



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y
NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN
FÍSICA (DIFUS)

PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES DE NANOESTRUCTURAS METÁLICAS Y BIMETÁLICAS DE AuX (X = Cu, Pt)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:
OSNAIDER ROCHA ROCHA



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y
NATURALES

DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN
FÍSICA (DIFUS)

PROPIEDADES ÓPTICAS Y ESTRUCTURALES DE NANOESTRUCTURAS METÁLICAS Y BIMETÁLICAS DE AuX (X = Cu, Pt)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

OSNAIDER ROCHA ROCHA

DIRECTOR DE TESIS:

MARIO FLORES ACOSTA

CODIRECTOR DE TESIS:

PIERRE GIOVANNI MANI GONZÁLEZ

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

PRODUCTOS OBTENIDOS

Artículos

Primer autor

- ▶ **O. Rocha-Rocha**, M. Cortez-Valadez., G. Calderón-Ayala., C.E. Martínez-Núñez., M. Pedroza-Montero., M. Flores-Acosta. *Confined clustering of AuCu nanoparticles under ambient conditions*. Physics Letters A 383.34 (2019): 125985.
- ▶ **O. Rocha-Rocha**, S. Gastélum-Acuña., M. Flores-Acosta., R. García-Llamas. *OPTICAL RESPONSE OF DIELECTRIC & METAL-CORE/METAL-SHELL NANOPARTICLES: NEAR ELECTROMAGNETIC FIELD AND RESONANCE FREQUENCIES*. 2020. En revisión.

En colaboración

- ▶ C.E. Martinez-Nuñez, Y. Delgado-Beleño, **O. Rocha-Rocha**, M. Cortez-Valadez, G. Calderón-Ayala, N.S. Flores-López, and M. Cortez-Valadez. *Chemical bonding mechanism in SERS effect of pyridine by CuO nanoparticles*. Journal of Raman Spectroscopy 50.10 (2019): 1395-1404.

Participación en congresos

- ▶ XXVIII International Materials Research Congress held in Cancun, Mexico (2019).
- ▶ XII International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, San Luis Potosí, México (2019).
- ▶ LXII Congreso Nacional de Física, Villahermosa, México (2019).

*Dedico este logro a Dios por ser mi guía en todos mis proyectos,
a mis padres por haberme enseñado que con voluntad y sacrificio
se logran grandes cosas en la vida,
a Melissa por ser mi apoyo incondicional.*

AGRADECIMIENTOS

Quiero dedicar y agradecer este logro primero que todo a Dios por ser mi guía y consejero en cada uno de mis proyectos.

A mis padres por apoyarme para llegar hasta aquí y haberme enseñado que con humildad, sacrificio y voluntad se logran grandes cosas en la vida.

A mi novia Melissa por haberme brindado su comprensión y apoyo incondicional en este proceso.

A mis amigos y compañeros de ruta Yoleivys, Carlos Eduardo, Ricardo y Ramón.

A mis profesores Raúl Escobar, Rafael José Carrasquilla, Elio Fabio Mejía por haberme enseñado que la Física es una de las formas más eficientes de comprender el mundo que nos rodea.

A mis directores de Tesis Dr. Mario Flores Acosta y Dr. Pierre Giovanni Mani González por todo el acompañamiento y consejos durante mis estudios, y más aún por brindarme su amistad.

Al Dr. Raúl García Llamas, Dr. Manuel Cortez Valadez y Dr. Jesús Santos Castillo por brindarme su apoyo incondicional durante mi estancia en la Universidad de Sonora, Hermosillo.

A CONACYT por su apoyo económico para realizar mis estudios de Maestría y Doctorado.

Al Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora (DIFUS) por haberme abierto las puertas para la realización de mis estudios de Maestría y Doctorado.

RESUMEN

En este trabajo de investigación se presenta un estudio teórico-experimental de nanopartículas (NPs) metálicas de AuX ($X = Cu, Pt$). Desde el enfoque experimental se presenta un nuevo método para la síntesis de nanopartículas usando una combinación de ronalita con sacarosa como agente reductor. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante las técnicas de caracterización experimental: absorción óptica de UV-Vis, microscopía electrónica de transmisión (TEM), espectrometría de dispersión de energía de Rayos X (EDS) y espectroscopía Raman. Para el caso de las NPs AuCu se observó una banda de absorción óptica de UV-Vis con un máximo en 540 nm correspondiente a la resonancia de los plasmones de superficie (LSPR). Dos bandas de actividad Raman fueron observadas en el rango de $130\text{-}300\text{ cm}^{-1}$. Su análisis estructural mediante (TEM) confirmó la aleación de oro y cobre. Además, se obtuvieron aleaciones de NPs AuPt y NPs platino-core/oro-shell. También se hizo una comparación semi-cuantitativa del espectro de absorción óptica de UV-Vis de las NPs (core/shell) con las secciones eficaces de extinción y esparcimiento calculadas numéricamente mediante la teoría generalizada de Mie. Por otro lado, mediante el enfoque teórico se utilizaron dos niveles de teoría para estudiar los sistemas físicos: la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) y la teoría generalizada de Mie. Mediante la DFT se calcularon las geometrías de mínimos locales en la superficie de energía potencial para *clusters* metálicos de oro, cobre y sus respectivas aleaciones; se realizó un estudio de algunos parámetros de estabilidad, así como el cálculo de las frecuencias vibracionales. A través de la teoría generalizada de Mie se realizó un estudio de la difracción de una onda electromagnética plana monocromática por una nanopartícula metal&dieléctrico-core/metal-shell en un medio dieléctrico como función del espesor del shell. Primero se estudiaron las configuraciones oro-core/plata-shell y sus configuraciones inversas. En este sentido, la sección eficaz de esparcimiento y el campo eléctrico cercano fueron calculados y se determinó la variación de las propiedades ópticas como función del espesor del shell. Finalmente, con las nanopartículas vacío-core/metal Drude-shell se hizo un estudio comparativo entre las posiciones de las frecuencias de resonancias calculadas con el límite cuasi-estático y electrodinámica clásica y se determinó un límite superior para el valor del radio exterior (20 nm) para el cual el límite cuasi-estático puede ser usado para calcular las posiciones de las frecuencias de resonancia, en vez de cálculos electrodinámicos.

Palabras claves: síntesis de nanopartículas bimetálicas, teoría de los funcionales de la densidad, *clusters* metálicos, sección eficaz de esparcimiento, límite cuasi-estático.

ABSTRACT

This research work presents a theoretical-experimental study of nanoparticles of AuX ($X = Cu, Pt$). From the experimental perspective, a new method for the synthesis of nanoparticles by using a combination of rongalite with sucrose as a reducing agent. The nanoparticles obtained were characterized by using experimental characterization techniques: optical absorption of UV-Vis, transmission electron microscopy (TEM), Energy dispersion spectrometry of X-rays (EDS) and Raman spectroscopy. In the case of NPs AuCu, a UV-Vis absorption band was observed with a maximum at 540 nm corresponding to the resonance of surface plasmons (LSPR). Two bands of Raman activity were observed in the range of 130-300 cm^{-1} . Their structural analysis by transmission electron microscopy (TEM) confirmed the gold-copper alloy. Furthermore, alloys of NPs AuPt and NPs platinum-core/gold-shell were obtained as a function of the combination time of the metal precursors. Also, a semiquantitative comparison between the optical absorption of UV-Vis spectrum of the NPs (core/shell) and the extinction and scattering cross sections calculated numerically using Mie's generalized theory, it was realized. On the other hand, through the theoretical approach two levels of theory were used to study the physical systems: the density theory functional (DFT) and the Mie's generalized theory. By using the DFT, the local minimum geometries on the potential energy surface for metallic clusters of gold, copper and their alloys were calculated; a study of some stability parameters was carried out, as well as the calculation of vibrational frequencies. Through of Mie's generalized theory a study of the diffraction of a monochromatic electromagnetic plane wave from a metal&dielectric-core/metal-shell nanoparticle surrounded by a dielectric medium as a function of shell thickness was performed. The first was gold-core/silver-shell structures and their inverse configurations were studied. In this sense, the scattering cross section and the near electric field were calculated, and the variation of the optical properties was determined as a function of the shell thickness. Finally, for vacuum-core/metal Drude-shell nanoparticles, a comparative study between the resonance frequencies calculated with the quasi-static limit and classical electrodynamic, it was realized and this comparison allow us to establish a maximum limit value for the external radius (20 nm), for which the quasi-static limit can be used to calculate the positions of the resonance frequencies, instead of electrodynamic calculations.

Keywords: synthesis of bimetallic nanoparticles, density functional theory, metal clusters, scattering cross section, quasi-static limit.

Tabla de Contenidos

Tabla de Contenidos		vii
Lista de Figuras		ix
Lista de Tablas		xi
Lista de Acrónimos		xii
1 INTRODUCCIÓN		1
2 ANTECEDENTES		7
3 FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA		11
3.1	Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)	11
3.2	Función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ de metales en bulto	24
3.2.1	Modelo de Drude-Lorentz	24
3.3	Desarrollo multipolar de una onda electromagnética plana monocromática	25
4 METODOLOGÍA		32
4.1	Metodología teórica	32
4.1.1	Cálculos con la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT).	32
4.1.1.1	Cálculo de mínima energía local.	32
4.1.2	Cálculos numéricos de la difracción de una onda electromagnética plana monocromática por una nanopartícula core/shell.	32
4.2	Metodología experimental	33
5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS		35
5.1	Resultados teóricos	35
5.1.1	<i>Clusters</i> metálicos.	35
5.1.2	Difracción de una onda electromagnética plana monocromática por una nanopartícula metal&dieléctrico-core/metal-shell.	42
5.1.2.1	Sección eficaz de esparcimiento y campo cercano generado por una nanopartícula core/shell metálica.	42
5.1.2.2	Frecuencias de resonancia en el límite cuasiestático de una nanopartícula dieléctrico-core/metal-shell.	49
5.2	Resultados experimentales	53
5.2.1	NPsAuCu.	53
5.2.2	NPsAuPt.	58
6 CONCLUSIONES		62

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

65

Lista de Figuras

3.1	Representación de una partícula core/shell con R_1 y R_2 los radios interior y exterior, respectivamente. ε_1 , ε_2 y ε_3 son las funciones dieléctricas del core, shell y medio exterior. El espesor del shell está dado por $d = R_2 - R_1$	26
4.1	Representación del proceso de síntesis para la obtención de nanopartículas metálicas.	34
5.1	Representación de las geometrías de mínima energía local de <i>clusters</i> Au_{2n} , Cu_{2n} y $(AuCu)_n$	35
5.2	Variación de la energía promedio de enlace por átomo ABE_n en función del tamaño del <i>cluster</i>	37
5.3	Variación de la energía de fragmentación (EF) en función del tamaño del <i>cluster</i> : a) Cu_{2n} , b) Au_{2n} y c) $(AuCu)_n$. Los valores mostrados de EF en cada figura corresponden a los máximos (líneas azules) y mínimos (líneas negras) entre los canales de fragmentación de cada <i>cluster</i>	39
5.4	Variación de la segunda diferencia de energía de <i>clusters</i> : a) Au_{2n} línea azul, b) Cu_{2n} línea roja y c) $(AuCu)_n$ línea negra, como función del tamaño del <i>cluster</i>	40
5.5	Modos radiales de respiración (RBM) de <i>clusters</i> metálicos de a) Au_{2n} línea negra, b) Cu_{2n} línea roja y c) $(AuCu)_n$ línea azul.	41
5.6	Sección eficaz de esparcimiento como función de la longitud de onda para nanopartículas core/shell metálicas, el valor del radio exterior fue fijado en 10 nm. (a) y (b) Oro-core/plata-shell. (c) y (d) Plata-core/oro-shell. En (a) y (c) el medio exterior es el vacío; en b) y d) el medio exterior es agua ($n = 1.33$). Los espesores del shell fueron $d = 0, 2, 4, 6$ y 8 nm en todas las figuras.	43
5.7	(a) Proyección sobre el plano X-Z del módulo cuadrado del campo eléctrico a 354 nm (en resonancia), (b) a 387 nm y (c) a 620 nm, fuera de resonancia. Los círculos de color blanco representan los límites del core/shell y shell/medio exterior, respectivamente. Los valores de las longitudes de onda fueron seleccionados de la sección eficaz de esparcimiento de una nanopartícula de oro-core (4 nm)/plata-shell (6 nm), línea color magenta en la Figura 5.6a.	46
5.8	Proyección del módulo cuadrado del campo eléctrico a lo largo del eje Z. (a) Para $X = 0$ y (b) para $X = 10$ nm. Proyecciones tomadas de la Figura 5.7a.	47

5.9	(a) Comparación de la posición de las frecuencias de resonancia obtenidas en el límite cuasi-estático (ecuación (5.13))-líneas con círculos rojos- y la teoría electrodinámica (ecuación (3.60))-líneas negras con triángulos a la derecha- de nanopartículas vacío-core/plata-shell como función de f para $R_2 = 10$ nm fijo. (b) Líneas azules y negras con triángulos a la derecha muestran las frecuencias de resonancia predichas por la teoría electrodinámica, para $R_2 = 20, 30$ nm, respectivamente.	51
5.10	Espectro de absorción óptica de UV-Vis de (a) NPsAu, (b) NPsCu y (c) NPsAuCu.	55
5.11	(a) Análisis estructural y (b) composición química por EDS de NPsAuCu.	56
5.12	Distribución de tamaño de las NPsAuCu.	57
5.13	Espectro Raman de NPsAuCu.	57
5.14	Espectro de absorción óptica de UV-Vis de (a) nanoaleaciones de AuPt, (b) NPsPt (línea negra) y Pt-core/Au-shell (línea roja). (c) Secciones eficaces de extinción (línea roja) y esparcimiento (línea negra) de una nanopartícula de platino-core/oro-shell con radios interno y externo de 14 y 16 nm, respectivamente, calculadas usando la teoría generalizada de Mie.	59
5.15	Imágenes TEM de NPsPtAu (corresponden a la NPs en la Figura 5.14b –línea roja-).	60

Lista de Tablas

5.1	Valores de las energías mínimas locales de <i>clusters</i> metálicos. .	36
5.2	Posición de la frecuencia de resonancia (nm) como función del espesor del shell en nanopartículas core/shell metálicas	44
5.3	Valor máximo de $ E/E_0 ^2$ como función de una longitud de onda fija. Los valores mostrados para $ E/E_0 ^2$ corresponden a la longitud de onda de resonancia en la configuración indicada. El radio del core (de plata) fue fijado en 10 nm. Vacío como medio exterior.	48

Lista de Acrónimos

LSDA	Local Spin Density Approximation
core/shell	núcleo/coraza
DFT	Density Functional Theory
EM	Electromagnetic
LSPR	Localized Surface Plasmons Resonance
NPs	Nanopartículas
PES	Potential Energy Surface
SERS	Surface Enhanced Raman Scattering
TEM	Transmission Electron Microscopy
UV-Vis	Ultraviolet Visible

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

El estudio de sistemas físicos a escalas nanométricas ha tomado un papel muy importante en el campo de la física en las últimas décadas. En ese sentido, desde diferentes enfoques -teórico/experimentales- se han desarrollado investigaciones para comprender el conjunto de propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, entre otras [1–3] que no se manifiestan en el metal en bulto. Así, estudios experimentales han avanzado en el esfuerzo por perfeccionar las técnicas de síntesis con el objetivo de obtener nanopartículas (NPs) con geometrías específicas: esferas, cubos prismas, entre otras [4–8]. Los primeros estudios que se realizaron sobre metales a escala nanométrica fueron realizados para sistemas monometálicos, principalmente de los metales nobles: Au, Ag y Cu. NPs Au han sido ampliamente estudiadas debido a su amplia gama de propiedades [9–11]- biocompatibilidad, fácil modificación superficial, y principalmente por la resonancia de plasmones de superficie localizados (LSPR por sus siglas en inglés) –excitación colectiva de los electrones en la superficie de la nanopartícula metálica-. Específicamente, las NPs Ag son ampliamente usadas en el campo de la medicina por su actividad antimicrobial [12]. Estas son una de las más estudiadas por sus interesantes propiedades ópticas. Reaccionan muy bien ante la presencia de ondas electromagnéticas, presentando alta intensidad en los LSPR. Por otro lado, las NPs Cu también presentan LSPR, sin embargo, la síntesis de estas ha sido un gran reto debido a la facilidad del cobre para oxidarse y convertirse en CuO [13] durante el proceso de fabricación. Aun cuando se han empleado técnicas de síntesis usando atmosferas inertes, las nanopartículas que contienen Cu se han oxidado [14]. En ese sentido, el esfuerzo por implementar técnicas de síntesis que eviten la oxidación del cobre se han podido desarrollar [15–19]. D. Mott y colaboradores pudieron sintetizar NPs Cu con el uso de soluciones orgánicas como agentes reductores en reacciones controladas a elevadas temperaturas [17]. Con el extracto de la planta *Opuntia ficus indica* (cactácea más conocida como nopal) como agente reductor se han obtenido nanopartículas tipo core/shell de AgCu con forma esferoidal, sin que el Cu presentara oxidación [15]. Young et al., reportaron NPs Cu con propiedades antibacterianas cuando estas eran

depositadas en una superficie de SiO_2 [20]. Las NPsCu y aquellas a base de Cu, son muy utilizadas en procesos de catálisis, incluyendo la electrocatálisis, fotocatálisis y la catálisis en fase gaseosa. Estos sistemas a base de Cu son muy atractivos porque permiten que las reacciones se lleven a cabo durante síntesis verdes o sostenibles, que reducen significativamente el uso de catalizadores convencionales [15, 21, 22]; aunque es de considerable importancia la presencia de estructuras Cu-CuO que modifican considerablemente la actividad catalítica de las NPsCu [23], así como un cambio en el espectro de absorción cuando las superficies de las NPsCu son recubiertas por CuO [24]. Por otro lado, NPsPt tienen un gran uso en procesos de catálisis- adsorción de CO en el infrarrojo para la producción de hidrocarburos [25, 26]. Aplicaciones en tratamientos contra el cáncer han requerido del uso de NPsPt debido a su biocompatibilidad [27].

En las últimas décadas, el enfoque de sintetizar nanopartículas metálicas se ha direccionado en la obtención de sistemas más complejos, es decir, nanopartículas conformadas por dos o más metales. Este interés se debe que las propiedades ópticas, eléctricas, catalíticas, entre otras, son diferentes en comparación a las NPs monometálicas. Para el caso de las nanopartículas core/shell con geometría esférica, la teoría que predice la dispersión de una onda electromagnética plana fue desarrollada por A. L. Aden and M. Kerker [28] y en esa línea teórica se han desarrollado una amplia gama de investigaciones acerca de las propiedades ópticas. Consecuentemente, se han desarrollado teorías que han permitido la solución a las ecuaciones de Maxwell para sistemas con diferentes geometrías, permitiendo de esta manera el desarrollo de cálculos numéricos que han sido capaces de predecir el espectro de extinción, absorción y dispersión para pequeñas partículas, así como otras cantidades físicas, tales como el campo electromagnético cercano y lejano, producidos por la interacción del sistema físico con ondas electromagnéticas [28–33]. La absorción y dispersión por nanopartículas, ha tomado mucha importancia en los últimos años, sobre todo en aquellas nanoestructuras constituidas por oro. Esta importancia radica en las secciones transversales de absorción y de dispersión inusualmente grandes -comparadas con la geometría transversal de la nanopartícula-

a longitudes de onda correspondientes a los modos de superficie en la partícula [31–33]. Las propiedades de estos sistemas core/shell han sido ampliamente estudiados en función de la relación de los radios interior y exterior [34–36]. Una técnica frecuentemente utilizada es mantener el radio del core fijo, y variar el espesor del shell para adecuar el requerimiento de diversas aplicaciones en diferentes campos- transporte de nutrientes, sintonización de la respuesta óptica (absorción, por ejemplo) [36–38]. Recubrimientos de esferas de carbono (core) con metales nobles como el oro/plata (shell), son en la actualidad mecanismos que representan una nueva alternativa para el transporte de medicamentos [39–41], consecuencia directa de la mayor eficiencia en la reactividad de la superficie metálica. Del mismo modo, se ha podido establecer, con este tipo de estructuras (core/shell), una reducción en el costo de la producción en comparación a nanopartículas monometálicas, por ejemplo, oro, platino, plata. Nanopartículas compuestas por esferas dieléctricas como core y recubiertas de pequeñas capas de oro son utilizadas como sensores moleculares a través de la espectroscopia de dispersión, la cual tiene un aumento en tres órdenes de magnitud en comparación con las nanoesferas de oro sólido [42]. Nanoesferas y nanocápsulas de oro son utilizadas en el campo de la medicina [43], con un amplio uso en la destrucción hipertermal dirigida de células tumorales [44–47], mediante la modificación de la geometría de nanocápsulas con el objetivo de obtener un flujo de calor superficial máximo [48]. Aleaciones de AuPt han sido utilizadas como contadores transparentes de puntos cuánticos para celdas solares cuando son depositadas sobre sustratos [49]. Para las estructuras Au-core/Cu-shell con geometrías esféricas y nanobarras, se ha podido determinar una variación en la respuesta óptica de estos sistemas en comparación a los sistemas monometálicos, lo que ha supuesto una potencial aplicación en el diseño de sensores ópticos que pueden activarse con un rango de longitudes de onda más amplio [50].

Por otra parte, cada vez que se reduce el tamaño de las NPs, sus propiedades ópticas, eléctricas, magnéticas, etc., empiezan a tener una contribución cuántica [51]. Por tal motivo, una búsqueda paralela a la experimentación para estudiar sistemas a escala atómica son los

métodos de primeros principios, semiempíricos, moleculares [52]. Enfoques como la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT por sus siglas en inglés) [53–55], ofrecen estudios teóricos que han podido brindar explicaciones sobre los procesos químicos a nivel atómico, entre ellos, el proceso de adsorción de ciertas moléculas cuando sus superficies contienen átomos metálicos. Cálculos con este nivel de teoría, han sido de mucha utilidad en la actualidad, sobre todo para la identificación de reactivos obtenidos mediante la experimentación, para los cuales, las frecuencias predichas teóricamente pueden servir como huellas dactilares. Natalie y Giannis [56] calcularon las propiedades físico-químicas y de absorción (de CO y O_2) de Ag, Au y sus combinaciones bimetalicas. Dentro de estos estudios realizados sobre *clusters* metálicos, tienen una destacada importancia, las nanoaleaciones entre metales de transición tardía (grupos 8-11B), por sus únicas propiedades estructurales [57,58], electrónicas [57,58], ópticas [59–61] y magnéticas [62,63]. En particular las nanoaleaciones formadas entre los metales del grupo 11 (Cu, Ag y Au) [64], han sido las de mayor relevancia en materia de investigación. Por ejemplo, las nanoaleaciones con Au han sido un campo de mucho interés, especialmente por su comportamiento catalítico y sus posibles aplicaciones en nanoelectrónica para la fabricación de nanosensores. Cálculos bajo el enfoque DFT [49,64–69], han permitido comprender, por ejemplo, los procesos vinculados a la actividad catalítica de los clusters Au_7Cu_{23} y $Au_{23}Cu_7$ soportados en MgO (100 átomos) para la oxidación de CO [70], a través de ciertos parámetros de estabilidad: energía promedio de enlace [56,64], energía de disociación [68] así como el cálculo de las frecuencias vibracionales [64,66].

En este trabajo de investigación correspondiente a la tesis doctoral del Doctorado en Ciencias (Física), se presentan dos enfoques, uno teórico y otro experimental, para el estudio de nanopartículas metálicas de AuX (X=Cu, Pt). Desde el enfoque experimental se presenta un proceso de síntesis como una aproximación a la síntesis verde, usando como agente reductor y estabilizante una combinación de rongalita y sacarosa, mediante el cual se obtuvieron nanopartículas metálicas de Au, Cu y una aleación de ambos [16]. De igual manera se obtuvieron nanoaleaciones de platino y oro, así como configuraciones platino-core/oro-shell.

Posteriormente, se realiza una caracterización de las nanopartículas en mención, mediante las técnicas de caracterización experimental: Absorción Óptica en la región de UV-Vis, Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), EDS y Espectroscopía Raman.

Desde la perspectiva teórica se utilizan, por un lado, el enfoque de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) a través del paquete computacional GAUSSIAN09 [71] y apoyados en la interfaz gráfica Gauss View 5.0.8, para el cálculo de las geometrías de mínima energía local de los clusters de Au y Cu y de sus aleaciones, así como el análisis de parámetros de estabilidad: energía promedio de enlace por átomo, energía de fragmentación (disociación), segunda diferencia de energía de enlace con el objetivo de determinar la estabilidad relativa entre ellos y finalmente se realiza un cálculo de sus frecuencias vibracionales. Por otro lado, utilizando la teoría generalizada de Mie, se desarrolla un código computacional que permite calcular la difracción de una onda electromagnética plana monocromática por una nanopartícula metal&dieléctrico-core/metal-shell. Se calcula la sección eficaz de esparcimiento, así como el campo eléctrico cercano producido por la nanopartícula para las configuraciones metal-core/metal-shell. Además, se establece una comparación entre las frecuencias de resonancia calculadas, utilizando este nivel de teoría (electrodinámica clásica, ecuación (3.60)), y las frecuencias calculadas con el límite cuasi-estático (ecuación (5.13)) utilizando el modelo de Drude para describir la constante dieléctrica del shell y se establece un límite máximo para el valor del radio exterior de la nanopartícula vacío-core/metal-shell para el cual los resultados obtenidos entre las dos teorías son muy parecidos; por lo que los cálculos obtenidos con el límite cuasi-estático pueden ser usados en vez de cálculos electrodinámicos - dado que es mucho más fácil obtener las frecuencias de resonancia con la ecuación (5.13) en comparación con la ecuación (3.60)-.

El desarrollo escrito de este trabajo se presentará en diferentes capítulos. En el primer capítulo se presenta la introducción del tema de estudio, en el segundo se muestra una breve revisión bibliográfica para señalar algunos antecedentes correspondientes al estudio de las

nanopartículas desde diferentes enfoques. En el tercer capítulo se presentan algunos conceptos básicos de la fundamentación teórica de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) y electrodinámica clásica (nos centramos en la respuesta óptica de nanopartículas con geometría esférica en este trabajo) *-Es preciso aclarar que el uso de estas dos teorías fue necesario para entender los procesos físicos de los sistemas estudiados y en lo posible tratar de buscar indicios de la interpretación del comportamiento experimental-*. En el cuarto capítulo se describe la metodología empleada desde los dos enfoques utilizados en esta investigación. En el quinto capítulo, se presenta la discusión de resultados obtenidos. Por último, en el sexto capítulo se presentan las conclusiones obtenidas del trabajo de investigación.

Capítulo 2. ANTECEDENTES

La síntesis de NPs por vía de las reacciones químicas se remontan a los siglos XIV y XIII A.C cuando las civilizaciones egipcia y mesopotámica empezaron a fabricar vidrios usando metales, por lo que se puede considerar como el inicio de la era de las nanopartículas metálicas [72]. Durante siglos, estas han sido utilizadas, en principio, de manera empírica. Por ejemplo, uno de los primeros usos de las NPs de oro fue en el campo de la medicina para preservar la juventud y mantener buena salud mental, aplicación que se le atribuye a la civilización egipcia durante el siglo V A.C [73] y la civilización china, además de usarlas para fines medicinales, también las usaban como colorantes en porcelanas [73]. Un caso de interés es el vaso de Lycurgus creado por los romanos en el siglo IV D.C, que quizás por accidente contenía nanopartículas metálicas (nanopartículas de oro y plata). Su color es verde si la luz con que se observa es reflejada y pasa a rojo si la luz es transmitida a través de él [74]. Aun cuando se tenía evidencia de la existencia y utilización de las NPs, es hasta el año 1857 cuando Michael Faraday realiza el primer estudio formal de este tipo de sistemas a través de la síntesis y propiedades de coloides de oro [75]. En ese sentido, debido al avance de la ciencia, en especial el de la nanotecnología por entender las propiedades físico-químicas de sistemas a escala nanométrica, hoy se cuenta con una amplia gama de investigaciones direccionadas al desarrollo de nuevos métodos de síntesis de NPs que han permitido tener control sobre la manipulación de estas. Estos métodos se agrupan en dos categorías: síntesis con la técnica “*top-down*” (de arriba hacia abajo), relacionado con obtener nanoestructuras a partir de sistemas más grandes (macroscópicos) [76] y los “*bottom-up*” (de abajo hacia arriba) que consiste en agrupar átomo por átomo hasta lograr el tamaño deseado de la nanoestructura [77]. Actualmente, debido a la tendencia de generar la menor contaminación posible, uno de los procesos de síntesis que ha tomado mucha fuerza es la síntesis verde por usar extractos de plantas como agentes reductores [78–81]. Esta es una técnica *bottom-up* en donde el principal mecanismo de reacción es la oxidación-reducción. Las enzimas microbianas y/o fotoquímicas, así como la presencia de agentes químicos como grupos carboxílicos en las plantas con propiedades

antioxidantes o reductoras, son las responsables de la reducción de la nucleación de sales metálicas para la formación de nanopartículas [82]. En este tipo de metodologías se reduce el uso de solventes volátiles y tóxicos, y de materiales auxiliares, disminuyendo el número de etapas de los procesos de síntesis y en concreto de las reacciones de derivación, y por ende la optimización del riesgo de accidentes químicos. Las NPs de plata fueron uno de los primeros sistemas obtenidos mediante síntesis verde, siendo la planta de alfalfa el agente reductor [83].

Unas de las potenciales aplicaciones de las nanopartículas se derivan del hecho de interactuar con campos electromagnéticos -en este caso nos enfocamos en esferas-. En ese sentido, estudios teóricos se han desarrollado con el objetivo de poder comprender las propiedades ópticas de estos sistemas. Así, la teoría de la dispersión de una onda electromagnética plana monocromática por una partícula esférica fue desarrollada en el siglo XX por Gustav Mie [29]. Posteriormente, A. L. Aden y M. Kerker [28] extendieron esta teoría al de una partícula core/shell. Uno de los primeros estudios computacionales para el estudio de las propiedades ópticas de nanopartículas core/shell con geometría esférica fue desarrollado por R. W. Fenn y H. Oser [84]. W. F. Espenscheid y colaboradores [85] llevaron a cabo el primer estudio teórico-experimental basado en la correlación de las propiedades ópticas de estos sistemas (nanopartículas core/shell con geometría esférica). En la actualidad, uno de los códigos computacionales más usado para el cálculo de las secciones eficaces (dispersión, extinción y absorción) de una NP core/shell es el BHCOAT [30]. Uno de los metales más estudiados en estas configuraciones es el oro combinado con un dieléctrico. Estos estudios se han centrado en poder explicar el corrimiento de la posición de los LSPR como función de la relación entre los radios interno y externo de la partícula -una descripción detallada pueden encontrarse en estos trabajos [86–88]-.

Por otro lado, cuando el tamaño de la nanopartícula se hace lo suficientemente pequeño -no existe un límite acordado en la actualidad para establecer el uso de las leyes de la mecánica cuántica o clásica, en función del tamaño de un sistema físico- es necesario recurrir a otros

modelos. Bajo estas condiciones, cuando se desea estudiar un sistema físico a escala atómica las leyes de la mecánica cuántica son necesarias, por lo que se necesita de modelos como la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) [53–55], el método de Hartree-Fock [89], los cuales son determinantes para poder entender las propiedades físico-químicas de los sistemas en esta escala. Aparece un nuevo nombre para designar a los sistemas estudiados: *cluster* (agregados de átomos metálicos cuyas distancias de enlaces suelen ser muy débiles y, además, no necesariamente presentan formas regulares). El término *cluster* fue usado por primera vez por Cotton para designar compuestos con enlaces metal-metal con un número suficiente de átomos para definir una estructura poliédrica en tres dimensiones [90]. Las propiedades de los *clusters* metálicos dependen en gran medida del tamaño y de la geometría y, estas son diferentes si se les compara con las nanopartículas, el material en bulto y al de un átomo característico del *cluster* monoatómico en cuestión [91]. Para el caso en que los procesos de excitación ocurren, los efectos de electrones colectivos excitados, e.g., LSPR en nanopartículas, son predominantes. No obstante, la excitación de electrones individuales en los *clusters*, predominan. Esta distinción está asociada a los efectos de superficie del sistema en cuestión (del *cluster*). En un *cluster*, efectos de dispersión-fracción de átomos en la superficie- empiezan a ser importantes ya que los átomos tienen pocos vecinos, por lo que la coordinación de estos como respuesta a fuerzas externas es baja, a diferencia de la respuesta superficial en nanopartículas en las que los electrones de conducción oscilan colectivamente. Esta dispersión en *clusters* es proporcional al área superficial dividida por el volumen, por lo que es inversamente proporcional a $N^{1/3}$ (N número de átomos del clúster) [92]. Uno de los fenómenos altamente estudiados en *cluster* tiene que ver con la capacidad de estos para adsorber otras especies. A. Eichler y colaboradores [93] reportaron que los procesos de adsorción de oxígeno por superficies de platino, paladio y níquel están gobernados por las propiedades estructurales, energéticas, vibratorias y electrónicas de los precursores (superficies de los metales). La variación del número de átomos en estos sistemas, así como la combinación entre metales para formar aleaciones permite extender el campo de aplicación en áreas como la electrónica y procesos electro-catalíticos [94, 95]. Esta propiedad catalítica en *clusters* es de gran importancia, debido a que los metales nobles en bulto son conocidos

por presentar superficies poco reactivas. De esta manera, por ejemplo, procesos industriales para la producción de energía de hidrógeno que requieren de la reacción de cambio de agua y gas (WGSR por sus siglas en inglés) a altas temperaturas, se hacen más eficientes a escala atómica. Procesos catalíticos en superficies bimetálicas, por ejemplo, superficies con presencia de oro son ampliamente usadas en reacciones químicas por sus excelentes propiedades catalíticas a bajas temperaturas [96,97]. Del mismo modo superficies compuestas por cobre son usadas para procesos de reducción de CO_2 [98]. El Cu se destaca por ser el único metal que puede convertir CO_2 a productos de hidrocarburos de metano (CH_4) y etileno (C_2H_4) en electrolitos acuosos a temperatura ambiente [99–101].

Capítulo 3. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

En este capítulo se presenta una breve revisión conceptual sobre los dos enfoques teóricos que soportan los estudios de investigación de este trabajo. Por una parte, se presenta la fundamentación de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Bajo esta perspectiva se presenta la información conceptual-teórica que se requieren para el estudio molecular de sistemas a escala atómica. Por otro lado, se presenta una descripción acerca de cómo los sistemas físicos en la escala nanométrica (metales en este caso) responden ante la presencia de campos electromagnéticos (EM) externos. Por lo tanto, se presentará una breve descripción de cómo la función dieléctrica ϵ interviene en la respuesta lineal a ondas EM.

Sección 3.1. Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)

La DFT tiene sus orígenes en la década de los 20's del siglo XX cuando Thomas y Fermi [53] calcularon la energía cinética de los electrones en función de la densidad electrónica utilizando las expresiones clásicas para la interacción electrón-electrón y electrón-núcleo, de un átomo. Sin embargo, es hasta la década de los 60's cuando esas ideas fueron aplicadas a átomos y moléculas por Pierre Hohenberg y Walter Kohn, quienes en 1964 propusieron el teorema de Hohenberg-Kohn [54]. Luego en 1965 Kohn y Sham desarrollan el método de Kohn-Sham [55] para determinar de manera aproximada la forma del funcional universal. En la actualidad es uno de los métodos más utilizado para el estudio de estructuras electrónicas. La ventaja de este método es que a diferencia de otros, por ejemplo, el método de Hartree-Fock [89], que se basan en encontrar la función de onda $\Psi(N)$ para luego determinar la información mecanocuántica del sistema objeto de estudio, la DFT se enfoca en determinar la densidad electrónica $\rho_0(\mathbf{r})$ ¹ del estado fundamental. Este enfoque resulta tener una ventaja sobre métodos que toman la función de onda como su variable central, dado que, la función de onda $\Psi(N)$ depende de $3N$ coordenadas espaciales y N variables de espín. Por lo tanto,

¹Los argumentos en negrilla en esta sección representan vectores.

para métodos basados en encontrar la función de onda del sistema al resolver la ecuación de onda de Schrödinger para el estado fundamental, ecuación (3.1) (ecuación de Schrödinger total del sistema), representa un gran inconveniente cuando N es muy grande. Sin embargo, tiene una desventaja muy considerable y es el hecho de que, al tratar de obtener la energía y la densidad electrónica del estado fundamental, se precisa conocer el funcional de intercambio-correlación electrónico, el cual no se conoce de forma exacta, lo que convierte a la DFT en una teoría desarrollada en base a varias aproximaciones.

$$\left(-\sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^K \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^K \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^K \sum_{j \neq i}^{K-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^{N-1} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \right) \Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Los dos primeros términos en la ecuación (3.1), representan los observables de energía cinética de los núcleos y electrones, respectivamente. Los últimos tres, describen los observables de energía electrostática de interacción entre núcleo-electrón, electrón-electrón y núcleo-núcleo, respectivamente. El tercer término del Hamiltoniano que representa el operador que describe el observable de energía electrostática de interacción entre los electrones y núcleos, hacen que la ecuación no se resuelva de forma exacta, ya que impide la separación de variables de manera independiente para los núcleos y electrones. Por tal motivo, cuando se desea conocer la información mecánico-cuántica del sistema físico estudiado se hace necesario el uso de aproximaciones para la solución de la ecuación (3.1).

|.....|

* Aproximación de Born Openheimer: En 1927 Max Born y J. Robert Openheimer [102] utilizan una aproximación para abordar la ecuación (3.1). Al observar que $M_{\alpha} \gg m_e$, con M_{α} y m_e la masa del núcleo y del electrón, respectivamente, el movimiento electrónico y el nuclear se podían trabajar por separado. Bajo estas consideraciones y utilizándolas en intervalos de tiempo ultracortos, en los que, para una configuración nuclear específica, los núcleos permanecen casi inmóviles con respecto al movimiento de los electrones. De esta manera, si se consideran los núcleos fijos, la función de onda $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_{\alpha})$ en (3.1), donde \mathbf{r}_i

y \mathbf{R}_α las coordenadas electrónicas y nucleares, respectivamente, puede aproximarse a una función de onda $\psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ puramente electrónica. En este caso, \mathbf{R} , que representa las coordenadas nucleares es un parámetro fijo para una configuración nuclear específica y solo varía de una configuración nuclear a otra. Por lo tanto, se obtiene una energía electrónica para cada configuración nuclear específica. Así, para obtener la información mecanocuántica del sistema físico polielectrónico descrito por la ecuación (3.1) despreciando las interacciones espín-orbital, aproximando la función de onda total $\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha)$ con la factorización siguiente:

$$\Psi(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_\alpha) = \psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \phi_N(\mathbf{R}) \quad (3.2)$$

Donde $\psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R})$ y $\phi_N(\mathbf{R})$ son las funciones de onda electrónica y nuclear respectivamente, de tal manera que (3.1) se puede escribir como:

$$\left(-\sum_{\alpha=1}^N \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^K \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^K \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^K \sum_{j \neq i}^{K-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} + \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^{N-1} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \right) \psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \phi_N(\mathbf{R}) = E \psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \phi_N(\mathbf{R}) \quad (3.3)$$

Como se han considerado los núcleos inmóviles, el primer término del miembro izquierdo de (3.3) que representa el observable de energía cinética de los núcleos, es cero y, así, obtenemos la ecuación para el movimiento electrónico:

$$(\widehat{H}_{el} + V_{NN})\psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) = U(\mathbf{R})\psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \quad (3.4)$$

Donde

$$\widehat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^K \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^N \sum_{i=1}^K \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha i}} + \sum_{i=1}^K \sum_{j \neq i}^{K-1} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (3.5)$$

es el Hamiltoniano puramente electrónico y $V_{NN} = \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta \neq \alpha}^{N-1} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}}$, es el término de repulsión nuclear. La energía $U(\mathbf{R})$ de (3.4) es la energía electrónica incluyendo la repulsión

nuclear, esto es:

$$U(R) = E_{el} + V_{NN} \quad (3.6)$$

Donde E_{el} es la energía puramente electrónica.

Dado que la ecuación (3.4) se resuelve para cada configuración nuclear, el término $V_{NN}(\mathbf{R}) = \text{cte}$, puede omitirse y se suma al final una vez resuelta la ecuación de onda de Schrödinger. De esta manera, la ecuación que describe el comportamiento mecanocuántico de los electrones del sistema, para una configuración nuclear dada es:

$$\hat{H}_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) = E_{el}\psi_{el}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) \quad (3.7)$$

Una vez que se resuelva la ecuación (3.7) para las distintas configuraciones nucleares, E_{el} describe la *superficie de energía potencial* del sistema en términos de las coordenadas nucleares \mathbf{R} .

|.....|

La fundamentación matemática de la DFT es el teorema variacional [52]: dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano \hat{H} es independiente del tiempo y, cuyo valor propio de la energía más bajo es E_1 . Si ϕ es cualquier función independiente del tiempo que depende de las coordenadas del sistema, normalizada y que satisface las condiciones de frontera del problema:

$$\langle \phi | \hat{H} | \phi \rangle = \int \phi * \hat{H} \phi d\tau \geq E_1 \quad (3.8)$$

La ecuación (3.8) es la base fundamental de la DFT y se le conoce como *integral variacional*, y permite obtener un límite superior a la energía del estado fundamental. Se supone que ϕ es una función normalizada; si no es el caso se hace al cambio $\phi \rightarrow N\phi$ y la ecuación (3.8) se convierte en:

$$\frac{\int \phi * \hat{H} \phi d\tau}{\int \phi * \phi d\tau} \geq E_1$$

Las ideas fundamentales de DFT se pueden resumir en los dos teoremas:

i. La función de onda, la energía y otras propiedades del estado fundamental están determinadas de forma unívoca por la densidad electrónica $\rho_0(\mathbf{r})$ del estado fundamental.

ii. La energía $E_0 = E_v[\rho_0]$ del estado fundamental es minimizada por la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\mathbf{r})$.

► **Teorema de Hohenberg-Kohn** [54]: La función de onda, la energía y otras propiedades del estado fundamental están determinadas de forma unívoca por la densidad electrónica $\rho_0(\mathbf{r})$ del estado fundamental. Para demostrar esto, el método variacional de Hohenberg-Kohn (HK) considera el siguiente planteamiento: Sea $\rho_s(\mathbf{r})$ una densidad electrónica de prueba, que no tiene que ser igual a la densidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(\mathbf{r})$, tal que esta densidad de prueba determina el potencial externo de prueba v_s , y que este a la vez determina la función de onda de prueba Ψ_s , que cumple con las condiciones de frontera del problema. Así, si \hat{H}_{el} , mismo que en la ecuación (3.5), es el Hamiltoniano verdadero del sistema físico estudiado, con el valor de energía más bajo E_0 tenemos que:

$$\langle \Psi_s | \hat{H}_{el} | \Psi_s \rangle = \langle \Psi_s | \hat{T}_e[\rho_s(\mathbf{r})] + \hat{V}_{ee}[\rho_s(\mathbf{r})] + \sum_{i=1}^K v(\mathbf{r}_i) | \Psi_s \rangle \geq E_0 = E_v[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (3.9)$$

Donde $v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha i}}$ es la energía potencial de interacción del *i-ésimo* electrón y los núcleos. En DFT se le conoce como el *potencial externo* que actúa sobre el electrón *i* producido por las cargas externas, es decir, los núcleos. $v(\mathbf{r}_i)$ es solo función de las coordenadas electrónicas dado que los núcleos se consideran fijos para cada geometría nuclear. Por lo tanto, las coordenadas nucleares son un parámetro, es decir, $\mathbf{R}_\alpha = \mathbf{R}$.

|.....|

* Es preciso recordar que, para un sistema de n electrones, la probabilidad de encontrar un electrón en las proximidades del punto (x,y,z) está dada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = n \sum_{\text{todos los } m_s}^K \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n, m_{s_1}, \dots, m_{s_n})|^2 d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n \quad (3.10)$$

Si $\widehat{B}(\mathbf{r}_i)$ es un operador que depende exclusivamente de las coordenadas espaciales del i -ésimo electrón, para un sistema polielectrónico con n electrones, entonces el promedio de dicho operador, asumiendo que es válido el intercambio entre sumas e integrales es:

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^n \widehat{B}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \sum_{i=1}^n \int |\Psi|^2 \widehat{B}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \quad (3.11)$$

Como los electrones no tienen etiquetas, cada suma en (3.11) debe dar lo mismo, por lo tanto:

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^n \widehat{B}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \int n |\Psi|^2 \widehat{B}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \quad (3.12)$$

Como $\widehat{B}(\mathbf{r}_i)$ depende solo de las coordenadas del i -ésimo electrón, antes de integrar sobre (x_i, y_i, z_i) se puede integrar $n|\Psi|^2$ sobre todas las demás coordenadas espaciales de los electrones restantes y sumar para todas las coordenadas de espín. Así, a partir de (3.10), esto produce la densidad de probabilidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$. Por lo tanto:

$$\langle \Psi | \sum_{i=1}^n \widehat{B}(\mathbf{r}_i) | \Psi \rangle = \int \rho(\mathbf{r}) \widehat{B}(\mathbf{r}_i) d\mathbf{r} \quad (3.13)$$

Donde la integral se extiende solo sobre las tres coordenadas espaciales (x_i, y_i, z_i) . Nótese que en la integral de (3.13) desaparecen los subíndices, ya que se habían evaluado las $n - 1$ coordenadas electrónicas para determinar $\rho(\mathbf{r})$.

|.....|

De la mecánica cuántica se sabe que el promedio de cualquier operador da la medida de su observable. En este caso, de acuerdo con la ecuación (3.9) definimos los promedios:

$$\overline{T}_e = \overline{T}_e[\rho_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | \widehat{T}_e | \Psi_0 \rangle \quad (3.14)$$

$$\overline{V}_{eN} = \overline{V}_{eN}[\rho_0(\mathbf{r})] = \langle \Psi_0 | \widehat{V}_{eN} | \Psi_0 \rangle = \sum_{i=1}^K v(\mathbf{r}_i) \langle \Psi_0 | \Psi_0 \rangle = \int \rho_0(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.15)$$

$$\overline{V}_{ee} = \langle \Psi_0 | \widehat{V}_{ee} | \Psi_0 \rangle \quad (3.16)$$

Las tres ecuaciones anteriores, describen el funcional de la energía en DFT:

$$E_0 = E_v[\rho_0(\mathbf{r})] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_e[\rho_0(\mathbf{r})] + \bar{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (3.17)$$

$$E_0 = E_v[\rho_0(\mathbf{r})] = \int \rho_0(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F[\rho_0(\mathbf{r})] \quad (3.18)$$

Con $F[\rho_0(\mathbf{r})] = \bar{T}_e[\rho_0(\mathbf{r})] + \bar{V}_{ee}[\rho_0(\mathbf{r})]$ conocido como el *Funcional Universal* de la DFT. $F[\rho_0(\mathbf{r})]$ es desconocido y es independiente del potencial externo, ya que no depende de las coordenadas de las partículas externas al sistema, los núcleos (estos se han considerados fijos para cada configuración electrónica específica).

► **Método de Kohn-Sam (KS)²** [55]: hasta aquí, con el teorema variacional de Hohenberg-Kohn, en principio, la energía del estado fundamental, ecuación (3.18), y otras propiedades del sistema, pueden ser obtenidas a partir de la densidad electrónica. Sin embargo, no nos dice como obtener E_0 a partir de ρ_0 -pues el funcional $F[\rho_0(\mathbf{r})]$ de (3.18) es desconocido-, ni nos dice como obtener ρ_0 sin obtener primeramente la función de onda.

Para resolver tal problema, en 1965, Kohn-Sham idearon un método para obtener ρ_0 y determinar E_0 . Este método se basa en considerar un sistema ficticio (denotado por el subíndice s) que con frecuencia se le denomina sistema *no interactuante* de n electrones, en el cual todos los electrones experimentan la misma función de energía potencial $v_s(\mathbf{r}_i)$ (potencial externo), donde $v_s(\mathbf{r}_i)$ es tal que, hace que la densidad de probabilidad electrónica ρ_s del sistema ficticio, sea igual a la densidad de probabilidad electrónica ρ_0 exacta del sistema estudiado del estado fundamental: $\rho_s = \rho_0 = \rho$.

Como los electrones en el sistema de referencia no interactúan, el Hamiltoniano puramente electrónico para este sistema es:

$$\hat{H}_{el} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i) \right] = \sum_{i=1}^n \hat{h}_s^{KS} \quad (3.19)$$

²KS \equiv Kohn-Sam

con $\hat{h}_s^{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + v_s(\mathbf{r}_i)$, denominado, *Hamiltoniano de un electrón de Kohn-Sham (KS)*. Bajo estas consideraciones, y, teniendo en cuenta el principio de exclusión de Pauli (sección 10.3 de [52]), la función de onda puramente electrónica $\Psi_{s,0}$ del estado fundamental del sistema de referencia es un producto antisimetrizado (determinante de Slater) de las funciones espín-orbital de KS de más bajas energía por electrón u_i^{KS} del sistema de referencia, donde la parte espacial Θ_i^{KS} (función orbital de KS) de cada espín-orbital es una autofunción propia del operador Hamiltoniano de un electrón de KS, ecuación (3.19). De esta manera, tenemos:

$$\Psi_{s,0} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det | u_1 u_2 \dots u_N |, \text{ con } u_i^{KS} = \Theta_i^{KS}(\mathbf{r}_r i) \sigma_i \quad (3.20)$$

$$\hat{h}_s^{KS} \Theta_i^{KS}(\mathbf{r}_r i) = \varepsilon_i^{KS} \Theta_i^{KS}(\mathbf{r}_r i) \quad (3.21)$$

Donde σ_i es una función de espín ($\alpha = 1/2$ ó $\beta = -1/2$) y ε_i^{KS} son las energías orbitales de KS para el i -ésimo electrón en el i -ésimo orbital. Para un estado fundamental de capa cerrada, los electrones están apareados en los orbitales de KS, con dos electrones de espín opuesto que tienen el mismo orbital espacial de KS. Con estas aproximaciones, KS reescribieron la ecuación de Hohenberg-Kohn (3.18), definiendo:

$$\Delta \bar{T}[\rho] = \bar{T}[\rho] - \bar{T}_s[\rho] \quad (3.22)$$

Donde se omiten los subíndices ya que $\rho_s = \rho_0 = \rho$ para este caso que estamos tratando, el método de KS. La ecuación (3.22) representa la diferencia de energías cinéticas medias del estado fundamental entre el sistema real y el sistema de referencia de electrones no interactuantes con densidad de probabilidad electrónica igual al del sistema físico estudiado.

Se define también:

$$\Delta \bar{V}_{ee}[\rho] = \bar{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (3.23)$$

Donde $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$. La cantidad $\frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ es la expresión clásica de la energía de repulsión electrostática interelectrónica si los electrones se encuentran en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ .

Con las definiciones (3.22) y (3.23), el funcional de la energía propuesto por Hohenberg-Kohn, ecuación (3.18) se convierte en:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (3.24)$$

En (3.24) $\Delta\bar{T}[\rho]$ y $\Delta\bar{V}_{ee}[\rho]$ son desconocidos. De esta manera, se define el *funcional de la energía de correlación de intercambio* en DFT como $E_{ci}[\rho]$:

$$E_{ci}[\rho] = \Delta\bar{T}[\rho] + \Delta\bar{V}_{ee}[\rho] \quad (3.25)$$

De esta manera, (3.24) puede reescribirse de la siguiente forma:

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \bar{T}_s[\rho] + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \quad (3.26)$$

La ecuación (3.26) representa el *funcional de la energía de DFT* con el método de KS.

Si conocemos ρ , los tres primeros términos en (3.26) son fáciles de obtener, dando estos la principal contribución a la energía del estado fundamental. Sin embargo, $E_{ci}[\rho]$ no es fácil de determinar con precisión y, es así como, la clave para efectuar un cálculo KS DFT con precisión de propiedades electrónicas, es teniendo una buena aproximación para $E_{ci}[\rho]$.

Ahora, antes de evaluar los términos de (3.26), es preciso obtener la densidad de probabilidad electrónica $\rho_s = \rho_0 = \rho$. La densidad de probabilidad electrónica de un sistema de n partículas cuya función de onda (ecuación (3.20)), es un determinante de Slater, de los espín orbitales $u_i^{KS} = \Theta_i^{KS}(\mathbf{r}_i)\sigma_i$, está dada por:

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\Theta_i^{KS}|^2 \quad (3.27)$$

Los términos en (3.26) se evalúan como sigue:

$$\int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\mathbf{r}_1 \quad (3.28)$$

$$\bar{T}_s[\rho] = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \langle \Theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \Theta_i^{KS}(1) \rangle \quad (3.29)$$

Donde \mathbf{r}_i se reemplaza por “1” para indicar que son las coordenadas de un electrón en el orbital Θ_i^{KS} . Por lo tanto, (3.26) se convierte en:

$$E_0 = E_v[\rho] = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\mathbf{r}_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i=1}^n \langle \Theta_i^{KS}(1) | \nabla_1^2 | \Theta_i^{KS}(1) \rangle + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{ci}[\rho] \quad (3.30)$$

En este momento, de la ecuación (3.30), que representa en funcional de la energía en KS DFT, podemos obtener E_0 a partir de ρ , siempre que se puedan obtener los orbitales KS Θ_i^{KS} y si conocemos cuál es el funcional $E_{ci}[\rho]$. La energía electrónica incluyendo la repulsión nuclear se obtiene incluyendo el término V_{NN} a (3.30). Lo que falta por preguntarnos es lo siguiente: ¿cómo las funciones orbitales electrónicas Θ_i^{KS} minimizan E_0 ?

Para responder esta pregunta es necesario considerar el siguiente planteamiento: dado que la ecuación (3.30) es resuelta para cada configuración nuclear con el objetivo de encontrar un mínimo de energía local en la superficie de energía potencial, Θ_i^{KS} es una función variacional que cumple con las condiciones de frontera del problema, como lo habíamos mencionado anteriormente [ecuación (3.8)]. Así, podemos expresar Θ_i^{KS} (ϕ en ecuación (3.8)) como una combinación lineal de n funciones linealmente independientes, f_1, f_2, \dots, f_n :

$$\Theta_i^{KS} = c_1 f_1 + c_2 f_2 + \dots + c_n f_n = \sum_{i=1}^n c_i f_i \quad (3.31)$$

donde los coeficientes c_i son los parámetros que se han de determinar con la minimización de la integral variacional, ecuación (3.8). Las funciones f_i deben satisfacer las condiciones de frontera del problema y, son las llamadas *funciones base* en DFT, que en este trabajo de investigación corresponden a las funciones base LANL2DZ (Los Alamos National Labora-

tory 2 double ζ) [103]. De esta manera, reemplazando (3.31) en (3.8) y luego de hacer los cálculos matemáticos correspondientes se obtiene:

$$W(c_1, c_2, \dots, c_n) = \frac{\int \Theta_i^{KS*} \widehat{H} \Theta_j^{KS}}{\int \Theta_i^{KS*} \Theta_j^{KS}} d\tau = \frac{\sum_i \sum_j c_i^* c_j H_{ij}}{\sum_i \sum_j c_i^* c_j S_{ij}} \quad (3.32)$$

Donde $H_{kj} = \int f_i^* \widehat{H} f_j d\tau$; $S_{ij} = \int f_i^* f_j d\tau$, representan los elementos de matriz del Hamiltoniano puramente electrónico y la integral de solapamiento electrónico, respectivamente.

Ahora bien, una condición suficiente y necesaria para obtener un mínimo de (3.32) es que:

$$\frac{\partial W}{\partial c_j} = 0 \quad (3.33)$$

Con las ecuaciones (3.31), (3.32) y (3.33), teniendo en cuenta que la cantidad a variar es ρ (para más detalle, ver la sección 7.2 de [104]), la ecuación (3.30) escrita como función de onda de un electrón de KS, ecuación (3.21), se convierte en:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi \epsilon_0 r_{1\alpha}} + \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{r'} d\mathbf{r}' + v_{ci} \right] \Theta_i^{KS} = \epsilon_i^{KS} \Theta_i^{KS} \quad (3.34)$$

Donde $v_{ci} = \frac{\delta E_{ci}}{\delta \rho}$ es el *potencial de correlación de intercambio*.

Ahora solo queda un problema con el método de KS: no sabemos cuál es el funcional correcto $E_{ci}[\rho]$. Así, tanto $E_{ci}[\rho]$ como v_{ci} en (3.34), son desconocidos. Esto es una de las grandes desventajas de los cálculos KS DFT. Por tal motivo es necesario emplear métodos de aproximación para estimar el valor de $E_{ci}[\rho]$ y por ende, el de v_{ci} .

► **Aproximación de Densidad de Espín Local (LSDA)** [104, 105]: Hasta aquí, los dos métodos, el de Hohenberg-Kohn y Kohn-Sham, no han requerido de orbitales diferentes para electrones de espines opuestos $\Theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\Theta_{i\beta}^{KS}$. De esta manera, cuando se requieren tomar en cuenta los espines de los electrones, se usa la aproximación conocida como LSDA, $E_{ci}[\rho] \rightarrow E_{ci}^{LSDA}[\rho^{\alpha}, \rho^{\beta}]$, de manera que la ecuación (3.34) es resuelta por separado para la densidad electrónica ρ^{α} y ρ^{β} , respectivamente. Esta consideración da una mejor aproximación de las propiedades electrónicas calculadas para sistemas de capa abierta, en los que no todos los or-

bitales se encuentran ocupados por dos electrones; es decir, existen electrones desapareados. Así, bajo este nivel de aproximación:

$$E_{ci}^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_c^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_i^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] \quad (3.35)$$

Donde $E_c^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ y $E_i^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ son las energías de correlación e intercambio electrónicas, respectivamente. Una explicación detallada puede verse en la sección 8.1 de la referencia [104].

$$\begin{aligned} E_i^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] &= \frac{1}{2} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3} [(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3}] d\mathbf{r} \\ &= \int \rho \varepsilon_i(\rho, \xi) \end{aligned} \quad (3.36)$$

Donde $\xi = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho} = \frac{\rho^\alpha - \rho^\beta}{\rho^\alpha + \rho^\beta} \in [0,1]$, es el parámetro de polarización de espín.

$$\varepsilon_i(\rho, \xi) = \varepsilon_i^0(\rho) + [\varepsilon_i^1(\rho) - \varepsilon_i^0(\rho)] f(\xi)$$

$$\text{con } f(\xi) = \frac{3}{4} (2^{1/3} - 1)^{-1} [(1+\xi)^{4/3} + (1-\xi)^{4/3} - 2]$$

Cuando todos los casos considerados presentan electrones apareados, existe cero polarizaciones y se tiene:

$$\varepsilon_i^0(\rho) = \varepsilon_i(\rho, 0) = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (3.37)$$

Para espines completamente polarizados (ferromagnetismo) en un gas de electrones homogéneo:

$$\varepsilon_i^1(\rho) = \varepsilon_i(\rho, 1) = 2^{1/3} \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho^{1/3} \quad (3.38)$$

Es decir, la energía de intercambio es el resultado de la contribución de la suma de densidades electrónicas con espines diferentes. La cantidad $f(\xi)$ sirve como un factor muy importante en los extremos para gases homogéneos paramagnéticos ($\xi = 0$) y ferromagnéticos ($\xi = 1$).

Para el caso de la energía de correlación $E_c^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ no se puede hacer lo mismo que como se hizo para la energía de intercambio; es decir, no se puede separar como la suma de las energías de correlación para espines diferentes ya que $E_c^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ contiene los efectos de

interacción espín-electrón, así como los efectos de las interacciones electrón- electrón. Por lo tanto, $E_c^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$, contiene la información del potencial de interacción electrón- electrón \bar{V}_{ee} , que no esta incluido en el segundo término del lado derecho de (3.23) que representa el potencial de energía de repulsión electrostática electrón-electrón (conocido como potencial de energía Coulombiano), más la contribución de las diferencias de energía cinética medias del estado fundamental real y del sistema de referencia, $\Delta\bar{T}$, ecuación (3.22), que no está incluido en la energía de intercambio. Debido a esto, no hay una forma compacta y única, disponible de expresar $E_c^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ para el gas de electrones homogéneo como sí se hizo para $E_i^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$. Siguiendo el mismo formalismo, tenemos:

$$E_c^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho \varepsilon_c(\rho, \xi) \quad (3.39)$$

Con $\varepsilon_c(\rho, \xi)$ la energía de correlación por electrón. Muchos trabajos han proporcionado formas aproximadas de ε_c [106–108]. Actualmente la expresión generalmente aceptada como la forma más precisa para la energía de correlación por partículas en un gas uniforme, fue dada por Vosko et al. [108]:

$$\varepsilon_c^{LSDA}(\rho, \xi) = \varepsilon_c^{VWN}(r_s) = \frac{A}{2} \left[\ln \frac{x}{X(x)} + \frac{2b}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) - \frac{bx_0}{X(x_0)} \left[\ln \frac{(x-x_0)^2}{X(x)} + \frac{2(b+2x_0)}{Q} \tan^{-1} \left(\frac{Q}{2x+b} \right) \right] \right] \quad (3.40)$$

Donde r_s es la región de densidades abarcada por una esfera cuyo volumen es el volumen efectivo de un electrón en el gas uniforme: $r_s = \frac{1}{a_0} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \left(\frac{1}{\rho} \right)^{1/3}$ donde $a_0 = 0.5292 \times 10^{-8}$ cm es el radio de Bohr ; $x = r_s^{1/2}$, $X(x) = x^2 + bx + c$, $Q = (4c - b^2)^{1/2}$.

Para ε_c^0 : $A = 0.0621814$, $x_0 = -0.409286$, $b = 13.0720$, $c = 42.7198$

Para ε_c^1 : $A = \frac{1}{2}(0.0621814)$, $x_0 = -0.743294$, $b = 20.1231$, $c = 101.578$.

De esta manera, reemplazando (3.40) en (3.39) se obtiene la energía de correlación electrónica y, por consiguiente la energía de intercambio y correlación $E_{ci}^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ (ecuación (3.35)). Se conoce de igual forma el potencial $v_{ci}^{\alpha,\beta} = \frac{\delta E_{ci}^{LSDA}}{\delta \rho^{\alpha,\beta}}$.

Ahora, con saber el valor de $E_{ci}^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta]$ dado por la ecuación (3.35) se puede entonces

conocer todos los términos de la ecuación de autovalores de Kohn-Sham, ecuación (3.34), la cual se puede reescribir como:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_1^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1\alpha}} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{r'} d\mathbf{r}' + v_{ci}^{LSDA} \right] \Theta_{i,\beta}^{KS} = \epsilon_{i,\beta}^{KS} \Theta_{i,\beta}^{KS} \quad (3.41)$$

Sección 3.2. Función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ de metales en bulto

Con frecuencia, cuando el diámetro de nanopartículas metálicas es mayor a 10 nm, los valores de la función dieléctrica son tomados del material en bulto e independientes del tamaño de la nanopartícula. Para los metales (metales con electrones libres), se asume que las propiedades ópticas y electrónicas son gobernadas por los electrones de conducción únicamente. Por ejemplo, metales alcalinos (Na, K, ...), Al, metales nobles (Ag, Au, ...). En estos metales, la banda de valencia y conducción se traslapan. Bajo estas consideraciones, la respuesta lineal a ondas electromagnéticas (EM) es descrita mediante $\epsilon(\omega)$. Para estos metales con electrones libres, la función dieléctrica $\epsilon(\omega)$ es gobernada principalmente por las transiciones dentro de la banda de conducción. Los metales nobles (Ag, Au, Cu) son un caso especial de metales donde $\epsilon(\omega)$ no solo tiene contribuciones de las transiciones en la banda de conducción, sino que transiciones interbanda, es decir, por debajo de la banda de conducción, son significantes. No obstante, la presente discusión se basa en los electrones cuasi-libres en los metales.

3.2.1. Modelo de Drude-Lorentz [109]. En este modelo se considera la respuesta óptica de una partícula metálica considerando la influencia de una fuerza externa sobre un electrón libre. Así, para el caso macroscópico, la respuesta óptica se puede asumir como la multiplicación del efecto de un electrón por el número de electrones libres de conducción por unidad de volumen. En este sentido, el modelo de Drude-Lorentz, puede ser considerado como una descripción al fuerte acoplamiento entre los electrones de conducción moviéndose en fase, i.e., coherentemente bajo una perturbación externa. Este movimiento coherente de electrones libres como respuesta a un campo externo, en este caso un campo electromagnético (EM), se le denomina resonancia de plasmones de superficie localizados (LSPR, por sus siglas en

inglés), o simplemente plasmones de superficies (SP). Por simplicidad, aquí consideramos un medio isotrópico³ donde el campo eléctrico \vec{E} y la polarización \vec{P} son paralelos. De esta manera se define la función dieléctrica ε del metal como:

$$\varepsilon = 1 + \frac{P}{E\varepsilon_m} \quad (3.42)$$

La ecuación (3.42) puede ser escrita en función del índice de refracción complejo \hat{n} como:

$$\hat{n} = n + ik = \sqrt{\varepsilon} \quad (3.43)$$

Donde n es el índice de refracción y k el índice de absorción. Una expresión ampliamente utilizada para la función dieléctrica está dada por el modelo de Drude-Lorentz [109]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (3.44)$$

Donde ε_∞ es el límite de la constante dieléctrica a altas frecuencias, o simplemente la constante dieléctrica de fondo; γ es la constante de amortiguamiento; $\omega_p = \sqrt{\frac{n e^2}{\varepsilon_m m_{eff}}}$ es la frecuencia de plasma de Drude, donde en este caso n representa el número de electrones libres por unidad de volumen. La parte real ε_1 , e imaginaria ε_2 de la función dieléctrica dadas por la ecuación (3.44) describen la polarización y la energía de disipación en el metal, respectivamente. Una propiedad relevante de la parte real de la función dieléctrica, es que, cuando la contribución es predominante con respecto a la parte imaginaria, o bien, esta última no varía significativamente en la región de resonancia de los LSPR con el campo externo, esta condición influye directamente en que la intensidad del campo generado por los LSPR en las vecindades de la superficie del metal es muy alta (mayor que la del campo incidente sobre el metal) [110].

Sección 3.3. Desarrollo multipolar de una onda electromagnética plana monocromática

³Se asume la permeabilidad magnética $\mu = 1$ tanto en el medio exterior como en el metal

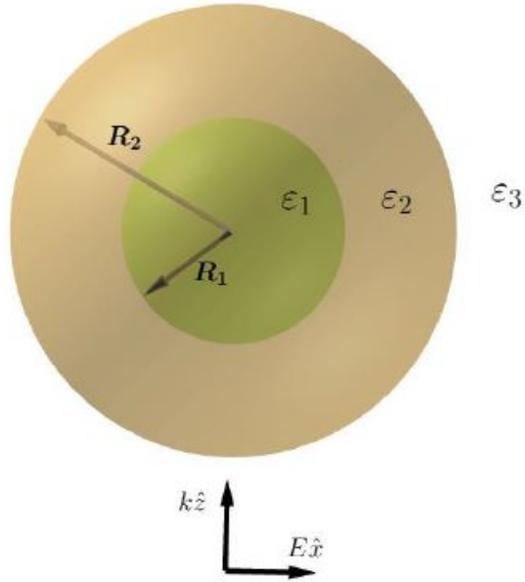


Figura. 3.1: Representación de una partícula core/shell con R_1 y R_2 los radios interior y exterior, respectivamente. ϵ_1 , ϵ_2 y ϵ_3 son las funciones dieléctricas del core, shell y medio exterior. El espesor del shell está dado por $d = R_2 - R_1$.

Se considera una onda electromagnética plana monocromática que se propaga en la dirección positiva del eje Z , y cuyo campo eléctrico presenta polarización lineal a lo largo del eje X , incidiendo sobre una nanopartícula core/shell de radios interior y exterior R_1 y R_2 , respectivamente, como se muestra en la Figura 3.1.

Se asume la dependencia temporal de los campos incidentes como armónica, esto es:

$$\begin{aligned}\vec{E}_j(\vec{r}, t) &= \vec{E}(\vec{r}) \exp(-i\omega t) \\ \vec{H}_j(\vec{r}, t) &= \vec{H}(\vec{r}) \exp(-i\omega t)\end{aligned}\tag{3.45}$$

Los campos electromagnéticos -la dependencia temporal no será escrita explícitamente ya que no entra directamente dentro del análisis- son expresados en su expansión multipolar [111] en la forma:

$$\begin{aligned}
\vec{E}^{(m)}(\vec{r}) = Z_m \sum_{l=1}^{\infty} & \left\{ a_{1,1}^{(m+)} f_l(q_m r) \left[\vec{X}_{l,1}(\theta, \varphi) - \vec{X}_{l,-1}(\theta, \varphi) \right] + \frac{ib_{l,1}^{(m+)}}{q_m r} \frac{d}{dr} \left[r f_l(q_m r) \right] \hat{r} \times \right. \\
& \left[\vec{X}_{l,1}(\theta, \varphi) + \vec{X}_{l,-1}(\theta, \varphi) \right] - \frac{b_{l,1}^{(m+)}}{q_m} \sqrt{l(l+1)} \left[Y_{l,1}(\theta, \varphi) + Y_{l,-1}(\theta, \varphi) \right] \frac{f_l(q_m r)}{r} \hat{r} + \\
& a_{l,1}^{(m-)} g_l(q_m r) \left[\vec{X}_{l,1}(\theta, \varphi) - \vec{X}_{l,-1}(\theta, \varphi) \right] + \frac{ib_{l,1}^{(m-)}}{q_m r} \frac{d}{dr} \left[r g_l(q_m r) \right] \hat{r} \times \left[\vec{X}_{l,1}(\theta, \varphi) + \right. \\
& \left. \left. \vec{X}_{l,-1}(\theta, \varphi) \right] - \frac{b_{l,1}^{(m-)}}{q_m} \sqrt{l(l+1)} \left[Y_{l,1}(\theta, \varphi) + Y_{l,-1}(\theta, \varphi) \right] \frac{g_l(q_m r)}{r} \hat{r} \right\} \quad (3.46)
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\vec{H}^{(m)}(\vec{r}) = \sum_{l=1}^{\infty} & \left\{ b_{1,1}^{(m+)} f_l(q_m r) \left[\vec{X}_{l,1}(\theta, \varphi) + \vec{X}_{l,-1}(\theta, \varphi) \right] - \frac{ia_{l,1}^{(m+)}}{q_m r} \frac{d}{dr} \left[r f_l(q_m r) \right] \hat{r} \times \right. \\
& \left[\vec{X}_{l,1}(\theta, \varphi) - \vec{X}_{l,-1}(\theta, \varphi) \right] + \frac{a_{l,1}^{(m+)}}{q_m} \sqrt{l(l+1)} \left[Y_{l,1}(\theta, \varphi) - Y_{l,-1}(\theta, \varphi) \right] \frac{f_l(q_m r)}{r} \hat{r} + \\
& b_{l,1}^{(m-)} g_l(q_m r) \left[\vec{X}_{l,1}(\theta, \varphi) + \vec{X}_{l,-1}(\theta, \varphi) \right] - \frac{ia_{l,1}^{(m-)}}{q_m r} \frac{d}{dr} \left[r g_l(q_m r) \right] \hat{r} \times \left[\vec{X}_{l,1}(\theta, \varphi) - \right. \\
& \left. \left. \vec{X}_{l,-1}(\theta, \varphi) \right] + \frac{a_{l,1}^{(m-)}}{q_m} \sqrt{l(l+1)} \left[Y_{l,1}(\theta, \varphi) - Y_{l,-1}(\theta, \varphi) \right] \frac{g_l(q_m r)}{r} \hat{r} \right\} \quad (3.47)
\end{aligned}$$

Donde $m = 1, 2, 3$ representan las regiones del core, shell y del medio exterior, respectivamente. $q_m = 2\pi n_m / \lambda$ es la magnitud del vector de onda del medio m -ésimo; $Y_{l,\pm 1}(\theta, \varphi)$, $\vec{X}_{l,\pm 1}(\theta, \varphi)$ son los armónicos escalares y vectoriales [111], respectivamente. $Z_m = \sqrt{\mu_m / \varepsilon_m}$ es la impedancia del medio m -ésimo⁴. En el core $f_l(q_m r) = j_l(q_1 r)$; $a_{l,1}^{(1-)} = b_{l,1}^{(1-)} = 0$. En el shell $f_l(q_m r) = j_l(q_2 r)$; $g_l(q_m r) = n_l(q_2 r)$. En el medio exterior $f_l(q_m r) = j_l(q_3 r)$; $g_l(q_m r) = h_l^{(1)}(q_3 r)$.

Las condiciones de frontera de los campos evaluados en la superficie de la esfera ($r = R_1$) y del shell ($r = R_2$):

$$\vec{A}^{(m)}(\vec{r}) \times \hat{r} - \vec{A}^{(m+1)}(\vec{r}) \times \hat{r} = 0 \quad (3.48)$$

⁴Se asume el valor de la permeabilidad magnética $\mu_m = 1$ en todos los cálculos numéricos en la sección 5.1.2.

De esta manera, reemplazando las expresiones para los campos, ecuaciones (3.46) y (3.47), utilizando las condiciones de frontera dadas por la ecuación (3.48) y utilizando las condiciones de ortogonalidad de los armónicos esféricos vectoriales [111] se obtienen las expresiones para los coeficientes de los campos eléctricos y magnéticos, en el core, shell y medio exterior:

► **Coefficientes en el core:**

$$a_{1,1}^{(1+)} = a_{1,1}^{(2+)} \frac{d_3^{(1)}}{c_2^{(3)}} \quad (3.49)$$

$$b_{1,1}^{(1+)} = b_{1,1}^{(2+)} \frac{b_3^{(1)}}{b_1^{(2)}} \quad (3.50)$$

Donde $a_{l,1}^{(2+)}$ y $b_{l,1}^{(2+)}$ están dados por las ecuaciones (3.52) y (3.54), respectivamente.

$$b_1^{(2)} = \frac{Z_2}{x} j_l(w) \frac{d}{dx} [x n_l(x)]|_{r=R_1} - \frac{Z_1}{w} n_l(x) \frac{d}{dw} [w j_l(w)]|_{r=R_1}$$

$$b_3^{(1)} = -d_3^{(1)}$$

$$d_3^{(1)} = \frac{Z_2}{x} n_l(x) \frac{d}{dx} [x j_l(x)]|_{r=R_1} - \frac{Z_2}{x} j_l(x) \frac{d}{dx} [x n_l(x)]|_{r=R_1}$$

► **Coefficientes en el shell:**

$$a_{l,1}^{(2-)} = a_{l,1}^{(in)} \frac{d_1^{(1)}}{a_2^{(1)}} + a_{l,1}^{(s)} \frac{c_2^{(1)}}{a_2^{(1)}} \quad (3.51)$$

$$a_{l,1}^{(2+)} = a_{l,1}^{(in)} \frac{d_2^{(1)}}{a_1^{(1)}} + a_{l,1}^{(s)} \frac{c_1^{(1)}}{a_1^{(1)}} \quad (3.52)$$

$$b_{l,1}^{(2-)} = b_{l,1}^{(in)} \frac{b_1^{(3)}}{b_2^{(1)}} + b_{l,1}^{(s)} \frac{a_2^{(3)}}{b_2^{(1)}} \quad (3.53)$$

$$b_{l,1}^{(2+)} = b_{l,1}^{(in)} \frac{b_2^{(3)}}{b_1^{(1)}} + b_{l,1}^{(s)} \frac{a_1^{(2)}}{b_1^{(1)}} \quad (3.54)$$

Donde: $a_{l,1}^{(in)} = a_{l,1}^{(3+)}$, $b_{l,1}^{(in)} = b_{l,1}^{(3+)}$, $a_{l,1}^{(s)} = a_{l,1}^{(3-)}$ y $b_{l,1}^{(s)} = b_{l,1}^{(3-)}$ están dados por las ecuaciones (3.55) - (3.58), respectivamente.

$$a_1^{(1)} = \frac{Z_2}{y} n_l(y) \frac{d}{dy} [y j_l(y)]|_{r=R_2} - \frac{Z_2}{y} j_l(y) \frac{d}{dy} [y n_l(y)]|_{r=R_2}$$

$$a_1^{(2)} = \frac{Z_2}{y} h_l^{(1)}(z) \frac{d}{dz} [y n_l(y)]|_{r=R_2} - \frac{Z_3}{z} n_l(y) \frac{d}{dz} [z h_l^{(1)}(z)]|_{r=R_2}$$

$$a_2^{(1)} = -a_1^{(1)}$$

$$a_2^{(3)} = \frac{Z_2}{y} h_l^{(1)}(z) \frac{d}{dy} [y j_l(y)]|_{r=R_2} - \frac{Z_3}{z} j_l(y) \frac{d}{dz} [z h_l^{(1)}(z)]|_{r=R_2}$$

$$b_1^{(1)} = -a_1^{(1)}$$

$$b_1^{(3)} = \frac{Z_2}{y} j_l(z) \frac{d}{dy} [y j_l(y)]|_{r=R_2} - \frac{Z_3}{z} j_l(y) \frac{d}{dz} [z j_l(z)]|_{r=R_2}$$

$$b_2^{(1)} = a_1^{(1)}$$

$$b_2^{(3)} = \frac{Z_1}{w} j_l(x) \frac{d}{dw} [w j_l(w)]|_{r=R_1} - \frac{Z_2}{x} j_l(w) \frac{d}{dx} [x j_l(x)]|_{r=R_1}$$

$$c_1^{(1)} = \frac{Z_2}{z} n_l(y) \frac{d}{dz} [z h_l^{(1)}(z)]|_{r=R_2} - \frac{Z_3}{y} h_l^{(1)}(z) \frac{d}{dy} [y n_l(y)]|_{r=R_2}$$

$$c_2^{(1)} = \frac{Z_2}{z} j_l(y) \frac{d}{dz} [z h_l^{(1)}(z)]|_{r=R_2} - \frac{Z_3}{y} h_l^{(1)}(z) \frac{d}{dy} [y j_l(y)]|_{r=R_2}$$

$$d_1^{(1)} = \frac{Z_2}{z} j_l(y) \frac{d}{dz} [z j_l(z)]|_{r=R_2} - \frac{Z_3}{y} j_l(z) \frac{d}{dy} [y j_l(y)]|_{r=R_2}$$

$$d_2^{(1)} = \frac{Z_2}{z} n_l(y) \frac{d}{dz} [z j_l(z)]|_{r=R_2} - \frac{Z_3}{y} j_l(z) \frac{d}{dy} [y n_l(y)]|_{r=R_2}$$

► **Coefficientes en el medio exterior:**

$$b_{l,\pm 1}^{(in)} = h_0 i^l \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2} \quad (3.55)$$

$$a_{l,\pm 1}^{(in)} = \mp h_0 i^l \frac{\sqrt{4\pi(2l+1)}}{2} \quad (3.56)$$

$$b_{l,1}^{(s)} = -b_{l,1}^{(in)} \frac{b_1^{(2)} b_1^{(3)} + b_2^{(2)} b_2^{(3)}}{a_1^{(2)} a_1^{(3)} + a_2^{(2)} a_2^{(3)}} \quad (3.57)$$

$$a_{l,1}^{(s)} = -a_{l,1}^{(in)} \frac{d_1^{(1)} d_1^{(3)} + d_2^{(1)} d_2^{(2)}}{c_1^{(1)} c_1^{(2)} + c_2^{(1)} c_2^{(3)}} \quad (3.58)$$

Donde h_0 representa la amplitud de la componente espacial del campo magnético incidente, ecuación (3.45). Los coeficientes representados por las ecuaciones (3.55) y (3.56) representan las ondas parciales asociadas al campo electromagnético incidente sobre la partícula core/shell, mientras que las ecuaciones (3.57) y (3.58) representan las amplitudes de las oscilaciones multipolares de tipo eléctrico (transversales magnéticas TM) y tipo magnético (transversales eléctricas TE) dispersadas por la partícula, respectivamente.

$$\begin{aligned} a_1^{(3)} &= \frac{Z_1}{w} j_l(x) \frac{d}{dw} [w j_l(w)]|_{r=R_1} - \frac{Z_2}{x} j_l(w) \frac{d}{dx} [x j_l(x)]|_{r=R_1} \\ a_2^{(2)} &= \frac{Z_2}{x} j_l(w) \frac{d}{dx} [x n_l(x)]|_{r=R_1} - \frac{Z_1}{w} n_l(x) \frac{d}{dw} [w j_l(w)]|_{r=R_1} \\ b_2^{(2)} &= \frac{Z_2}{y} j_l(z) \frac{d}{dy} [y n_l(y)]|_{r=R_2} - \frac{Z_3}{z} n_l(y) \frac{d}{dz} [z j_l(z)]|_{r=R_2} \\ c_1^{(2)} &= \frac{Z_1}{x} j_l(w) \frac{d}{dx} [x j_l(x)]|_{r=R_1} - \frac{Z_2}{w} j_l(x) \frac{d}{dw} [w j_l(w)]|_{r=R_1} \\ c_2^{(3)} &= \frac{Z_2}{w} n_l(x) \frac{d}{dw} [w j_l(w)]|_{r=R_1} - \frac{Z_1}{x} j_l(w) \frac{d}{dx} [x n_l(x)]|_{r=R_1} \\ d_1^{(3)} &= \frac{Z_2}{w} n_l(x) \frac{d}{dw} [w j_l(w)]|_{r=R_1} - \frac{Z_1}{x} j_l(w) \frac{d}{dx} [x n_l(x)]|_{r=R_1} \\ d_2^{(2)} &= \frac{Z_1}{x} j_l(w) \frac{d}{dx} [x j_l(x)]|_{r=R_1} - \frac{Z_2}{w} j_l(x) \frac{d}{dw} [w j_l(w)]|_{r=R_1} \end{aligned}$$

En cada uno de los coeficientes de los campos en toda la región del espacio, los argumentos de las funciones Bessel esféricas están dados por: $w = q_1 R_1$; $x = q_2 R_1$; $y = q_2 R_2$; $z = q_3 R_2$. Las secciones eficaces están dadas únicamente por las ondas parciales esparcidas. El primer estudio analítico realizado para calcular a dispersión de una onda electromagnética plana monocromática por una partícula core/shell con geometría esférica fue desarrollado por Anden y

Kerker [28]. Las secciones eficaces de extinción σ_{ext} , esparcimiento σ_{sca} y absorción σ_{abs} de una partícula core/shell con radios interno y externo R_1 y R_2 , están expresadas en una serie infinita [28, 30]:

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{q_3^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \operatorname{Re} [a_{l,1}^{(s)} + b_{l,1}^{(s)}] \quad (3.59)$$

$$\sigma_{sca} = \frac{2\pi}{q_3^2} \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \left[|a_{l,1}^{(s)}|^2 + |b_{l,1}^{(s)}|^2 \right] \quad (3.60)$$

$$\sigma_{abs} = \sigma_{ext} - \sigma_{sca} \quad (3.61)$$

Los LSPR están asociados con los máximos relativos en las secciones eficaces, ecuaciones (3.59) -(3.61). Las excitaciones de los LSPR son de orden multipolar, por ejemplo, el primer término del desarrollo multipolar en las secciones eficaces corresponde a la excitación dipolar, el segundo a la excitación cuadrupolar y así sucesivamente.

Capítulo 4. METODOLOGÍA

Sección 4.1. Metodología teórica

4.1.1. Cálculos con la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT). Diseño de las geometrías en la interface Gauss View 5.0 de Gaussian09: en esta etapa se diseñaron las geometrías de los clusters Au_{2n} , Cu_{2n} , y $(AuCu)_n$ (con $1 \leq n \leq 9$), generando un archivo de entrada (*input*) con el fin de garantizar mayor facilidad al momento de realizar los respectivos cálculos.

4.1.1.1. Cálculo de mínima energía local. A partir de las geometrías obtenidas en el paso anterior, se procedió a realizar un cálculo de optimización para el estado fundamental de los clusters en mención. Este proceso se llevó a cabo con los diferentes algoritmos que dispone el Gaussian09, mediante la ruta de cálculo SCF-DFT/LSDA/LANL2DZ. De esta manera, la DFT intenta encontrar una distribución espacial de los núcleos en la que la superficie de energía potencial (PES por sus siglas en inglés) corresponda a un mínimo. Para esto, a partir de la geometría inicial del archivo *input*, el algoritmo varía las posiciones de los núcleos realizando sucesivos cálculos de punto único donde en cada punto se calcula la fuerza sobre cada átomo evaluando el gradiente (primera derivada) de la energía con respecto a las coordenadas de las posiciones atómicas ayudando al programa a decidir sobre la próxima geometría a tratar. Este proceso se realiza reiteradamente hasta llegar a una geometría donde el gradiente sea igual (o muy cercano) a cero, garantizando de esta forma que la estructura corresponde a un mínimo en la PES [52]. Una vez determinada la geometría del estado fundamental, se realizó un cálculo de frecuencias vibracionales del estado neutral con sus respectivas actividades Raman.

4.1.2. Cálculos numéricos de la difracción de una onda electromagnética plana monocromática por una nanopartícula core/shell. Se usaron dos modelos para describir la di-

fracción de una onda plana por una nanopartícula metal&dieléctrico-core/metal-shell con geometría esférica. En primer lugar, para nanopartículas oro-core/plata-shell y sus configuraciones inversas, se usaron los valores de la función dieléctrica para el oro y plata correspondientes al material en bulto [112] y posteriormente se procedió a calcular la sección eficaz de esparcimiento así como la distribución espacial del campo eléctrico cercano generado por la nanopartícula. Todo esto se hizo con la teoría de Mie extendida a una nanopartícula core/shell [28] con un radio exterior fijo de 10 nm. En segundo lugar, se usó el límite cuasi-estático para calcular las posiciones de las frecuencias de resonancia de una nanopartícula vacío-core/plata Drude-shell⁵ y se compararon con las calculadas a partir de la sección eficaz de esparcimiento. En este caso, se usó el modelo de Drude para describir la constante dieléctrica del shell.

Sección 4.2. Metodología experimental

► **Materiales:** Las fuentes de precursores de iones Au^{3+} , Cu^{2+} y Pt^{4+} fueron $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$, $Cu(NO_3)_2$, $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, respectivamente, obtenidos de *Sigma-Aldrich Co.* Cada precursor fue preparado a 0.01M en agua desionizada. Como agentes reductores se usó la sacarosa ($C_{12}H_{22}O_{11}$) y rongalita (CH_3NaO_3S).

► **Método de síntesis:** 0.5 gramos de sacarosa y 0.5 ml de rongalita 1M se diluyeron en 20 ml de agua desionizada (solución T). Posteriormente, la solución se sometió a agitación magnética durante 10 minutos a temperatura ambiente. Para la obtención de las nanopartículas de *Au* y *Cu* se usaron 0.5 ml de $Cu(NO_3)_2$ y $HAuCl_4 \cdot 3H_2O$ (ambos a una concentración de 0.01M). Estos se diluyeron en 10 ml de agua desionizada. Luego se añadieron 0.2 ml de fórmula T a cada solución por separado. Las nanopartículas *AuCu* (NPsAuCu) se obtuvieron siguiendo el mismo procedimiento señalado en líneas anteriores, iniciando el proceso de síntesis con la solución precursora de los iones Au^{3+} y después de 5 segundos se agregó la solución precursora de Cu^{2+} (ver Figura 4.1 [16]). Finalmente 0.2 ml de la solución T fueron

⁵O. Rocha-Rocha., S. Gastélum-Acuña., M. Flores-Acosta., R. García-Llamas. "OPTICAL RESPONSE OF DIELECTRIC & METAL-CORE/METAL-SHELL NANOPARTICLES: NEAR ELECTROMAGNETIC FIELD AND RESONANCE FREQUENCIES". Sin Publicar.

agregados.

Por otro lado, para la obtención de nanopartículas Pt-core/Au-shell, se creció el core de Pt durante 18 horas, posteriormente se agregaron los precursores de Au^{3+} y, luego 0.2 ml de solución T. Para el caso de las aleaciones de $AuPt$ se siguió el mismo procedimiento que para el caso de las NPsAuCu.

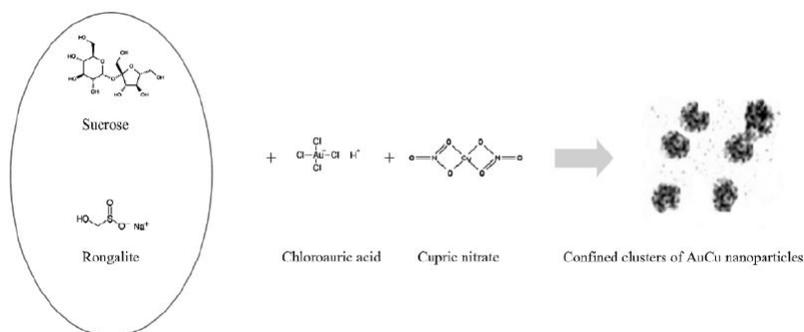


Figura. 4.1: Representación del proceso de síntesis para la obtención de nanopartículas metálicas.

Capítulo 5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Sección 5.1. Resultados teóricos

5.1.1. Clusters metálicos. En la Figura 5.1 se muestran las geometrías de mínima energía local de los *clusters* Au_{2n} , Cu_{2n} , y $(AuCu)_n$ (con $1 \leq n \leq 9$), cuyas energías se muestran en la Tabla 5.1. Sobre las geometrías optimizadas un estudio enfocado en determinar la estabilidad de las configuraciones como función del tamaño y composición (tipos de átomos que conforman el *cluster*), es realizado.

n	Au_{2n}	Cu_{2n}	$(AuCu)_n$
1			
2			
3			
4			
5			
6			
7			
8			
9			

Figura. 5.1: Representación de las geometrías de mínima energía local de *clusters* Au_{2n} , Cu_{2n} y $(AuCu)_n$.

Para tal fin se utilizan un conjunto de parámetros de estabilidad para establecer cuáles de las estructuras obtenidas tendrían una mayor probabilidad de existir naturalmente durante procesos experimentales. En la Figura 5.2 se presenta la gráfica de la Energía Promedio de Enlace por Átomo (ABE_n por sus siglas en inglés) en función del tamaño del *cluster*, donde

Tabla. 5.1: Valores de las energías mínimas locales de *clusters* metálicos.

n	Energía de los <i>clusters</i> (eV)		
	Au_{2n}	Cu_{2n}	$(AuCu)_n$
1/2	-3689.19	-5336.79	
1	-7381.22	-10676.50	-9029.27
2	-14759.99	-21355.42	-18060.60
3	-22148.99	-32035.50	-27093.29
4	-29534.24	-42714.66	-36126.29
5	-36919.00	-53396.79	-45158.86
6	-44303.58	-64076.99	-54191.48
7	-51688.52	-74757.77	-63226.02
8	-59075.00	-85439.4	-72259.16
9	-66460.33	-96120.71	-81293.35

ABE_n se calcula mediante la ecuación (5.1):

$$ABE_n = \frac{n[E(Au) + E(Cu)] - E((AuCu)_n)}{n} \quad (5.1)$$

Donde $E(Au)$, $E(Cu)$ y $E(AuCu)$ son la energía del estado fundamental de un átomo de Au , Cu y de la combinación de $Au - Cu$, respectivamente. ABE_n representa la energía promedio requerida para desprender un átomo X (en este caso puede ser Au o Cu) de una estructura conformada por “ n ” átomos. Este parámetro permite establecer qué tan ligado se encuentra un átomo al *cluster*, por lo tanto, permite obtener información sobre la resistencia que presenta un sistema físico ante un posible cambio en su geometría asociado al desprendimiento de uno de sus átomos que lo conforman. El mayor valor de ABE_n del dímero $AuCu$ (1.64 eV) en comparación con los valores calculados para los dímeros Au_2 (1.42 eV) y Cu_2 (1.46 eV) (ver Figura 5.2), sugiere una alta tendencia del oro de unirse al cobre. Este mismo comportamiento se logra observar en la Figura 5.2 para todos los *clusters*; es decir, para cada valor de “ n ” que determina el tamaño del *cluster* corresponde un mayor valor de ABE_n para las configuraciones bimetálicas $(AuCu)_n$ en comparación con los monometálicas Au_{2n} y Cu_{2n} , respectivamente.

Esta tendencia de un valor mayor de ABE_n de las estructuras bimetálicas permite suponer que es más favorable la formación de aleaciones de *clusters* ($(AuCu)$) que la de metales

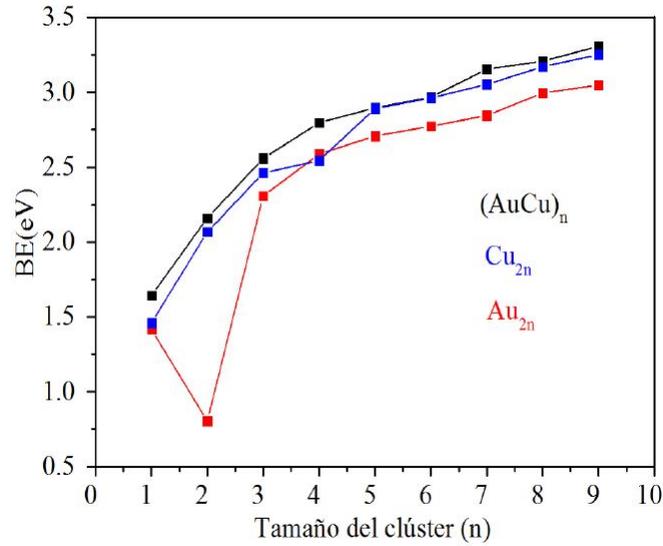


Figura. 5.2: Variación de la energía promedio de enlace por átomo ABE_n en función del tamaño del *cluster*.

puros (Au_2 y Cu_2), lo cual puede estar relacionado con la mayor afinidad electrónica de Au (2.31 eV) en comparación con el Cu (1.23 eV) [113], que se manifiesta, por ejemplo, en el mayor valor de la longitud de enlace calculado para el dímero Au_2 (2.486 Å) con respecto a Cu_2 (2.165 Å), valores muy cercanos con los reportados por Pakiari y colaboradores [64], utilizando diferentes niveles de teorías, y con los valores reportados experimentalmente [114–119]. El porcentaje de error entre los valores de la longitud de enlace calculadas teóricamente respecto a valores reportados experimentalmente fue determinado mediante la ecuación (5.2). Para el caso del cálculo de la longitud de enlace $Au - Au$ el error es del 0.57% con respecto al reportado experimentalmente, para el caso de Cu-Cu es del 2.43% y del 2.79% para el enlace de $Au - Cu$ (2.265 Å) [64].

$$\epsilon_x = \left(\frac{x_{cal} - x_{exp}}{x_{exp}} \right) \times 100 \quad (5.2)$$

Donde x representa el parámetro calculado.

Otro parámetro de estabilidad estudiado en este trabajo corresponde a la Energía de Frag-

mentación (EF), cuya expresión matemática está dada por la ecuación (5.3):

$$EF = E(AuCu)_m + E(AuCu)_{n-m} - E(AuCu)_n, \text{ con } m < n \quad (5.3)$$

Donde $E(AuCu)_m$ y $E(AuCu)_{n-m}$, representan la energía mínima local de los canales de fragmentación obtenidos del *cluster* con energía $E(AuCu)_n$.

En la Figura 5.3 se muestra el comportamiento de EF para cada una de las geometrías correspondientes a los mínimos de energía local de los *clusters* como función del número de átomos que lo conforman (al *cluster*). En la Figura 5.3a (línea azul) se observa que la estructura que presenta una mayor resistencia a ser fragmentada es Cu_{16} , mientras que Cu_4 es la más fácil de fraccionar. Para el caso del *cluster* Cu_{12} , cuyos canales de fragmentación son las estructuras Cu_2 y Cu_{10} (Figura 5.3a, línea negra), sugiere que, a partir la estructura Cu_{12} , con uno de los valores más pequeños de EF dentro de los mínimos, se puede obtener fácilmente la estructura Cu_{10} . Es decir, que con una facilidad de poder fragmentar el *cluster* Cu_{12} , se obtiene una gran probabilidad de obtener el *cluster* Cu_{10} , siendo este último, quien presenta el menor valor en la diferencia de los valores máximo-mínimo para EF , lo que indica que puede ser una de las más estables. Por otro lado, como lo muestra la Figura, el *cluster* Cu_8 corresponde a cada uno de los canales de fragmentación con los mayores valores de EF en los máximos (línea azul), lo que permite suponer que es muy difícil obtener esta estructura como consecuencia de una fragmentación de un sistema Cu_n ($n > 8$). Por lo tanto, Cu_8 corresponde a una de las estructuras con menor estabilidad relativa, bajo el análisis de este parámetro. Para el caso de las estructuras de Au_{2n} (Figura 5.3b), el *cluster* Au_8 es el que requiere de una mayor energía para ser fragmentado (14.26 eV), indicando que es una de las estructuras más estables; esto concuerda con el hecho de que el *cluster* Au_8 forma parte de uno de los canales de fragmentación de la estructura Au_{10} (Figura 5.3b, línea negra) la cual tiene una de los menores valores de EF dentro de los mínimos en la Figura 5.3b, indicando que con una facilidad de fragmentar el *cluster* Au_{10} se obtiene una gran probabilidad de obtener Au_8 . Por otro lado, la EF de las aleaciones $(AuCu)_n$ (Figura 5.3c, línea azul) muestra un valor creciente para las estructuras con más átomos, salvo los *clusters* $(AuCu)_5$ y $(AuCu)_6$,

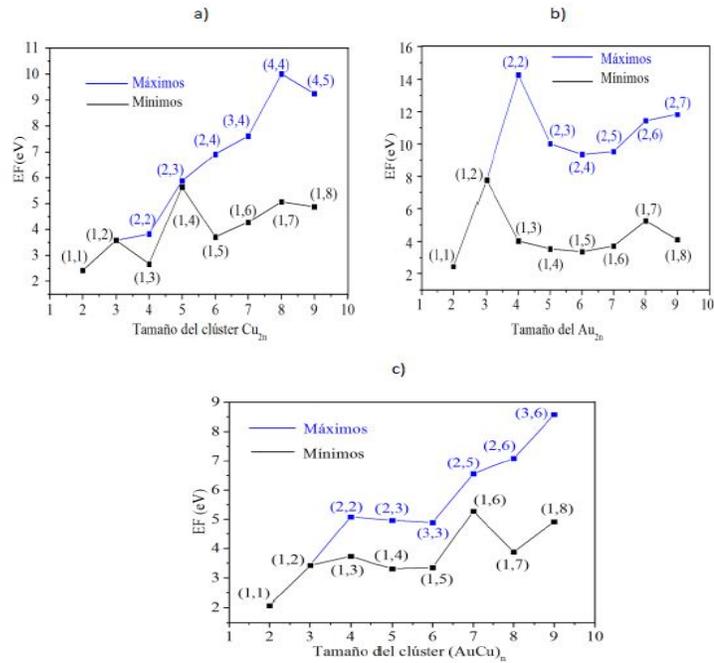


Figura. 5.3: Variación de la energía de fragmentación (EF) en función del tamaño del *cluster*: a) Cu_{2n} , b) Au_{2n} y c) $(AuCu)_n$. Los valores mostrados de EF en cada figura corresponden a los máximos (líneas azules) y mínimos (líneas negras) entre los canales de fragmentación de cada *cluster*.

que corresponden a dos mínimos entre los valores de EF para $(AuCu)_4$ y $(AuCu)_7$ (Figura 5.3c), siendo este último $[(AuCu)_7]$ quien presenta la menor diferencia entre los valores máximo-mínimo de EF ; esto sugiere que $(AuCu)_7$ puede ser una de las configuraciones más estables. Las Figuras 5.3a y 5.3c (líneas en azul) muestran que en los *clusters* Cu_{2n} y las aleaciones bimetalicas un aumento en el número de sus átomos provoca un aumento del valor de EF . Sin embargo, teniendo en cuenta el mayor valor de los máximos de EF en cada una de las gráficas de la Figura 5.3, la estructura $(AuCu)_{max} = (AuCu)_9$ es la de menor valor (8.58 eV), en comparación con $Cu_{max} = Cu_{16}$ (10.01 eV) y $Au_{max} = Au_8$ (14.26 eV). Por otro lado, comparando los valores máximos y mínimos de EF en la Figura 5.3, se observa que el menor valor promedio de la diferencia entre máximos y mínimos corresponde a las configuraciones de $(AuCu)_n$ [$(AuCu)_n < Cu_{2n} < Au_{2n}$], lo cual sugiere una mayor estabilidad relativa entre las estructuras correspondientes a los aleaciones en comparación con los *clusters* monometálicos. Un aspecto de gran importancia en el estudio teórico de los *clus-*

ters metálicos, está asociado con los “*magic numbers clusters*”⁶, término que describe a la(s) estructura(s) más estable(es) a través de la diferencia de la energía promedio de enlace por átomo (ABE_n) de un *cluster* de “ n ” átomos con respecto a sus vecinos, es decir, los *clusters* conformados por $n - 1$ y $n + 1$ átomos, respectivamente. Este cálculo está relacionado directamente con la Segunda Diferencia de Energía de Enlace ($\Delta_2 E$), dada por la ecuación (5.4):

$$\Delta_2 E = 2ABE_n - ABE_{n-1} - ABE_{n+1} \quad (5.4)$$

donde las ABE_i del miembro derecho de (5.4), corresponden al valor de las energías promedio de enlace por átomo, dada por la ecuación (5.1). La Figura 5.4 muestra la variación de la

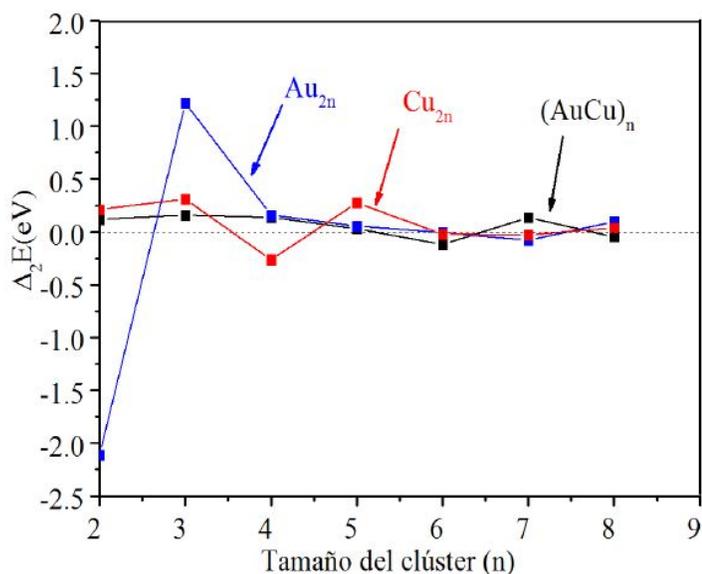


Figura. 5.4: Variación de la segunda diferencia de energía de *clusters*: a) Au_{2n} línea azul, b) Cu_{2n} línea roja y c) $(AuCu)_n$ línea negra, como función del tamaño del *cluster*.

segunda diferencia de energía de enlace como función del tamaño del *cluster*. La gráfica muestra una oscilación alrededor de los valores de “ n ” (impar-par) para cada valor de $\Delta_2 E$ tanto en los *clusters* monometálicos como en los bimetálicos, donde a los n -impares le correspon-

⁶El concepto de *magic numbers* se originó en los últimos años de la década de los 40's (siglo XX) cuando M.G. Mayer descubrió que un conjunto de núcleos con cierto número (*magic numbers*) de protones o neutrones son particularmente estables. Para más detalles consultar en las referencias [120, 121]

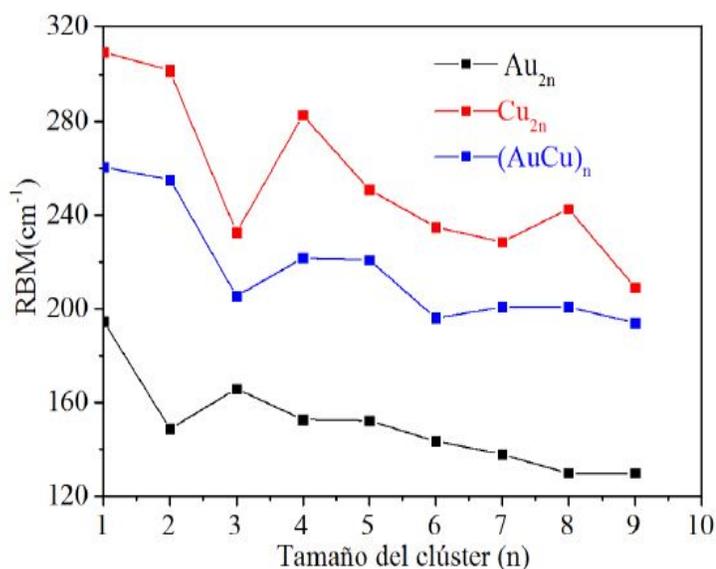


Figura. 5.5: Modos radiales de respiración (RBM) de *clusters* metálicos de a) Au_{2n} línea negra, b) Cu_{2n} línea roja y c) $(AuCu)_n$ línea azul.

den mayores valores de $\Delta_2 E$ en la mayoría de los casos. Esto indica que, los conglomerados de átomos con “ n ”-impar, presentan mayor estabilidad relativa que los vecinos con “ n ”-par, como se aprecia en la Figura 5.4, comportamiento que se logra apreciar claramente en los *clusters* Cu_{2n} y $(AuCu)_n$ para cada “ n ”-impar. Entre todas las estructuras de mínima energía, las estructuras con mayores valores de $\Delta_2 E$ son Au_6 , Cu_{10} y $(AuCu)_7$, respectivamente, las cuales están dentro de las estructuras con mayores valores de ABE_n (Figura 5.2) y EF (Figura 5.3). Fernández y colaboradores [122], en un estudio basado en primeros principios, bajo el nivel de teoría DFT-GGA reportan que las estructuras Au_6 y Cu_{10} presentan un mayor valor de $\Delta_2 E$ dentro de los sistemas estudiados. Por lo tanto, asumiendo que en este trabajo se ha utilizado un análisis correspondiente a los mismos parámetros de estabilidad, se puede sugerir que las estructuras Au_6 , Cu_{10} y $(AuCu)_7$ presentan una alta estabilidad relativa entre los sistemas estudiados y por ende pueden ser consideradas como “*magic numbers clusters*”. Entre todas las estructuras de mínima energía, se hizo un cálculo de frecuencias armónicas vibracionales, posterior al cálculo de las geometrías correspondientes a un mínimo local en la superficie de energía potencial. Un *cluster* de N átomos tiene $3N$ grados de libertad: 3 de

traslación, 3 de rotación (2 si es lineal), $3N - 6$ de vibración ($3N - 5$ si es lineal). Los cálculos de los modos de vibración se centraron en el análisis del modo vibracional con mayor actividad Raman, esto con el objetivo de buscar indicios del comportamiento vibracional de nanopartículas metálicas con actividad Raman y sugerir que en el proceso de crecimiento de estas nanoestructuras, estos modos vibracionales pudieran ser los más predominantes. El modo con mayor actividad Raman para cada uno de los *clusters* se caracteriza por el movimiento armónico de cada uno de los átomos oscilando alrededor de su posición de equilibrio y es llamado por algunos autores como Modo Radial de Respiración (RBM, por sus siglas en inglés) [15, 123–128]. En la Figura 5.5 se observa que los RBM con menor y mayor intensidad corresponden a los *clusters* Au_{2n} y Cu_{2n} , respectivamente, lo que demuestra que los átomos con menor masa atómica presentan RBM con mayor número de onda. Esto explica el hecho de que los valores de los modos asociados a los *clusters* de $(AuCu)_n$ se encuentren entre los valores de los modos asociados a las configuraciones monometálicas. Todos los valores de los RBM se encuentran entre $130 - 310\text{cm}^{-1}$. En la figura se logra apreciar que a medida que el número de átomos que conforman el *cluster* aumenta, los modos RBM alcanzan valores cada vez más pequeños.

5.1.2. Difracción de una onda electromagnética plana monocromática por una nanopartícula metal&dieléctrico-core/metal-shell.

5.1.2.1. Sección eficaz de esparcimiento y campo cercano generado por una nanopartícula core/shell metálica. Todos los cálculos realizados de la sección eficaz de esparcimiento (σ_{sca}) corresponden a la contribución dipolar en la ecuación (3.60), es decir, $l = 1$. En la Figura 5.6 la resonancia de plasmones de superficie localizados (LSPR) son observados como los máximos relativos (resonancias) de σ_{sca} . Cuando el espesor del shell es igual a cero, la intensidad y posición del máximo de los LSPR es la misma que la calculada con la teoría de Mie para una esfera constituida con el material del core. El cambio de la intensidad y posición de los LSPR para espesores del shell mayores que cero pueden ser entendidos

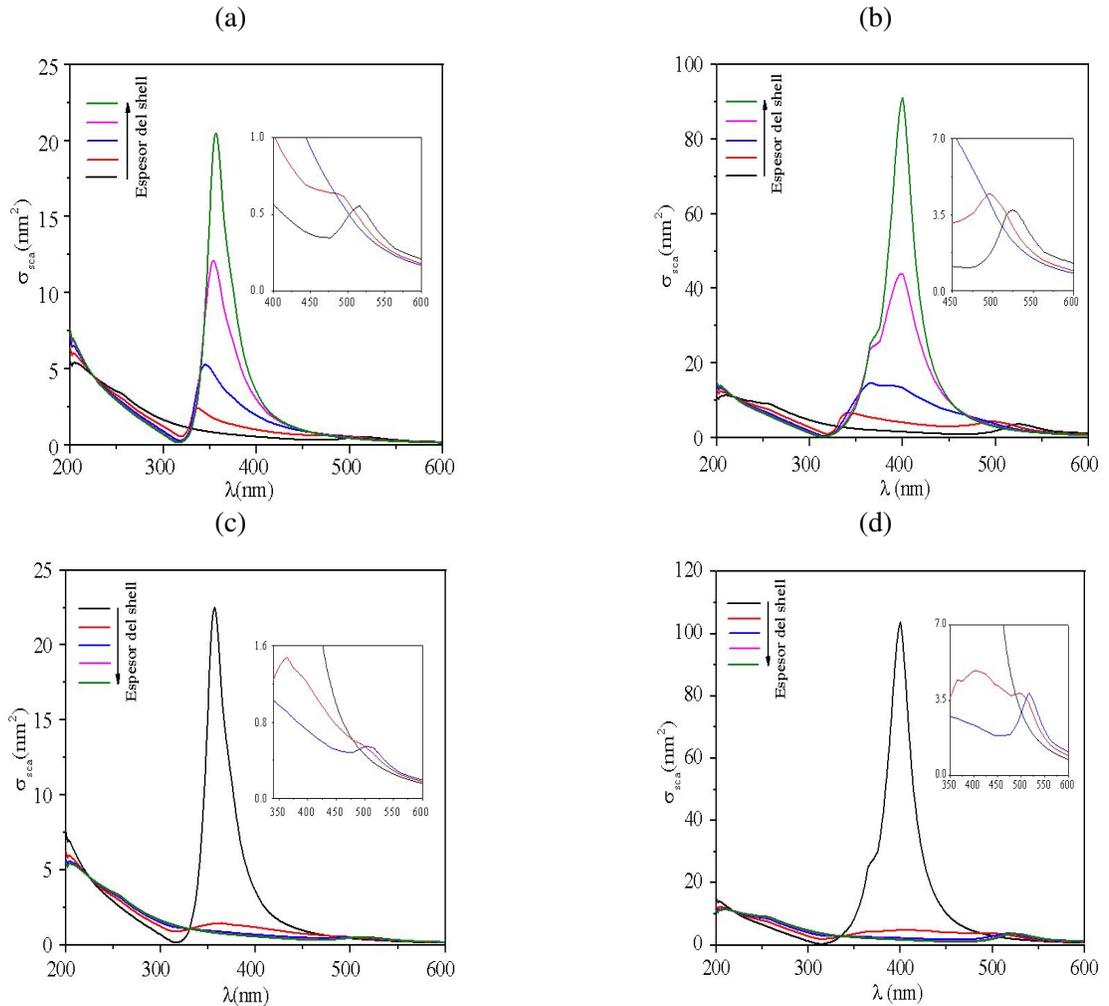


Figura. 5.6: Sección eficaz de esparcimiento como función de la longitud de onda para nanopartículas core/shell metálicas, el valor del radio exterior fue fijado en 10 nm. (a) y (b) Oro-core/plata-shell. (c) y (d) Plata-core/oro-shell. En (a) y (c) el medio exterior es el vacío; en b) y d) el medio exterior es agua ($n = 1.33$). Los espesores del shell fueron $d = 0, 2, 4, 6$ y 8 nm en todas las figuras.

como el resultado de la interacción de las excitaciones de los LSPR en las superficies del core y shell, provocando que σ_{sca} tenga un comportamiento híbrido de tal manera que, la contribución de la superficie del shell se hace más relevante, como se aprecia en la Figura 5.6. Para el caso de nanopartículas de oro-core/plata-shell rodeadas por vacío (Figura 5.6a)

Tabla. 5.2: Posición de la frecuencia de resonancia (nm) como función del espesor del shell en nanopartículas core/shell metálicas .

Espesor del shell(nm)	Posición de los LSPR (nm) en vacío			
	oro-core/plata-shell	plata-core/oro-shell		
0	517	ND*	357	ND*
2	494	336	364	494
4	379	345	368	502
6	375	354	ND*	515
8	ND*	357	ND*	517
Espesor del shell(nm)	Posición de los LSPR (nm) en agua			
	oro-core/plata-shell	plata-core/oro-shell		
0	525	ND*	365; 400	ND*
2	496	336	365; 404	496
4	488	365; 395	365; 406	517
6	ND*	365; 398	ND*	521
8	ND*	365; 400	ND*	525

ND*: No Definido

el incremento de la intensidad de los LSPR entre 330-357 nm y 517-390 nm, se atribuye al incremento del espesor del shell de plata y esto es consistente con lo reportado en la literatura, por ejemplo, ver las referencias [129, 130] -este comportamiento es el mismo cuando el medio que rodea a la nanopartícula es el agua, pero con un corrimiento de las resonancias hacia mayores longitudes de onda y con mayor intensidad (Figura 5.6b). Otra resonancia en 365 nm asociada a la plata aparece para espesores específicos como se muestra en las figuras 5.6b y 5.6d (ver Tabla 5.2 para más detalles)-. En este caso (Figuras 5.6a y 5.6b), la parte real (ϵ_1) de la función dieléctrica ϵ para la plata es la responsable de la mayor contribución en el ancho del espectro y posición de la resonancia [109, 131], debido a que ϵ_2 es pequeña o no varía mucho en la vecindad de la resonancia. Por otro lado, como se aprecia en las Figuras 5.6c y 5.6d, la contribución de la energía de disipación como consecuencia del shell

de oro, es decir, la contribución de la parte imaginaria (ε_2) de la función dieléctrica del oro, empieza a ser relevante en la zona de resonancia causando el amortiguamiento del espectro y provocando una disminución en la intensidad de los LSPR [109]. En adición, se sugiere que este cambio en la intensidad, así como la del corrimiento de la posición de los LSPR para nanopartículas core/shell metálicas está directamente asociado con la interferencia en fase/desfase de los campos generados en las zonas interfaciales (ver Figura 5.7). En la Tabla 5.2 se muestran las resonancias para todas las configuraciones en la Figura 5.6. Se puede ver que para las configuraciones con espesores de 8 nm la posición de la longitud de onda de resonancia es la misma en comparación con una nanopartícula monometálica constituida del material del shell, pero con una menor intensidad como se muestra en la Figura 5.6. La distribución del campo eléctrico cercano, es decir, el módulo cuadrado del campo eléctrico, es mostrado en la Figura 5.7.

La representación de la distribución del campo cercano en todas las figuras fue posible debido a la implementación computacional sobre todos los coeficientes del campo eléctrico (sección 3.2.2). La Figura 5.7 muestran que la intensidad del campo eléctrico cercano es máxima en las zonas interfaciales de la nanopartícula, como lo muestra Figura 5.8a. Resulta interesante el hecho de que, en la dirección del eje Z la intensidad decae abruptamente, como lo muestra la Figura 5.8a. Sin embargo, en la dirección de la polarización del campo eléctrico, es decir, el eje X , el valor máximo sobre la superficie del core (63.14) es sólo menor en alrededor de 3 unidades en comparación con el valor máximo sobre la superficie del shell (66.268) –valores tomados de los datos recolectados para graficar la Figura 5.7a-. En este sentido, la intensidad del campo cercano generado en la superficie del core de oro (4 nm de radio), como consecuencia del decaimiento (en la dirección de la polarización del campo eléctrico) dentro del shell, es alrededor de tres veces mayor en comparación a la intensidad (19.5) generada por una esfera de oro de radio 10 nm (ver Tabla 5.3).

Una clara evidencia del hecho de que el valor máximo de la intensidad del campo cercano es máximo en la dirección de la polarización del campo eléctrico, se puede apreciar en la Figura

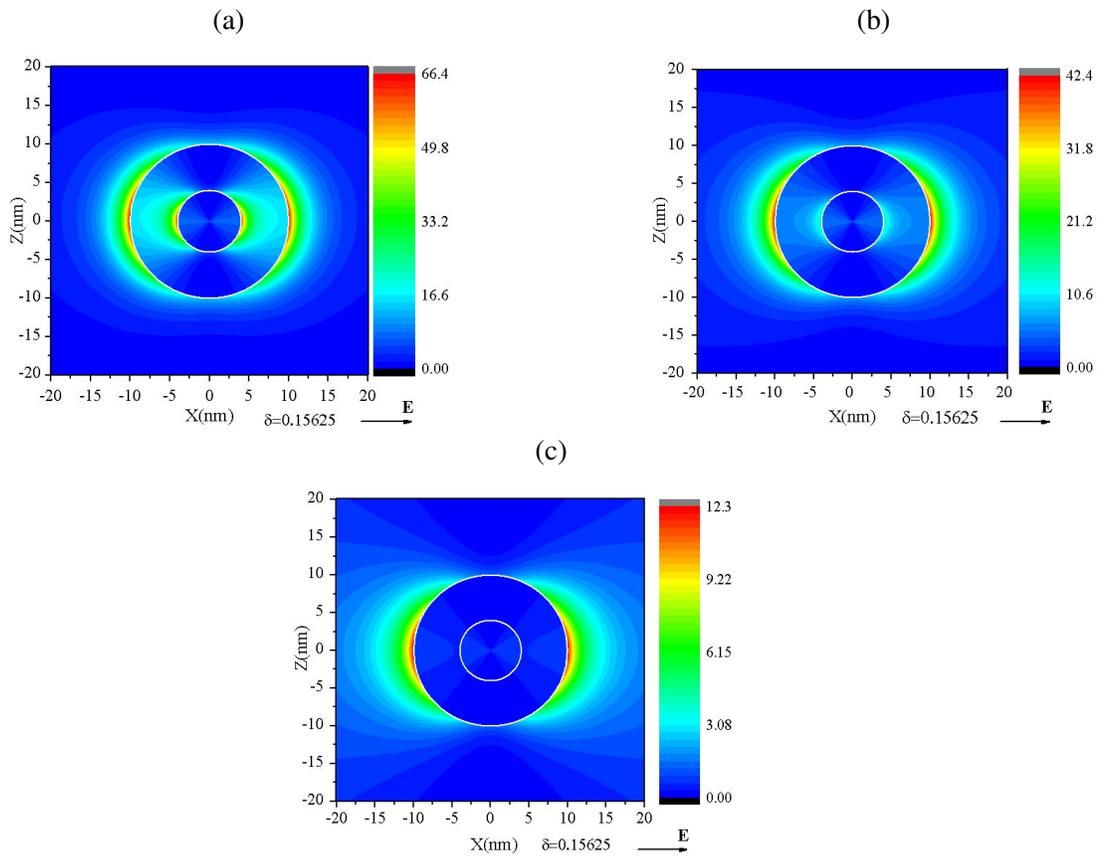


Figura. 5.7: (a) Proyección sobre el plano X-Z del módulo cuadrado del campo eléctrico a 354 nm (en resonancia), (b) a 387 nm y (c) a 620 nm, fuera de resonancia. Los círculos de color blanco representan los límites del core/shell y shell/medio exterior, respectivamente. Los valores de las longitudes de onda fueron seleccionados de la sección eficaz de esparcimiento de una nanopartícula de oro-core (4 nm)/plata-shell (6 nm), línea color magenta en la Figura 5.6a.

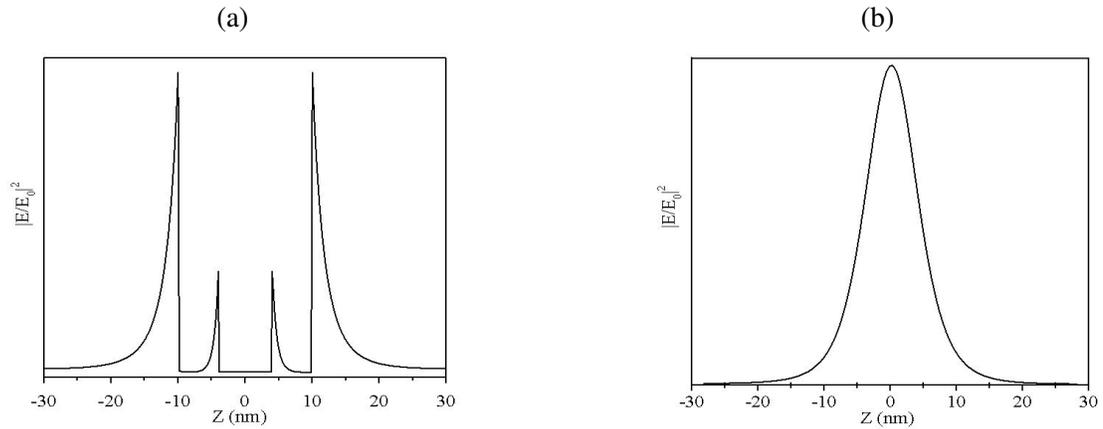


Figura. 5.8: Proyección del módulo cuadrado del campo eléctrico a lo largo del eje Z. (a) Para $X = 0$ y (b) para $X = 10$ nm. Proyecciones tomadas de la Figura 5.7a.

5.8b. En este sentido, los resultados presentados en este trabajo difieren de aquellos reportados por Chao y colaboradores [129]. Por ejemplo, las Figuras 4a, 4c, 10b, 10d, muestran que el máximo valor del campo cercano no corresponde a los valores sobre las superficies metálicas exteriores, lo cual no puede ser posible. Los resultados aquí presentados sugieren que los cálculos realizados por Chao y colaboradores podrían no haber estimado correctamente la implementación computacional de los coeficientes en el core y el shell para los campos electromagnéticos -la asimetría de la distribución del campo cercano alrededor del centro de la partícula en las Figuras 3c, 3d; los círculos negros en las Figuras 6b, 10d podrían validar esta apreciación-. Además, el valor calculado de la intensidad del campo cercano generado por una configuración específica, no puede ser igual para una longitud de onda en resonancia en las secciones eficaces y para otra fuera de resonancia, como se muestra en [129]. En adición a estas características del campo cercano, los datos que se presentan aquí muestran que éste decae a una razón de \exp^{-aR_2} y \exp^{-bd} fuera del shell y del core, respectivamente, y decae abruptamente dentro de estas superficies como se muestra en la Figura 5.8a. Esto podría ser de mucha ayuda en potenciales aplicaciones tales como en la eficiencia de la actividad Raman como función de la distancia a la que el objetivo (la muestra) es colocada con respecto a la superficie del shell. Por otro lado, la intensidad del campo cercano es proporcional a la intensidad de σ_{sca} como lo muestran las Figuras 5.7a, 5.7b y esto es congruente con lo

reportado por Messinger y colaboradores [132]: a la longitud de onda de resonancia de los LSPR, 354 nm (Figura 5.7b), la intensidad del campo cercano es alrededor de 5 veces más grande que a una longitud de onda fuera de resonancia, 620 nm en este caso (Figura 5.7c), a la cual, incluso, la onda electromagnética incidente logra generar una mayor intensidad en la superficie del shell, pero no en la del core.

Cálculos del valor máximo de la intensidad del campo cercano para espesores de oro de 0 a 2 nm, manteniendo fijo el radio del core de plata de radio 10 nm se muestran en la Tabla 5.3. El cálculo se centró en poder determinar qué tanto variaba la intensidad para pequeños espesores del shell. El valor máximo de $|E/E_0|^2$ de entre todas las configuraciones corresponde al de una esfera de plata, alrededor de 6 veces más grande en comparación con el de una esfera de oro (ambas con radio de 10 nm). Por lo tanto, una alternativa que se propone con base a los datos de la Tabla 5.3 para potenciales aplicaciones como el efecto SERS, el cual es de gran ayuda en diferentes áreas, tales como en medicina para el diagnóstico médico [133] sugiere el uso de configuraciones de plata-core/oro-shell (espesores del shell menores de 1.5 nm) debido a la gran intensidad del campo cercano generado sobre la superficie, en vez de usar nanopartículas de oro.

Tabla. 5.3: Valor máximo de $|E/E_0|^2$ como función de una longitud de onda fija. Los valores mostrados para $|E/E_0|^2$ corresponden a la longitud de onda de resonancia en la configuración indicada. El radio del core (de plata) fue fijado en 10 nm. Vacío como medio exterior.

Espesor del shell de oro (nm)	$\lambda(\text{nm})$ del máximo en σ_{sca}	$ E/E_0 ^2$
0.0	357	124.0
0.2	358	67.60
0.5	360	39.40
1.0	362	24.10
1.5	363	18.05
2.0	363	14.95
10.0*	517	19.15

*Este valor corresponde a una esfera de oro con radio de 10 nm

5.1.2.2. Frecuencias de resonancia en el límite cuasi-estático de una nanopartícula dieléctrico-core/metal-shell. Cuando la magnitud del vector de onda $k = \frac{\omega}{c} \rightarrow 0$, la ecuación de Helmholtz se convierte en la ecuación de Laplace, por lo tanto, la variación temporal de los campos puede omitirse. Así, bajo estas consideraciones, el problema de una nanopartícula core/shell en la presencia de un campo eléctrico uniforme que se propaga en la dirección positiva del eje Z, se resume en encontrar la solución a la ecuación de Laplace para el potencial escalar $\phi(r, \theta)$, es decir, $\nabla^2\Phi(r, \theta) = 0$ en coordenadas esféricas. Por la simetría azimutal del problema, la solución puede escribirse como:

$$\Phi(r, \theta) = \sum_{l=0}^{\infty} [a_l r^l + b_l r^{-(l+1)}] P_l(\cos\theta) \quad (5.5)$$

Los coeficientes a_l y b_l son hallados a través de las condiciones de fronteras del potencial, ecuaciones (5.6), aprovechando las propiedades de ortogonalidad de los polinomios de Legendre. Las condiciones de frontera son:

$$\varepsilon_i \left[\frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial r} \right] \Big|_{r=R_i} = \varepsilon_{i+1} \left[\frac{\partial \Phi^{(i+1)}}{\partial r} \right] \Big|_{r=R_i} \quad \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi^{(i)}}{\partial \theta} \right] \Big|_{r=R_i} = \left[\frac{1}{r} \frac{\partial \Phi^{(i+1)}}{\partial \theta} \right] \Big|_{r=R_i} \quad (5.6)$$

Donde ε_i ($i = 1, 2$) es la constante dieléctrica del core, shell y medio exterior. Reemplazando la ecuación para el potencial en las ecuaciones que definen las condiciones de frontera, encontramos:

$$\Phi^{(1)}(r, \theta) = -9E_0 r \cos\theta \frac{K_{21}}{q^{(+)}} \quad (5.7)$$

$$\Phi^{(2)}(r, \theta) = -3E_0 \cos\theta \left[\frac{r(2K_{21} + 1) + r^{-2}R_1^3(K_{21} - 1)}{q^{(+)}} \right] \quad (5.8)$$

$$\Phi^{(3)}(r, \theta) = -E_0 \cos\theta \left[r + \frac{R_1^3(K_{21} - 1)(2K_{23} + 1) + R_2^3(2K_{23} + 1)(1 - K_{23})}{r^2 q^{(+)}} \right] \quad (5.9)$$

Donde:

$$K_{21} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} \quad K_{23} = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_3} \quad (5.10)$$

$$q^{(+)} = (K_{23} + 2)(2K_{21} + 1) + 2(R_1/R_2)^3(1 - K_{23})(K_{21} - 1) \quad (5.11)$$

Las condiciones de resonancia para el potencial en la ecuación (5.9) están dadas cuando el denominador, ecuación (5.11), tiene su valor mínimo, es decir, es igual a cero. Nuestro interés se centra en las configuraciones donde el core y medio exterior es el vacío y el shell es tipo Drude (plata en este trabajo). Bajo estas consideraciones, $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 1$ y la ecuación (5.10) se convierte en:

$$K_{21} = K_{23} = \varepsilon_2 \quad (5.12)$$

ε_2 es representada por el modelo de Drude, ecuación (3.44).

De esta manera, cuando reemplazamos las ecuaciones (3.44) y (5.12) en (5.11) y haciendo cero esta última, encontramos las frecuencias de resonancia ω_r^\pm :

$$\omega_r^\pm = \sqrt{-\gamma^2 + \frac{4\omega_p^2(1-f)}{4\varepsilon_\infty(1-f) + 5 + 4f \mp 3\sqrt{1+8f}}} \quad (5.13)$$

Donde $f = (R_1/R_2)^3$. $f = 0, 1$ representa el caso de una esfera constituida del material del shell y core, respectivamente; es decir, plata y vacío.

Si hacemos cero la constante de amortiguamiento ($\gamma = 0$) en la ecuación (3.44), la ecuación (5.13) se convierte en:

$$\omega_r^\pm = \frac{2\omega_p\sqrt{1-f}}{\sqrt{4\varepsilon_\infty(1-f) + 5 + 4f \mp 3\sqrt{1+8f}}} \quad (5.14)$$

Con la ecuación (5.14) es posible encontrar dos casos límites:

Para $f = 0$:

$$\omega_r^\pm = \begin{cases} \frac{\sqrt{2}\omega_p}{\sqrt{2\varepsilon_\infty+1}} \\ \frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_\infty+2}} \end{cases}$$

Para $f = 1$:

$$\omega_r^\pm = \omega_r^- = 0$$

La Figura 5.9 muestra una comparación de la posición de las frecuencias de resonancia obtenidas con el enfoque del límite cuasi-estático (ecuación (5.13)), y las obtenidas con la teoría de la electrodinámica (ecuación (3.60)). Los parámetros $\varepsilon_\infty = 4.039$; $\omega_p = 9.1721 eV$; $\gamma = 0.0207 eV$ [109] fueron usados en todos los cálculos.

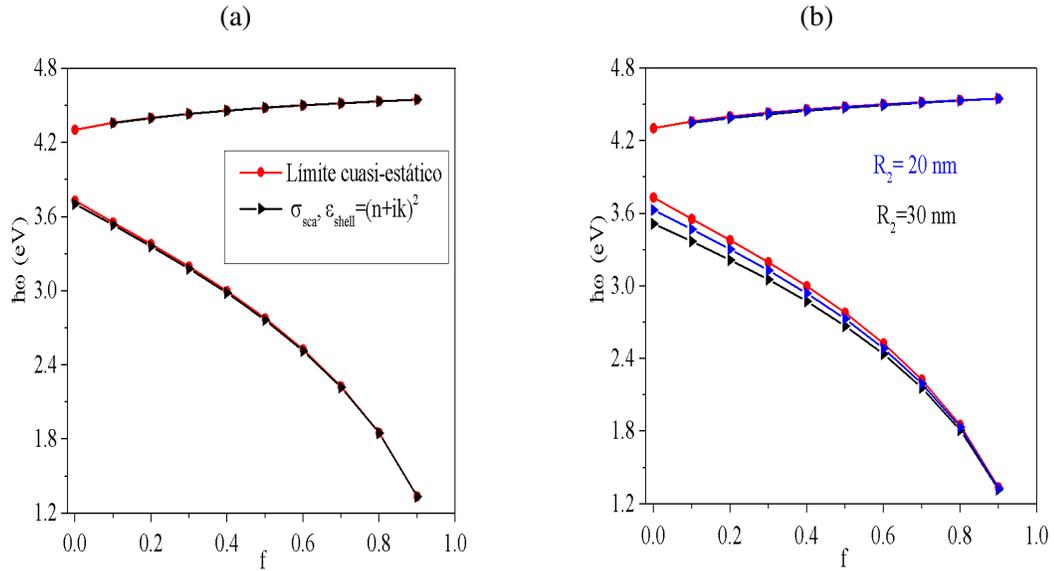


Figura. 5.9: (a) Comparación de la posición de las frecuencias de resonancia obtenidas en el límite cuasi-estático (ecuación (5.13))-líneas con círculos rojos- y la teoría electrodinámica (ecuación (3.60))-líneas negras con triángulos a la derecha- de nanopartículas vacío-core/plata-shell como función de f para $R_2 = 10$ nm fijo. (b) Líneas azules y negras con triángulos a la derecha muestran las frecuencias de resonancia predichas por la teoría electrodinámica, para $R_2 = 20, 30$ nm, respectivamente.

En ambas teorías, el límite cuasi-estático (líneas con círculos rojos) y electrodinámica (línea con triángulos negros hacia la derecha), representadas por las ecuaciones (5.13) y (3.60), respectivamente, existen dos frecuencias de resonancia (ω_r^- y ω_r^+) para cada f (excepto $f = 0$, en el caso electrodinámico). Estas resonancias están asociadas a la interacción de la onda incidente con los electrones sobre las dos interfaces: core/shell (ω_r^+) y shell- medio exterior (ω_r^-). La Figura 5.9 muestra que ω_r^+ varía suavemente en función de f , alcanzando su máximo valor de 4.55 eV para $f = 0.9$ para todos los radios externos de 10 a 30 nm -en este trabajo únicamente mostramos $R_2 = 10, 20$ y 30 nm-. Estas resonancias las asociamos a la discontinuidad producida por la presencia del shell metálico en el medio en el que se propaga el campo electromagnético. De hecho, el valor de 4.55 eV es aproximadamente igual a $\sqrt{(\omega_p^2/\varepsilon_\infty) - \gamma^2}$, es decir, la frecuencia a la cual, la parte real de la función dieléctrica dada por la ecuación (3.44) se hace cero. Para el caso en que $\varepsilon_\infty = 1$ y $\gamma = 0$ el valor máximo de ω_r^+ es el de la frecuencia de plasma ω_p , lo que sugiere que por muy pequeña que sea el espesor del shell metálico, ω_p es la frecuencia que determina el máximo valor de ω_r^+ . Por otro lado, ω_r^- represente los LSPR sobre el shell más las contribuciones de resonancia en la interfaz core/shell. Los resultados predichos por la teoría electrodinámica son muy cercanos a los predichos por el límite cuasi-estático como lo muestra la Figura 5.9a. Es decir, cuando la constante de amortiguamiento es tomada en cuenta para describir la función dieléctrica, ecuación (3.44). En este caso, las frecuencias de resonancia dadas por la ecuación (5.13) son mayores que las predichas por la ecuación (3.60) para todo f y el máximo error entre los valores para las frecuencias obtenidas por ambas teorías es de 0.66% cuando $f = 0$ -usando la ecuación (5.14) el error es de 0.73% -. Para $f = 1$ ambas teorías dan el mismo resultado, $\omega_r^- = 0$ (no se muestra en la gráfica por efectos visuales). Esto es obvio ya que las ecuaciones (5.11) y (5.12) son iguales a 9 y 1 respectivamente, y las ecuaciones del potencial, ecuaciones (5.7)-(5.9), se convierten en $-E_0 r \cos\theta$ que es el potencial generado por un campo eléctrico que se propaga en un medio lineal, isotrópico y homogéneo, en este caso, el vacío. El mismo razonamiento es empleado en el caso electrodinámico. En adición, cuando el radio externo se hace más grande, los resultados obtenidos de la teoría electrodinámica difieren considerablemente de los predichos en el límite cuasi-estático. Por ejemplo, la Figura 5.9b muestra

que para $R_2 = 20$ nm las frecuencias de resonancia ω_r^- obtenidas por la ecuación (3.60) para $f < 0.8$ empiezan a diferir considerablemente de aquellas obtenidas en el límite cuasi-estático, donde el error máximo entre ambas teorías ahora es de 2.67% si se usa la ecuación (5.13) y de 2.74% con la ecuación (5.14), para $f = 0$. Este error aumenta cuando $R_2 = 30$ nm, a 5.75 y 5.83%, respectivamente. Así, como se ha descrito anteriormente, las frecuencias de resonancia calculadas por ambas teorías con valores más cercanos entre sí, están dados para las configuraciones con radio exterior de 10 nm, por lo que bajo estas condiciones puede ser usado el límite cuasi-estático en vez de cálculos electrodinámicos.

Sección 5.2. Resultados experimentales

5.2.1. NPsAuCu. Con el método de síntesis utilizado en este trabajo de investigación, (Figura 4.1), se optimizó el tiempo de reacción de los precursores metálicos al agregarles la fórmula T, determinando que la formación de las nanopartículas fue de alrededor de cinco segundos aproximadamente, es decir, cuasi-instantánea. Algunos métodos de síntesis requieren de largos tiempos de reacción para la obtención de las nanopartículas, así como el calentamiento de los precursores metálicos bajo condiciones controladas de presión. En este trabajo se presenta como agente reductor, la combinación de compuestos químicos de baja toxicidad: rongalita [134] y sacarosa [135] -cuya combinación se ha llamado fórmula T-. La rongalita es un agente de carácter fuerte ampliamente usado en el campo de las industrias [136], principalmente en la industria de textiles y farmacéutica [137], así como para la síntesis de puntos cuánticos y recubrimientos de CdTe [134]. En ese mismo sentido la sacarosa es usada como agente reductor de carácter débil para la síntesis de nanopartículas metálicas [123], que garantiza un tamaño controlado de las nanoestructuras obtenidas. Cuando la sacarosa se disuelve en agua sufre un proceso de hidrólisis, produciendo una combinación equimolar de α -D-glucosa y β -D-fructosa, los cuales trabajan como agentes reductores de sales a través de los grupos de reducción, aldehído y cetona, respectivamente [138].

En la Figura 5.10 se muestran los espectros de absorción de UV-Vis de las NPsAu (Figura 5.10a), NPsCu (Figura 5.10b) y NPsAuCu (Figura 5.10c). Teniendo en cuenta los máximos de los espectros de absorción mostrados en la Figura 5.10a (NPsAu) y Figura 5.10b (NPsCu), se esperaría que, en el caso de haber mezclado físicamente las nanopartículas de *Au* y *Cu* sin que existiera ninguna aleación entre los dos metales, las bandas con máximos en 530 y 548 nm se observarían por separado. Por lo tanto, la presencia de una banda de absorción con un máximo en 540 nm (Figura 5.10c), sugiere la excitación de plasmones de superficie correspondientes a las aleaciones de los metales objeto de estudio, NPsAuCu. Amandeep y colaboradores [139], reportan una banda de UV-Vis entre 550-650 nm para aleaciones de *AuCu*. Una banda de absorción con un máximo en 545 nm es reportada por Zhan y colaboradores [140] para aleaciones de *AuCu*. La posición en 530 nm del máximo en la banda de absorción en la Figura 5.10a corresponde a la absorción de los plasmones de superficie de NPsAu [124, 139–141]. Por otro lado, en la Figura 5.10b, la posición del máximo en 548 nm corresponde a la excitación de los plasmones de superficie de las NPsCu; valor muy próximo a 550 nm reportado en literatura [139, 140]. El ancho de la banda de absorción para las NPsCu, así como el corrimiento hacia menores longitudes de onda en comparación con lo que reportan otros trabajos, puede estar asociado a la distribución de nanopartículas con diferentes tamaños y geometrías. La Figura 5.11a representa el análisis estructural de una imagen TEM correspondiente a NPsAuCu. El análisis se hizo utilizando el software Digital Micrograph. En la figura se logran diferenciar dos tonalidades, una de alto contraste (color negro) y otra de bajo contraste (color gris). Sobre la zona de alto contraste se determinaron las distancias interplanares de 0.236 y 0.204 nm, para los planos (111) y (002), respectivamente, los cuales pertenecen a estructuras de NPsAu de sistema cristalino cúbico con grupo espacial $Fm-3m$ y número de grupo espacial 225 [140, 142]. Sobre las zonas de bajo contraste se determinaron las distancias interplanares de 0.208 y 0.18 nm para los planos (111) y (002), respectivamente, que corresponden a estructuras de NPsCu [143] con igual sistema cristalino, grupo espacial y número de grupo espacial que el de las NPsAu. La diferencia de tonalidades en la Figura 5.11a puede ser atribuida al hecho de que las NPsAu presentan mayor contraste

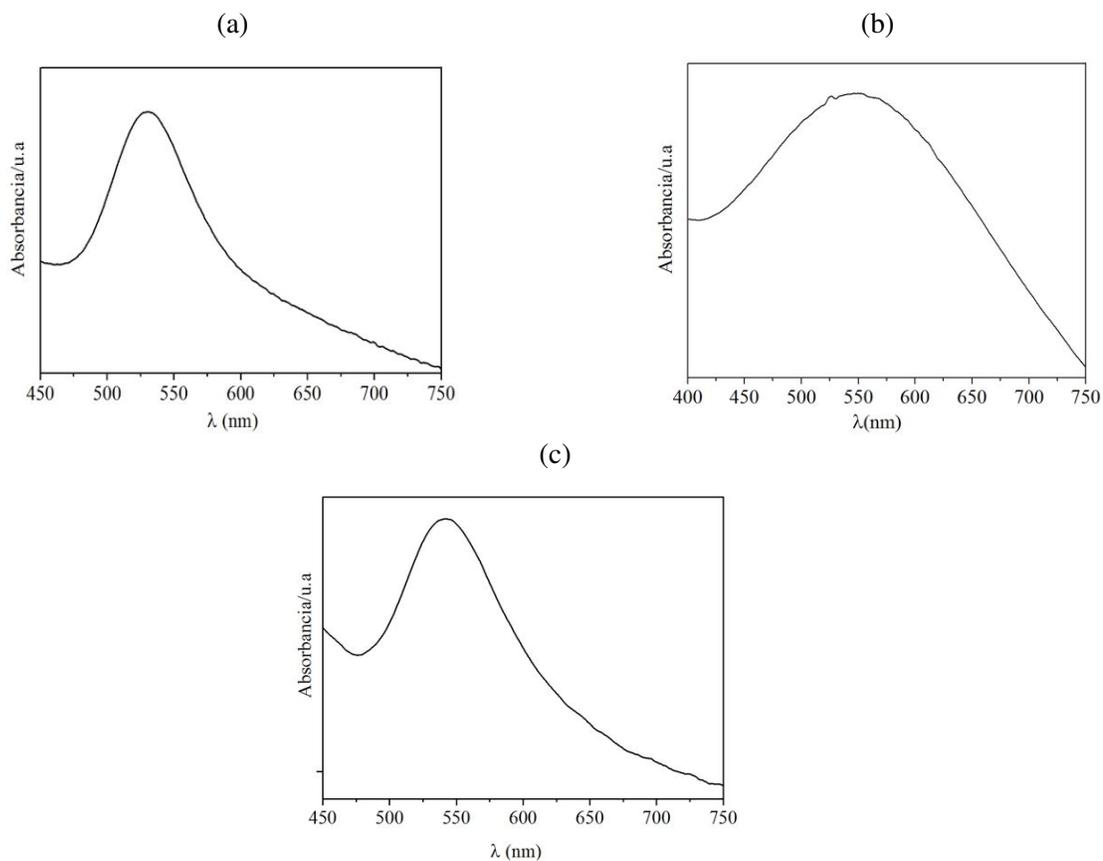


Figura. 5.10: Espectro de absorción óptica de UV-Vis de (a) NPsAu, (b) NPsCu y (c) NP-sAuCu.

en imágenes TEM en comparación con las NPsCu, debido a la mayor densidad atómica del Au con respecto al Cu.

En la Figura 5.11b se presenta el análisis químico por EDS de NPsAuCu, en la que se puede observar el mayor porcentaje de *Au* y *Cu*, con respecto a los otros elementos, lo cual sugiere, como lo indica el análisis estructural (Figura 5.11a), al igual que el desplazamiento del máximo en la banda de absorción ubicado en 540 nm (Figura 5.10c), que existe una aleación de los metales en cuestión. La presencia de *Ni* y *C* corresponden a la composición de la rejilla donde se depositó la muestra para su medición por TEM, mientras que los otros elementos corresponden a componentes de los precursores metálicos y fórmula T.

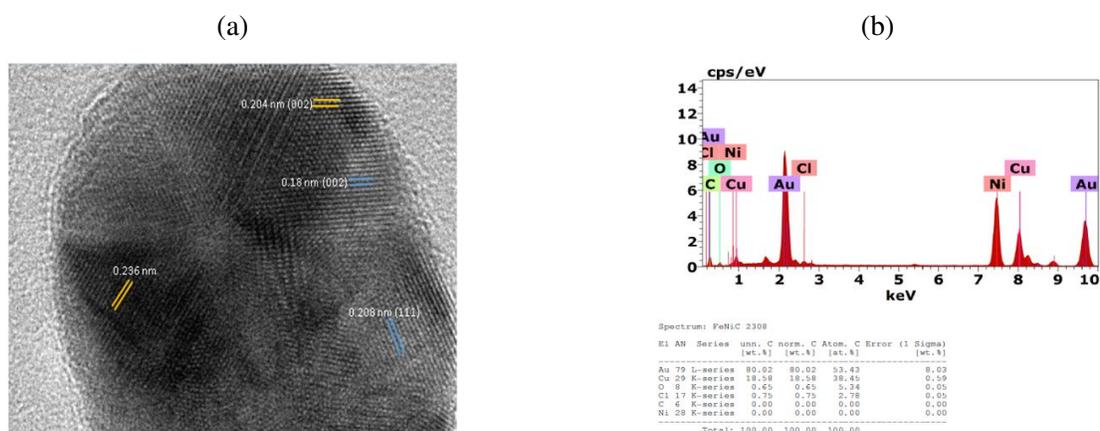


Figura. 5.11: (a) Análisis estructural y (b) composición química por EDS de NPsAuCu.

El análisis de la distribución del tamaño de las partículas se presenta en la Figura 5.12, determinando que el tamaño de las nanopartículas está entre 2 y 10 nm con una población predominante entre 2.5 y 5 nm con morfologías cuasi-esféricas y tipo elipsoides.

En la Figura 5.13 se muestra el espectro Raman de las NPsAuCu, donde se puede observar una banda de considerable amplitud centrada alrededor de 300 cm^{-1} . Adicionalmente se observa una actividad Raman entre $210\text{-}250\text{ cm}^{-1}$. Suponemos que la presencia de estas dos

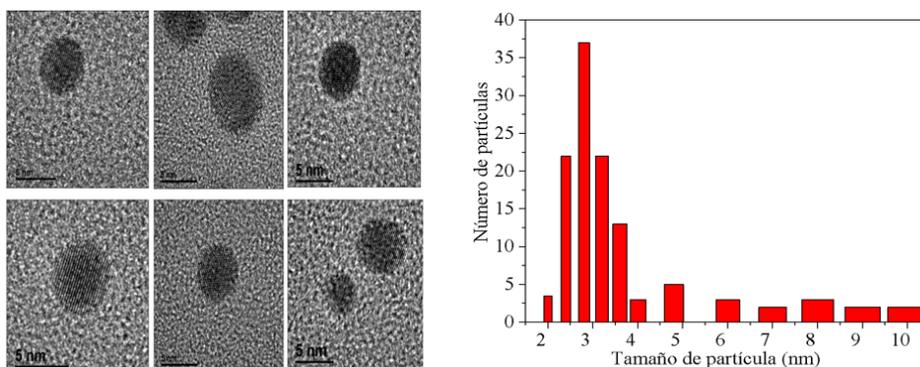


Figura. 5.12: Distribución de tamaño de las NPsAuCu.

bandas está relacionada con la presencia de pequeños *clusters* Au_mCu_n , los cuales pueden ser representados por pequeñas partículas en una etapa temprana de crecimiento.

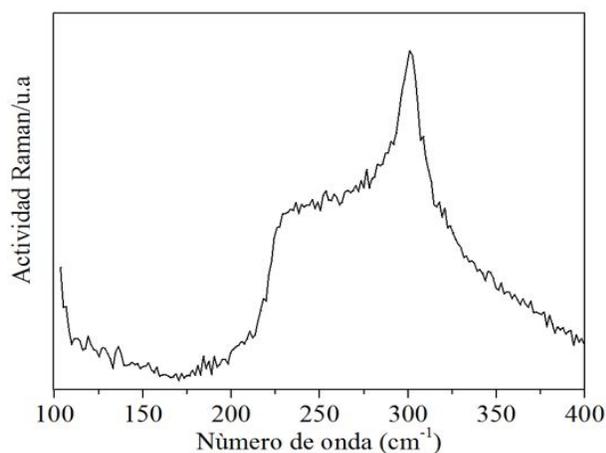


Figura. 5.13: Espectro Raman de NPsAuCu.

Estudios han demostrado que cuando el material se encuentra dimensionalmente confinado a escala nanométrica, estos pueden presentar propiedades vibracionales cuantificables mediante espectroscopía Raman [144, 145]. En un estudio previo se sintetizaron NPsAgCu [15] tipo janus y core/shell con bandas Raman centradas en 275 cm^{-1} y $310\text{-}350\text{ cm}^{-1}$, respectivamente. Otros autores han reportado experimentalmente actividad Raman para nanopartículas de titanio, plata y oro en 359 cm^{-1} [146], 83 cm^{-1} [147] y 117 cm^{-1} [124], respectivamente. Xu y colaboradores [148] reportan bandas para NPsCuO centradas en 282 , 332 y 618 cm^{-1} , por lo que descartamos una oxidación del *Cu* en nuestro proceso de síntesis, debido a la au-

sencia de esta actividad en el espectro de la Figura 5.13. Por ende, sugerimos que la banda centrada en 300 cm^{-1} está asociada a la actividad Raman de pequeñas partículas con alto contenido de *Cu*. En la Figura 5.5 se puede apreciar que los RBM de mayor y menor valor corresponden a los *clusters* Cu_{2n} y Au_{2n} , respectivamente, mientras que los RBM de las aleaciones bimetalicas se ubican entre los dos mencionados anteriormente. Si este comportamiento se sigue presentando a escala nanométrica, donde los modos vibracionales se encuentran entre $130\text{-}310\text{ cm}^{-1}$, como lo muestra la Figura 5.13, sugerimos que las bandas vibracionales de las nanopartículas de *AuCu* puedan estar asociadas a modos radiales de respiración (RBM).

5.2.2. NPsAuPt. La Figura 5.14a muestra el espectro de absorción óptica de UV-Vis de nanoaleaciones de *AuPt*. Se visualizan dos máximos, uno en alrededor de 300 nm y otro entre 350 y 365 nm. Estas dos respuestas ópticas pueden estar relacionadas con la composición (distribución) atómica de los átomos de oro y platino sobre la superficie de las nanopartículas. En este sentido, se puede decir que la respuesta óptica es la suma de las contribuciones de plasmones de superficie “híbridos” de los metales en cuestión. Desde un enfoque teórico, se puede entender como la respuesta asociada a la elección de una función dieléctrica determinada por la combinación de los metales en cuestión -el método más simple es una simple combinación lineal de las constantes dieléctricas de los metales puros, que es considerado el método estándar para aleaciones [149]-. Por otro lado, cuando durante el proceso de síntesis, se crece el core (platino) durante 18 horas y al cabo de este tiempo se añade el segundo metal para formar el shell (oro), la respuesta óptica obtenida está asociada a los plasmones de superficie para nanopartículas de oro incluyendo un amortiguamiento en su intensidad, como se aprecia en la Figura 5.14b, en la que se logra observar que para el caso de las NPsPt el máximo en la banda de absorción está en la región del UV alrededor de 215-220 nm (línea color negro), característico de los LSPR de estas nanopartículas [150], mientras que para las NPs platino-core/oro-shell, el máximo correspondiente a los LSPR se ubica por 530 nm.

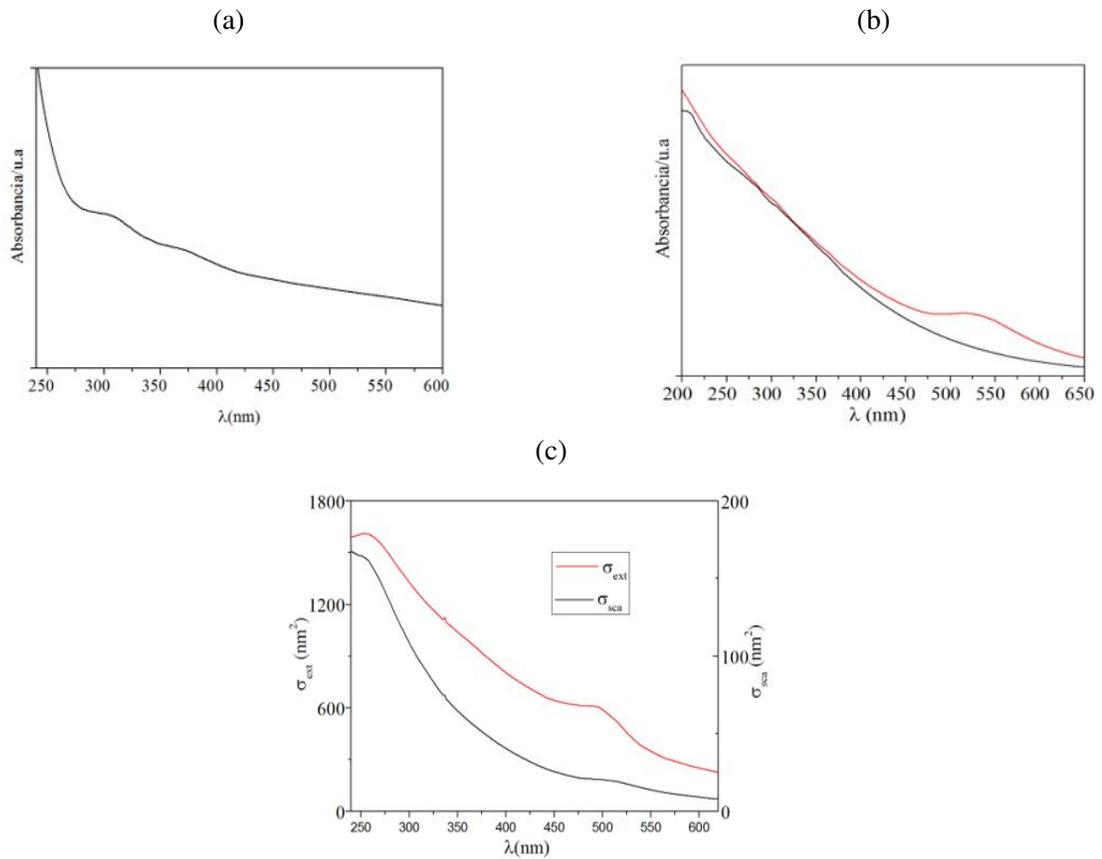


Figura. 5.14: Espectro de absorción óptica de UV-Vis de (a) nanoaleaciones de AuPt, (b) NPsPt (línea negra) y Pt-core/Au-shell (línea roja). (c) Secciones eficaces de extinción (línea roja) y esparcimiento (línea negra) de una nanopartícula de platino-core/oro-shell con radios interno y externo de 14 y 16 nm, respectivamente, calculadas usando la teoría generalizada de Mie.

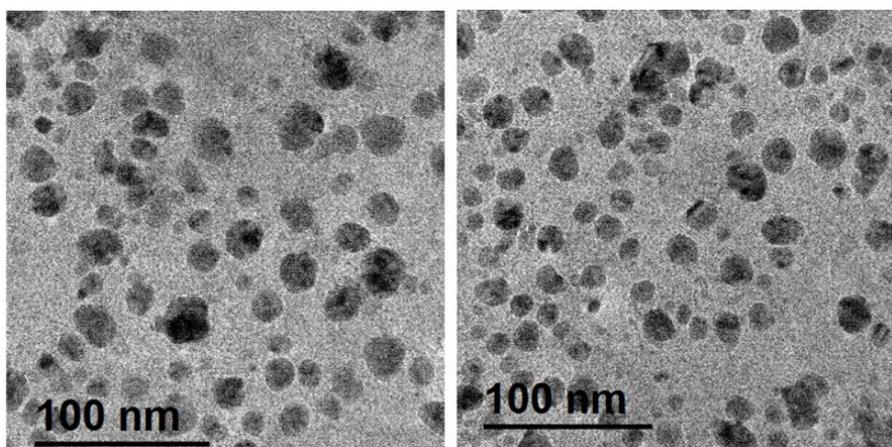


Figura. 5.15: Imágenes TEM de NPs PtAu (corresponden a la NPs en la Figura 5.14b –línea roja-).

La diferencia del perfil de absorción de las NPs PtAu (Figura 5.14b, línea roja) con respecto a NPs Au presentado previamente (Figura 5.10a), está asociado con la presencia del core de platino en este caso, lo que sugiere que la contribución de la energía de disipación del core sea la responsable del ensanchamiento y amortiguamiento de la banda de absorción [150] con respecto al de las NPs Au (Figura 5.10a). En la Figura 5.14c se presentan las secciones eficaces de extinción (ecuación (3.59)) y esparcimiento (ecuación (3.60)) de platino-core/oro-shell usando la teoría generalizada de Mie. Como se logra observar, el perfil de los espectros mostrados, son muy parecidos al de absorción óptica de UV-Vis de las nanopartículas obtenidas experimentalmente (Figura 5.14b-línea roja), lo que sugiere que la respuesta óptica de las NPs obedece a la presencia de oro sobre las superficies de las nanopartículas, por lo que pueden definirse como sistemas core/shell (una tendencia, para ser exactos, ver Figura 5.15). Esto es consistente con el proceso de síntesis, donde en primera instancia se creció el core de platino durante 18 horas y luego se añadió el oro para formar el shell. La diferencia en la posición del máximo de los LSPR de las NPs con respecto al cálculo teórico, se atribuye, por ejemplo, a la presencia de una población de NPs con diferentes tamaños, espesores no homogéneos y al hecho de que no todas son perfectamente esféricas como se puede en la imagen TEM en la Figura 5.15. A esto se le suma el hecho de que gran parte de las nanoestructuras se encuentran separadas una de otra a distancias que suelen ser menores que el de sus radios, lo

que provoca que las ondas parciales dispersadas interfieran -una ilustración de este hecho se puede inferir de las figuras 5.7 y 5.8a- y, posiblemente este sea una de las principales causas del corrimiento hacia el rojo de la posición de los LSPR en el espectro de absorción óptica de UV-Vis (Figura 5.14b-línea roja) en comparación con las secciones eficaces (Figura 5.14c).

Capítulo 6. CONCLUSIONES

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en este trabajo de investigación correspondiente al programa de Doctorado en Ciencias (Física), se puede concluir lo siguiente:

- ▶ Con el análisis de los parámetros de estabilidad estudiados sobre los *clusters* modelados desde la perspectiva de la DFT, se determinó que las estructuras Au_6 , Cu_{10} y $(AuCu)_7$, corresponden a *magic number clusters*.
- ▶ El nivel de teoría utilizado para el cálculo de los modos radiales de respiración (RBM) de los *clusters* estudiados ubicados entre $130\text{-}310\text{ cm}^{-1}$, brinda indicios del comportamiento vibracional en una región que corresponde a la ubicación de los modos vibracionales de las nanopartículas bimetálicas obtenidas experimentalmente.
- ▶ La interferencia del campo eléctrico producido por las oscilaciones de los electrones en las superficies del core y shell modifican la sección eficaz de esparcimiento en comparación con una esfera del material del core y shell, respectivamente; siendo las configuraciones de oro-core/plata-shell aquellas que presentan más variación en las propiedades ópticas, por lo que puede ser posible tener un mejor control sobre la posición e intensidad de la resonancia.
- ▶ Cuando la nanopartícula está rodeada por un medio exterior (agua) con mayor índice de refracción la posición de la resonancia se corre hacia mayores longitudes de onda en comparación con el vacío.
- ▶ Los electrones en las zonas interfaciales responden ante un campo externo generando un incremento del valor del campo cercano en las superficies metálicas. Además, la distribución del campo cercano producido por una nanopartícula de oro-core/plata-shell es como la de un dipolo eléctrico y su máximo valor está en la dirección de polarización del campo eléctrico incidente y decae aproximadamente a una razón de \exp^{-aR_2} y \exp^{-bd} fuera de las superficies del shell y core, respectivamente.

- ▶ Las frecuencias de resonancias de los LSPR calculadas con el límite cuasi-estático están en común acuerdo con aquellas calculadas con la teoría electrodinámica clásica para una nanopartícula vacío-core/Drude-shell cuando la constante de amortiguamiento es tomada en cuenta en la función dieléctrica. Los valores más cercanos de las frecuencias dentro de todas las configuraciones estudiadas están dados para aquellas con un radio exterior de 10 nm. Así, el límite cuasi-estático puede ser usado para calcular la posición de las frecuencias de resonancia para nanopartículas vacío-core/metal-shell, cuando el radio exterior es menor o igual que 20 nm, con un error máximo de 2.74% si se le compara con cálculos electrodinámicos.
- ▶ Los resultados experimentales presentados en este trabajo de investigación permiten establecer que el método de síntesis utilizado para la obtención de las nanopartículas es una excelente alternativa para prescindir del uso de reactivos tóxicos durante el proceso de reacciones químicas facilitando de este modo obtener las nanoestructuras.
- ▶ Mediante la metodología experimental propuesta fue posible sintetizar NPsAuX (X=Cu, Pt) tipo aleaciones y core/shell en función del tiempo de combinación de los metales en cuestión durante el proceso de reacción.
- ▶ Se prescindió del uso de altas temperaturas, condiciones controladas de presión, tratamiento de ultrasonido, etc., para la obtención de las NPs.
- ▶ Se observó una banda de absorción bien definida con un máximo en 540 nm para el caso de las NPsAuCu, mostrando un ligero corrimiento con respecto al máximo de absorción de NPsAu (530 nm) y NPsCu (548 nm).
- ▶ El estudio estructural mediante la microscopía electrónica de transmisión (TEM) determinó las distancias interplanares de las NPsAu y NPsCu con fase cúbica Fm-3m y número de grupo espacial 225. El tamaño promedio de las NPsAuCu oscila entre 2 y 10 nm con morfologías cuasi-esféricas y elipsoidales.

- ▶ Se observaron dos bandas correspondientes a la actividad Raman de las NPsAuCu, una entre 210-250 cm^{-1} y otra centrada en 300 cm^{-1} , las cuales están dentro del rango de los RBM calculados con DFT para los clusters mono y bimetalicos de oro y cobre.
- ▶ Aleaciones de AuPt muestran una banda de absorción correspondiente a los LSPR en 300 nm y otra entre 350 y 365 nm.
- ▶ Para las NPs platino core-oro shell la posición de los LSPR está ubicado en 530 nm.
- ▶ El perfil del espectro de absorción de UV- Vis de las NPs platino-core/oro-shell presenta bastante similitud al de los cálculos numéricos de las secciones eficaces de extinción y esparcimiento de una nanopartícula platino-core/oro-shell, lo cual establece una buena aproximación entre el proceso de síntesis empleado para la obtención de las NPs y su respuesta óptica.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] E Larios-Rodriguez, C Rangel-Ayon, SJ Castillo, G Zavala, and R Herrera-Urbina. Bio-synthesis of gold nanoparticles by human epithelial cells, in vivo. *Nanotechnology*, 22(35):355601, 2011.
- [2] David I Gittins, Donald Bethell, Richard J Nichols, and David J Schiffrin. Redox-connected multilayers of discrete gold particles: A novel electroactive nanomaterial. *Advanced Materials*, 11(9):737–740, 1999.
- [3] S Thomas and P McCubbin. A comparison of the antimicrobial effects of four silver-containing dressings on three organisms. *Journal of wound care*, 12(3):101–107, 2003.
- [4] Jahangeer Ahmed, Tokeer Ahmad, Kandalam V Ramanujachary, Samuel E Lofland, and Ashok K Ganguli. Development of a microemulsion-based process for synthesis of cobalt (co) and cobalt oxide (co₃o₄) nanoparticles from submicrometer rods of cobalt oxalate. *Journal of colloid and interface science*, 321(2):434–441, 2008.
- [5] Erik Schmidt, Angelo Vargas, Tamas Mallat, and Alfons Baiker. Shape-selective enantioselective hydrogenation on pt nanoparticles. *Journal of the american chemical society*, 131(34):12358–12367, 2009.
- [6] Jin-Song Hu, Yu-Guo Guo, Han-Pu Liang, Li-Jun Wan, and Li Jiang. Three-dimensional self-organization of supramolecular self-assembled porphyrin hollow hexagonal nanoprisms. *Journal of the American Chemical Society*, 127(48):17090–17095, 2005.
- [7] Jun-Min Yan, Xin-Bo Zhang, Song Han, Hiroshi Shioyama, and Qiang Xu. Iron-nanoparticle-catalyzed hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane for chemical hydrogen storage. *Angewandte Chemie International Edition*, 47(12):2287–2289, 2008.

- [8] Guozhong Cao and Dawei Liu. Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays. *Advances in colloid and interface science*, 136(1-2):45–64, 2008.
- [9] Huanjun Chen, Lei Shao, Qian Li, and Jianfang Wang. Gold nanorods and their plasmonic properties. *Chemical Society Reviews*, 42(7):2679–2724, 2013.
- [10] Songang Bai, Qiang Li, Han Zhang, Xingxing Chen, Si Luo, Hanmo Gong, Yuanqing Yang, Ding Zhao, and Min Qiu. Large third-order nonlinear refractive index coefficient based on gold nanoparticle aggregate films. *Applied Physics Letters*, 107(14):141111, 2015.
- [11] K Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C Schatz. The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment, 2003.
- [12] Arthanari Saravanakumar, Mei Mei Peng, Mani Ganesh, Jayabalan Jayaprakash, Murgan Mohankumar, and Hyun Tae Jang. Low-cost and eco-friendly green synthesis of silver nanoparticles using prunus japonica (rosaceae) leaf extract and their antibacterial, antioxidant properties. *Artificial cells, nanomedicine, and biotechnology*, 45(6):1165–1171, 2017.
- [13] Shuizhou Cai, Xianping Xia, and Changsheng Xie. Research on Cu^{2+} transformations of Cu and its oxides particles with different sizes in the simulated uterine solution. *Corrosion science*, 47(4):1039–1047, 2005.
- [14] Nachal D Subramanian, Juana Moreno, James J Spivey, and Challa SSR Kumar. Copper core–porous manganese oxide shell nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115(30):14500–14506, 2011.
- [15] O Rocha-Rocha, M Cortez-Valadez, AR Hernandez-Martinez, R Gamez-Corrales, Ramón AB Alvarez, R Britto-Hurtado, Y Delgado-Beleño, CE Martinez-Nuñez, A Pérez-Rodríguez, H Arizpe-Chávez, et al. Green synthesis of Ag-Cu nanoalloys using *Opuntia ficus-indica*. *Journal of Electronic Materials*, 46(2):802–807, 2017.

- [16] O Rocha-Rocha, M Cortez-Valadez, G Calderón-Ayala, CE Martínez-Nuñez, M Pedroza-Montero, and M Flores-Acosta. Confined clustering of auct nanoparticles under ambient conditions. *Physics Letters A*, 383(34):125985, 2019.
- [17] Derrick Mott, Jeffrey Galkowski, Lingyan Wang, Jin Luo, and Chuan-Jian Zhong. Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles. *Langmuir*, 23(10):5740–5745, 2007.
- [18] Szu-Han Wu and Dong-Hwang Chen. Synthesis of high-concentration cu nanoparticles in aqueous ctab solutions. *Journal of colloid and interface science*, 273(1):165–169, 2004.
- [19] Joanna P Cason, Michael E Miller, Jason B Thompson, and Christopher B Roberts. Solvent effects on copper nanoparticle growth behavior in aot reverse micelle systems. *The Journal of Physical Chemistry B*, 105(12):2297–2302, 2001.
- [20] Young Hwan Kim, Don Keun Lee, Hyun Gil Cha, Chang Woo Kim, Yong Cheol Kang, and Young Soo Kang. Preparation and characterization of the antibacterial cu nanoparticle formed on the surface of sio₂ nanoparticles. *the Journal of Physical Chemistry B*, 110(49):24923–24928, 2006.
- [21] Alauddin Ahmed, Paolo Elvati, and Angela Violi. Size-and phase-dependent structure of copper (ii) oxide nanoparticles. *RSC Advances*, 5(44):35033–35041, 2015.
- [22] Manoj B Gawande, Anandarup Goswami, François-Xavier Felpin, Tewodros Asefa, Xiaoxi Huang, Rafael Silva, Xiaoxin Zou, Radek Zboril, and Rajender S Varma. Cu and cu-based nanoparticles: synthesis and applications in catalysis. *Chemical reviews*, 116(6):3722–3811, 2016.
- [23] Paula CP Caldas, Jean Marcel R Gallo, Alejandro Lopez-Castillo, Daniela Zanchet, and Jose Maria C. Bueno. The structure of the cu–cuo sites determines the catalytic activity of cu nanoparticles. *ACS Catalysis*, 7(4):2419–2424, 2017.

- [24] David B Pedersen, Shiliang Wang, and Septimus H Liang. Charge-transfer-driven diffusion processes in cu@ cu-oxide core- shell nanoparticles: Oxidation of 3.0 ± 0.3 nm diameter copper nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(24):8819–8826, 2008.
- [25] Hyunjoon Song, Robert M Rioux, James D Hoefelmeyer, Russell Komor, Krisztian Niesz, Michael Grass, Peidong Yang, and Gabor A Somorjai. Hydrothermal growth of mesoporous sba-15 silica in the presence of pvp-stabilized pt nanoparticles: synthesis, characterization, and catalytic properties. *Journal of the American Chemical Society*, 128(9):3027–3037, 2006.
- [26] Dilip K Paul, Thomas P Beebe Jr, Kevin J Uram, and John T Yates Jr. Vibrational coupling between ethylidyne species on platinum particles. *Journal of the American Chemical Society*, 114(6):1949–1954, 1992.
- [27] P Vijaya Kumar, S Mary Jelastin Kala, and KS Prakash. Green synthesis derived pt-nanoparticles using xanthium strumarium leaf extract and their biological studies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(3):103146, 2019.
- [28] Arthur L Aden and Milton Kerker. Scattering of electromagnetic waves from two concentric spheres. *Journal of Applied Physics*, 22(10):1242–1246, 1951.
- [29] Gustav Mie. Contributions to the optics of turbid media, especially colloidal metal solutions. *Annalen der physik*, 330(3):377–445, 1908.
- [30] Craig F Bohren and Donald R Huffman. *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons. New York, 1983.
- [31] Kyeong-Seok Lee and Mostafa A El-Sayed. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39):19220–19225, 2006.
- [32] Richard D Averitt, Sarah L Westcott, and Naomi J Halas. Linear optical properties of gold nanoshells. *JOSA B*, 16(10):1824–1832, 1999.

- [33] Zhaolong Wang, Xiaojun Quan, Zhuomin Zhang, and Ping Cheng. Optical absorption of carbon-gold core-shell nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 205:291–298, 2018.
- [34] Owen B Toon and TP Ackerman. Algorithms for the calculation of scattering by stratified spheres. *Applied Optics*, 20(20):3657–3660, 1981.
- [35] Ramesh Bhandari. Scattering coefficients for a multilayered sphere: analytic expressions and algorithms. *Applied optics*, 24(13):1960–1967, 1985.
- [36] SJ Oldenburg, RD Averitt, SL Westcott, and NJ Halas. Nanoengineering of optical resonances. *Chemical Physics Letters*, 288(2-4):243–247, 1998.
- [37] Marie-Christine Daniel and Didier Astruc. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical reviews*, 104(1):293–346, 2004.
- [38] Frank Caruso. Hollow inorganic capsules via colloid-templated layer-by-layer electrostatic assembly. In *Colloid Chemistry II*, pages 145–168. Springer, 2003.
- [39] Xiaoming Sun and Yadong Li. Colloidal carbon spheres and their core/shell structures with noble-metal nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, 43(5):597–601, 2004.
- [40] SR Sershen, SL Westcott, NJ Halas, and JL West. Temperature-sensitive polymer-nanoshell composites for photothermally modulated drug delivery. *Journal of Biomedical Materials Research: An Official Journal of The Society for Biomaterials, The Japanese Society for Biomaterials, and The Australian Society for Biomaterials and the Korean Society for Biomaterials*, 51(3):293–298, 2000.
- [41] Jennifer L West and Naomi J Halas. Applications of nanotechnology to biotechnology: Commentary. *Current opinion in Biotechnology*, 11(2):215–217, 2000.

- [42] G Raschke, S Brogl, AS Susha, AL Rogach, TA Klar, J Feldmann, B Fieres, N Petkov, T Bein, A Nichtl, et al. Gold nanoshells improve single nanoparticle molecular sensors. *Nano letters*, 4(10):1853–1857, 2004.
- [43] Lev Dykman and Nikolai Khlebtsov. Gold nanoparticles in biomedical applications: recent advances and perspectives. *Chemical Society Reviews*, 41(6):2256–2282, 2012.
- [44] Leon R Hirsch, R Jason Stafford, James A Bankson, Scott R Sershen, B Rivera, RE Price, John D Hazle, Naomi J Halas, and Jennifer L West. Nanoshell-mediated near-infrared thermal therapy of tumors under magnetic resonance guidance. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 100(23):13549–13554, 2003.
- [45] Jennifer L West and Naomi J Halas. Engineered nanomaterials for biophotonics applications: improving sensing, imaging, and therapeutics. *Annual review of biomedical engineering*, 5(1):285–292, 2003.
- [46] D Patrick O’Neal, Leon R Hirsch, Naomi J Halas, J Donald Payne, and Jennifer L West. Photo-thermal tumor ablation in mice using near infrared-absorbing nanoparticles. *Cancer letters*, 209(2):171–176, 2004.
- [47] Christopher Loo, Alex Lin, Leon Hirsch, Min-Ho Lee, Jennifer Barton, Naomi Halas, Jennifer West, and Rebekah Drezek. Nanoshell-enabled photonics-based imaging and therapy of cancer. *Technology in cancer research & treatment*, 3(1):33–40, 2004.
- [48] Nadine Harris, Michael J Ford, and Michael B Cortie. Optimization of plasmonic heating by gold nanospheres and nanoshells. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(22):10701–10707, 2006.
- [49] Van-Duong Dao, Youngwoo Choi, Kijung Yong, Liudmila L Larina, Oleg Shevaleevskiy, and Ho-Suk Choi. A facile synthesis of bimetallic aupt nanoparticles as a new transparent counter electrode for quantum-dot-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 274:831–838, 2015.

- [50] Alejandro F Alvarez-Paneque, Benito Rodríguez-González, Isabel Pastoriza-Santos, and Luis M Liz-Marzán. Shape-templated growth of au@ cu nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(6):2474–2479, 2013.
- [51] Felicia R Lucci, Timothy J Lawton, Alex Pronschinske, and E Charles H Sykes. Atomic scale surface structure of pt/cu (111) surface alloys. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(6):3015–3022, 2014.
- [52] Ira N Levine. *Química cuántica*. Pearson educación, 2001.
- [53] Llewellyn H Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge University Press, 1927.
- [54] P Hohenberg and W Kohn. Inhomogeneous electron gas physical review 136. *Physical review*, 136.3B:B864, 1964.
- [55] Walter Kohn and Lu Jeu Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical review*, 140(4A):A1133, 1965.
- [56] Natalie Austin and Giannis Mpourmpakis. Understanding the stability and electronic and adsorption properties of subnanometer group xi monometallic and bimetallic catalysts. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(32):18521–18528, 2014.
- [57] Pedro A Derosa, Jorge M Seminario, and Perla B Balbuena. Properties of small bimetallic ni- cu clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(33):7917–7925, 2001.
- [58] Han Myoung Lee, Maofa Ge, BR Sahu, P Tarakeshwar, and Kwang S Kim. Geometrical and electronic structures of gold, silver, and gold- silver binary clusters: Origins of ductility of gold and gold- silver alloy formation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(37):9994–10005, 2003.

- [59] Hervé Portales, Lucien Saviot, Eugene Duval, Mélanie Gaudry, Emmanuel Cottancin, Michel Pellarin, Jean Lermé, and Michel Broyer. Resonant raman scattering by quadrupolar vibrations of ni-ag core-shell nanoparticles. *Physical Review B*, 65(16):165422, 2002.
- [60] M Moskovits, I Srnová-Šloufová, and B Vlčková. Bimetallic ag–au nanoparticles: extracting meaningful optical constants from the surface-plasmon extinction spectrum. *The Journal of chemical physics*, 116(23):10435–10446, 2002.
- [61] M Gaudry, E Cottancin, M Pellarin, J Lermé, L Arnaud, JR Huntzinger, JL Vialle, M Broyer, JL Rousset, M Treilleux, et al. Size and composition dependence in the optical properties of mixed (transition metal/noble metal) embedded clusters. *Physical Review B*, 67(15):155409, 2003.
- [62] Shouheng Sun, Christopher B Murray, Dieter Weller, Liesl Folks, and Andreas Moser. Monodisperse fept nanoparticles and ferromagnetic fept nanocrystal superlattices. *science*, 287(5460):1989–1992, 2000.
- [63] S Dennler, JL Ricardo-Chavez, J Morillo, and GM Pastor. Density functional calculations on small bimetallic magnetic clusters. *The European Physical Journal D-Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 24(1):237–240, 2003.
- [64] AH Pakiari and Z Jamshidi. Nature and strength of m- s bonds (m= au, ag, and cu) in binary alloy gold clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(34):9212–9221, 2010.
- [65] Giovanni Barcaro, Alessandro Fortunelli, Giulia Rossi, Florin Nita, and Riccardo Ferrando. Electronic and structural shell closure in agcu and aucu nanoclusters. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(46):23197–23203, 2006.
- [66] F Sue Legge, Graeme L Nyberg, and J Barrie Peel. Dft calculations for cu-, ag-, and au-containing molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(33):7905–7916, 2001.

- [67] Nabraj Bhattarai, David M Black, Snigdha Boppidi, Subarna Khanal, Daniel Bahena, Alfredo Tlahuice-Flores, SBH Bach, Robert L Whetten, and Miguel Jose-Yacamán. Esi-ms identification of abundant copper–gold clusters exhibiting high plasmonic character. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(20):10935–10942, 2015.
- [68] Marcus Kettner, WB Schneider, and AA Auer. Computational study of pt/co core–shell nanoparticles: Segregation, adsorbates and catalyst activity. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(29):15432–15438, 2012.
- [69] Jan Knudsen, Anand U Nilekar, Ronnie T Vang, Joachim Schnadt, Edward L Kunkes, James A Dumesic, Manos Mavrikakis, and Flemming Besenbacher. A cu/pt near-surface alloy for water- gas shift catalysis. *Journal of the American Chemical Society*, 129(20):6485–6490, 2007.
- [70] Li Ma, Kari Laasonen, and Jaakko Akola. Catalytic activity of aucu clusters on mgo (100): effect of alloy composition for co oxidation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(20):10876–10886, 2017.
- [71] MJE A Frisch, Gary W Trucks, H Bernhard Schlegel, Gustavo E Scuseria, Mike A Robb, James R Cheeseman, Giovanni Scalmani, Vincenzo Barone, Benedetta Mennucci, GA ea Petersson, et al. Gaussian 09 revision d. 01. 2014.
- [72] Florian J Heiligtag and Markus Niederberger. The fascinating world of nanoparticle research. *Materials Today*, 16(7-8):262–271, 2013.
- [73] Marie-Christine Daniel and Didier Astruc. Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chemical reviews*, 104(1):293–346, 2004.
- [74] Ian Freestone, Nigel Meeks, Margaret Sax, and Catherine Higgitt. The lycurgus cup—a roman nanotechnology. *Gold bulletin*, 40(4):270–277, 2007.
- [75] Claudia E Gutiérrez Wing. Las nanopartículas: pequeñas estructuras con gran potencial. *El Inin Hoy, Contacto Nuclear*, pages 24–29, 2006.

- [76] Dimitris I Kondarides and Xenophon E Verykios. Interaction of oxygen with supported ag–au alloy catalysts. *Journal of Catalysis*, 158(2):363–377, 1996.
- [77] Chintamani Nagesa Ramachandra Rao, Achim Müller, and Anthony K Cheetham. *The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [78] Xiqu Wang, Lumei Liu, Allan J Jacobson, and Kent Ross. Electrochemical-hydrothermal synthesis and structure of [n (ch3) 4] 2 [co (h2o) 4v12o28]. *Journal of Materials Chemistry*, 9(4):859–861, 1999.
- [79] Azim Akbarzadeh, Davood Zare, Ali Farhangi, Mohammad R Mehrabi, Dariush Norouzian, Shahram Tangestaninejad, Majid Moghadam, and Nasim Bararpour. Synthesis and characterization of gold nanoparticles by tryptophane. *American Journal of Applied Sciences*, 6(4):691, 2009.
- [80] Tapan K Sau and Andrey L Rogach. Nonspherical noble metal nanoparticles: colloid-chemical synthesis and morphology control. *Advanced Materials*, 22(16):1781–1804, 2010.
- [81] Avinash Ingle, Aniket Gade, Sebastien Pierrat, Carsten Sonnichsen, and Mahendra Rai. Mycosynthesis of silver nanoparticles using the fungus fusarium acuminatum and its activity against some human pathogenic bacteria. *Current Nanoscience*, 4(2):141–144, 2008.
- [82] Prashant Mohanpuria, Nisha K Rana, and Sudesh Kumar Yadav. Biosynthesis of nanoparticles: technological concepts and future applications. *Journal of nanoparticle research*, 10(3):507–517, 2008.
- [83] Jorge L Gardea-Torresdey, Eduardo Gomez, Jose R Peralta-Videa, Jason G Parsons, Horacio Troiani, and Miguel Jose-Yacaman. Alfalfa sprouts: a natural source for the synthesis of silver nanoparticles. *Langmuir*, 19(4):1357–1361, 2003.

- [84] Robert W Fenn and Hansjörg Oser. Scattering properties of concentric soot–water spheres for visible and infrared light. *Applied Optics*, 4(11):1504–1509, 1965.
- [85] WF Espenscheid, E Willis, E Matijević, and M Kerker. Aerosol studies by light scattering. iv. preparation and particle size distribution of aerosols consisting of concentric spheres. *Journal of colloid science*, 20(6):501–521, 1965.
- [86] HS Zhou, I Honma, H Komiyama, and JW Haus. Controlled synthesis and quantum-size effect in gold-coated nanoparticles. *Physical Review B*, 50(16):12052, 1994.
- [87] RD Averitt, D Sarkar, and NJ Halas. Plasmon resonance shifts of au-coated au 2 s nanoshells: insight into multicomponent nanoparticle growth. *Physical Review Letters*, 78(22):4217, 1997.
- [88] Zhaolong Wang, Xiaojun Quan, Zhuomin Zhang, and Ping Cheng. Optical absorption of carbon-gold core-shell nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 205:291–298, 2018.
- [89] John C Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Physical review*, 81(3):385, 1951.
- [90] F Albert Cotton. *Catalysis by di-and polynuclear metal cluster complexes*. Ill., 1998.
- [91] David M Ceperley and Berni J Alder. Ground state of the electron gas by a stochastic method. *Physical review letters*, 45(7):566, 1980.
- [92] Emil Roduner. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, 35(7):583–592, 2006.
- [93] A Eichler, F Mittendorfer, and J Hafner. Precursor-mediated adsorption of oxygen on the (111) surfaces of platinum-group metals. *Physical Review B*, 62(7):4744, 2000.
- [94] Ayumu Onda, Takayuki Komatsu, and Tatsuaki Yashima. Characterization and catalytic properties of ni–sn intermetallic compounds in acetylene hydrogenation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(13):2999–3005, 2000.

- [95] DF Li, HY Xiao, XT Zu, and HN Dong. First-principles study of sn adsorption on ni (1 0 0),(1 1 0) and (1 1 1) surfaces. *Materials Science and Engineering: A*, 460:50–57, 2007.
- [96] Shifeng Fu, Yuan Zheng, Xiaobo Zhou, Zheming Ni, and Shengjie Xia. Visible light promoted degradation of gaseous volatile organic compounds catalyzed by au supported layered double hydroxides: influencing factors, kinetics and mechanism. *Journal of hazardous materials*, 363:41–54, 2019.
- [97] Xiaofeng Zhang, Liwen Wang, Xiaobo Zhou, Zheming Ni, and Shengjie Xia. Investigation into the enhancement of property and the difference of mechanism on visible light degradation of gaseous toluene catalyzed by znal layered double hydroxides before and after au support. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 6(10):13395–13407, 2018.
- [98] Bart Zijlstra, Xue Zhang, Jin-Xun Liu, Ivo AW Filot, Zhiyou Zhou, Shigang Sun, and Emiel JM Hensen. First-principles microkinetics simulations of electrochemical reduction of co2 over cu catalysts. *Electrochimica Acta*, page 135665, 2020.
- [99] Yoshio Hori, Akira Murata, and Ryutaro Takahashi. Formation of hydrocarbons in the electrochemical reduction of carbon dioxide at a copper electrode in aqueous solution. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 85(8):2309–2326, 1989.
- [100] Manuela Bevilacqua, Jonathan Filippi, Hamish A Miller, and Francesco Vizza. Recent technological progress in co2 electroreduction to fuels and energy carriers in aqueous environments. *Energy Technology*, 3(3):197–210, 2015.
- [101] Ruud Kortlever, Jing Shen, Klaas Jan P Schouten, Federico Calle-Vallejo, and Marc TM Koper. Catalysts and reaction pathways for the electrochemical reduction of carbon dioxide. *The journal of physical chemistry letters*, 6(20):4073–4082, 2015.

- [102] Max Born and Robert Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [103] Catherine E Check, Timothy O Faust, John M Bailey, Brian J Wright, Thomas M Gilbert, and Lee S Sunderlin. Addition of polarization and diffuse functions to the lanl2dz basis set for p-block elements. *The Journal of Physical Chemistry A*, 105(34):8111–8116, 2001.
- [104] Robert G Parr and Weitao Yang. *Density-functional theory of the electronic structure of molecules*. Oxford University Press, Inc. New York, 1989.
- [105] JW Mintmire, J Labanowski, and J Andzelm. Density functional methods in chemistry. 1991.
- [106] Ulf von Barth and Lars Hedin. A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 5(13):1629, 1972.
- [107] Olle Gunnarsson and Bengt I Lundqvist. Exchange and correlation in atoms, molecules, and solids by the spin-density-functional formalism. *Physical Review B*, 13(10):4274, 1976.
- [108] Seymour H Vosko, Leslie Wilk, and Marwan Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Canadian Journal of physics*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [109] Peter B Johnson and R-WJPrB Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical review B*, 6(12):4370, 1972.
- [110] R Rodríguez-Mijangos and R García-Llamas. Modos electromagnéticos en esferas metálicas; plasmones en micro y nanopartículas. *Revista mexicana de física E*, 64(2):154–161, 2018.
- [111] D. Jackson. *Classical Electrodynamics*. "Wiley, New York 3th ed., 1999.

- [112] Edward D Palik. *Handbook of optical constants of solids*, volume 3. Academic press, 1998.
- [113] Jaroslav Granatier, Miroslav Urban, and Andrzej J Sadlej. Van der waals complexes of cu, ag, and au with hydrogen sulfide. the bonding character. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(50):13238–13244, 2007.
- [114] V Beutel, H-G Krämer, GL Bhale, M Kuhn, K Weyers, and W Demtröder. High-resolution isotope selective laser spectroscopy of ag₂ molecules. *The Journal of chemical physics*, 98(4):2699–2708, 1993.
- [115] Joe Ho, Kent M Ervin, and WC Lineberger. Photoelectron spectroscopy of metal cluster anions: Cu⁻, ag⁻, and au⁻. *The Journal of chemical physics*, 93(10):6987–7002, 1990.
- [116] KJ Taylor, CL Pettiette-Hall, O Cheshnovsky, and RE Smalley. Ultraviolet photoelectron spectra of coinage metal clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 96(4):3319–3329, 1992.
- [117] Marcel Ackerman, Fred E Stafford, and Jean Drowart. Mass spectrometric determination of the dissociation energies of the molecules agau, agcu, and aucu. *The Journal of Chemical Physics*, 33(6):1784–1789, 1960.
- [118] Gregory A Bishea and Michael D Morse. Spectroscopic studies of jet-cooled agau and au₂. *The Journal of chemical physics*, 95(8):5646–5659, 1991.
- [119] Jacqueline C Pinegar, Jon D Langenberg, and Michael D Morse. Spectroscopy of jet-cooled ag₂au. *Chemical physics letters*, 212(5):458–462, 1993.
- [120] Maria G Mayer. On closed shells in nuclei. *Physical Review*, 74(3):235, 1948.
- [121] Maria Goeppert Mayer. Nuclear configurations in the spin-orbit coupling model. i. empirical evidence. *Physical Review*, 78(1):16, 1950.

- [122] Eva M Fernández, José M Soler, Ignacio L Garzón, and Luis C Balbás. Trends in the structure and bonding of noble metal clusters. *Physical Review B*, 70(16):165403, 2004.
- [123] R Britto Hurtado, M Cortez-Valadez, H Arizpe-Chávez, NS Flores-Lopez, G Calderón-Ayala, and M Flores-Acosta. Random alloy of au-ag bimetallic nanoparticles at room temperature—facile synthesis and vibrational properties. *Gold Bulletin*, 50(2):85–92, 2017.
- [124] Ramón AB Alvarez, M Cortez-Valadez, L Oscar Neira Bueno, R Britto Hurtado, O Rocha-Rocha, Y Delgado-Beleño, CE Martínez-Nuñez, Luis Ivan Serrano-Corrales, H Arizpe-Chávez, and M Flores-Acosta. Vibrational properties of gold nanoparticles obtained by green synthesis. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 84:191–195, 2016.
- [125] Ming-Yaw Ng and Yia-Chung Chang. Laser-induced breathing modes in metallic nanoparticles: a symmetric molecular dynamics study. *The Journal of chemical physics*, 134(9):094116, 2011.
- [126] Arman S Kirakosyan and Tigran V Shahbazyan. Vibrational modes of metal nanoshells and bimetallic core-shell nanoparticles. *The Journal of chemical physics*, 129(3):034708, 2008.
- [127] M Cortez-Valadez, J-G Bocarando-Chacon, AR Hernández-Martínez, R Britto Hurtado, Ramón AB Alvarez, JF Roman-Zamorano, J Flores-Valenzuela, R Gámez-Corrales, H Arizpe-Chávez, and M Flores-Acosta. Optical properties and radial breathing modes present in cu amorphous quantum dots obtained by green synthesis. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 6(7):580–583, 2014.
- [128] Leonardo R Allain and Tuan Vo-Dinh. Surface-enhanced raman scattering detection of the breast cancer susceptibility gene brca1 using a silver-coated microarray platform. *Analytica Chimica Acta*, 469(1):149–154, 2002.

- [129] Chao Zhang, Bao-Qin Chen, Zhi-Yuan Li, Younan Xia, and Yue-Gang Chen. Surface plasmon resonance in bimetallic core–shell nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(29):16836–16845, 2015.
- [130] Ovidio Peña-Rodríguez and Umapada Pal. Au@ Ag core–shell nanoparticles: efficient all-plasmonic fano-resonance generators. *Nanoscale*, 3(9):3609–3612, 2011.
- [131] H Hövel, S Fritz, A Hilger, U Kreibig, and Michael Vollmer. Width of cluster plasmon resonances: bulk dielectric functions and chemical interface damping. *Physical Review B*, 48(24):18178, 1993.
- [132] Barbara J Messinger, K Ulrich Von Raben, Richard K Chang, and Peter W Barber. Local fields at the surface of noble-metal microspheres. *Physical Review B*, 24(2):649, 1981.
- [133] Leonardo R Allain and Tuan Vo-Dinh. Surface-enhanced raman scattering detection of the breast cancer susceptibility gene brca1 using a silver-coated microarray platform. *Analytica Chimica Acta*, 469(1):149–154, 2002.
- [134] M Sotelo-Lerma, Ralph A Zingaro, and SJ Castillo. Preparation of cdte coatings using the chemical deposition method. *Journal of Organometallic Chemistry*, 623(1-2):81–86, 2001.
- [135] Emanuela Filippo, Antonio Serra, Alessandro Buccolieri, and Daniela Manno. Green synthesis of silver nanoparticles with sucrose and maltose: morphological and structural characterization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(6-8):344–350, 2010.
- [136] Sergei V Makarov. Recent trends in the chemistry of sulfur-containing reducing agents. *Russian chemical reviews*, 70(10):885, 2001.
- [137] Sergei V Makarov. Recent trends in the chemistry of sulfur-containing reducing agents. *Russian chemical reviews*, 70(10):885, 2001.

- [138] P Raveendran, J Fu, and S-L Wallen. Completely “green” synthesis and stabilization of metal nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, 125(46):13940–13941, 2003.
- [139] Amandeep K Sra and Raymond E Schaak. Synthesis of atomically ordered au₂ and au₃ nanocrystals from bimetallic nanoparticle precursors. *Journal of the American Chemical Society*, 126(21):6667–6672, 2004.
- [140] Wangcheng Zhan, Jinglin Wang, Haifeng Wang, Jinshui Zhang, Xiaofei Liu, Pengfei Zhang, Miaofang Chi, Yanglong Guo, Yun Guo, Guanzhong Lu, et al. Crystal structural effect of au₂ alloy nanoparticles on catalytic co oxidation. *Journal of the American Chemical Society*, 139(26):8846–8854, 2017.
- [141] Robert H Doremus and Pratima Rao. Optical properties of nanosized gold particles. *Journal of materials research*, 11(11):2834–2840, 1996.
- [142] JJ Couderc, G Garigue, L Lafourcade, and QT Nguyen. Standard x-ray diffraction powder patterns. *Zeitschrift für Metallkunde*, 50:708–716, 1959.
- [143] S.-S Chang, Y.L. and Lu. Copper patterns. *Proceedings of the Physical Society, London*, 53:517–528, 1941.
- [144] KA Bosnick, TL Haslett, S Fedrigo, M Moskovits, WT Chan, and R Fournier. Tri-capped tetrahedral ag₇: a structural determination by resonance raman spectroscopy and density functional theory. *The Journal of chemical physics*, 111(19):8867–8870, 1999.
- [145] Benxian Xiao, Xingpeng Zhang, and Xueping Dong. Superheated steam temperature control research of the improved implicit generalized predictive algorithm based on the soft coefficient matrix. *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, 9(10):1733–1740, 2012.
- [146] R Britto-Hurtado, M Cortez-Valadez, Ramón AB Alvarez, P Horta-Fraijo, J-G Bocarando-Chacon, R Gámez-Corrales, A Pérez-Rodríguez, F Martínez-Suárez,

- F Rodríguez-Melgarejo, H Arizpe-Chavez, et al. Green synthesis and radial breathing modes in ti nanoparticles. *Nano*, 10(05):1550069, 2015.
- [147] J-G Bocarando-Chacon, M Cortez-Valadez, D Vargas-Vazquez, F Rodríguez Melgarejo, M Flores-Acosta, PG Mani-Gonzalez, E Leon-Sarabia, A Navarro-Badilla, and R Ramírez-Bon. Raman bands in ag nanoparticles obtained in extract of opuntia ficus-indica plant. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 59:15–18, 2014.
- [148] JF Xu, W Ji, ZX Shen, SH Tang, XR Ye, DZ Jia, and XQ Xin. Preparation and characterization of cuo nanocrystals. *Journal of Solid State Chemistry*, 147(2):516–519, 1999.
- [149] Kyeong-Seok Lee and Mostafa A El-Sayed. Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(39):19220–19225, 2006.
- [150] Jin Luo, Lingyan Wang, Derrick Mott, Peter N Njoki, Yan Lin, Ting He, Zhichuan Xu, Bridgid N Wanjana, I-Im S Lim, and Chuan-Jian Zhong. Core/shell nanoparticles as electrocatalysts for fuel cell reactions. *Advanced Materials*, 20(22):4342–4347, 2008.