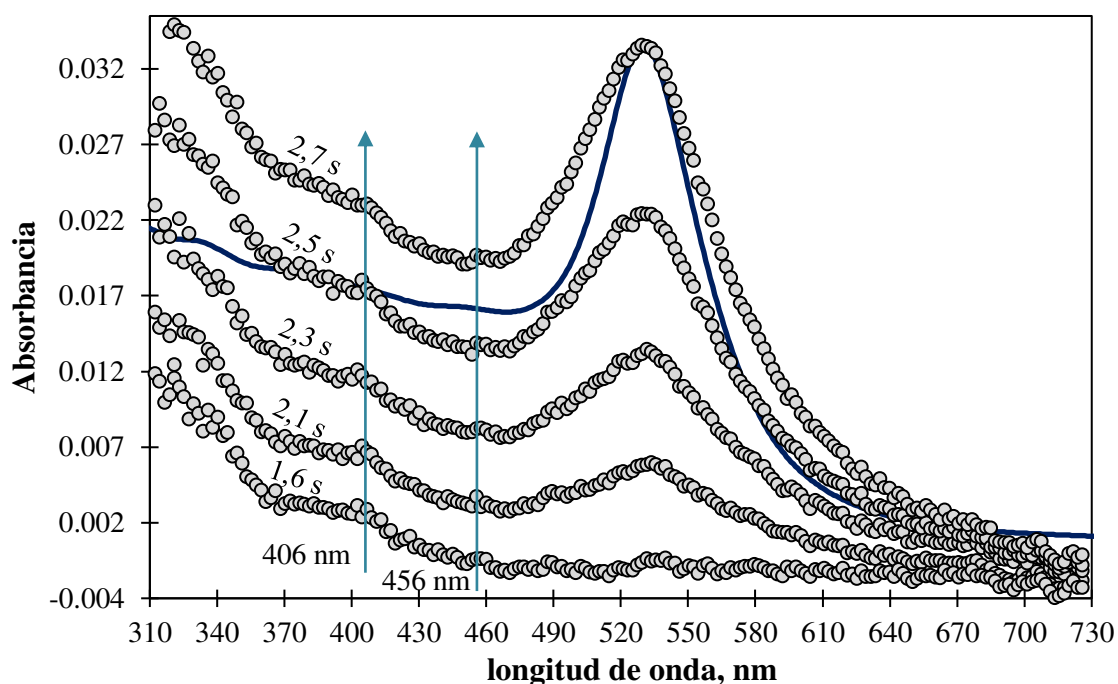


Figura 5.34 Espectros correspondientes a los primeros tiempos en que aparece el SPR y picos detectables a aproximadamente 406 y 546 nm. La línea continua en azul corresponde al espectro de una AuNP de 50 nm de diámetro predicha por Mie.

La figura 5.35 presenta los espectros correspondientes a los tiempos de 1,7 a 10,0 segundos; donde es evidente la evolución del SPR, aparentemente a la misma longitud de onda.

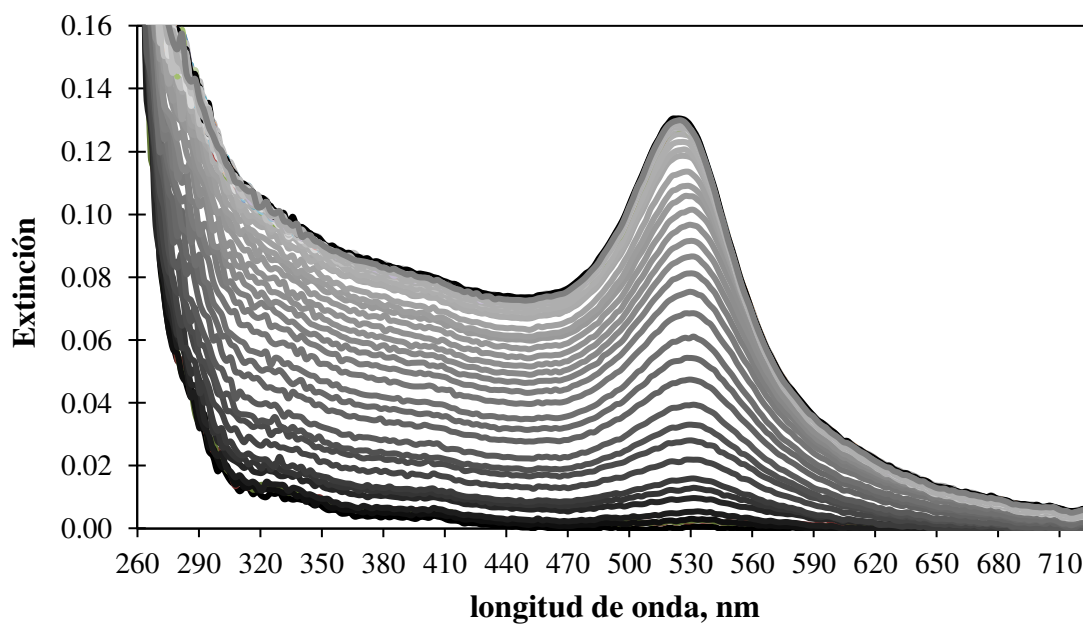


Figura 5.35 Espectros experimentales de extinción de luz UV-vis correspondientes a los 83 últimos tiempos de medición: $t = 1,7 \rightarrow 10$ segundos.

Para hacer más esclarecedor el proceso de crecimiento de las AuNP que se desarrolla, se han seleccionado espectros a los tiempos indicados en la figura 5.36; y con la línea entrecortada azul se proyecta el cambio del pico del SPR; así los espectros comienzan con posiciones hacia el rojo (*redshift*), que en un intervalo de tiempo se mantienen casi constante, para luego moverse hacia el azul (*blueshift*).

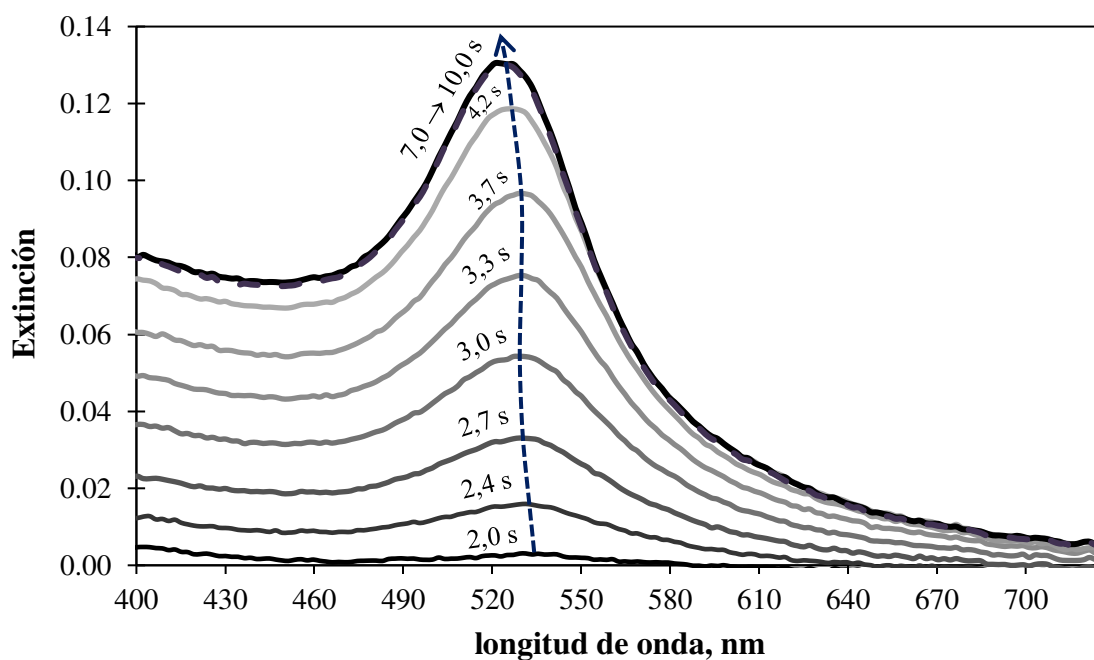


Figura 5.36 Espectros procesados y seleccionados de la extinción para la resonancia del plasmón para el caso estudiado.

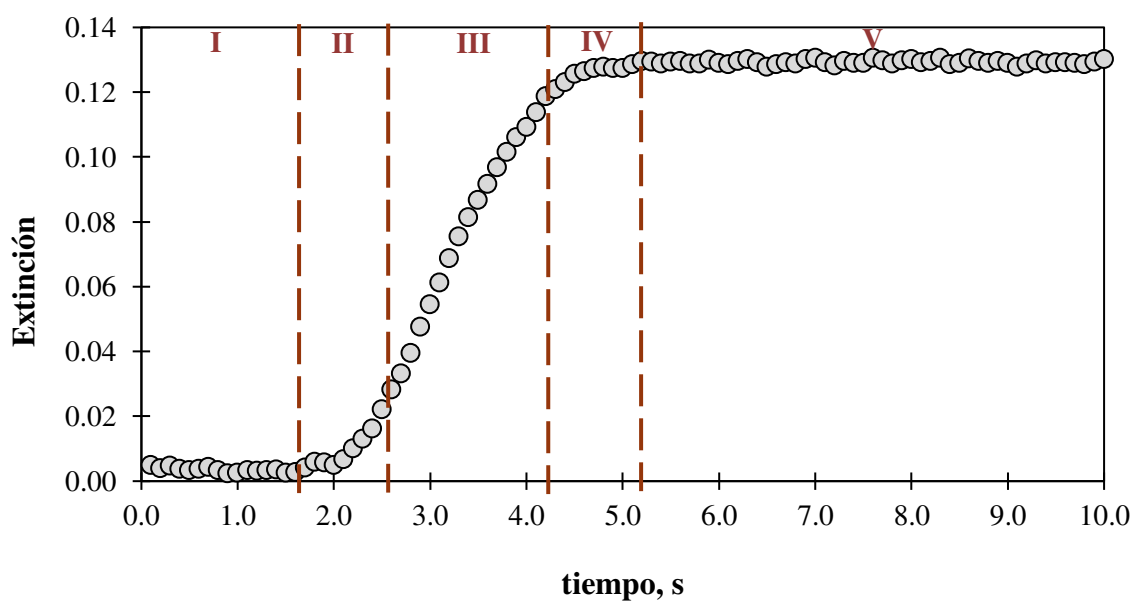


Figura 5.37 Intensidad de la extinción para λ_{\max} , la resonancia del plasmón (SPR) de los espectros experimentales del caso estudiado.

A fin de entender este comportamiento se han procesado los espectros experimentales y representado sus intensidades y posición del pico SPR en las figuras 5.37 y 5.38 respectivamente; haciendo hincapié de la forma sigmoïdal de la evolución de las intensidades de extinción de luz. En base a los diferentes mecanismos estudiados y como plantea Das et al. (2014), existen 5 etapas, siendo la primera (I) la llamada de inducción, donde el proceso de reducción, enmarcado dentro de la complejidad del sistema reactante, genera los átomos de Au^0 .

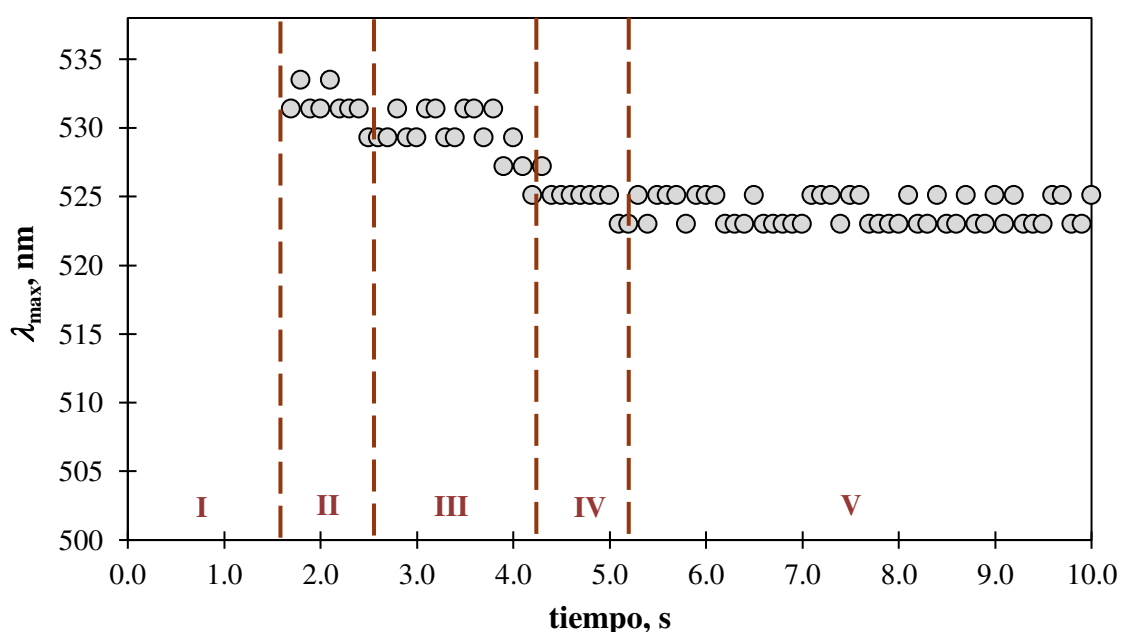


Figura 5.38 Posición de la longitud de onda de la resonancia del plasmón, λ_{\max} , de los espectros experimentales del caso estudiado.

En la segunda etapa (II) empieza la nucleación y formación de clústeres, que se aglomeran sea para formar agregados o superclústeres, que paralelamente ocurre la nucleación homogénea y heterogénea. En la etapa (III) es preferentemente el mecanismo de aglomeración autocatalítica el que domina el proceso y empieza un proceso de reestructuración de forma, hacia la esférica por ser más estable termodinámicamente, y enfoque de tamaño por maduración de Ostwald. La etapa (IV) corresponde al agotamiento de los procesos cinéticos de difusión y reacción autocatalítico. Finalmente, la etapa (V) es un proceso de estabilización de las $AuNP$ formadas por mecanismos de maduración de Ostwald intrapartícula.

Se usó la fórmula de Haiss et al. (2007) para estimar los diámetros promedio de las AuNP que evolucionan a partir de los espectros; pero debe tenerse en cuenta que esta fórmula es aplicada para distribuciones de tamaños de partículas monodispersas y cuasiesféricas; por lo que la estimación correspondiente a la etapa II es inviable, para la etapa III es incierta y poco confiable para la etapa IV; pero si es confiable para la etapa V; razón por la cual los diámetros representados en la figura 5.39 por círculos grises son diferentes a las de las dos etapas anteriores en cuanto a confiabilidad. Los valores estimados de los diámetros para esta última etapa varían en torno a los 24 nm; si se considerase la posición del pico, λ_{\max} , como indicador del tamaño se tendría un estimado de 29 nm aproximadamente. Esa diferencia lo atribuimos al efecto del entorno químico alrededor de las AuNP; dado por los productos oxidados del ácido ascórbico, especialmente el deshidroascorbato (DHA). Como sostienen Panariello et al. (2020), el efecto de la quimisorción en la superficie de las AuNP influye más en NP pequeñas y es más frecuente que para NP más grandes el efecto sea del tipo *redshift*.

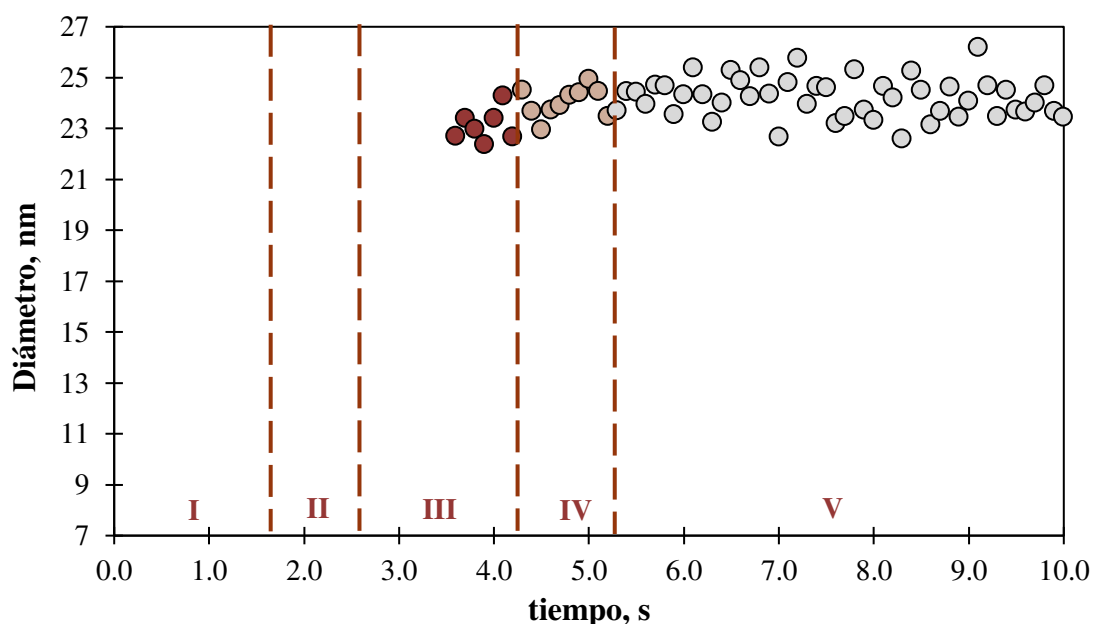


Figura 5.39 Diámetros promedios estimados de las nanopartículas de oro formadas de los espectros experimentales del caso estudiado.

Un indicador del grado de dispersión es el FWHM, qué es el ancho del espectro tomado a la mitad de la intensidad del pico de extinción, pero en este caso esto no se ha ajustado a tal definición, debido a que el punto de inflexión sobrepasa el punto medio. Aun así, es de destacar su utilidad en la medida de la dispersión y del comportamiento mecanístico del proceso estudiado. Como se puede observar en la figura 5.40, este parámetro varía e indica los diferentes comportamientos asociados al proceso cinético de crecimiento de las AuNP.

En la etapa II el FWHM aumenta, indicativo de una mayor dispersión de las $AuNP$, que puede relacionarse con el predominante mecanismo agregativo que se desarrolla. En la etapa III, todavía hay indicios de dispersión, pero esta empieza a disminuir, lo que implicaría que en el proceso comienza la reestructuración esférica y enfoque de tamaño por maduración de Ostwald acompañada por el mecanismo de aglomeración autocatalítica. El FWHM continúa disminuyendo en la etapa IV hasta que alcanza casi un valor constante; se atribuye a que el proceso de crecimiento de las $AuNP$ está terminando. El FWHM parece ser constante en la etapa V, sin embargo, aunque poco perceptible, todavía este parámetro disminuye; la línea azul entrecortada en la figura 5.40 tiene una pendiente negativa. Así establecemos que esta última etapa corresponde a la estabilización de las $AuNP$ por mecanismos de maduración de Ostwald intrapartícula y deposición preferencial de los átomos de oro remanentes en las superficies irregulares.

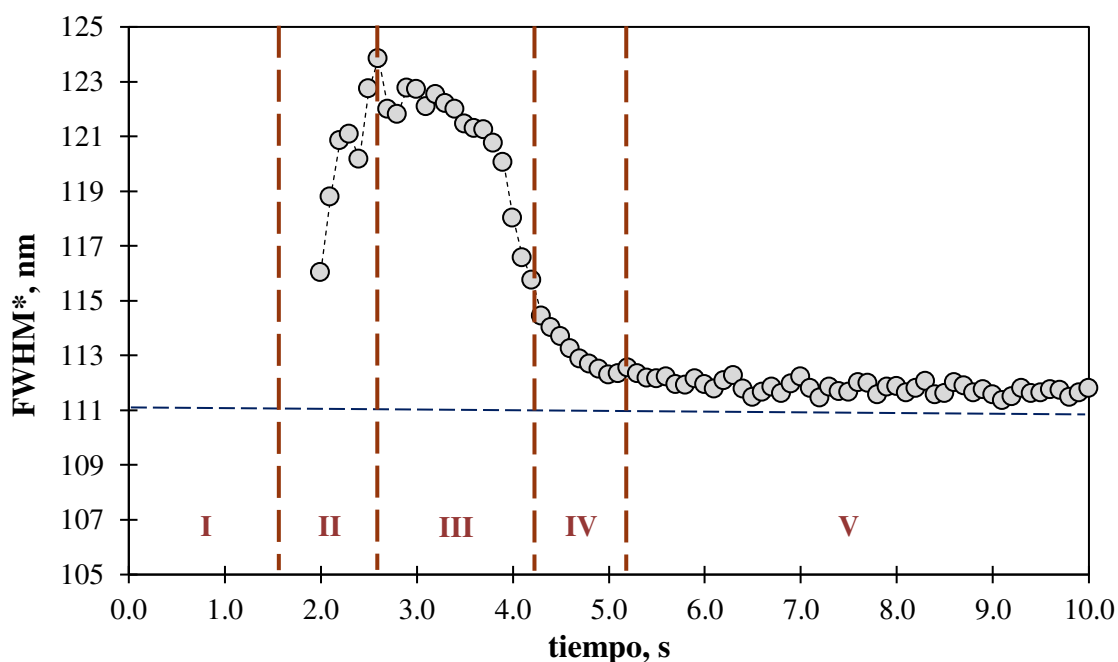


Figura 5.40 Estimado del FWHM durante el proceso de crecimiento de las $AuNP$, a partir de los espectros experimentales del caso estudiado.

Evaluaremos, de otro modo, el grado de dispersión de forma y tamaño mediante el ajuste de unos espectros a una distribución normal de tamaños y forma esférica usando la teoría de Mie y la función dieléctrica para un espesor de 25 nm de Yakubovsky, Yakubovsky et al. (2017). Así las figuras 5.41 y 5.42 corresponden a un tiempo de 3,8 s, etapa III y de 10 s, término del proceso, respectivamente. Probando diversos valores para la media y la desviación estándar se dedujeron que estos parámetros $\mu = 32$ nm y $\sigma = 13$ nm ajustan

bastante bien al espectro que se presenta en la figura 5.41. La discrepancia del espectro ajustado es más marcada para longitudes de onda menores, que como ya se explicó corresponde más a la influencia de las transiciones interbanda y que no ha podido ser cuantificado el efecto que tiene el entorno químico sobre estas transiciones.

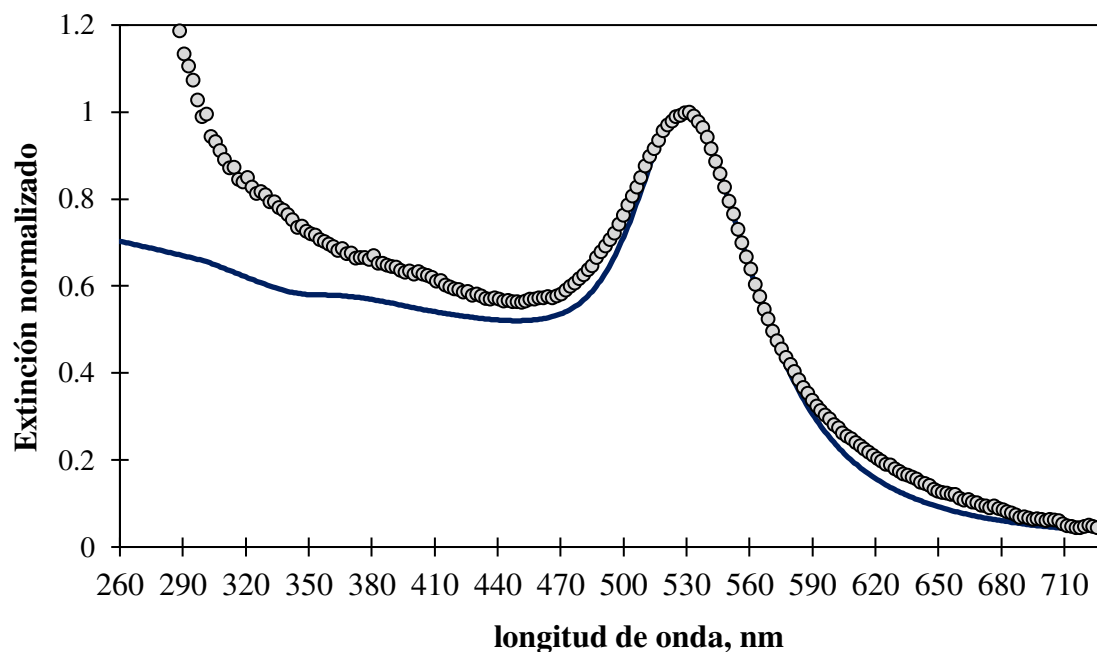


Figura 5.41 Espectro ajustado por la teoría de Mie, línea azul, al espectro experimental a los 3,8 s, para el caso estudiado en este capítulo.

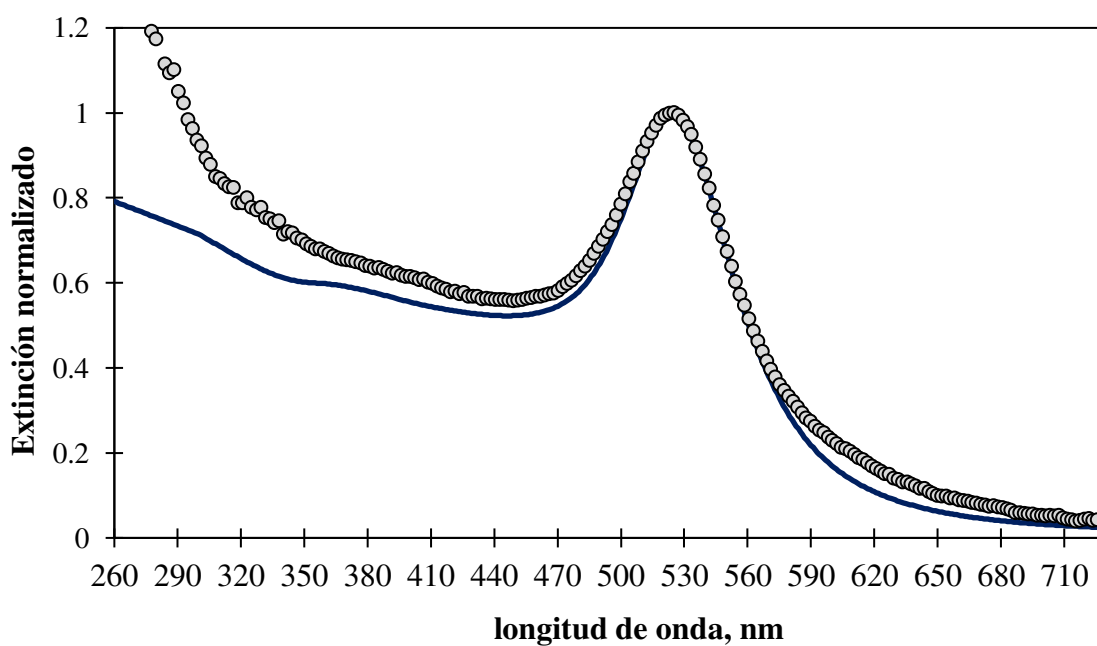


Figura 5.42 Espectro ajustado por la teoría de Mie, línea azul, al espectro experimental a los 10,0 s, para el caso estudiado en este capítulo.

Para el espectro a 10 s modelado por Mie, se obtienen los parámetros $\mu = 29$ nm y $\sigma = 10$ nm; para un valor de PDI de aproximadamente de 0,1. Lo que corrobora que el grado de dispersión se reduce con el tiempo y que las AuNP son esféricas en naturaleza.

Considerando que se tiene a los 10,0 s una distribución de tamaños de AuNP esféricas de diámetro promedio de 24 nm, según figura 5.39, se determina la concentración molar de las AuNP usando la fórmula $Abs = \kappa l C_{NP}$; con $Abs = 0,12959$, $\kappa = 4,76 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $l = 1$ cm; $C_{NP} = 2,72 \times 10^{-10} \text{ M}$ o mol/L.

Se modela el proceso de nucleación/crecimiento de las AuNP mediante JMAK; dado por la ecuación:

$$A_t = A_{\max} \left(1 - e^{-kt^n} \right) \quad (5.38)$$

El proceso de regresión no-lineal fue hecho con el programa estadístico Minitab 18, obteniéndose los siguientes valores de los parámetros dados por la ecuación (5.38); $A_{\max} = 0,1287$, $k = 0,002313$ y $n = 4,914$. El modelo ajustado a los datos experimentales se presenta en la figura 5.43, se observa un excelente ajuste ($R^2 > 0,99$), aunque el modelo corresponde a las etapas II, III y IV; perdiendo representatividad para las etapas I y V. Como sostiene Zhuo (2014), el índice de dimensionalidad b es 3; mientras que c es 1, dado que el crecimiento está controlado por el movimiento del límite de fase; por lo tanto, $a = 0,914$ que corresponde a una tasa de nucleación decreciente; es decir, la nucleación heterogénea es favorecida.

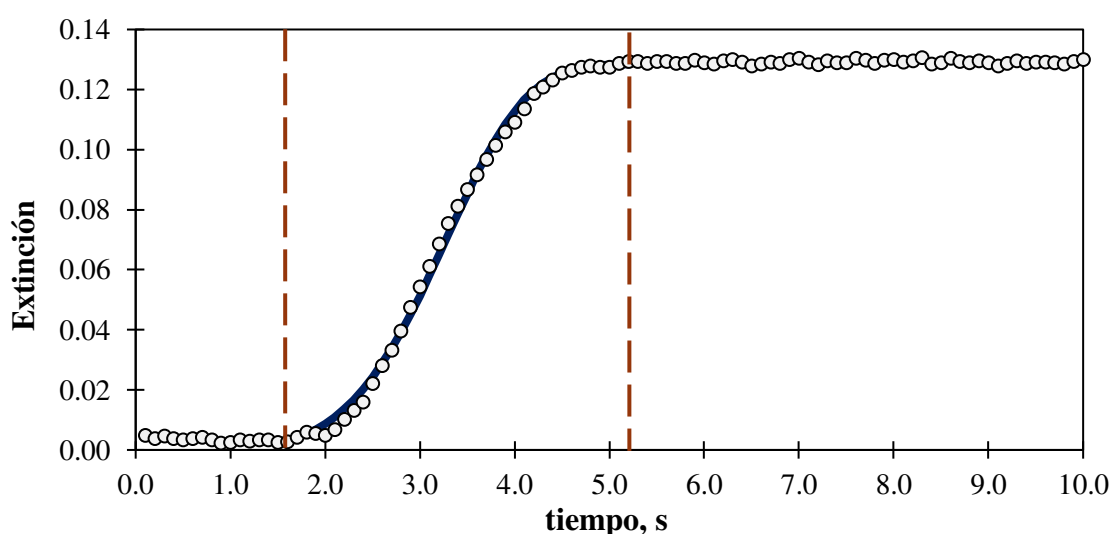


Figura 5.43 Ajuste del modelo JMAK al crecimiento de las AuNP para las etapas II \rightarrow IV de las medidas de extinción correspondiente al SPR del caso estudiado en este capítulo.

También se aplicó el modelo R-C, ecuación (5.39), similar al modelo de Finke – Watzky de dos pasos, que se reajusta a este tipo a partir de la ecuación (5.37), considerando que la constante cinética $k_{3,obs}$ es mucho mayor que $k_{2,obs}$ y que $[AuCl_2]^-$ tiene el mismo valor que la concentración inicial de $Au(III)$, bajo el supuesto que en el proceso de reducción todo el $[AuCl_4]^-$ inicial se transforma en $[AuCl_2]^-$.

$$A_t = A_{max} \left(1 - \frac{k_1 + k_2}{k_1 e^{(k_1 + k_2)t} + k_2} \right) \quad (5.39)$$

El proceso de regresión no-lineal fue hecho con el programa estadístico Minitab 18, obteniéndose los siguientes valores para los parámetros $A_{max} = 0,12996$; $k_1 = 0,00169$ y $k_2 = 2,25836$. Se presenta tantas cifras significativas para resaltar lo sensible que son estos parámetros en predecir la extinción. Se observa un excelente ajuste ($R^2 > 0,99$) del modelo a los datos experimentales, figura 5.44, que, aunque se han usado los datos de la etapa II hasta la IV, la predictibilidad del modelo ajustado puede proyectarse hasta la zona V, más no para la zona I. El hecho de que dos diferentes modelos mecanísticos reproduzcan bien el proceso de crecimiento de las $AuNP$, sugiere que los pasos mecanísticos subyacentes para ambos modelos se superponen y que, como lo hemos sostenido previamente, el proceso de crecimiento para este caso estudiado comprende diferentes fenómenos y mecanismos que necesitan esclarecerse más profundamente.

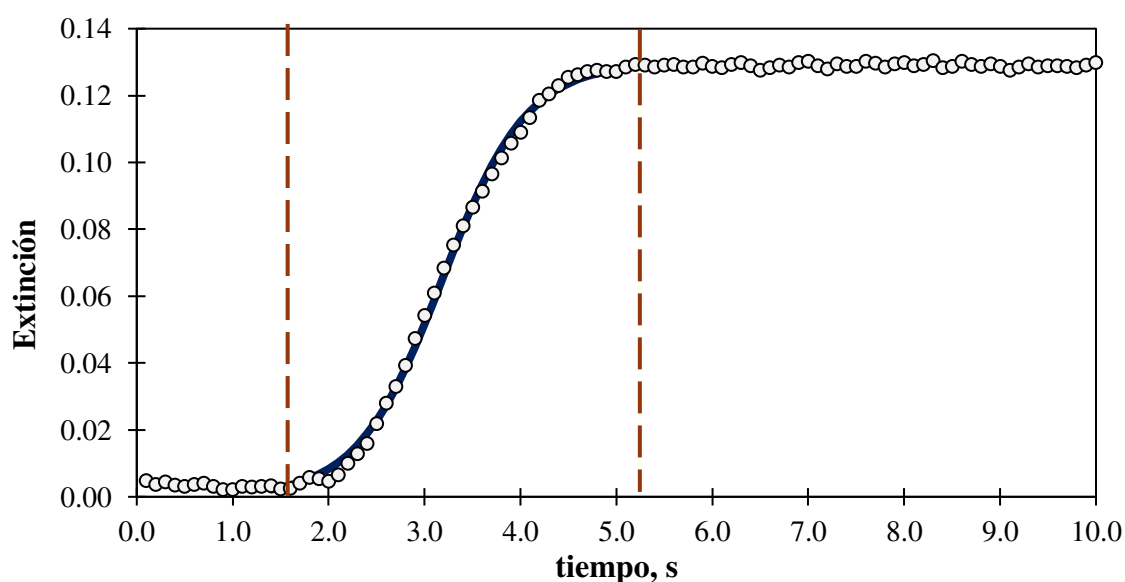


Figura 5.44 Ajuste del modelo R-C al crecimiento de las $AuNP$ para las etapas II \rightarrow IV de las medidas de extinción correspondiente al SPR, del caso estudiado en este capítulo.

Remarcamos que Luty-Błoch et al. (2018) indican que el aumento de la concentración inicial de $Au(III)$, de 0,05 a 0,45 mM, para una concentración constante del ácido ascórbico de 0,9 mM, provoca un crecimiento irregular de las partículas; específicamente para la mayor cantidad del precursor de oro se obtuvo la forma de una flor. Añaden que existe otro mecanismo, atribuido, por ejemplo, a una carga negativa de una forma disociada de ácido ascórbico. En términos cinéticos, argumentan que el aumento de la concentración de $Au(III)$ da como resultado el aumento de la velocidad de nucleación y la disminución de la velocidad de crecimiento, que a su vez da como resultado el cambio en la forma de las nanopartículas de oro de flor a una mezcla de formas polidispersas.

5.7 Resumen y Observaciones Principales

El proceso de reducción, conducente a la formación de los átomos de oro, no es tan rápido comparado a otras síntesis de $HAuCl_4$ con ácido ascórbico, por ejemplo, compárese el del trabajo de Zhou et al. (2013), pues de la figura 5.33, solo se aprecia el consumo de los reactantes, y que no se puede separar los correspondiente a los complejos del precursor de oro del ácido ascórbico. Además, no es observable algún pico característico de la presencia de clústeres o semillas hasta los 1,6 s. Esta aparente lentitud de la etapa de reducción y de la formación de embriones-núcleos puede deberse a la presencia de especies reactivas y “no reactivas” de $Au(III)$ y del ácido ascórbico; también debe considerarse el papel de $Au(I)$ como una especie que altera el proceso de reducción porque puede desproporcionarse en $Au(0)$ y $Au(III)$ y que la adsorción de $Au(I)$ en la superficie de las $AuNP$ manipula su estabilidad coloidal (Andalibi et al. (2019)) condicionando así el potencial electroquímico que promueve la atracción o repulsión de las partículas. También puede darse la competencia entre la reducción y la acomplejación de los reactantes, Ramamoorthy et al. (2020), motivada por las condiciones experimentales dadas. Por lo tanto, podemos establecer que existe una mezcla de complejos reactivos que alteran el potencial Redox y de una competencia entre la reducción y acomplejación en esta etapa inicial de reacción, la que explicaría la lentitud relativa en la cinética de reducción y nucleación, llamada de inducción.

Después de los 1,6 s, empieza a formarse las primeras $AuNP$; en este punto, determinamos la existencia de picos asociados a la presencia de clústeres o semillas en longitudes de onda de 406 y 456 nm; muy cercanas a los indicados de 410 y 450 nm por Kimling et al. (2006) y Méndez et al. (2021) respectivamente, figura 5.34, que también exhibe, para tiempos más cortos, espectros circundantes al plasmón en forma triangular y ancha; que podría deberse a

que las AuNP están muy dispersas en tamaño y forma. Para discernir esto, se ha comparado un espectro experimental a 2,7 s, con el calculado para una AuNP esférica de 50 nm de diámetro, deduciéndose que la diferencia sustancial se da en la amplitud de las bandas, que debería corresponder a la polidispersidad existente en este momento del proceso; que, en consecuencia, se debería a que el proceso de nucleación/formación de semillas ocurre simultáneamente con el crecimiento de las AuNP.

Para evaluar el proceso de crecimiento de las AuNP, se han seleccionado espectros a los tiempos indicados en la figura 5.36; y con la línea entrecortada azul se proyecta el cambio del pico del SPR; así los espectros comienzan con posiciones hacia el rojo (*redshift*), que en un intervalo de tiempo se mantienen casi constante, para luego moverse hacia el azul (*blueshift*). Podría argüirse que esta evolución del pico del SPR es debido a la formación inicial de superclústeres o glóbulos como sugieren Mikhlin et al. (2011) y Polyakov et al. (2017); pero descartamos esta posibilidad, pues si esto existiese, el proceso de crecimiento debería ser lento debido a que el mecanismo dominante sería el de difusión de las especies reactantes a los superclústeres, para luego llevarse una reacción autocatalítica en la superficie de las AuNP conformadoras del superclúster; lo que no corresponde a este caso.

Se han representado las intensidades y posición del pico SPR en las figuras 5.37 y 5.38 respectivamente; resaltando la forma sigmoideal de la evolución de las intensidades de extinción de luz. En base a los diferentes mecanismos estudiados y como plantea Das et al. (2014), existen 5 etapas, siendo la primera (I) la llamada de inducción, donde el proceso de reducción, enmarcado dentro de la complejidad del sistema reactante, genera los átomos de Au⁰. En la segunda etapa (II) empieza la nucleación, que se sospecha sea homogénea y heterogénea y ocurra de manera paralela, y luego la formación de clústeres, que se aglomeran para posteriormente formar agregados; debido a una baja estabilización y a la superposición temporal de la nucleación y el crecimiento agregativo (Schulz et al. (2014)). En la etapa (III) es preferentemente el mecanismo de aglomeración autocatalítica el que domina el proceso y empieza un proceso de reestructuración de forma, hacia la esférica por ser más estable termodinámicamente, por el enfoque de tamaño y por la maduración de Ostwald. La etapa (IV) corresponde al agotamiento de los procesos cinéticos de difusión y reacción autocatalítico, las especies “no reactivas” de Au(III) como de Au(I) salen de un reservorio para terminar este proceso. Finalmente, la etapa (V) es un proceso de estabilización de las

AuNP formadas por mecanismos de maduración de Ostwald intrapartícula y deposición preferencial en partes cóncavas de las *AuNP* de los pequeños clústeres remanentes.

Se usó la fórmula de Haiss et al. (2007), aplicada para distribuciones de tamaños de partículas monodispersas y cuasiesféricas, para estimar los diámetros promedio de las *AuNP* que evolucionan a partir de los espectros; por esto la estimación correspondiente a la etapa II es inviable, para la etapa III es incierta y poco confiable para la etapa IV; pero si es confiable para la etapa V; razón por la cual los diámetros representados en la figura 5.39 por círculos grises son diferentes a las de las dos etapas anteriores en cuanto a confiabilidad. Los valores estimados de los diámetros para esta última etapa varían en torno a los 24 nm; pero si se considera la posición del pico, λ_{\max} , como indicador del tamaño se tendría un estimado de 29 nm aproximadamente. Esa diferencia lo atribuimos al efecto del entorno químico alrededor de las *AuNP*; dado por los productos oxidados del ácido ascórbico, especialmente el deshidroascorbato o deshidroascórbico (DHA). Como sostienen Panariello et al. (2020), el efecto de la quimisorción en la superficie de las *AuNP* influye más en NP pequeñas y es más frecuente que para NP más grandes el efecto sea del tipo *redshift*.

Usando un aproximado del FWHM, pues el ancho que se considera es el calculado desde el punto de inflexión del espectro hasta alcanzar el correspondiente del espectro a la derecha y que no corresponde a la mitad de la intensidad del pico de extinción, se destaca su utilidad en la medida de la dispersión y del comportamiento mecanístico del proceso estudiado. Como se puede observar en la figura 5.40, este parámetro varía e indica los diferentes comportamientos asociados al proceso cinético de crecimiento de las *AuNP*. Así, en la etapa II FWHM aumenta, indicativo de una mayor dispersión de las *AuNP*, que puede relacionarse con el predominante mecanismo agregativo que se desarrolla. En la etapa III, todavía hay indicios de dispersión, pero esta empieza a disminuir, lo que implicaría que en el proceso comienza la reestructuración esférica y enfoque de tamaño por maduración de Ostwald acompañada por el mecanismo de aglomeración autocatalítica. El FWHM continúa disminuyendo en la etapa IV hasta que alcanza casi un valor constante; se atribuye a que el proceso de crecimiento de las *AuNP* está terminando. El FWHM parece ser constante en la etapa V, sin embargo, aunque poco perceptible, todavía este parámetro disminuye; la línea azul entrecortada en la figura 5.40 tiene una pendiente negativa. Así establecemos que esta última etapa corresponde a la estabilización de las *AuNP* por mecanismos de maduración de

Ostwald intrapartícula y deposición preferencial de los átomos de oro o clústeres pequeños remanentes sobre las superficies irregulares de las AuNP.

Usando la teoría de Mie y la función dieléctrica para un espesor de 25 nm de Yakubovsky, Yakubovsky et al. (2017), se estimó el grado de dispersión de forma y tamaño mediante el ajuste de dos espectros a una distribución normal de tamaños y forma esférica. Así las figuras 5.41 y 5.42 corresponden a un tiempo de 3,8 s, etapa III y de 10 s, término del proceso, respectivamente. Se dedujeron que estos parámetros $\mu = 32$ nm y $\sigma = 13$ nm ajustan bastante bien al espectro que se presenta en la figura 5.41, correspondiente al tiempo de 3,8 s.

Para el espectro a 10 s modelado por Mie, se obtienen los parámetros $\mu = 29$ nm y $\sigma = 10$ nm; para un valor de PDI de aproximadamente de 0,1. Lo que corrobora que el grado de dispersión se reduce con el tiempo y que las AuNP son esféricas en naturaleza. Debe entenderse que estas son estimaciones solo para probar que la dispersión disminuye con el tiempo y que las AuNP son de forma esférica

A los 10,0 s se tiene una distribución de tamaños de AuNP esféricas de diámetro promedio de 24 nm, según el cálculo usando la fórmula de Haiss (2007), por lo que se determina la concentración molar de las AuNP para este tiempo usando la fórmula $Abs = \kappa l C_{NP}$, ecuación (3.14); con $Abs = 0,12959$, $\kappa = 4,76 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ y $l = 1$ cm; siendo el valor de κ el correspondiente al determinado en el estudio del caso I; este valor para C_{NP} es igual a $2,72 \times 10^{-10} \text{ M}$ o mol/l.

Al modelarse el proceso de nucleación/crecimiento de las AuNP mediante el modelo JMAK, ecuación (5.38), se obtienen los siguientes valores de los parámetros; $A_{\max} = 0,1287$, $k = 0,002313$ y $n = 4,914$. El modelo ajustado a los datos experimentales se presenta en la figura 3.91, se observa un excelente ajuste ($R^2 > 0,99$), aunque el modelo corresponde a las etapas II, III y IV; perdiendo representatividad para las etapas I y V. Tanto como sostiene Zhuo (2014), el índice de dimensionalidad b es 3; mientras que c es 1, dado que el crecimiento está controlado por el movimiento del límite de fase; por lo tanto, $a = 0,914$ que corresponde a una tasa de nucleación decreciente; es decir, la nucleación heterogénea es favorecida según argumenta este autor.

También se aplicó el modelo R-C, ecuación (5.39), similar al modelo de Finke – Watzky de dos pasos, obteniéndose los siguientes valores para los parámetros $A_{\max} = 0,12996$; $k_1 = 0,00169$ y $k_2 = 2,25836$. Se presenta tantas cifras significativas para resaltar lo sensible que

son estos parámetros en predecir la extinción. Se observa un excelente ajuste ($R^2 > 0,99$) del modelo a los datos experimentales, figura 5.44, que, aunque se han usado los datos de la etapa II hasta la IV, la predictibilidad del modelo ajustado puede proyectarse hasta la zona V, más no para la zona I. El hecho de que dos diferentes modelos mecanísticos reproduzcan bien el proceso de crecimiento de las AuNP, sugiere que los pasos mecanísticos subyacentes para ambos modelos se superponen y que, como lo hemos sostenido previamente, el proceso de crecimiento para este caso estudiado comprende diferentes fenómenos y mecanismos que necesitan esclarecerse.

CONCLUSIONES

Las conclusiones que se derivan del presente trabajo son las siguientes:

La técnica de absorción de luz UV-vis tiene una gran capacidad para determinar cuantitativamente la distribución de tamaños de nanopartículas de oro esféricas, así como de la concentración de soluciones de *AuNP* monodispersos; que fueron comprobados al evaluar un coloide de oro de la empresa PELCO® de 30 nm de diámetro. De las fórmulas matemáticas que estiman el tamaño promedio de las *AuNP*, la fórmula de Haiss et al. (2007) es la mejor; ya que toma en consideración la absorción a 450 nm, menos susceptible a la influencia de desviaciones de esfericidad y del efecto del entorno químico que la absorbancia del SPR, usualmente preferida por otras fórmulas. Asimismo, se pudo estimar cuantitativamente, mediante el espectro experimental y el calculado, usando la teoría de Mie y readecuando la función dieléctrica al tamaño y el efecto del entorno químico alrededor de las *AuNP*, el diámetro promedio (24 nm), su dispersión ($PDI \approx 0,1$) y la concentración molar de las *AuNP* ($2,72 \times 10^{-10}$ M) para la síntesis de *AuNP* usando ácido ascórbico. Por otro lado, esta técnica es capaz de evaluar semicuantitativamente el proceso cinético del crecimiento de nanopartículas de oro sintetizadas químicamente, mediante un análisis de los espectros experimentales y los calculados mediante la teoría de Mie para estimar las distribuciones de tamaño de las *AuNP* que evolucionan, deduciéndose que las *AuNP* sintetizadas tienden a formar estructuras esféricas y menos dispersas.

Las etapas trascendentales que comprenden la síntesis de las *AuNP* son la reducción, nucleación y crecimiento hasta su estabilización. La reducción está fuertemente influenciada por las concentraciones iniciales del precursor del oro como del reductor; y la presencia del Cl^- y la variación del pH determinan las especies más reactivas como también el paso secuencial cinético de $Au(III)$ a Au^0 y el de desproporciónación del $Au(II)$, afectando el potencial Redox. La aparición de un pico del SPR de 590 nm a los 0,0371 s para el caso del K_2SO_3 y de 540 nm a los 1,6 s para el caso del ácido ascórbico, es indicativo de que el proceso de nucleación no sigue el mecanismo clásico CNT y que no existe la separación de la nucleación y crecimiento, debido a la rapidez de su aparición y porque corresponderían, si fuesen *AuNP* esféricas y monodispersas, a tamaños de 110 y 60 nm respectivamente; lo cual no es posible y que eso es debido un proceso agregativo de partículas. Así la reducción es rápida para los dos casos estudiados, promoviendo que los embriones-clústeres-núcleos se agreguen rápidamente, condicionado la rapidez de ello a las condiciones de la quimisorción

competitiva de las especies reactantes en la superficie de las partículas, y de este modo cambiar, ocasionalmente, el potencial electroquímico y de este modo afectar la estabilidad favoreciendo o desfavoreciendo la aglomeración de las partículas. Esta etapa del proceso que corresponde a un sistema caótico luego es regulada por mecanismos de reconfiguración termodinámicos y cinéticos, entre estos, el enfoque de tamaño, la maduración de Ostwald entre partículas y dentro de ellas, la deposición y fusión preferencial, para desarrollar partículas esféricas que llamaríamos primarias, muy evidente para el caso del ácido ascórbico. Para el caso del reductor fuerte K_2SO_3 y con altas concentraciones de reactantes, el proceso continúa hasta la formación de partículas llamadas secundarias, debido a que queda un suministro de monómeros, átomos y/o clústeres, que alimentan la formación de más nanopartículas primarias y que, a su vez, alimentan a las partículas secundarias en procesos simultáneos de reducción-nucleación-crecimiento primario y secundario. Las partículas primarias no pueden crecer más por difusión de monómeros debido a que el entorno fisicoquímico lo hace menos estable que una secundaria, debido a que éste presenta una menor relación de átomos superficiales y que su estabilización es más favorecida por su tamaño. La discrepancia de los espectros experimentales con los predichos por una distribución multimodal, que comprende a los clústeres, nanopartículas primarias y secundarias, lo atribuimos a que las partículas secundarias, en su evolución, interceptan nanopartículas primarias que forman envolventes de domos como una nanoflor. Este comportamiento, así como la rápida evolución de los espectros, con la aparición del cuadrupolo a los 0,4 s, sustentan el mecanismo de crecimiento de las partículas secundarias.

El proceso de crecimiento de nanopartículas de oro hasta escala submicrométrica no ha sido capaz de ser modelado cercanamente por un modelo matemático. La complejidad del proceso, asociado a la multiplicidad de mecanismos y fenómenos simultáneos, no permiten establecer una descripción cuantitativa precisa del proceso. Los espectros de absorción nos permiten entender, semicuantitativamente, el proceso cinético de crecimiento de las etapas tempranas. Para el caso de las *AuNP* producidas por reducción con ácido ascórbico, se han determinado, usando los espectros de extinción, 5 etapas cinéticas; siendo la primera la llamada de inducción, en la cual se forman los átomos de oro y la conformación de embriones; esto ocurre hasta un tiempo de 1,6 s, luego es visible la aparición de las *AuNP*, etapa II, que es dominado por la agregación. La etapa III se desarrolla casi como un crecimiento constante en la que se reduce la dispersión de las *AuNP* producidas; la etapa IV corresponde al término del proceso cinético químico. Finalmente, la etapa V indica un

proceso de estabilización, en la que se define un tamaño final monodisperso. Al usarse los modelos JMAK y R-C (de cierta equivalencia al modelo de Finke-Watzky de dos pasos), se logra un buen ajuste a los datos experimentales, pero solo representativos de las etapas II → IV; lo que sugiere que los pasos mecanísticos subyacentes para ambos modelos se superponen, como los nucleación homogénea y heterogénea, de agregación, crecimiento por reacción autocatalítica, maduración de Ostwald y enfoque de tamaño direccionado por consideraciones termodinámicas, principalmente.

El proceso de producción de nanopartículas de oro por reducción química es de muy remarcada complejidad; la especiación del precursor de oro y del reductor determinan especies más reactivas o “no reactivas” y la competencia de estas en la quimisorción sobre las *AuNP* formándose, afectando la estabilidad de ellas, son parte de la influencia del tipo de y concentración del reductor, los iones y el pH. Son también claves en definir si en la etapa seguida a la nucleación los clústeres se aglomeran, tendiendo a agregarse o configurando unas estructuras que están cerca, pero sin tocarse, debido a fuerzas de atracción por reducción de la barrera energética superficial, como también debido al control de las interacciones por los ligandos. Los dos casos de producción de las *AuNP* se han efectuado en un reactor de flujo retenido (RFR) a temperatura ambiente, a fin de reducir el efecto y variación de las condiciones experimentales, debido a la configuración de reactor, el modo de operación y la forma de iniciar la reacción, entre otros. Predominan los procesos o mecanismos no clásicos, dado que no es posible separar las etapas de nucleación-crecimiento por la complejidad del sistema reactante y de la ocurrencia de múltiples mecanismos y fenómenos contrapuestos y simultáneamente. Aunque los investigadores más destacados pretenden hacer prevalecer como únicos y valederos sus teorías del proceso mecanístico de formación de las *AuNP*, la realidad es que todos son posibles dentro de este sistema complejo. Finalmente, se establece la confiabilidad de la técnica de absorción de luz UV-vis en evaluar, tanto cuantitativamente y cualitativamente, el proceso de formación de las *AuNP*, que tiene la capacidad, también, de ser aplicable a procesos más complejos de formación de las *AuNP*, uniendo sinérgicamente la profunda comprensión de los fenómenos fisicoquímicos, del modelamiento matemático del fenómeno de absorción de luz UV-vis y de los programas computacionales.

RECOMENDACIONES

Una recomendación que se propone es que cuando se lleven a cabo los experimentos usando la técnica de Absorción de luz UV-vis, este abarque el rango de medición desde los 200 nm hasta los 900 nm; pues hay manifestaciones de la existencia de clústeres, semillas y demás partículas en los espectros en todo ese rango.

Adicionalmente, más que recomendaciones, las siguientes son propuesta de mejora de este trabajo desarrollado:

Primero, fortalecer el entendimiento más profundo de los aspectos fisicoquímicos relacionados a todas las etapas del proceso de crecimiento de las nanopartículas de oro esféricas y monodispersos, desde la reducción hasta la estabilización del producto final.

Segundo, desarrollar los programas computacionales basado en la teoría de Mie y extensiones, usando funciones dieléctricas del oro readecuadas al tamaño de las nanopartículas a evaluar y considerando el efecto de la amortiguación por la interface química (CID), para sistemas de partículas con distribuciones de tamaño y formas diferentes, y que puedan coexistir o no con los llamados superclústeres.

REFERENCIAS

- Alvarez M. M., Khoury J. T., Schaaff T. G., Shafiqullin M. N., Vezmar I., Whetten R. L. (1997). Optical Absorption Spectra of Nanocrystal Gold Molecules. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(19), 3706–3712. doi: 10.1021/jp962922n
- Amendola V., Pilot R., Frascioni M., Maragò O. Iati M. (2017). Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review. *J. Phys.: Condens. Matter* 29 203002. doi: 10.1088/1361-648X/aa60f3.
- Amendola V., Meneghetti M. (2009). Size Evaluation of Gold Nanoparticles by UV–vis Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4277–4285. doi:10.1021/jp8082425.
- Amendola V., Meneghetti M., Stener M., Guo Y., Chen S., Crespo P., Pasquato L. (2014). Physico-Chemical Characteristics of Gold Nanoparticles. *Comprehensive Analytical Chemistry*, 81–152. doi:10.1016/b978-0-444-63285-2.00003-1.
- Andalibi M. R., Wokaun A., Bowen P., Testino A. (2019). Kinetics and Mechanism of Metal Nanoparticle Growth via Optical Extinction Spectroscopy and Computational Modeling: The Curious Case of Colloidal Gold. *ACS Nano*. doi:10.1021/acsnano.9b04981.
- Andrade-Neto A. V. (2017). Dielectric function for free electron gas: comparison between Drude and Lindhard models. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, vol. 39, n° 2, e2304.
- Annur S., Santosa S. J., Aprilita N. H. (2018b). pH Dependence of Size Control in Gold Nanoparticles Synthesized at Room Temperature. *Orient J Chem*, 34(5). Doi: 10.13005/ojc/340510.
- Annur S., Santosa S. J., Aprilita N. H., Phuong N. T., van Phuoc N. (2018a). Rapid Synthesis of Gold Nanoparticles without Heating Process. *Asian J. Chem.* 30, 2399–2403. Doi:10.14233/ajchem.2018.21386.
- Baetzold R. C. (1981). Electronic properties of metal clusters. *Surface Science* 106, 243–250. Doi: 10.1016/0039-6028(81)90207-7.
- Baig N.; Kammakam I.; Falath W. (2021). Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. *Mater. Adv.* 2, 1821–1871. Doi: 10.1039/D0MA00807A.

- Bailar J. C., Emel us H. J., Nyholm S. R., and Trotman-Dickenson, A. F. 1973. *Comprehensive Inorganic Chemistry*. Pergamon Press, Oxford. p. 132-143: 878-880.
- Bakr O. M., Wunsch B. H., & Stellacci F. (2006). High-Yield Synthesis of Multi-Branched Urchin-Like Gold Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, 18(14), 3297–3301. doi:10.1021/cm060681i.
- Banfield J. F. Navrotsky A. (2001). Nanoparticles and the environment. *Reviews in mineralogy and geochemistry*. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 44 (1): 1–58. Doi: 110. 10.2138/rmg.2001.44.01.
- Bard A. J. (1973). *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*. Marcell Dekker, Inc., New York. p. 87-92.
- Bastús N. G., Comenge J., Puentes V. (2011). Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening. *Langmuir* 27, 11098–11105. DOI: 10.1021/la201938u.
- Berg R. W. (2015). Investigation of L(+)-Ascorbic acid with Raman spectroscopy in visible and UV light, *Applied Spectroscopy Reviews*, 50:3, 193-239, DOI: 10.1080/05704928.2014.952431.
- Besson C., Finney E. E., Finke R. G. (2005). A Mechanism for Transition-Metal Nanoparticle Self-Assembly. *Journal of the American Chemical Society*, 127(22), 8179–8184. doi:10.1021/ja0504439
- Biggs S., Chow M. K., Zukoski C. F., Grieser F. (1993). The Role of Colloidal Stability in the Formation of Gold Sols. *Journal of Colloid and Interface Science*, 160(2), 511–513. doi:10.1006/jcis.1993.1430.
- Biggs S., Mulvaney P., Zukoski C. F., & Grieser F. (1994). Study of Anion Adsorption at the Gold-Aqueous Solution Interface by Atomic Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 116(20), 9150–9157. doi:10.1021/ja00099a033.
- Bohren C. F., Huffman D. R. (1998). *Absorption and scattering of light by small particles*. New York: Wiley. doi: 10.1002/9783527618156.
- B nnemann H., Richards R. M. (2001). Nanoscopic Metal Particles – Synthetic Methods and Potential Applications. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2001(10), 2455–2480. doi:10.1002/1099-0682(200109)2001:10<2455::aid-ejic2455>3.0.co;2-z.

- Briano J. G., Castro M., Irizarry R., Solá L., Vicuña E., Viera O. (2003), Polydisperse Mixture of Gold Nano-Particles. *Nanotech 2003*, Vol 3, www.nsti.org, ISBN 0-9728422-2-5.
- Briano J., Irizarry R., Vicuña-Galindo E., Estimación de la distribución de tamaños de partículas de oro en cinéticas de reacciones ultrarrápidas, usando espectros de absorción de luz. *Revista Peruana de Química e Ingeniería Química*, Vol. 10 Núm. 2 (2007).
- Brilliantov N. V., & Krapivsky, P. L. (1991). Nonscaling and source-induced scaling behaviour in aggregation model of movable monomers and immovable clusters. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, 24(20), 4789–4803. doi:10.1088/0305-4470/24/20/014.
- Broda J., Schmid G., Simon U. Size- and Ligand-Specific Bioresponse of Gold Clusters and Nanoparticles: Challenges and Perspectives en Míngos D. M. P. Editor (2014). *Gold Clusters, Colloids and Nanoparticles I*. Springer.
- Burns C., Spindel W. U., Puckett S., Pacey G. E. (2006). Solution ionic strength effect on gold nanoparticle solution color transition. *Talanta*, 69(4), 873–876. doi:10.1016/j.talanta.2005.11.038.
- Burov A., Khlebtsov B., Ratto, F., Khlebtsov N. N. (2019). Citrate-Reduced Au Nanoparticles vs. Monodisperse Spheres: Extinction and Dynamic Light Scattering Measurements. In *Proceedings of the Saratov Fall Meeting 2018: Computations and Data Analysis: from Nanoscale Tools to Brain Functions*, Saratov, Russia, 23–27 September 2019; Volume 11067, pp. 272–278. doi: 10.1117/12.2522506.
- Chakraborty A., Moniruzzaman M., Chowdhury S., & Bhattacharjee S. (2014). Kinetic Studies on Gold Nanoparticle Formation in Aqueous Medium. *Applied Mechanics and Materials*, 625, 263–266. doi:10.4028/www.scientific.net/amm.625.263.
- Chen X., Wang J., Pan R., Roth S., Förster S. (2020). Insights into Growth Kinetics of Colloidal Gold Nanoparticles: In Situ SAXS and UV–Vis Evaluation. *The Journal of Physical Chemistry C*. doi:10.1021/acs.jpcc.0c09680.
- Chow M. K., Zukoski C. F. (1994). Gold Sol Formation Mechanisms: Role of Colloidal Stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, 165(1), 97–109. doi:10.1006/jcis.1994.121

- Closson A. B. (2016). Citrate's Counter Ions and pH Effect on Gold Nanoparticle Growth Kinetics. Bioengineering Thesis Degree. University of Maine.
- Coronado E. A., Schatz G. C. (2003). Surface plasmon broadening for arbitrary shape nanoparticles: A geometrical probability approach. *The Journal of Chemical Physics*, 119(7), 3926–3934. doi:10.1063/1.1587686.
- D'Souza L., Suchopar A., Richards R. M. (2004). In situ approaches to establish colloidal growth kinetics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 279(2), 458–463. doi:10.1016/j.jcis.2004.06.086.
- Daruich De Souza, C., Ribeiro Nogueira, B., & Rostelato, M. E. C. M. (2019). Review of the methodologies used in the synthesis gold nanoparticles by chemical reduction. *Journal of Alloys and Compounds*. doi:10.1016/j.jallcom.2019.05.153.
- Das A., Chadha R., Maiti N., Kapoor S. (2014). Role of Surfactant in the Formation of Gold Nanoparticles in Aqueous Medium. *Journal of Nanoparticles*, 2014, 1–7. doi:10.1155/2014/916429.
- Derkachova A., Kolwas K., Demchenko I. (2016). Dielectric Function for Gold in Plasmonics Applications: Size Dependence of Plasmon Resonance Frequencies and Damping Rates for Nanospheres Plasmonics. 11: 941–951. doi: 10.1007/s11468-015-0128-7.
- Djaker N., Sultana S., Issaad D., Boca S., Moustaoui H., Spadavecchia J., de la Chapelle M. L. (2016). Spherical and Flower-Shaped Gold Nanoparticles Characterization by Scattering Correlation Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(21), 11700–11708. doi:10.1021/acs.jpcc.6b02436.
- Dong J., Carpinone P. L., Pyrgiotakis G., Demokritou P., Moudgil B. M. (2020). Synthesis of Precision Gold Nanoparticles Using Turkevich Method. *Kona* 37: 224-232. doi: 10.14356/kona.2020011.
- Dutta J., Hofmann H. (2003). Self-Organization of Colloidal Nanoparticles. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol X: 1–23. American Scientific Publishers.
- Engelbrekt C., Jensen P. S., Sørensen K. H., Ulstrup J., Zhang J. (2013). Complexity of Gold Nanoparticle Formation Disclosed by Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(22), 11818–11828. doi:10.1021/jp401883h.

- Fanfoni M., Tomellini M. (1998). The Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov model: A brief review. *Il Nuovo Cimento*, 20, 7-8, 1171 – 1181.
- Farida A. N., Fitriany E., Baktir A., Kurniawan F. Harsini M. (2019). *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 217 012004. Doi: 10.1088/1755-1315/217/1/012004.
- Florez-Barajas F. J., Sanchez-Acevedo Z. C., Peña-Pedraza H. (2019). Synthesis and characterization of gold nanoparticles in solution using chitosan as reducing agent. *Respuestas*, 24, 2, pp. 49-55.
- Finney E. E., Finke R. G. (2008). Nanocluster nucleation and growth kinetic and mechanistic studies: A review emphasizing transition-metal nanoclusters. *Journal of Colloid and Interface Science*, 317(2), 351–374. doi:10.1016/j.jcis.2007.05.092.
- Foerster B., Joplin A., Kaefer K., Celiksoy S., Link S., Sönnichsen C. (2017). Chemical Interface Damping Depends on Electrons Reaching the Surface. *ACS Nano*, 11(3), 2886–2893. doi: 10.1021/acsnano.6b08010.
- Gallego-Urrea J. A., Hammes J., Cornelis G., Hassellöv M. (2016). Coagulation and sedimentation of gold nanoparticles and illite in model natural waters: Influence of initial particle concentration. *NanoImpact*, 3-4, 67–74. Doi:10.1016/j.impact.2016.10.004.
- Gao Y., Torrente-Murciano L. (2020). Mechanistic insights of the reduction of gold salts in the Turkevich protocol. *Nanoscale*, 12(4):2740-2751. doi: 10.1039/c9nr08877f.
- Georgiev P., Bojinova, A., Kostova B., Momekova D., Bjornholm T., Balashev K. (2013). Implementing atomic force microscopy (AFM) for studying kinetics of gold nanoparticle's growth. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 434, 154–163. doi:10.1016/j.colsurfa.2013.05.064.
- Ghosh D., Sarkar D., Girigoswami A., Chattopadhyay N. (2011). A Fully Standardized Method of Synthesis of Gold Nanoparticles of Desired Dimension in the Range 15 nm–60 nm. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 11(2), 1141–1146. doi: 10.1166/jnn.2011.3090.
- Ghosh S. K., Pal T. (2007). Interparticle Coupling Effect on the Surface Plasmon Resonance of Gold Nanoparticles: From Theory to Applications. *Chemical Reviews*, 107(11), 4797–4862. doi:10.1021/cr0680282.

- Goia D. V., Matijević E. (1998). Preparation of monodispersed metal particles. *New Journal of Chemistry*, 22(11), 1203–1215. doi:10.1039/a709236i.
- Goia D., Matijević E. (1999). Tailoring the particle size of monodispersed colloidal gold. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 146(1-3), 139–152. doi:10.1016/s0927-7757(98)00790-0.
- Gorshkov V., Privman V. (2010). Models of synthesis of uniform colloids and nanocrystals. *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 43(1), 1–12. doi:10.1016/j.physe.2010.07.006.
- Goudeli E., Pratsinis S. E. (2015). Crystallinity dynamics of gold nanoparticles during sintering or coalescence. *AIChE Journal*, 62(2), 589–598. doi:10.1002/aic.15125.
- Grand J., Auguie B., Le Ru E. C. (2019). Combined extinction and absorption UV–vis spectroscopy reveals shape imperfections of metallic nanoparticles. *Analytical Chemistry*. doi:10.1021/acs.analchem.9b03798.
- Haiss W., Thanh N. T. K., Aveyard J., & Fernig D. G. (2007). Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from UV–Vis Spectra. *Analytical Chemistry*, 79(11), 4215–4221. doi: 10.1021/ac0702084.
- Hammami I., Alabdallah N. M., Al Jomaa A., kamoun M. (2021). Gold nanoparticles: Synthesis properties and applications. *Journal of King Saud University - Science*, vol. 33, 7. Doi: 10.1016/j.jksus.2021.101560.
- He Y. Q., Liu S. P., Kong L., Liu Z. F. (2005). A study on the sizes and concentrations of gold nanoparticles by spectra of absorption, resonance Rayleigh scattering and resonance non-linear scattering. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(13-14), 2861–2866. doi: 10.1016/j.saa.2004.10.035.
- He Y. T., Wan J., Tokunaga T. (2008). Kinetic stability of hematite nanoparticles: the effect of particle sizes. *Journal of Nanoparticle Research*, 10(2), 321–332. doi:10.1007/s11051-007-9255-1.
- Hendel T., Wuithschick M., Kettemann F., Birnbaum A., Rademann K., Polte J. (2014). In Situ Determination of Colloidal Gold Concentrations with UV–Vis Spectroscopy: Limitations and Perspectives. *Analytical Chemistry*, 86(22), 11115–11124. doi:10.1021/ac502053s.

- Hornstein B. J., Finke R. G. (2004). Transition-Metal Nanocluster Kinetic and Mechanistic Studies Emphasizing Nanocluster Agglomeration: Demonstration of a Kinetic Method That Allows Monitoring of All Three Phases of Nanocluster Formation and Aging. *Chemistry of Materials*, 16(1), 139–150. doi:10.1021/cm034585i
- Hotze E. M., Phenrat T., Lowry G. V. (2010). Nanoparticle Aggregation: Challenges to Understanding Transport and Reactivity in the Environment. *Journal of Environment Quality*, 39(6), 1909. doi:10.2134/jeq2009.0462.
- Hussain M. H., Abu Bakar N. F., Mustapa A. N., Low K.-F., Othman N. H., Adam F. (2020). Synthesis of Various Size Gold Nanoparticles by Chemical Reduction Method with Different Solvent Polarity. *Nanoscale Res Lett* 15, 140. Doi: 10.1186/s11671-020-03370-5.
- Jeldres R. I., Fawell P. D., Florio B. J. (2018). Population balance modelling to describe the particle aggregation process: A review. *Powder Technology*, 326, 190–207. doi:10.1016/j.powtec.2017.12.033
- Ji X., Song, X., Li J., Bai Y., Yang W., Peng X. (2007). Size Control of Gold Nanocrystals in Citrate Reduction: The Third Role of Citrate. *Journal of the American Chemical Society*, 129 (45), 13939–13948. doi:10.1021/ja074447k.
- Johnson P. B., Christy R. W. (1972). Optical Constants of the Noble Metals. *Physical Review B*, 6(12), 4370–4379. doi: 10.1103/physrevb.6.4370.
- Joudeh N., Linke D. (2022). Nanoparticle classification, physicochemical properties, characterization, and applications: a comprehensive review for biologists. *J Nanobiotechnol* 20, 262. Doi: 10.1186/s12951-022-01477-8.
- Kang H, Buchman J. T., Rodriguez R. S., Ring H. L., He J., Bantz K. C., Haynes C. L. (2019). Stabilization of Silver and Gold Nanoparticles: Preservation and Improvement of Plasmonic Functionalities. *Chem Rev.* Jan 9; 119(1): 664-699. doi: 10.1021/acs.chemrev.8b00341. Epub 2018 Oct 22. PMID: 30346757.
- Karimi S., Moshaii A., Nikkhah M. (2019). Controlled synthesis of colloidal monodisperse gold nanoparticles in a wide range of sizes; investigating the effect of reducing agent. *Materials Research Express*. doi: 10.1088/2053-1591/ab3e13.
- Kashchiev D. (2000). *Nucleation: basic theory with applications*. Butterworth Heinemann.

- Kashchiev D., van Rosmalen G. M. (2003). Review: Nucleation in solutions revisited. *Crystal Research and Technology*, 38(78), 555–574. doi:10.1002/crat.200310070.
- Kettemann F., Birnbaum A., Witte S., Wuthschick M., Pinna N., Kraehnert R., Polte J. (2016). Missing Piece of the Mechanism of the Turkevich Method: The Critical Role of Citrate Protonation. *Chemistry of Materials*, 28(11), 4072–4081. doi:10.1021/acs.chemmater.6b01796.
- Kheirandish A., Javan N. S., Mohammadzadeh H. (2020). Modified Drude model for small gold nanoparticles surface plasmon resonance based on the role of classical confinement. *Scientific Reports* 10:6517. Doi: 10.1038/s41598-020-63066-9.
- Khlebtsov N. G. (2008). Determination of Size and Concentration of Gold Nanoparticles from Extinction Spectra. *Analytical Chemistry*, 80(17), 6620–6625. doi: 10.1021/ac800834n.
- Khlebtsov N. G., Bogatyrev V. A., Dykman L. A., Melnikov A. G. (1996). Spectral Extinction of Colloidal Gold and Its Biospecific Conjugates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 180(2), 436–445. doi: 10.1006/jcis.1996.0323.
- Kim E.-H., Lee B.-J. (2009). Size dependency of melting point of crystalline nano particles and nano wires: A thermodynamic modeling. *Metals and Materials International*, 15(4), 531–537. doi:10.1007/s12540-009-0531-8.
- Kimling J., Maier M., Okenve B., Kotaidis V., Ballot H., Plech A. (2006). Turkevich Method for Gold Nanoparticle Synthesis Revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(32), 15700–15707. doi:10.1021/jp061667w.
- King M. E., Kent, I. A., & Personick, M. L. (2019). Halide-Assisted Metal Ion Reduction: Emergent Effects of Dilute Chloride, Bromide, and Iodide in Nanoparticle Synthesis. *Nanoscale*. doi:10.1039/c9nr04647j.
- King R. B. (1997). *Encyclopedia of inorganic chemistry*. Vol. 3. John Wiley & Sons, Chichester :1320-1325.
- Koehler J. M., Visaveliya, N., & Knauer, A. (2014). Controlling formation and assembling of nanoparticles by control of electrical charging, polarization, and electrochemical potential. *Nanotechnology Reviews*, 3(6). doi:10.1515/ntrev-2014-0006

- Koerner H., MacCuspie R. I., Park K., Vaia R. A. (2012). In Situ UV/Vis, SAXS, and TEM Study of Single-Phase Gold Nanoparticle Growth. *Chemistry of Materials*, 24(6), 981–995. doi:10.1021/cm202633v.
- Kraynov A., Müller T. E. (2011). Concepts for the Stabilization of Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. In (Ed.), *Applications of Ionic Liquids in Science and Technology*. IntechOpen. Doi: 10.5772/22111.
- Kreibig U., Vollmer M. (1995). *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, Berlin.
- Kreibig U. (1974). Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 4(7), 999–1014. doi: 10.1088/0305-4608/4/7/007.
- Kreibig U. and Vollmer M. (1995) *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, Berlin. doi: 10.1007/978-3-662-09109-8.
- Kumar S., Gandhi K. S., Kumar R. (2007). Modeling of Formation of Gold Nanoparticles by Citrate Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46(10), 3128–3136. doi: 10.1021/ie060672j.
- LaMer V. K., Dinegar R. H. (1950). Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 72(11), 4847–4854. doi:10.1021/ja01167a001.
- Lee J., Yang J., Kwon S. G., Hyeon T. (2016). Nonclassical nucleation and growth of inorganic nanoparticles. *Nature Reviews Materials*, 1(8). doi:10.1038/natrevmats.2016.34.
- Li J., Wang Z., Chen C., Huang S. (2014). Atomic-Scale Observation of Migration and Coalescence of Au Nanoclusters on YSZ Surface by Aberration-Corrected STEM. *Scientific Reports*, 4(1). doi:10.1038/srep05521.
- Liang L. (2012). *Gold nanoparticles: synthesis, growth kinetics and optical properties*. Master of Science Thesis. The University of New South Wales, Australia.
- Libert S., Gorshkov V., Goia D., Matijević E., Privman V. (2003). Model of Controlled Synthesis of Uniform Colloid Particles: Cadmium Sulfide. *Langmuir*, 19(26), 10679–10683. doi:10.1021/la0302044.

- Lin A, Son D. H, Ahn I. H, Song G. H, Han W. T. Visible to infrared photoluminescence from gold nanoparticles embedded in germano-silicate glass fiber. *Opt Express*. 2007 May 14;15(10):6374-9. doi: 10.1364/oe.15.006374. PMID: 19546942.
- Link S., El-Sayed M. A. (1999). Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 4212-4217. doi: 10.1021/jp984796o.
- Liu X., Atwater M., Wang J., Huo Q. (2007). Extinction coefficient of gold nanoparticles with different sizes and different capping ligands. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 58(1), 3–7. doi: 10.1016/j.colsurfb.2006.08.00.
- Luo Y. (2007). Formation of submicrometer-scale gold nanoparticle aggregates and their self-organization into “supracrystals.” *Colloid Journal*, 69(3), 391–393. Doi:10.1134/s1061933x07030179.
- Luty-Błocho, M., Paclawski K., Wojnicki M., Fitzner K. (2013). The kinetics of redox reaction of gold(III) chloride complex ions with l-ascorbic acid. *Inorganica Chimica Acta*, 395, 189–196. doi:10.1016/j.ica.2012.10.031.
- Luty-Błocho M., Wojnicki M., Fitzner K. (2017). Gold Nanoparticles Formation via Au(III) Complex Ions Reduction with l -Ascorbic Acid. *International Journal of Chemical Kinetics*, 49(11), 789–797. doi:10.1002/kin.21115.
- Luty-Błocho M., Wojnicki M., Grzonka J., Kurzydłowski K. J., Fitzner K. (2018). Linking the Gold Nanoparticles Formation Kinetics with Their Morphology. *International Journal of Chemical Kinetics*, 50(3), 204-214. Doi: 10.1002/kin.21152.
- Malassis L., Dreyfus R., Murphy R. J., Hough L. A., Donnio B., Murray C. B. (2016). One-step green synthesis of gold and silver nanoparticles with ascorbic acid and their versatile surface post-functionalization. *RSC Advances*, 6(39), 33092–33100. doi:10.1039/c6ra00194g.
- Malola S., Häkkinen H. (2015). How many gold atoms make gold metal? *Europhysics News*, 46(4), 23–26. doi:10.1051/e pn/2015402.
- Manson J., Kumar D., Meenan B. J., Dixon D. (2011). Polyethylene glycol functionalized gold nanoparticles: the influence of capping density on stability in various media. *Gold Bulletin*, 44(2), 99–105. doi:10.1007/s13404-011-0015-8.

- Mantzaris N. V. (2005). Liquid-phase synthesis of nanoparticles: Particle size distribution dynamics and control. *Chemical Engineering Science*, 60(17), 4749–4770. doi:10.1016/j.ces.2005.04.012.
- Matijević E. (2007). Nanosize precursors as building blocks for monodispersed colloids. *Colloid Journal*, 69(1), 29–38. doi:10.1134/s1061933x0701005x.
- McCoy B. J. (2001). Distribution Kinetics Modeling of Nucleation, Growth, and Aggregation Processes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(23), 5147–5154. doi:10.1021/ie001034i.
- Mehrdel B., Aziz A. A. (2018). Dependency of plasmon resonance sensitivity of colloidal gold nanoparticles on the identity of surrounding ionic media. *Materials Research Express*, 5(3), 035011. doi: 10.1088/2053-1591/aab1ca.
- Mehrdel B., Aziz A. A., Yoon T. L., Lee S. C. (2017). Effect of chemical interface damping and aggregation size of bare gold nanoparticles in NaCl on the plasmon resonance damping. *Optical Materials Express*, 7(3), 955. doi: 10.1364/ome.7.000955.
- Meijerink M. J., de Jong K. P., Zečević J. (2020). Growth of Supported Gold Nanoparticles in Aqueous Phase Studied by in Situ Transmission Electron Microscopy. *J. Phys. Chem. C*, 124, 3, 2202–2212. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b10237>.
- Melikhov I. V., Bozhevol'nov V. E. (2003). Variability and Self-Organization in Nanosystems. *Journal of Nanoparticle Research*, 5(5/6), 465–472. doi:10.1023/b:nano.0000006095.382.
- Méndez E., Fagúndez P., Sosa P., Gutiérrez M. V., Botasini S. (2021). Experimental evidences support the existence of an aggregation/disaggregation step in the Turkevich synthesis of gold nanoparticles. *Nanotechnology*. 32(4):045603. doi: 10.1088/1361-6528/abbfd5.
- Mikhlin Y., Karacharov A., Likhatski M., Podlinskaya T., Zubavichus Y., Veligzhanin A., Zaikovski V. (2011). Submicrometer intermediates in the citrate synthesis of gold nanoparticles: New insights into the nucleation and crystal growth mechanisms. *Journal of Colloid and Interface Science*, 362(2), 330–336. doi:10.1016/j.jcis.2011.06.077.
- Miranda É. G. A., Tofanello A., Brito A. M. M., Lopes D. M., Albuquerque, L. J. C., de Castro, C. E., Nantes, I. L. (2016). Effects of Gold Salt Speciation and Structure of

Human and Bovine Serum Albumins on the Synthesis and Stability of Gold Nanostructures. *Frontiers in Chemistry*, 4. doi:10.3389/fchem.2016.00013.

Mori T., Hegmann T. (2016). Determining the composition of gold nanoparticles: a compilation of shapes, sizes, and calculations using geometric considerations. *J Nanopart Res* 18, 295. Doi: 10.1007/s11051-016-3587-7.

Mozaffari S., Li W., Dixit M., Seifert S., Lee B., Kovarik L. Mpourmpakis G., Karim A. M. (2019). The role of nanoparticle size and ligand coverage in size focusing of colloidal metal nanoparticles. *Nanoscale Advances* 1, 4052-4066. DOI: 10.1039/C9NA00348G.

Mulvaney P.; Linnert T.; Henglein A. (1991). Surface Chemistry of Colloidal Silver in Aqueous Solution: Observations on Chemisorption and Reactivity. *J. Phys. Chem.* 95, 7843–7846. Doi: 10.1021/j100173a053

Mwasame P. M., Wagner N. J., Beris A. N. (2019). On the macroscopic modeling of the rheology and Ostwald ripening of dilute stabilized emulsions. *Physics of Fluids*, 31(2), 021206. doi:10.1063/1.5054615.

Myers T. G., Fanelli C. (2019). On the incorrect use and interpretation of the model for colloidal, spherical crystal growth. *Journal of Colloid and Interface Science*, 536, 98–104. doi:10.1016/j.jcis.2018.10.042.

Nakamura K., Kawabata T., Mori Y. (2003). Size distribution analysis of colloidal gold by small angle X-ray scattering and light absorbance. *Powder Technology*, 131, 120-128.

Nasrollahzadeh M., Mohammad S., Sajjadi M., Issaabadi Z. (2019). *An Introduction to Green Nanotechnology (Primera Edición)*. Elsevier.

Navarro J. R. G., Werts M. H. V. (2013). Resonant light scattering spectroscopy of gold, silver and gold–silver alloy nanoparticles and optical detection in microfluidic channels. *The Analyst*, 138(2), 583–592. doi: 10.1039/c2an36135c

Nelson J. K. (2007). Overview of nanodielectrics: Insulating materials of the future, *Electrical Insulation Conference and Electrical Manufacturing Expo, 2007*, pp. 229-235, doi: 10.1109/EEIC.2007.4562626.

Nguyen D. T., Kim D.-J., Kim K.-S. (2011). Controlled synthesis and biomolecular probe application of gold nanoparticles. *Micron*, 42(3), 207–227. doi:10.1016/j.micron.2010.09.008.

- Njoki P. N., Lim I.-I. S., Mott D., Park H.-Y., Khan B., Mishra, S., Zhong C.-J. (2007). Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(40), 14664–14669. doi: 10.1021/jp074902z.
- Njoki P. N., Luo J., Kamundi M. M., Lim S., Zhong C.-J. (2010). Aggregative Growth in the Size-Controlled Growth of Monodispersed Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 26(16), 13622–13629. doi:10.1021/la1019058.
- Njus D., Kelley P. M., Tu Y.-J., Schlegel H. B. (2020). Ascorbic Acid: The Chemistry Underlying Its Antioxidant Properties. *Free Radical Biology and Medicine*. doi:10.1016/j.freeradbiomed.2020.07.013.
- Ogata Y., Kosugi, Y. (1970). Ultraviolet spectra of l-ascorbic acid and cupric ascorbate complex. *Tetrahedron*, 26(20), 4711–4716. doi:10.1016/s0040-4020(01)93122-9.
- Oliveira J. P., Prado A. R., Keijok W. J., Ribeiro M. R. N., Pontes M. J., Nogueira B. V., Guimarães M. C. C. (2017). A helpful method for controlled synthesis of monodisperse gold nanoparticles through response surface modeling. *Arabian Journal of Chemistry*. doi: 10.1016/j.arabjc.2017.04.003.
- Olmon R. L., Slovick B., Johnson T. W., Shelton D., Oh, S.-H., Boreman G. D., Raschke M. B. (2012). Optical dielectric function of gold. *Physical Review B*, 86(23). doi: 10.1103/physrevb.86.235147.
- Pačławski K., Fitzner K. (2004). Kinetics of gold(III) chloride complex reduction using sulfur(IV). *Metall Mater Trans B* 35, 1071–1085. doi: 10.1007/s11663-004-0063-z.
- Palik E. D. (1997). *Handbook of Optical Constants*, Academic Press Inc., San Diego.
- Pamies R., Cifre J. G. H., Espín V. F., Collado-González M., Baños, F. G. D., de la Torre, J. G. (2014). Aggregation behaviour of gold nanoparticles in saline aqueous media. *Journal of Nanoparticle Research*, 16(4). doi:10.1007/s11051-014-2376-4.
- Panariello L., Radhakrishnan A. N. P., Papakonstantinou I., Parkin I. P., Gavriilidis, A. (2020). Particle Size Evolution during the Synthesis of Gold Nanoparticles Using In Situ Time-Resolved UV–Vis Spectroscopy: An Experimental and Theoretical Study Unravelling the Effect of Adsorbed Gold Precursor Species. *The Journal of Physical Chemistry C*. doi:10.1021/acs.jpcc.0c07405

- Park J., Joo J., Kwon S. G., Jang Y., Hyeon T. (2007). Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(25), 4630–4660. doi:10.1002/anie.200603148.
- Park J., Privman V. (2000). Growth of monodispersed colloids by aggregation of nucleating subunits. *Recent Res. Devel. Stat. Phys.* 1: 1-17. Doi:10.48550/arXiv.cond-mat/0003029.
- Park J., Privman V., Matijević E. (2001). Model of Formation of Monodispersed Colloids†. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(47), 11630–11635. doi:10.1021/jp011306a.
- Park H., Shin D. J., Yu J. (2021). Categorization of Quantum Dots, Clusters, Nanoclusters, and Nanodots. *J. Chem. Educ.*, 98, 703–709. Doi: 10.1021/acs.jchemed.0c01403.
- Pei L., Mori K., Adachi M. (2004). Formation Process of Two-Dimensional Networked Gold Nanowires by Citrate Reduction of AuCl₄-and the Shape Stabilization. *Langmuir*, 20(18), 7837–7843. doi: 10.1021/la049262v.
- Perera G. S., Yang, G., Nettles C. B., Perez F., Hollis T. K., Zhang D. (2016). Counterion Effects on Electrolyte Interactions with Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(41), 23604–23612. doi:10.1021/acs.jpcc.6b07885.
- Pfeiffer C., Rehbock C., Huhn D., Carrillo-Carrion C., de Aberasturi D. J., Merk V., Parak W. J. (2014). Interaction of colloidal nanoparticles with their local environment: the (ionic) nanoenvironment around nanoparticles is different from bulk and determines the physico-chemical properties of the nanoparticles. *Journal of The Royal Society Interface*, 11(96), 20130931–20130931. doi:10.1098/rsif.2013.0931.
- Pollard T. P., Beck T. L. (2016). Toward a quantitative theory of Hofmeister phenomena: From quantum effects to thermodynamics. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 23, 110–118. doi:10.1016/j.cocis.2016.06.015
- Polte J. (2015). Fundamental growth principles of colloidal metal nanoparticles – a new perspective. *CrystEngComm*, 17(36), 6809–6830. doi:10.1039/c5ce01014d
- Polte J., Ahner T. T., Delissen F., Sokolov S., Emmerling F., Thünemann A. F., Kraehnert, R. (2010a). Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled in Situ XANES and SAXS Evaluation. *Journal of the American Chemical Society*, 132(4), 1296–1301. doi:10.1021/ja906506j.

- Polte J., Erler R., Thünemann A. F., Sokolov S., Ahner T. T., Rademann K., Kraehnert R. (2010b). Nucleation and Growth of Gold Nanoparticles Studied via in situ Small Angle X-ray Scattering at Millisecond Time Resolution. *ACS Nano*, 4(2), 1076–1082. doi:10.1021/nn901499c.
- Polte J., Tuae X., Wuithschick M., Fischer A., Thuenemann A. F., Rademann K., Emmerling F. (2012). Formation Mechanism of Colloidal Silver Nanoparticles: Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles. *ACS Nano*, 6(7), 5791–5802. doi:10.1021/nn301724z.
- Polyakov A. Y., Lebedev V. A., Shirshin E. A., Rumyantsev A. M., Volikov A. B., Zhrebker A., Perminova I. V. (2017). Non-classical growth of water-redispersible spheroidal gold nanoparticles assisted by leonardite humate. *CrystEngComm*, 19(5), 876–886. doi:10.1039/c6ce02149b.
- Pong B.-K., Elim H. I., Chong J.-X., Ji W., Trout B. L., Lee J.-Y. (2007). New Insights on the Nanoparticle Growth Mechanism in the Citrate Reduction of Gold(III) Salt: Formation of the Au Nanowire Intermediate and Its Nonlinear Optical Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(17), 6281–6287. doi:10.1021/jp068666o.
- Privman V., Goia D. V., Park J., Matijević E. (1999). Mechanism of Formation of Monodispersed Colloids by Aggregation of Nanosize Precursors. *Journal of Colloid and Interface Science*, 213(1), 36–45. doi:10.1006/jcis.1999.6106.
- Quinten M. (2011). *Optical Properties of Nanoparticle Systems_Mie and Beyond*. Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA.
- Ramamoorthy R. K., Yildirim E., Barba E., Roblin P., Vargas J. A., Lacroix L.-M., Rodriguez-Ruiz I., Decorse P., Petkov V., Teychené S., Viau, G. (2020). The role of pre-nucleation clusters in the crystallization of gold nanoparticles. *Nanoscale*, 12, 16173-16188. doi:10.1039/D0NR03486J.
- Rattanawongwiboon T., Soontaranon S., Hemvichian K., Lertsarawut P., Laksee S., Picha R. (2022). Study on particle size and size distribution of gold nanoparticles by TEM and SAXS. *Radiation Physics and Chemistry*, 191, 109842. Doi: 10.1016/j.radphyschem.2021.109842.
- Robb D. T., & Privman V. (2008). Model of Nanocrystal Formation in Solution by Burst Nucleation and Diffusional Growth. *Langmuir*, 24(1), 26–35. doi:10.1021/la702097g.

- Rodríguez-González B., Mulvaney P., Liz-Marzán L. M. (2007). An Electrochemical Model for Gold Colloid Formation via Citrate Reduction. *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*, 221(3), 415–426. doi:10.1524/zpch.2007.221.3.415.
- Salas G., Costo R., Puerto-Morales M. (2012). Synthesis of Inorganic Nanoparticles. En de la Fuente J. M., Grazu V. (Eds.), *Frontiers of Nanoscience - Vol. 4 Nanobiotechnology*. Academic Press, Elsevier.
- Salvati R., Longo A., Carotenuto G., De Nicola S., Pepe G. P., Nicolais L., Barone A. (2005). UV–vis spectroscopy for on-line monitoring of Au nanoparticles size during growth. *Applied Surface Science*, 248(1-4), 28–31. doi: 10.1016/j.apsusc.2005.03.075.
- Santillán J. M. (2013). Estudio de las propiedades ópticas de materiales nanoestructurados y aplicaciones. Tesis de Doctor de la Universidad Nacional de La Plata en el área Física
- Scaffardi L. B., Pellegrini N., Sanctis O. de, Tocho J. O. (2004). Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy. *Nanotechnology*, 16(1), 158–163. doi:10.1088/0957-4484/16/1/030.
- Schmid G. M., Curley-Fiorino M. E. (1976). *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*; Bard, A. J., Ed.; Dekker: New York; Chapter IV-3, página 87.
- Schulz F., Homolka T., Bastús N. G., Puentes V., Weller H., Vossmeier T. (2014). Little Adjustments Significantly Improve the Turkevich Synthesis of Gold Nanoparticles. *Langmuir*, 30(35), 10779–10784. doi:10.1021/la503209b.
- Senoudi A. R., Chabane Sari, S. M., Hakem I. F. (2014). Analysis of the Evolution of Tannic Acid Stabilized Gold Nanoparticles Using Mie Theory. *International Journal of Analytical Chemistry*, 2014, 1–6. doi: 10.1155/2014/832657.
- Seshadri R., Subbanna G. N., Vijayakrishnan V., Kulkarni G. U., Ananthakrishna G., Rao C. N. R. (1995). Growth of Nanometric Gold Particles in Solution Phase. *The Journal of Physical Chemistry*, 99(15), 5639–5644. doi:10.1021/j100015a056
- Shafiq A. R., Abdul Aziz A., Mehrdel B. (2018). Nanoparticle Optical Properties: Size Dependence of a Single Gold Spherical Nanoparticle. *Journal of Physics: Conference Series*, 1083, 012040. doi: 10.1088/1742-6596/1083/1/012040.

- Shard A. G., Wright L., Minelli C. (2018). Robust and accurate measurements of gold nanoparticle concentrations using UV-visible spectrophotometry. *Biointerphases*, 13(6), 061002. doi: 10.1116/1.5054780.
- Shields S. P., Richards V. N., Buhro W. E. (2010). Nucleation Control of Size and Dispersity in Aggregative Nanoparticle Growth. A Study of the Coarsening Kinetics of Thiolate-Capped Gold Nanocrystals. *Chemistry of Materials*, 22(10), 3212–3225. doi:10.1021/cm100458b.
- Shrestha S., Wang B., Dutta P. (2020). Nanoparticle processing: Understanding and controlling aggregation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 102162. doi:10.1016/j.cis.2020.102162
- Siegel J., Kolská Z., Švorčík V., Slepicka P., Slepicková N. (2020). Review: Methods of Gold and Silver Nanoparticles Preparation. *Materials*, 13, 1. Doi: 10.3390/ma13010001.
- Singh A., Dubey S., Dubey H. (2019). Nanotechnology: The future engineering. *International Journal of Advance and Innovative Research*, Vol 6, Issue 2 (III), 330 – 333.
- Smoluchowski M. V. (1918) Versuch einer mathematischen Theorie der koagulationskinetik kolloider Lösungen. *Z Phys Chemie* 92:129-168.
- Smoluchowski M. (1917) Mathematical Theory of the Kinetics of the Coagulation of Colloidal Solutions. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 19, 129-135.
- Sogami I., Ise N. (1984). On the electrostatic interaction in macroionic solutions. *The Journal of Chemical Physics*, 81(12), 6320–6332. doi:10.1063/1.447541
- Sönnichsen C., Franzl T., Wilk T., Plessen G. von, Feldmann J. (2002). Plasmon resonances in large noble-metal clusters. *New Journal of Physics*, 4, 93–93. doi:10.1088/1367-2630/4/1/393.
- Stefancu A., Iancu S. D., Leopold L. F., Leopold N., (2020). Contribution of chemical interface damping to the shift of surface plasmon resonance energy of gold nanoparticles. *Romanian Reports in Physics* 72, 402.
- Stein B., Zopes D., Schmutde M., Schneider R., Mohsen A., Goroncy C., Graf C. (2015). Kinetics of aggregation and growth processes of PEG-stabilised mono- and multivalent

gold nanoparticles in highly concentrated halide solutions. *Faraday Discussions*, 181, 85–102. doi:10.1039/c5fd00024f.

Streszewski B., Jaworski W., Paclawski K., Csapó E., Dékány I., Fitzner K. (2012). Gold nanoparticles formation in the aqueous system of gold(III) chloride complex ions and hydrazine sulfate—Kinetic studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 397, 63–72. doi:10.1016/j.colsurfa.2012.01.03.

Suárez-López R., Puentes V. F., Bastús N. G., Hervés C., Jaime C. (2022). Nucleation and growth of gold nanoparticles in the presence of different surfactants. A dissipative particle dynamics study. *Sci Rep* 12, 13926. Doi: 10.1038/s41598-022-18155-2.

Sugimoto T. (2001). *Monodispersed Particles*. Elsevier.

Sugimoto T. (2003). Formation of Monodisperse Nano- and Micro-Particles Controlled in Size, Shape, and Internal Structure. *Chemical Engineering Technology*, 26(3), 313–321. Doi: 10.1002/ceat.200390048.

Sugimoto T. (1978). Effects of convection and Brownian motion on particle growth rate in colloidal dispersions. *AIChE Journal*, 24(6), 1125–1127. doi:10.1002/aic.690240629.

Sugimoto, T. (1987). Preparation of monodispersed colloidal particles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 28, 65–108. doi:10.1016/0001-8686(87)80009-x.

Szabó R., Lente G. (2021). General nucleation-growth type kinetic models of nanoparticle formation: possibilities of finding analytical solutions. *Journal of Mathematical Chemistry* 59:1808–1821. Doi: 10.1007/s10910-021-01265-z.

Székrenyes D. P., Pothorszky S., Zámbo D., Nagy N., Hajnal Z., Osváth Z., Zolnai Z., Deák A. (2020). Single-nanoparticle spectroscopy in colloid chemistry. *Anyagtudományi Szimpózium Mátraháza 2020 szeptember 23-25 Oldal*18.

Takiyama K. (1958). Formation and Aging of Precipitates. VIII. Formation of Monodisperse Particles (1) Gold Sol Particles by Sodium Citrate Method. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 31(8), 944–950. doi:10.1246/bcsj.31.944.

Tanuma T. (2017). *Advances in Steam Turbines for Modern Power Plants*, pág. 173 y 174. Woodhead Publishing - Elsevier.

- Thanh N. T. K., Maclean N., Mahiddine S. (2014). Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution. *Chemical Reviews*, 114(15), 7610–7630. doi:10.1021/cr400544s.
- Tholen A. R. (1986). Adhesion and sintering of small particles, in *Contribution of Clusters Physics to Materials Science and Technology: From Isolated Clusters to Aggregated Materials*, J. Davenas and P.M. Rabette editors. NATO SCIENCE SERIES: E: 104.
- Tran T.-H., Nguyen, T.-D. (2011). Controlled growth of uniform noble metal nanocrystals: Aqueous-based synthesis and some applications in biomedicine. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 88(1), 1–22. doi:10.1016/j.colsurfb.2011.07.01.
- Tsekov R., Georgiev P., Simeonova S., Balashev K. (2017). Quantifying the Blue Shift in the Light Absorption of Small Gold Nanoparticles. *C. R. Acad. Bulg. Sci.* 70 1237-1246 [arXiv 1702.04513].
- Tufail A., Wasi K. (2013). Size Variation of Gold Nanoparticles Synthesized Using Tannic Acid in Response to Higher Chloroauric Acid Concentrations. *World Journal of Nano Science and Engineering*, 3, 62-68. Doi: 10.4236/wjnse.2013.33009.
- Turkevich J., Stevenson P. C., Hillier J. (1951). A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, 11, 55. doi:10.1039/df9511100055.
- Tyagi H., Kushwaha A., Kumar A., Aslam M. (2011). pH-dependent synthesis of stabilized gold nanoparticles using ascorbic acid. *International Journal of Nanoscience* Vol. 10, Nos. 4 & 5, 857-860. Doi:10.1142/s0219581x11009301.
- Tyagi H., Kushwaha A., Kumar A., Aslam M. (2016). A Facile pH Controlled Citrate-Based Reduction Method for Gold Nanoparticle Synthesis at Room Temperature. *Nanoscale Research Letters*, 11(1). doi:10.1186/s11671-016-1576-5.
- Underwood S., Mulvaney P. (1994). Effect of the Solution Refractive Index on the Color of Gold Colloids. *Langmuir*, 10(10), 3427–3430. doi: 10.1021/la00022a011.
- Veshchunov M. S., Tarasov V. I. (2014). Extension of the Smoluchowski Theory to Transitions from Dilute to Dense Regime of Brownian Coagulation: Triple Collisions. *Aerosol Science and Technology*, 48(8), 813–821. doi:10.1080/02786826.2014.931567.

- Vidal-Iglesias F. J., Solla-Gullón J., Rodes A., Herrero E., Aldaz A. (2012). Understanding the Nernst Equation and Other Electrochemical Concepts: An Easy Experimental Approach for Students. *Journal of Chemical Education*, 89(7), 936–939. doi:10.1021/ed2007179.
- Viswanatha R., Sarma D. D. (2007). Growth of Nanocrystals in Solution. En Rao C. N. R., Müller A., Cheetham A. K. (Eds.), *Nanomaterials Chemistry*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.
- Vreeland E. C., Watt J., Schober G. B., Hance B. G., Austin M. J., Price A. D., Huber D. L. (2015). Enhanced Nanoparticle Size Control by Extending LaMer's Mechanism. *Chemistry of Materials*, 27(17), 6059–6066. doi:10.1021/acs.chemmater.5b02510.
- Wagner J., Köhler J. M. (2005). Continuous Synthesis of Gold Nanoparticles in a Microreactor. *Nano Letters*, 5(4), 685–691. doi:10.1021/nl050097t.
- Wall J. F., Grieser F., Zukoski C. F. (1997). Monitoring chemical reactions at the gold/solution interface using atomic force microscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 93(22), 4017–4020. doi:10.1039/a704398h.
- Wang F. V. Richards N., Shields S. P., Buhro W. E. (2014). Kinetics and Mechanisms of Aggregative Nanocrystal Growth. *Chem. Mater.* 26, 5–21. doi.org/10.1021/cm402139r.
- Wang S., Qian K., Bi X., Huang W. (2009). Influence of Speciation of Aqueous HAuCl_4 on the Synthesis, Structure, and Property of Au Colloids. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(16), 6505–6510. doi:10.1021/jp811296m.
- Wang Y., He J., Liu C., Chong W. H., Chen H. (2014). Thermodynamics versus Kinetics in Nanosynthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, 54(7), 2022–2051. doi:10.1002/anie.201402986.
- Watzky M. A., Finke R. G. (1997). Nanocluster Size-Control and “Magic Number” Investigations. Experimental Tests of the “Living-Metal Polymer” Concept and of Mechanism-Based Size-Control Predictions Leading to the Syntheses of Iridium(0) Nanoclusters. *Chemistry of Materials*, 9(12), 3083–3095. doi:10.1021/cm9704387.
- Wen T., Brush, L. N., Krishnan K. M. (2014). A generalized diffusion model for growth of nanoparticles synthesized by colloidal methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, 419, 79–85. doi:10.1016/j.jcis.2013.12.018.

- Whitehead C. B., Özkar S., Finke R. G. (2021). LaMer's 1950 model of particle formation: a review and critical analysis of its classical nucleation and fluctuation theory basis, of competing models and mechanisms for phase-changes and particle formation, and then of its application to silver halide, semiconductor, metal, and metal-oxide nanoparticles. *Materials advances*, 2021 Vol.2 (1), p.186-235. Doi: 10.1039/D0MA00439A.
- Wiesner M. R., Bottero J.-Y. (2017). *Environmental Nanotechnology - Applications and Impacts of Nanomaterials (Segunda Edición)*. McGraw-Hill Education.
- Woehl T. J., Park C., Evans J. E., Arslan I., Ristenpart W. D., Browning N. D. (2013). Direct Observation of Aggregative Nanoparticle Growth: Kinetic Modeling of the Size Distribution and Growth Rate. *Nano Letters*, 14(1), 373–378. doi:10.1021/nl4043328.
- Wu N., Lu X., An R., Ji X. (2021). Thermodynamic analysis and modification of Gibbs–Thomson equation for melting point depression of metal nanoparticles. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 31, 198-205. Doi: 10.1016/j.cjche.2020.11.035.
- Wu W.-T., Chen C.-H., Chiang C.-Y., Chau L.-K. (2018). Effect of Surface Coverage of Gold Nanoparticles on the Refractive Index Sensitivity in Fiber-Optic Nanoplasmonic Sensing. *Sensors*, 18(6), 1759. doi: 10.3390/s18061759.
- Wu Z., Yang S., Wu W. (2016). Shape control of inorganic nanoparticles from solution. *Nanoscale*, 8(3), 1237–1259. doi:10.1039/c5nr07681a.
- Wuithschick M., Birnbaum A., Witte S., Sztucki M., Vainio U., Pinna N., Polte J. (2015). Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis. *ACS Nano*, 9(7), 7052–7071. doi:10.1021/acsnano.5b01579.
- Xia H., Xiahou Y., Zhang P., Ding W., Wang D. (2016). Revitalizing the Frens Method to Synthesize Uniform, Quasi-Spherical Gold Nanoparticles with Deliberately Regulated Sizes from 2 to 330 nm. *Langmuir*, 32(23), 5870–5880. doi:10.1021/acs.langmuir.6b01312.
- Xie J., Zhang Q., Lee J. Y., Wang D. I. C. (2008). The Synthesis of SERS-Active Gold Nanoflower Tags for In Vivo Applications. *ACS Nano*, 2(12), 2473–2480. doi:10.1021/nn800442q.

- Yakubovsky D. I., Arsenin A. V., Stebunov Y. V., Fedyanin D. Y., Volkov V. S. (2017). Optical constants and structural properties of thin gold films. *Optics Express*, 25(21), 25574. doi: 10.1364/oe.25.025574.
- Yamada K., Miyajima K., Mafuné F. (2007). Thermionic Emission of Electrons from Gold Nanoparticles by Nanosecond Pulse-Laser Excitation of Interband. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(30), 11246–11251. doi: 10.1021/jp0730747.
- You H., Fang J. (2016). Particle-mediated nucleation and growth of solution-synthesized metal nanocrystals: A new story beyond the LaMer curve. *Nano Today*, 11(2), 145–167. doi:10.1016/j.nantod.2016.04.003.
- Zabetakis K., Ghann, W. E., Kumar S., Daniel M. C. (2012). Effect of high gold salt concentrations on the size and polydispersity of gold nanoparticles prepared by an extended Turkevich–Frens method. *Gold Bulletin* 45:203–211. Doi: 10.1007/s13404-012-0069-2.
- Zarschler K., Rocks L., Licciardello N., Boselli L., Polo E., Garcia K. P., Dawson, K. A. (2016). Ultrasmall inorganic nanoparticles: State-of-the-art and perspectives for biomedical applications. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 12(6), 1663–1701. doi: 10.1016/j.nano.2016.02.019.
- Zhao J., Friedrich B. (2015). Synthesis of Gold Nanoparticles via Chemical Reduction Method. Doi:10.13140/RG.2.2.28933.35049.
- Zhao L., Ji X., Sun X., Li J., Yang W., Peng X. (2009). Formation and Stability of Gold Nanoflowers by the Seeding Approach: The Effect of Intraparticle Ripening. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(38), 16645–16651. doi:10.1021/jp9058406.
- Zhao L., Jiang D., Cai Y., Ji X., Xie R., Yang W. (2012). Tuning the size of gold nanoparticles in the citrate reduction by chloride ions. *Nanoscale*, 4(16), 5071. doi:10.1039/c2nr30957b.
- Zheng Y., Zhong X., Li Z., Xia Y. (2013). Successive, Seed-Mediated Growth for the Synthesis of Single-Crystal Gold Nanospheres with Uniform Diameters Controlled in the Range of 5-150 nm. *Particle & Particle Systems Characterization*, 31(2), 266–273. doi:10.1002/ppsc.201300256

- Zhou Y., Lin W., Yang F., Fang W., Huang J., Li Q. (2014). Insights into formation kinetics of gold nanoparticles using the classical JMAK model. *Chemical Physics*, 441, 23–29. doi:10.1016/j.chemphys.2014.07.00.
- Zhou Y., Wang H., Lin W., Lin L., Gao Y., Yang F., Du M., Fang W., Huang J., Sun D., Li Q. (2013). Quantitative nucleation and growth kinetics of gold nanoparticles via model-assisted dynamic spectroscopic approach. *J Colloid Interface Sci.* 407: 8-16. Doi: 10.1016/j.jcis.2013.06.027.
- Ziegler C., Eychmüller A. (2011). Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15–300 nm. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(11), 4502–4506. doi: 10.1021/jp1106982.
- Zuber A., Purdey M., Schartner E., Forbes C., van der Hoek B., Giles D., Ebendorff-Heidepriem H. (2016). Detection of gold nanoparticles with different sizes using absorption and fluorescence-based method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 227, 117–127. doi: 10.1016/j.snb.2015.12.044.

Otros – figura 3.2

- Afrapoli Z. B., Majidi R. F., Negahdari B., Tavoosidana G. (2018). ‘Inversed Turkevich’ method for tuning the size of Gold nanoparticles: evaluation the effect of concentration and temperature. *Nanomed Res J* 3(4):190-196, Autumn 2018.
- Galletto P., Brevet P. F., Girault H. H., Antoine, R., & Broyer, M. (1999). Enhancement of the Second Harmonic Response by Adsorbates on Gold Colloids: The Effect of Aggregation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(41), 8706–8710. doi: 10.1021/jp991937t.
- Ghosh S. K., Pal A., Kundu, S., Nath, S., & Pal, T. (2004). Fluorescence quenching of 1-methylaminopyrene near gold nanoparticles: size regime dependence of the small metallic particles. *Chemical Physics Letters*, 395(4-6), 366–372. doi: 10.1016/j.cplett.2004.08.016.
- Iqbal M., Usanase, G., Oulmi K., Aberkane F., Bendaikha T., Fessi H., Elaissari, A. (2016). Preparation of gold nanoparticles and determination of their particles size via different methods. *Materials Research Bulletin*, 79, 97–104. doi: 10.1016/j.materresbull.2015.12.026.

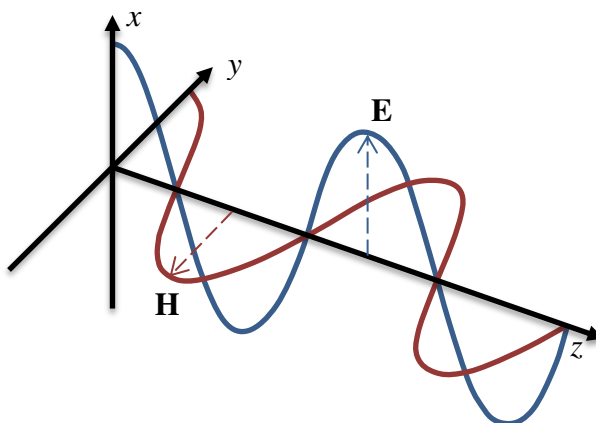
- Link S., El-Sayed M. A. (1999). Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, 103(21), 4212–4217. doi: 10.1021/jp984796o.
- Logunov, S. L., Ahmadi, T. S., El-Sayed, M. A., Khoury, J. T., & Whetten, R. L. (1997). Electron Dynamics of Passivated Gold Nanocrystals Probed by Subpicosecond Transient Absorption Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(19), 3713–3719. doi: 10.1021/jp962923f.

ANEXOS

ANEXO 1: La teoría de Mie y Extensiones

Presunciones:

- Partículas esféricas con una superficie “suave”.
- Inmersas en un medio no absorbente.
- Aplicable solo para ondas planas propagándose, ecuación: $\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos(kz - \omega t + \phi_0) \equiv \mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp(i\phi)$



E_0 es la amplitud; k es la onda de propagación ($2\pi/\lambda$), ω es la frecuencia circular (kc), ϕ_0 es la fase inicial y ϕ es la fase de la onda ($kz - \omega t + \phi_0$). \mathbf{H} corresponde al campo magnético.

- Solo ocurre dispersión simple (single scattering).
- Solución solo para el campo alejado (far field).

El sistema se plantea como la solución de las ecuaciones de Maxwell, las cuales comprenden.

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0\end{aligned}\tag{1}$$

Donde \mathbf{D} , \mathbf{B} y \mathbf{J} . Si la luz se propaga en el vacío entonces las ecuaciones de Maxwell son

$$\begin{aligned}\nabla \times \mathbf{E} &= -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \\ \nabla \times \mathbf{H} &= \mathbf{J}_0 + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} \\ \nabla \cdot \mathbf{D} &= \rho_0 \\ \nabla \cdot \mathbf{B} &= 0\end{aligned}\tag{2}$$

donde \mathbf{J}_0 y ρ_0 son la densidad de corriente y densidad de carga en el vacío respectivamente. Asimismo, \mathbf{D} y \mathbf{B} son definidos por

$$\begin{aligned} D &= \varepsilon_0 E \\ B &= \mu_0 H \end{aligned} \quad (3)$$

ε_0 y μ_0 son la permitividad y permeabilidad en el vacío respectivamente.

Para el caso de una fuente electromagnética que incide en un medio es necesario añadir otras relaciones que consideran los efectos del medio a los ya establecidos en el vacío.

$$\begin{aligned} D &= \varepsilon E \equiv \varepsilon_0 E + P \\ B &= \mu H \equiv \mu_0 H + \mu_0 M \end{aligned} \quad (4)$$

Aquí P es la polarización eléctrica y M la magnetización. Estos términos no existen en el vacío.

Adicionalmente son requeridas otras relaciones, llamadas *constitutivas*, para definir el sistema de ecuaciones de (1) y (4):

$$\begin{aligned} J &= \sigma E \\ P &= \varepsilon_0 \chi E \end{aligned} \quad (5)$$

donde σ es la *conductividad* y χ es la *susceptibilidad* eléctrica. Estos coeficientes fenomenológicos ε , σ , μ y χ dependen del medio bajo consideración, pero puede asumirse que son independientes de los campos (el medio es *lineal*), independiente de la posición (el medio es *homogéneo*) e independiente de la dirección (el medio es *isotrópico*).

El interés es más marcado en los campos eléctrico y magnético, por tanto, combinando las dos primeras relaciones de (1) y las ecuaciones (4) y (5), tendremos:

$$\begin{aligned} \nabla \times E &= -\frac{\partial(\mu H)}{\partial t} \equiv -\mu \frac{\partial H}{\partial t} \\ \nabla \times H &= \sigma E + \frac{\partial(\varepsilon_0 E + \varepsilon_0 \chi_e E)}{\partial t} \equiv \sigma E + \varepsilon_0(1 + \chi) \frac{\partial E}{\partial t} \end{aligned} \quad (6)$$

Volviendo a la ecuación de la onda plana, esta se descompone en los componentes eléctrico y magnético:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_c &= \mathbf{E}_0 \exp(\mathbf{i}k \cdot \mathbf{z} - i\omega t) \\ \mathbf{H}_c &= \mathbf{H}_0 \exp(\mathbf{i}k \cdot \mathbf{z} - i\omega t) \end{aligned} \quad (7)$$

Los subíndices c y 0 corresponden a complejo y la fuente inicial respectivamente. Utilizando las ecuaciones (6) y (7) obtenemos

$$\begin{aligned} \nabla \times \mathbf{E}_c &= -\mu \frac{\partial \mathbf{H}_c}{\partial t} = -\mu(-i\omega)\mathbf{H}_c \equiv i\mu\omega\mathbf{H}_c \\ \nabla \times \mathbf{H}_c &= \sigma \mathbf{E}_c + \varepsilon_0(1 + \chi)(-i\omega)\mathbf{E}_c \equiv -i\omega\varepsilon\mathbf{E}_c \end{aligned} \quad (8)$$

Aquí $\varepsilon = \varepsilon_0(1 + \chi) + i(\sigma/\omega)$, aplicando el *curl* ($\nabla \times$) a la ecuación (8) obtenemos:

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_c) &= i\mu\omega \nabla \times \mathbf{H}_c \equiv \omega\varepsilon\mu^2 \mathbf{E}_c \\ \nabla \times (\nabla \times \mathbf{H}_c) &= -i\omega\varepsilon \nabla \times \mathbf{E}_c \equiv \omega\varepsilon\mu^2 \mathbf{H}_c \end{aligned} \quad (9)$$

Usando la siguiente relación para cualquier vector \mathbf{A}

$$\nabla \times (\nabla \times A) = \nabla(\nabla \cdot A) - \nabla \cdot (\nabla A) \quad (10)$$

Aplicando esta última relación a E y H :

$$\nabla \times (\nabla \times E_C) = \nabla(\nabla \cdot E_C) - \nabla \cdot (\nabla E_C) \equiv \nabla \left(\frac{\rho}{\varepsilon} \right) - \nabla^2 E_C = -\nabla^2 E_C \quad (11)$$

$$\nabla \times (\nabla \times H_C) = \nabla(\nabla \cdot H_C) - \nabla \cdot (\nabla H_C) \equiv \nabla(0) - \nabla^2 H_C = -\nabla^2 H_C$$

Remplazando esta última ecuación en la ecuación (9) obtenemos la denominada ecuación de Helmholtz:

$$\nabla^2 \mathbf{E} + k^2 \mathbf{E} = 0 \quad (12)$$

$$\nabla^2 \mathbf{H} + k^2 \mathbf{H} = 0$$

donde k está definido por la siguiente relación: $k^2 = \omega^2 \varepsilon \mu$.

Para resolver las ecuaciones de onda, ecuación (12), \mathbf{E} y \mathbf{H} se expresan como combinaciones lineales de las funciones vectoriales \mathbf{M} y \mathbf{N} . Estas ecuaciones satisfacen la ecuación de la onda (12) y se relacionan mediante

$$\mathbf{N} = \frac{1}{k} \nabla \times \mathbf{M} \quad (13)$$

Adicionalmente M puede ser expresado en términos de la función escalar ψ , usando

$$\mathbf{M} = \nabla \times \mathbf{r} \psi \quad (14)$$

donde \mathbf{r} es un vector constante en la dirección del vector unitario \hat{e}_r , y la función escalar también satisface la ecuación de la onda, esto es

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (15)$$

Los componentes completos de M y N son:

$$\begin{aligned} M_r &= 0, & kN_r &= \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[r^2 \frac{\partial(r\psi)}{\partial r} \right] + k^2 r\psi \\ M_\theta &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial(r\psi)}{\partial \phi}, & kN_\theta &= \frac{1}{r} \frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r \partial \theta} \\ M_\phi &= -\frac{1}{r} \frac{\partial(r\psi)}{\partial \theta}, & kN_\phi &= \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial^2(r\psi)}{\partial r \partial \phi} \end{aligned} \quad (16)$$

Aplicando el método de separación de variables a la variable dependiente ψ de (15):

$$\psi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (17)$$

El despeje de los diversos términos es:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 rR(r)}{dr^2} + \left[k^2 - \frac{n(n+1)}{r^2} \right] rR(r) &= 0 \\ \frac{1}{\sin \theta} \frac{d}{d\theta} \left(\sin \theta \frac{d\Theta(\theta)}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2 \theta} \right] \Theta(\theta) &= 0 \\ \frac{d^2 \Phi(\varphi)}{d\varphi^2} + m^2 \Phi(\varphi) &= 0 \end{aligned} \quad (18)$$

donde n es un entero y m puede asumir valores enteros de $0, 1, \dots, +n$.

Cuyas soluciones para cada variable son:

$$\begin{aligned} r: R(r) &= \left\{ j_n(r), o y_n(r), o h_n^{(1)} o h_n^{(2)} \right\} \equiv z_n(r) \\ \theta: \Theta(\theta) &= P_n^{(m)}(\cos \theta) \\ \phi: \Phi_1(\phi) &= \text{sen}(m\phi) \quad \text{y} \quad \Phi_2(\phi) = \text{cos}(m\phi) \end{aligned} \quad (19)$$

donde P_n^m son los Polinomios de Legendre; j_n y y_n son las funciones esféricas de Bessel de primera y segunda clase respectivamente; y $h_n^{(1)}$ y $h_n^{(2)}$ de tercera clase

Por lo tanto, la solución parcial para ψ se puede descomponer en dos términos asociados al coseno y al seno, por simplicidad llamaremos a ellos *even* (e) y *odd* (o) respectivamente.

$$\begin{aligned} \psi_{emn} &= \text{cos}(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(r) \\ \psi_{onm} &= \text{sin}(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(r) \end{aligned} \quad (20)$$

Considerando estas soluciones parciales en la total se obtiene

$$\psi = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \left\{ a_l \text{cos}(m\phi) + b_l \text{sin}(m\phi) \right\} \left\{ P_n^{(m)}(\cos \theta) \right\} \left\{ z_n(kr) \right\} \quad (21)$$

También puede definirse la solución anterior en componentes u y v de la siguiente manera:

$$\psi = \begin{bmatrix} u = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \text{cos}(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) \\ v = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n \text{sin}(m\phi) P_n^m(\cos \theta) z_n(kr) \end{bmatrix} \quad (22)$$

Usando estas expresiones (20) en la solución para M y N obtenemos los vectores esféricos armónicos generados por ψ_{emn} y ψ_{onm} :

$$M_{emn} = \frac{-m}{\sin \theta} \text{sin } m\phi P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho) \hat{e}_\theta - \text{cos } m\phi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{e}_\phi \quad (23)$$

$$M_{onm} = \frac{m}{\sin \theta} \text{cos } m\phi P_n^m(\cos \theta) z_n(\rho) \hat{e}_\theta - \text{sin } m\phi \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} z_n(\rho) \hat{e}_\phi \quad (24)$$

$$\begin{aligned} N_{emn} &= \frac{z_n(\rho)}{\rho} \text{cos}(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos \theta) \hat{e}_r + \text{cos}(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos \theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{e}_\theta \\ &\quad - m \text{sin}(m\phi) \frac{P_n^m(\cos \theta)}{\sin \theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{e}_\phi \end{aligned} \quad (25)$$

$$N_{omn} = \frac{z_n(\rho)}{\rho} \sin(m\phi) n(n+1) P_n^m(\cos\theta) \hat{e}_r + \sin(m\phi) \frac{dP_n^m(\cos\theta)}{d\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{e}_\theta - m \cos(m\phi) \frac{P_n^m(\cos\theta)}{\sin\theta} \frac{1}{\rho} \frac{d}{d\rho} [\rho z_n(\rho)] \hat{e}_\phi \quad (26)$$

donde $\rho = kr$ y $z = R\sqrt{\rho}$

La dificultad que aparece ahora es que las condiciones de frontera se plantean en coordenadas esféricas siendo la onda incidente plana (definidas en coordenadas cartesianas)

$$\begin{aligned} \mathbf{E} &= \mathbf{a}_x e^{-ikz+i\omega t}, \\ \mathbf{H} &= \mathbf{a}_y e^{-ikz+i\omega t} \end{aligned} \quad (27)$$

donde \mathbf{a}_x and \mathbf{a}_y son vectores unitarios a lo largo de los ejes x y y .

La onda plana puede ser escrita como el vector esférico armónico, ecuación (21), y esta queda

$$\mathbf{E}_i = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=-n}^n (B_{emn} \mathbf{M}_{emn} + B_{omn} \mathbf{M}_{omn} + A_{emn} \mathbf{N}_{emn} + A_{omn} \mathbf{N}_{omn}) \quad (28)$$

Se considera que la onda plana es polarizada en la dirección x y moviéndose a lo largo del eje z . Por consideraciones de ortogonalidad solo $m = 1$ contribuye, de modo que la expresión anterior queda como:

$$\mathbf{E}_i = \sum_{n=0}^{\infty} (B_{e1n} \mathbf{M}_{e1n} + B_{o1n} \mathbf{M}_{o1n} + A_{e1n} \mathbf{N}_{e1n} + A_{o1n} \mathbf{N}_{o1n}) \quad (29)$$

Los diferentes coeficientes de A y B son calculados usando propiedades de ortogonalidad, basados en la siguiente ecuación

$$B_{emn} = \frac{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi E_i \cdot \mathbf{M}_{emn} \sin\theta d\theta d\phi}{\int_0^{2\pi} \int_0^\pi |\mathbf{M}_{emn}|^2 \sin\theta d\theta d\phi} \quad (30)$$

Se puede demostrar que B_{emn} y $A_{omn} = 0$. De aquí que

$$E_i = \sum_{n=1}^{\infty} [B_{o1n} M_{o1n}^{(1)} + A_{e1n} N_{e1n}^{(1)}] \quad (31)$$

El superíndice (1) se considera en la solución para z_n , la función esférica de Bessel de primera clase, debido a que esta función es finita para todo el espacio considerado para la onda incidente. B_{o1n} y A_{e1n} son calculados usando la relación similar al de la ecuación (30) y estos quedan así

$$B_{o1n} = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)} \quad (32)$$

y

$$A_{e1n} = -i E_0 i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \quad (33)$$

Con estos resultados la expansión de la onda plana en coordenadas esféricas es

$$E_i = E_0 \sum_{n=0}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[M_{o1n}^{(1)} - iN_{e1n}^{(1)} \right] \quad (34)$$

Habiendo obtenido el campo eléctrico para la onda incidente se procede a determinar el campo magnético, \mathbf{H} , mediante el *curl* de \mathbf{E} ; esta es:

$$H_i = \frac{-k}{\omega\mu} E_0 \sum_{n=1}^{\infty} i^n \frac{2n+1}{n(n+1)} \left[M_{e1n}^{(1)} + iN_{o1n}^{(1)} \right] \quad (35)$$

Dos campos adicionales deben calcularse: la onda dispersa fuera de la esfera, que involucra funciones esféricas Hankel de primera clase, y la onda producida dentro de la esfera misma, que involucra funciones esféricas Bessel de primera clase. La razón de esta aparente asimetría es que las funciones Hankel son singulares en el infinito; mientras que las funciones esféricas Bessel de segunda clase son singulares en el origen; por esta razón es que la onda interna debe contener solo funciones Bessel de primera clase.

Haciendo la expansión para los campos dentro de la partícula (\mathbf{E}_1 y \mathbf{H}_1) y usando el mismo procedimiento aplicado a la onda incidente, obtenemos

$$E_1 = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[c_n M_{o1n}^{(1)} - i d_n N_{e1n}^{(1)} \right] \quad (36)$$

$$H_1 = \frac{-k_1}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[d_n M_{e1n}^{(1)} + i c_n N_{o1n}^{(1)} \right] \quad (37)$$

donde $E_n = i^n E_0 \frac{2n+1}{n(n+1)}$, k_1 es la longitud de onda (*wavenumber*) y μ_1 es la permeabilidad

de la partícula esférica. Aquí c_n y d_n son otro par de coeficientes indeterminados y la elección de $j_n(k_1 r)$, por el superíndice (1), está basado en el hecho de que los campos son finitos en el origen.

En la región fuera de la esfera j_n y y_n se comportan bien; por lo tanto, la expansión del campo disperso requiere de ambas funciones. Se puede usar tanto $h_n^{(1)}$ como $h_n^{(2)}$, pero debido a que la función esférica de Bessel $h_n^{(1)}(kr)$ muestra un carácter asintótico para grandes valores de r , ver ecuación (38), mientras que $h_n^{(2)}$ no, solo es necesario considerar a $h_n^{(1)}$.

$$h_n^{(1)}(kr) \approx \frac{i^{n+1}}{kr} e^{-ikr} \quad (38)$$

Y del mismo modo como se derivaron las expresiones para los campos incidentes y dentro de la partícula, los campos dispersados (*scattered*) se determinan así

$$E_s = \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[-b_n M_{o1n}^{(3)} + i a_n N_{e1n}^{(3)} \right] \quad (39)$$

$$H_s = \frac{k}{\omega\mu_1} \sum_{n=1}^{\infty} E_n \left[a_n M_{e1n}^{(3)} + i b_n N_{o1n}^{(3)} \right] \quad (40)$$

el superíndice (3) corresponde al función z_n equivalente a $h_n^{(1)}$.

Las condiciones de frontera son, en forma simplificada, la de la continuidad del campo eléctrico y magnético en la superficie de la esfera, así como de sus componentes tangenciales. Matemáticamente esto se plantea así

$$\begin{aligned}
 n \times (H_2 - H_1) &= 0 \\
 n \times (E_2 - E_1) &= 0 \\
 n \cdot (m_2^2 E_2 - m_1^2 E_1) &= 0 \\
 n \cdot (H_2 - H_1) &= 0
 \end{aligned} \tag{41}$$

Los suscriptos 1 y 2 corresponden a la parte interior y exterior de la esfera respectivamente, y n es el vector unitario correspondiente.

Las condiciones de frontera, expresadas por la continuidad de las cuatro funciones localizadas dentro de los corchetes, asume la forma:

$$\begin{aligned}
 j_n(mx)c_n + h_n^{(1)}(x)b_n &= j_n(x) \\
 \mu [mxj_n(mx)] + \mu_1 [xh_n^{(1)}(x)]b_n &= \mu_1 [xj_n(x)] \\
 \mu mj_n(mx)d_n + \mu_1 h_n^{(1)}(x)a_n &= \mu_1 j_n(x) \\
 [mxj_n(mx)]d_n + m[xh_n^{(1)}(x)]a_n &= m[xj_n(x)]
 \end{aligned} \tag{42}$$

donde x y m son definidos como, aquí a representa el radio de la esfera:

$$x = ka = \frac{2\pi Na}{\lambda}, \quad m = \frac{k_1}{k} = \frac{N_1}{N} \tag{43}$$

N_1 y N son los índices de refracción de la partícula y el medio respectivamente. Las cuatro ecuaciones de (42) son resueltas fácilmente para los coeficientes dentro de la partícula.

$$\begin{aligned}
 c_n &= \frac{\mu_1 j_n(x) [xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [xj_n(x)]'}{\mu_1 j_n(mx) [xh_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [mxj_n(mx)]'} \\
 d_n &= \frac{\mu_1 mj_n(x) [xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 mh_n^{(1)}(x) [xj_n(x)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mxj_n(mx)]'}
 \end{aligned} \tag{44}$$

y los coeficientes de dispersión (*scattering*)

$$\begin{aligned}
 a_n &= \frac{\mu m^2 j_n(mx) [xj_n(x)]' - \mu_1 j_n(x) [mxj_n(mx)]'}{\mu m^2 j_n(mx) [xh_n^{(1)}(x)]' - \mu_1 h_n^{(1)}(x) [mxj_n(mx)]'} \\
 b_n &= \frac{\mu_1 j_n(mx) [xj_n(x)]' - \mu j_n(x) [mxj_n(mx)]'}{\mu_1 j_n(mx) [xh_n^{(1)}(x)]' - \mu h_n^{(1)}(x) [mxj_n(mx)]'}
 \end{aligned} \tag{45}$$

Los coeficientes de dispersión pueden ser simplificados si se introducen las funciones de Ricatti-Bessel:

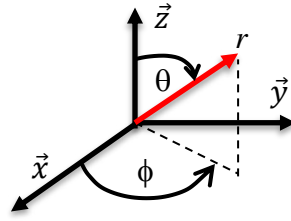
$$\psi_n(\rho) = \rho j_n(\rho), \quad \xi_n(\rho) = \rho h_n^{(1)}(\rho) \tag{46}$$

Si se toma la permeabilidad de la partícula y el medio circundante a ser el mismo, entonces

$$a_n = \frac{m\psi_n(mx)\psi'_n(x) - \psi_n(y)\psi'_n(mx)}{m\psi_n(mx)\zeta'_n(x) - \zeta_n(x)\psi'_n(mx)} \quad (47)$$

$$b_n = \frac{\psi_n(mx)\psi'_n(x) - m\psi_n(y)\psi'_n(mx)}{\psi_n(mx)\zeta'_n(x) - m\zeta_n(x)\psi'_n(mx)}$$

Para calcular la sección transversal del coeficiente de extinción, se usa la ecuación (48) deducida para una onda plana incidente en la dirección de propagación, $\theta = 0$. Ver figura siguiente para establecer similitud geométrica.



$$C_{ext} = \frac{4\pi}{k^2} \text{Re}\{S(0)\} \quad (48)$$

donde $S(\theta)$ es definida por la siguiente ecuación:

$$S_1(\theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos \theta) + b_n \tau_n(\cos \theta)\} \quad (49)$$

Que evaluado en $\theta = 0$ se obtiene

$$S(0) = \frac{1}{2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n + b_n) \quad (50)$$

Finalmente:

$$C_{ext} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1) \text{Re}(a_n + b_n) \quad (51)$$

Teoría de Gans

Para un esferoide alargado de relación de aspecto a/b , donde b es el eje más pequeño ($a > b = c$), el σ_{ext} promediado sobre toda la orientación posible en el espacio es:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi V \epsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_j \frac{\frac{1}{P_j^2} \epsilon_2(\omega, R)}{\left[\epsilon_1(\omega, R) + \frac{1-P_j}{P_j} \epsilon_m \right]^2 + \epsilon_2(\omega, R)^2} \quad (52)$$

$$P_a = \frac{1-e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1+e}{1-e} \right) - 1 \right] \quad (53)$$

$$P_b = P_c = \frac{1 - P_a}{2} \quad (54)$$

$$e = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2} \quad (55)$$

donde λ es la longitud de onda de los fotones entrantes, ε_1 y ε_2 son los componentes real e imaginario de la función dieléctrica del oro, ε_m es la constante dieléctrica real de la matriz, $V = (4\pi/3)ab^2$ es el volumen, y e es la excentricidad del esferoide.

Teoría del medio efectivo (EMT)

Maxwell-Garnett

Describe el vínculo entre el efecto de la función dieléctrica efectiva y la fracción de volumen de la inclusión (f) y se puede expresar como

$$\frac{\varepsilon_{efectivo} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{efectivo} + 2\varepsilon_m} = f \frac{\varepsilon - \varepsilon_m}{\varepsilon + 2\varepsilon_m} \quad (56)$$

donde ε_m y ε son las funciones dieléctricas del medio circundante y del material en sí.

Bruggeman

Hace una mejora al modelo de Maxwell-Garnett, expresada en la siguiente ecuación:

$$f \frac{\varepsilon - \varepsilon_{efectivo}}{\varepsilon + 2\varepsilon_{efectivo}} + (1 - f) \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{efectivo}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{efectivo}} = 0 \quad (57)$$

donde f es la fracción volumétrica del componente 1 (oro); ε es la constante dieléctrica del oro y ε_m es la constante dieléctrica del agua; $\varepsilon_{efectivo}$ es la constante dieléctrica de la mezcla resultante del oro y agua.

Granqvist y Hunderi ampliaron la EMT de Maxwell-Garnett al introducir un factor de fase en la ecuación de campo local de Lorentz. Al hacerlo, llegaron a la siguiente ecuación para la función dieléctrica efectiva ($\varepsilon_{efectivo}$) de un conjunto de nanopartículas integradas en un medio circundante con permitividad dieléctrica ε_m :

$$\varepsilon_{efectivo} = \varepsilon_m \frac{1 + \left(1 - \frac{1}{3} e^{i\delta}\right) \sum f_j \alpha_j'}{1 - \frac{1}{3} e^{i\delta} \sum f_j \alpha_j'} \quad (58)$$

Con

$$\alpha_j' = \frac{4\pi\alpha_j}{V_j} = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 \frac{\varepsilon_j - \varepsilon_m}{\varepsilon_m + L_{ij}(\varepsilon_j - \varepsilon_m)} \quad (59)$$

En estas ecuaciones, f_j denota los factores de llenado fraccional (fracciones de volumen) de varias clases de partículas con $\sum_j f_j = f$, donde f es la fracción de volumen total de partículas

dentro del medio efectivo (supercúmulos individuales). Además, α_j denota la polarización de la partícula j con un volumen (V_j), y L_{ij} representa el triplete de factores de despolarización a lo largo de los diferentes ejes del esferoide prolado j . Usando estas cantidades, para esferoides orientados al azar, podemos estimar la polarización normalizada de volumen promedio (α'_j) En la ecuación 8, $e^{i\delta}$ es un factor de fase que explica la naturaleza retardada de la interacción con el campo despolarizante y puede estimarse conociendo la distancia media de centro a centro entre las partículas:

$$\delta = \frac{2\pi\sqrt{\varepsilon}\bar{d}_{cc}}{\lambda} \quad (60)$$

Suponiendo una distribución uniforme de partículas en todo el medio efectivo, la distancia de centro a centro entre las partículas se puede estimar en

$$\bar{d}_{cc} = 2\bar{r}_{AuNP} \times \sqrt[3]{\frac{\pi}{\sqrt{18}f}} \quad (61)$$

En esta ecuación, \bar{r}_{AuNP} es el radio esférico equivalente promedio de las $AuNP$, y el factor $\pi/\sqrt{18}$ es la densidad de empaquetado cercano de los dominios esféricos iguales que abarcan las $AuNP$ individuales. Teniendo en cuenta la dependencia de δ de $\varepsilon_{efectivo}$, es necesario un procedimiento iterativo para calcular el $\varepsilon_{efectivo}$, comenzando con el $\varepsilon_{efectivo}$ no retardado como una suposición inicial.

ANEXO 2: Programas computacionales en Scilab

1) Programa para el cálculo de la Extinción, Absorción y Dispersión para nanopartículas esféricas de oro de un diámetro determinado

```
// Programa que calcula la eficiencia de Qext, Qabs, Qsca para nanoparticulas
// esféricas de oro utilizando la teoría de Mie
// -----
// DATOS DE ENTRADA
// m=índice de refracción del metal
// x= parametro de tamaño  $x=k0a$ 
// a=diámetro de la nanopartícula esférica
// -----
// Se cita los libros y trabajos en las que se basa el programa
// [1] S. Bohren and Huffman (1983) BEWI:TDD122, p. 103,119-122,477.
// [2] C. Mätzler, May 2002, revised July 2002.
// -----
//Calculo del espectro de extincion, dispersión y absorcion
function RESULT=Mie(x, m)
//Datos iniciales
x=size_parameter(iw);
m=relative_ref_index(iw);

//Definimos las variables cero
nmax=0; nmx=0; n1=0; n=0; cn=0; c1n=0; c2n=0; x2=0; z=0; nmx=0; sx=0; px=0;
p1x=0; chx=0; ch1x=0; gsx=0; gs1x=0; dnx=0; da=0; db=0; an=0; bn=0; f=0;
anp=0; anpp=0; bnp=0; bnpp=0; g1=0; q=0; qext=0; en=0; qsca=0; qabs=0; fn=0;
gn=0; qb=0; asy1=0; asy2=0; asy=0; qratio=0; result=0;

//Iteracion para el calculo por longitud de onda en nm
if x==0 then //Para evitar una singularidad en x=0
    result=[0 0 0 0 1.5]
elseif x>0 //Realiza los calculos de forma normal
    //El valor de nmax esta dado en la pag 477 de la ref [1]
    nmax=round(2+x+4*x^(1/3));
    n1=nmax-1;
    n=(1:nmax);
    cn=2*n+1;
    c1n=n.*(n+2)./(n+1);
    c2n=cn./n./(n+1);
    x2=x*x;
    //Subrutina para el calculo de los coeficientes de dispersion de Mie, an y bn
    z=m.*x;
    nmax=round(2+x+4*x^(1/3));
    nmx=round(max(nmax,abs(z))+16);
    n=(1:nmax); nu=(n+0.5);
    sx=sqrt(0.5*pi*x);
    px=sx.*besselj(nu,x);
    p1x=[sin(x),px(1:nmax-1)];
    chx=-sx.*bessely(nu,x);
    ch1x=[cos(x),chx(1:nmax-1)];
    gsx=px.*i.*chx; gs1x=p1x.*i.*ch1x;
    dnx(nmx)=0+0.*i; // es el valor inicial para el nmx
    //Calculos para la derivada logarítmica Dn(z) de acuerdo a la eq 4.89 de ref [1]
    for j=nmx:-1:2
        dnx(j-1)=j./z-1/(dnx(j)+j./z);
    end
    d2=dnx(n); //Dn(z), n=1 a nmax
    dn=d2.;
    da=dn./m+n./x;
    db=m.*dn+n./x;
    // Calculo de los coeficientes de dispersión de la esfera de la eq. 4.88 ref [1]
    an=(da.*px-p1x)./(da.*gsx-gs1x);
```

```

    bn=(db.*px-p1x)./(db.*gsx-gs1x);
    f=[an;bn]
    //Fin de la subrutina para calcular los coeficientes an y bn
    anp=(real(f(1,:))); anpp=(imag(f(1,:)));
    bnp=(real(f(2,:))); bnpp=(imag(f(2,:)));
    g1(1:4,nmax)=[0;0;0;0]; //Números desplazados usados para los
    g1(1,1:n1)=anp(2:nmax); //parametros asimetricos, pag 120 ref[1]
    g1(2,1:n1)=anpp(2:nmax);
    g1(3,1:n1)=bnp(2:nmax);
    g1(4,1:n1)=bnpp(2:nmax);
    dn=cn.*(anp+bnp);
    q=sum(dn);
    qext=2*q/x2;
    en=cn.*(anp.*anp+anpp.*anpp+bnp.*bnp+bnpp.*bnpp);
    q=sum(en);
    qsca=2*q/x2;
    qabs=qext-qsca;
    fn=(f(1,:)-f(2,:)).*cn;
    gn=(-1).^n;
    f(3,:)=fn.*gn;
    q=sum(f(3,:));
    qb=q*q'/x2;
    asy1=c1n.*(anp.*g1(1,:)+anpp.*g1(2,:)+bnp.*g1(3,:)+bnpp.*g1(4,:));
    asy2=c2n.*(anp.*bnp+anpp.*bnpp);
    asy=4/x2*sum(asy1+asy2)/qsca;
    qratio=qb/qsca;
    RESULT=[qext qsca qabs]
end
endfunction

// Programa que calcula los coeficientes de Mie  $\beta_{ext}$ ,  $\beta_{sca}$ ,  $\beta_{abs}$ ,  $G$ ,  $\beta_{pr}$ ,
//  $\beta_{back}$ ,  $\beta_{ratio}$ , las cuales han sido integradas sobre una distribución
// de número de partículas.
//-----
// DATOS DE ENTRADA
// dp=diámetro de la partícula (en nm)
// dplow= menor diametro en la distribución (en nm)
// dpup= mayor diametro en la distribución (en nm)
// nbins= espaciado entre los diametros (por defecto nbins=1000)
// m=indice de refracción complejo
// wave=longitud de onda de la luz incidente en nm
// medium_ref_index=indice de refracción del medio donde esta disperso la nanopartícula
// dmp=diámetro medio de la partícula en la distribución normal
// sigma=desviacion estandar de la distribución normal
//-----
// Se cita los libros y trabajos en las que se basa el programa
// [1] S. Bohren and Huffman (1983) BEWI:TDD122, p. 103,119-122,477.
// [2] C. Mätzler, May 2002, revised July 2002.
// [3] Investigating the extrinsic size effect of palladium and gold spherical nanoparticles
// http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.014
//-----
clc
clear
clear all
warning('off');
disp('Programa que calcula el espectro de extincion para una distribucion')
disp('de nanoparticulas esféricas de oro utilizando la teoría de Mie')
disp('-----')

//Activa la funcionalidad de las funciones a utilizar
directorio=pwd()
exec(directorio+'Funciones\Mie.sce');

```

```

// Definimos las constantes
h = 6.626068e-34; //Constante de Planck's m2kg/s
c = 299792458; //Velocidad de la luz en el vacio en m/s
eV2Joule = 1.602176e-19; //Conversion de eV -> Joule
m2nm = 1e9; //Conversion de metros a nanometros m -> nm

disp('Distribucion Experimental')
//Datos de entrada para la nanopartícula de oro
txt = ['Datos experimentales diametro vs ponderacion:','Indice refraccion medio','Nombre archivo propiedades
material','Longitud de onda máxima (nm)','Longitud de onda min (nm)'];
sig = x_mdilog('Ingrese los datos de la distribucion experimental de Nps
oro',txt,['Experimental.csv','1.33','gold_jhonson.txt','700','350'])
medium_ref_index=evstr(sig(2));
NOMBRE= sig(3);
EXPERIMENTALDATA=sig(1);
MATRIZ_X=csvRead(EXPERIMENTALDATA,ascii(59),[],'string')
Dexp = evstr(MATRIZ_X(:,1)); //rango de diametro de la distribucion
Nexp= evstr(MATRIZ_X(:,2)); // rango de la distribución del numero de partículas/cm3

//Splin cubico para la distribución ingresada
fun=splin(Dexp,Nexp); //Splin cubico para la distribución
dp=linspace(min(Dexp),max(Dexp),500); //Divide la distribucion de tamaño en 1000 espacios del mismo ancho
Np=interp(dp,Dexp,Nexp,fun); //Nuevo rango de partículas/cm3

// Almacenamiento de las propiedades del material en la hoja DATA
DATA=read(NOMBRE,-1,3); //extrae los datos del archivo
tab_energy = DATA(:,1); //Energia en eV
tab_n = DATA(:,2);
tab_k = DATA(:,3);

//Calculos para el parametro de tamaño e indice de refraccion
tab_energy = tab_energy*eV2Joule; // eV a J
tab_wave = m2nm*h*c*(1./tab_energy(:)); //J a nm

// Crea el vector de las longitud de onda
max_wave=evstr(sig(4)); //Longitud de onda máxima, no cubre rango visible
if max_wave>max(tab_wave) then
    max_wave=max(tab_wave) //Si la longitud de onda seleccionada es mayor a la longitud de onda maximo en las
propiedades del material
end
min_wave=evstr(sig(5)); //Longitud de onda mínima, no cubre rango visible
if min_wave<min(tab_wave) then
    min_wave=min(tab_wave) //Si la longitud de onda seleccionada es menor a la longitud de onda minima en las
propiedades del material
end
wave=min_wave:1:max_wave; //Cuadrícula con espaciado de 1 nm

// Calcula la curva spline de interpolación para los indices de refraccion reales e imaginarios (Para datos
aleatorios)
pp_n=splin(tab_wave,tab_n);
pp_k=splin(tab_wave,tab_k);

// Evalua el indice de refraccion complejo del metal en el spline
metal_ref_index=interp(wave,tab_wave,tab_n,pp_n)+%i*interp(wave,tab_wave,tab_k,pp_k);

// Calculo del indice de refracción del medio
relative_ref_index=metal_ref_index/medium_ref_index;

//Calculo del coeficiente para cada longitud de onda
betasd=%pi*(dp.^2)/4.*Np/1000000;

for iw= 1:length(wave)
    Qextdp=0;
    for i=1:size(dp)(1,2)

```

```

RESULTAD=0;
diameter=dp(i);
size_parameter=(2*%pi*medium_ref_index)*(1./wave(iw))*(diameter/2); //Parametro de tamaño
x=size_parameter;
m=relative_ref_index(iw);
RESULTAD=Mie(x,m);
Qextdp(1,i)=RESULTAD(1); //Coeficiente de extincion para un ddi
end
bext(iw)=intsplin(dp,Qextdp.*betasd); //Integramos el coeficiente de extincion sobre la distribución de tamaño
end
//Gráficos
plot(wave,bext); //Convierte a unidades Mm^2
legend('Extincion');
xset("thickness",2); //Ancho de la línea
title('Espectro de Extincion Distribución Experimental de Nps');
xlabel('Longitud de onda(nm)');
ylabel('Extincion Qext (Mm^-1)');
//Almacenar resultados
pat=pwd(); //Ruta del archivo actual
qextincion=real(bext);

RESULTADOS=[wave,qextincion];
u=file("open","Resultados_distexp_"+NOMBRE,"new"); //Crea el archivo txt
write(u,RESULTADOS,'(6(f,1x)'); //Registra los resultados
file('close',u); //cierra el archivo
disp('Fin del programa')

```

2) Programa para el cálculo de la Extinción, Absorción y Dispersión para una distribución de tamaños de nanopartículas esféricas de oro

```

// Programa que calcula los coeficientes de Mie  $\beta_{ext}$ ,  $\beta_{sca}$ ,  $\beta_{abs}$ ,  $G$ ,  $\beta_{pr}$ ,
//  $\beta_{back}$ ,  $\beta_{ratio}$ , las cuales han sido integradas sobre una distribución
// de número de partículas.
//-----
// DATOS DE ENTRADA
// dp=diámetro de la partícula (en nm)
// dplow= menor diámetro en la distribución (en nm)
// dpup= mayor diámetro en la distribución (en nm)
// nbins= espaciado entre los diámetros (por defecto nbins=1000)
// m=índice de refracción complejo
// wave=longitud de onda de la luz incidente en nm
// medium_ref_index=índice de refracción del medio donde esta dispersa la nanopartícula
// dmp=diámetro medio de la partícula en la distribución normal
// sigma=desviación estándar de la distribución normal
//-----
// Se cita los libros y trabajos en las que se basa el programa
// [1] S. Bohren and Huffman (1983) BEWI:TDD122, p. 103,119-122,477.
// [2] C. Mätzler, May 2002, revised July 2002.
// [3] Investigating the extrinsic size effect of palladium and gold spherical nanoparticles
// http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.014
//-----
clc
clear
clear all
warning('off');
disp('Programa que calcula el espectro de extinción para una distribución')
disp('de nanopartículas esféricas de oro utilizando la teoría de Mie')
disp('-----')

//Activa la funcionalidad de las funciones a utilizar
directorio=pwd()
exec(directorio+'Funciones\Mie.sce');

// Definimos las constantes
h = 6.626068e-34; //Constante de Planck's m2kg/s

```

```

c = 299792458; //Velocidad de la luz en el vacio en m/s
eV2Joule = 1.602176e-19; //Conversion de eV -> Joule
m2nm = 1e9; //Conversion de metros a nanometros m -> nm

disp('Distribución Experimental')
//Datos de entrada para la nanopartícula de oro
txt = ['Datos experimentales diámetro vs ponderación;','Índice refracción medio;','Nombre archivo propiedades
material;','Longitud de onda máxima (nm)';'Longitud de onda min (nm)'];
sig = x_mdialog('Ingrese los datos de la distribución experimental de Nps
oro',txt,['Experimental.csv';'1.33';'gold_Johnson.txt';'730';'300'])
medium_ref_index=evstr(sig(2));
NOMBRE= sig(3);
EXPERIMENTALDATA=sig(1);
MATRIZ_X=csvRead(EXPERIMENTALDATA,ascii(44),[],'string')
Dexp = evstr(MATRIZ_X(:,1)); //rango de diámetro de la distribución
Nexp= evstr(MATRIZ_X(:,2)); //rango de la distribución del número de partículas/cm3

//Splin cubico para la distribución ingresada
fun=splin(Dexp,Nexp); //Splin cubico para la distribución
dp=linspace(min(Dexp),max(Dexp),500); //Divide la distribución de tamaño en 1000 espacios del mismo ancho
Np=interp(dp,Dexp,Nexp,fun); //Nuevo rango de partículas/cm3

// Almacenamiento de las propiedades del material en la hoja DATA
DATA=read(NOMBRE,-1,3); //extrae los datos del archivo
tab_energy = DATA(:,1); //Energía en eV
tab_n = DATA(:,2);
tab_k = DATA(:,3);

//Calculos para el parametro de tamaño e índice de refracción
tab_energy = tab_energy*eV2Joule; // eV a J
tab_wave = m2nm*h*c*(1./tab_energy(:)); // J a nm

// Crea el vector de las longitud de onda
max_wave=evstr(sig(4)); //Longitud de onda máxima, no cubre rango visible
if max_wave>max(tab_wave) then
    max_wave=max(tab_wave) //Si la longitud de onda seleccionada es mayor a la longitud de onda máxima en las
propiedades del material
end
min_wave=evstr(sig(5)); //Longitud de onda mínima, no cubre rango visible
if min_wave<min(tab_wave) then
    min_wave=min(tab_wave) //Si la longitud de onda seleccionada es menor a la longitud de onda mínima en las
propiedades del material
end
wave=min_wave:1:max_wave; //Cuadrícula con espaciado de 1 nm

// Calcula la curva spline de interpolación para los índices de refracción reales e imaginarios (Para datos
aleatorios)
pp_n=splin(tab_wave,tab_n);
pp_k=splin(tab_wave,tab_k);

// Evalúa el índice de refracción complejo del metal en el spline
metal_ref_index=interp(wave,tab_wave,tab_n,pp_n)+%i*interp(wave,tab_wave,tab_k,pp_k);

// Calculo del indice de refracción del medio
relative_ref_index=metal_ref_index/medium_ref_index;

//Calculo del coeficiente para cada longitud de onda
betasd=%pi*(dp.^2)/4.*Np/1000000;

for iw= 1:length(wave)
    Qextdp=0;
    for i=1:size(dp)(1,2)
        RESULTAD=0;
        diameter=dp(i);
        size_parameter=(2*%pi*medium_ref_index)*(1./wave(iw))*(diameter/2); //Parametro de tamaño

```



```

x=size_parameter;
m=relative_ref_index(iw);
RESULTAD=Mie(x,m);
Qextdp(1,i)=RESULTAD(1); //Coeficiente de extinción para un ddi
end
bext(iw)=intsplin(dp,Qextdp.*betasd); //Integramos el coeficiente de extinción sobre la distribución de tamaño
end
//Gráficos
plot(wave,bext); //Convierte a unidades Mm^2
legend('Extincion');
xset('thickness',2); //Ancho de la línea
title('Espectro de Extinción Distribución Experimental de Nps');
xlabel('Longitud de onda(nm)');
ylabel('Extinción Qext (Mm^-1)');
//Almacenar resultados
pat=pwd(); //Ruta del archivo actual
qextincion=real(bext);

RESULTADOS=[wave',qextincion];
u=file('open',"Resultados_distexp_"+NOMBRE,"new"); //Crea el archivo txt
write(u,RESULTADOS,'(6(f,1x)'); //Registra los resultados
file('close',u); //cierra el archivo
disp('Fin del programa')

```

3) Programa para el cálculo de la Extinción, Absorción y Dispersión para una distribución Normal de tamaños de nanopartículas esféricas de oro

```

// Programa que calcula los coeficientes de Mie  $\beta_{ext}$ ,  $\beta_{sca}$ ,  $\beta_{abs}$ ,  $G$ ,  $\beta_{pr}$ ,
//  $\beta_{back}$ ,  $\beta_{ratio}$ , las cuales han sido integradas sobre una distribución normal
// del número de partículas.
//-----
// DATOS DE ENTRADA
// dp=diámetro de la partícula (en nm)
// dp_low= menor diámetro en la distribución (en nm)
// dp_up= mayor diámetro en la distribución (en nm)
// nbins= espaciado entre los diámetros (por defecto nbins=1000)
// m=índice de refracción complejo
// wave=longitud de onda de la luz incidente en nm
// medium_ref_index=índice de refracción del medio donde está disperso la nanopartícula
// dmp=diámetro medio de la partícula en la distribución normal
// sigma=desviación estándar de la distribución normal
// -----
// Se cita los libros y trabajos en las que se basa el programa
// [1] S. Bohren and Huffman (1983) BEWI:TDD122, p. 103,119-122,477.
// [2] C. Mätzler, May 2002, revised July 2002.
// [3] Investigating the extrinsic size effect of palladium and gold spherical nanoparticles
// http://dx.doi.org/10.1016/j.optmat.2017.01.014
// -----
disp('Programa que calcula el espectro de extinción para una distribución normal ')
disp('de nanopartículas esféricas de oro utilizando la teoría de Mie')
disp('-----')
//Activa la funcionalidad de las funciones a utilizar
directorio=pwd()
exec(directorio+'Funciones\Mie.sce');

disp('Datos de la nanopartícula y el medio')
medium_ref_index=input('Índice de refracción del medio ='); //Debe ser mayor a 1

// Lectura de los datos relevantes del índice de refracción del oro
NOMBRE=0;
NOMBRE=input('Nombre del archivo con datos de la nanopartícula: ','s')
DATA=read(NOMBRE,-1,3); //extrae los datos del archivo
tab_energy = DATA(:,1); //Energía en eV
tab_n = DATA(:,2);
tab_k = DATA(:,3);

```

```

// Definimos las constantes
h = 6.626068e-34; //Constante de Planck, m2kg/s
c = 299792458; //Velocidad de la luz en el vacío en m/s
eV2Joule = 1.602176e-19; //Conversión de eV -> Joule
m2nm = 1e9; //Conversión de metros a nanómetros m -> nm

//Calculos para el parametro de tamaño e índice de refracción
tab_energy = tab_energy*eV2Joule; // eV a J
tab_wave = m2nm*h*c*(1./tab_energy(:)); // J a nm

// Crea el vector de las longitud de onda
max_wave=825; //Longitud de onda máxima, no cubre rango visible
min_wave=380; //Longitud de onda mínima, no cubre rango visible
wave=min_wave:1:max_wave; //Cuadrícula con espaciado de 1 nm

// Calcula la curva spline de interpolación para los índices de refracción reales e imaginarios (Para datos aleatorios)
pp_n=splin(tab_wave,tab_n);
pp_k=splin(tab_wave,tab_k);

// Evalúa el índice de refracción complejo del metal en el spline
metal_ref_index=interp(wave,tab_wave,tab_n,pp_n)+%i*interp(wave,tab_wave,tab_k,pp_k);

// Calculo del indice de refracción del medio
relative_ref_index=metal_ref_index/medium_ref_index;

disp('-----')
disp('Datos de la distribución normal de partículas')
dplow=input('Menor diámetro de la nanopartícula en la distribución =');
dpup=input('Mayor diámetro de la nanopartícula en la distribución =');
nbins=100;
ndiameter=linspace(dplow,dpup,nbins);
dmp=input('Diámetro medio de la partícula en la distribución normal =');
sigma=input('Desviación estándar de la distribución normal =');
disp('-----')
//Calculo del coeficiente de extinción integrada sobre la distribución normal
qextincion=0; //vectores iniciales
qscattering=0;
qabsorption=0;

for z=1:nbins
//Limpia las variables
diameter=0;
RESULTAD=0;
qexte=0;
qscat=0;
qabso=0;
//continua calculos
diameter=ndiameter(z);
// Calculo del parámetro de tamaño como vector de onda
size_parameter=(2*%pi*medium_ref_index)*(1./wave(:))*(diameter/2);

// Calculo del coeficiente de extinción para una nanopartícula Q(di)
for iw= 1:length(wave)
//Datos iniciales
x=size_parameter(iw);
m=relative_ref_index(iw);
RESULTAD=Mie(x,m);
q=RESULTAD;
q=q/diameter; //Normaliza a una densidad de masa constante
qexte(iw)=q(1);
qscat(iw)=q(2);
qabso(iw)=q(3);
end
qmax = max(real(qexte)); //Convierte la matriz en real

```

```

qextin=qexte/qmax;
qscatte=qscat/qmax;
qabsorp=qabso/qmax;

//Calculo de f(di) que es la probabilidad de encontrar una NPs en la distribución
f(z)=(1/(sqrt(2*pi)*sigma))*exp(-(diameter-dmp).^2/(2*sigma.^2))

qextincion=qextincion + qextin.*f(z);
qscattering=qscattering + qscatte.*f(z);
qabsorption=qabsorption + qabsorp.*f(z);
end

//Salida de resultados
disp('-----')
pat=pwd(); //Ruta del archivo actual
RESULTADOS=[wave',qextincion/max(qextincion),qscattering/max(qextincion),qabsorption/max(qextincion)];
u=file('open',"Resultados"+"distnm.txt","new"); //Crea el archivo txt
write(u,RESULTADOS,'(6(f,1x)'); //Registra los resultados
file('close',u); //cierra el archivo
disp('Se genero el archivo txt con los resultados')
disp('Fin del programa')

```