

ESTIMACIÓN DE LA DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑOS DE PARTÍCULAS DE ORO EN CINÉTICAS DE REACCIONES ULTRARRÁPIDAS, USANDO ESPECTROS DE ABSORCIÓN DE LUZ

Julio Briano^a, Roberto Irizarry^b, Eder Vicuña Galindo^c

^a Universidad de Puerto Rico, Puerto Rico.

^b Dupont Electronics - USA

^c Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima Perú.

Resumen

Espectros de absorción de luz fueron usados para estimar la cinética de crecimiento de partículas de oro a partir de la reducción, en fase acuosa, de su sal (HAuCl_4) con sulfito. Dada la extrema rapidez de este proceso, se alcanzan tamaños como de 150nm en menos de 1 segundo, es que se usa un equipo especial denominado Reactor de Flujo Retenido (RFR). Se modelaron los espectros de luz usando la teoría de Mie para partículas monodispersas en un rango de tamaños de 30–250nm, y para tamaños inferiores a 30nm se han usado espectros experimentales de coloides comerciales, debido a la incertidumbre en la constante dieléctrica del oro para esos tamaños.

Tres diferentes aproximaciones fueron propuestas para estimar la evolución de la distribución de partículas de oro formadas y se usaron la intensidad y forma de los espectros experimentales para establecer la validez de estos cálculos. La más simple aproximación considera que las partículas son esferas compactas y monodispersas, según el modelo de LaMer. La segunda se basa en un proceso de crecimiento de partículas esféricas compactas de distribución bimodal siguiendo mecanismos planteados por Matjicevic y Privman. La última aproximación considera una distribución monodispersa de partículas esféricas con estructuras heterogéneas según el modelo de Bruggeman. Cada aproximación tiene un grado de representatividad a diferentes tiempos, señalando, de este modo, que este proceso de crecimiento sigue mecanismos complejos y que el predominante cambia a medida que el proceso se desarrolla.

Palabras Claves: Espectros de absorción, Teoría de Mie, Nucleación, Crecimiento de nanopartículas, Oro, Cinética.

Abstract

Light absorption spectra were used to estimate gold particles growing kinetics following a gold salt (HAuCl_4) reduction by sulfite in aqueous solution. Due this process is extremely fast, e.g. particles reach 150nm size in less a second, a special equipment denominated Stopped Flow Reactor (AFR) was used. Light spectra was modeled using Mie theory for monodisperse particles within 30–250nm range size, and for minor sizes experimental spectra of commercial colloids were used, due to uncertainly in dielectric constant for these sizes.

Three different approaches were proposed to estimate the gold particles size distribution evolution, and experimental intensity and shape of spectra were used to validate the computation. The most simply approach considers the assumption that particles are compact spheres and monodisperse, following model of LaMer. A second approach is based on growth model of spherical and compact particles with binomial distribution for the sizes, and following mechanisms set by Matjicevic y Privman. The last approach is based in a monodisperse distribution of spherical particles with heterogeneous structure according to Bruggeman model. Each model has a good performance in matching calculation to data at different times, indicating, in this way, this growth kinetics follows complexes mechanisms, and the predominant one change as the process evolves.

Keywords: Absorption Spectra, Mie theory, Nucleation, Nanoparticles Growth, Gold, Kinetics.

I. ALCANCES Y OBJETIVOS

El conocimiento y modelamiento de la cinética de precipitación de partículas, pasando desde la escala nanométrica, ha alcanzado niveles fundamentales de entendimiento de este proceso. Sin embargo falta establecer la

influencia particular del sistema reaccionante y de los cambios dinámicos de la forma y estructura de las partículas que se producen en el proceso; además de que es necesario la reevaluación o adaptación de concepciones y modelos de sistemas macroscópicos a los nanométricos. Considerando estas premisas

se plantearon en el presente trabajo los siguientes objetivos:

- ♦ Estimar el crecimiento de las partículas (distribución) de oro en procesos cinéticos de precipitación ultrarrápidas, siguiendo los mecanismos del modelo de LaMer y de Matjicevic y Privman, contrastados por los espectros de absorción de luz.
- ♦ Modelar los espectros de absorción de distribuciones de partículas polidispersos.
- ♦ Obtener información de los mecanismos envueltos en el proceso de crecimiento.

II. DESCRIPCIÓN

Las partículas de oro, especialmente a escala de nanómetros, son usualmente producidas mediante la reducción de una sal de oro III. La cinética de crecimiento de estas partículas comprende idealmente las siguientes etapas: formación de los átomos de oro, generación de núcleos, crecimiento de partículas primarias por difusión y la producción de partículas secundarias por agregación de las primarias. Cada una de estas etapas es muy compleja y requiere un profundo análisis para discernir la influencia de los diferentes componentes químicos y de las condiciones bajo las cuales se desarrolla este proceso. A continuación se presentan los puntos fundamentales sobre el que descansan el modelamiento y simulación de este proceso.

2.1 Variabilidad y Auto-Organización en Nanosistemas^{1,2}

Un sistema reactante a escala nanométrica está sujeta a muchos aspectos fluctuantes las que pueden comprender: a) condiciones operacionales: pureza de los reactivos, imperfecciones en las paredes del reactor, mezclado y control de la temperatura; b) existencia de muchas rutas evolutivas diferentes al seguido por la descripción clásica de la nucleación según el modelo de Gibbs-Thompson, y esto se hace más marcado todavía en el caso de reacciones ultrarrápidas; siendo así, se obtiene polidispersidad en tamaño y forma de las partículas (embriones, núcleos, clusters). Las dos condiciones anteriores originan cambios locales en la reología del sistema, en los mecanismos de transporte, en las propiedades superficiales de la partícula, etc., de modo que todos estos factores hacen que el sistema tenga una gran variabilidad originando, consecuentemente, distintas formas y

tamaños en las partículas que crecen, variaciones en las propiedades físicas y químicas del medio, en la interface y superficie de las partículas. Este sistema casi caótico y aleatorio puede ser bien descrito en términos de la ecuación de Fokker-Planck, muy usado para sistemas de carácter estocástico como serían los de mecánica cuántica.

Después de esta etapa casi caótica el sistema tiende a una situación más estable, en la cual los factores que determinan esta situación son: la reducción de la energía libre mediante la reducción del área superficial de la partícula y la auto-organización de la estructura de la partícula. La reducción del área superficial favorece el reordenamiento de la partícula hacia una forma esférica. La auto-reorganización consiste en un arreglo "espontáneo" de las partículas en una mesopartícula reordenada (agregados esféricos, arreglos en 2D y 3D, etc.), este es un mecanismo de paso a paso basado en el reconocimiento de la estructura de la partícula (reorganización de los agregados de acuerdo a mecanismos de selección morfológica de configuraciones estables) a fin de minimizar la energía libre y alcanzar un estado de equilibrio (configuración estable).

2.2 Modelos de Crecimiento Cinéticos de Partículas

LaMer³ estableció el primer modelo para el crecimiento de nanopartículas y los aspectos relevantes de este modelo son: un desarrollo explosivo de embriones y núcleos gobernado por mecanismos termodinámicos, seguido por el crecimiento de la partícula mediante un proceso de difusión, al que llamaremos primaria. Este modelo funciona para reacciones de precipitación que producen partículas de tamaños finales del orden de decenas de nanómetros.

De otro lado, Matjicevic y Privman^{4,5} desarrollaron un modelo más realista que toma como base el anterior modelo de La Mer, pero que sitúan un paso de crecimiento adicional, la de agregación de las partículas inicialmente desarrolladas por difusión. Estas partículas son llamadas secundarias y continúan creciendo por difusión de átomos y/o embriones y difusión y adherencia de otras partículas primarias.

A pesar de que este último modelo mejora la descripción del crecimiento de la partícula,

falla en evaluar otros efectos y complejidad del sistema. Así por ejemplo, las propiedades físicas y químicas son dependientes del tamaño y forma de las partículas; el proceso es favorecido cinéticamente más que termodinámicamente (esto quiere decir que la rapidez cinética impide que los mecanismos de autorregulación sostenidos en la condición de equilibrio no se desarrollen); y que no se toman en cuenta otros mecanismos en el proceso tales como coalescencia, coagulación, *Ostwald ripening*, inserción y sinterización, limitando su aplicabilidad en forma general. Otro defecto de este último modelo es la ausencia de información acerca de la estructura y forma de la partícula.

2.3 Reconfiguración y Compactamiento^{6,7,8}

Las partículas secundarias se desarrollan como agregados en forma esférica, pero con una estructura no homogénea. Recuérdese que este proceso de crecimiento se da a través de mecanismos de envoltura a envoltura, donde la envoltura consiste de partículas primarias adheridas a la partícula llamada secundaria. Estos agregados sufren un posterior proceso de reconfiguración y compactamiento. Las partículas primarias se van agrupando para formar, de manera esquemática, estructuras semejantes a un racimo de uvas; y como tal presentan desiguales fuerzas configuracionales y superficiales que hacen que esta estructura se reconfigure para así disminuir su grado de inestabilidad. Asimismo las interacciones entre partícula primaria-partícula primaria se reducen mediante el proceso de compactación; esto es, los espacios vacíos (porosidad) entre partículas son llenadas por las mismas partículas.

Dos mecanismos fenomenológicos importantes son responsables de estos cambios estructurales: la coalescencia y la sinterización. La coalescencia se origina cuando átomos solos o grupos de átomos reaccionan para formar un ente más grande. La sinterización ocurre cuando las partículas comienzan a formar una amalgama o una partícula con una reducida área reteniendo toda su masa. La fuerza motriz detrás de estos cambios es la reducción de la energía a través de la reducción del área superficial. En partículas de oro la coalescencia ocurre a temperaturas de alrededor de 468-535K, bastante menor de la temperatura de fusión del oro metálico (1054K). El bajo número de coordinación de los átomos superficiales

(que se hace más importante cuando la partícula es más pequeña) y la alta energía superficial asociada a ellos dan la energía necesaria para permitir una coalescencia inicial y luego una posterior sinterización.

Existen muchos mecanismos subyacentes en la sinterización de dos partículas en contacto: difusión superficial, difusión volumétrica, evaporación-condensación, difusión de la frontera granular y movimiento de dislocación; siendo la difusión superficial el más importante. Esos procesos pueden durar, para el caso del oro y según su tamaño, nanosegundos.

Aún cuando la coalescencia y sinterización son procesos muy rápidos ellos no aseguran la formación de una partícula homogénea y compacta de forma instantánea. Factores que limitan esto son la múltiple interacción de partículas, barreras internas debido a estructuras configuracionales internas de equilibrio y la capacidad de eliminar el solvente y reactivos químicos absorbidos del interior de la partícula. En resumen, la dinámica de una partícula secundaria transita de una estructura altamente no-homogénea a una compacta y homogénea y siendo así es necesario considerar este comportamiento en el modelo de crecimiento. Teniendo en consideración que se ha de usar datos de absorción de luz como fuente de información del modelamiento del proceso de crecimiento de las partículas de oro, se usará el modelo de Bruggeman para tener en cuenta la estructura no-homogénea de las partículas.

III. RESULTADOS

En esta sección se presentará las partes correspondientes a resultados experimentales y la estimación de la evolución de la distribución de tamaños de las partículas de oro. Es importante indicar que se suele usar espectros de absorción de luz para monitorear la distribución de tamaños de partículas.⁹

3.1 Experimentación

Los reactivos químicos consisten de soluciones de HAuCl_4 y K_2SO_3 con concentraciones de 0.165 y 0.250M respectivamente. Adicionalmente se agregó KCl al 0.25M; todos estos reactivos fueron suministrados por Dupont Electronics. Todo el proceso cinético fue efectuado en un Reactor de Flujo Retenido (RFR), las características de este sistema son reportados en publicaciones correspondientes.^{10,11}

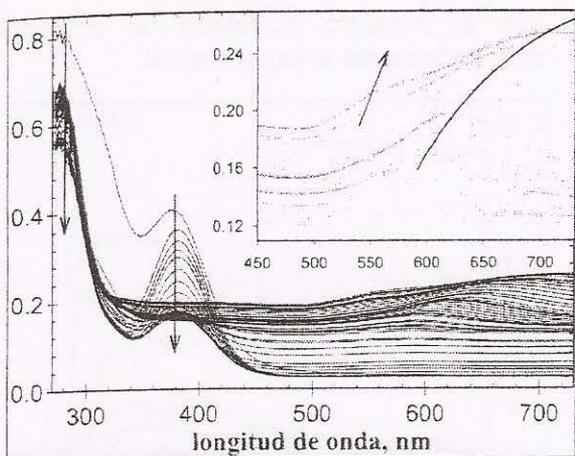


Figura N° 1. Espectros obtenidos en un RFR donde se producen partículas de oro. La inserción muestra como evolucionan los modos de excitación del dipolo y cuadrupolo.

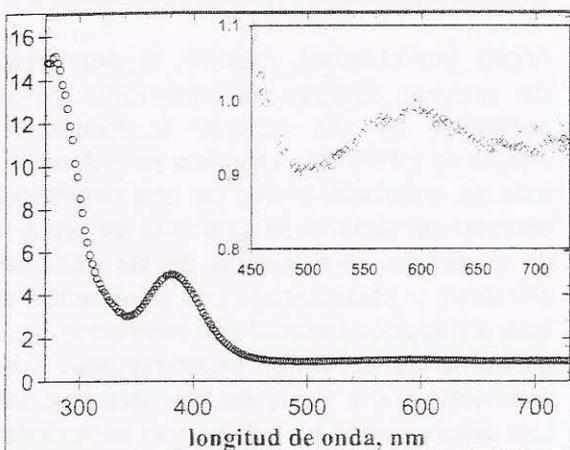


Figura N° 2. Espectro que corresponde a un tiempo de 0.0371 segundos; asimismo se presenta de forma amplificada la zona correspondiente a la excitación del plasmón.

En la Figura N° 1 se presentan los espectros de absorción generados durante el proceso de producción de nanopartículas de oro. Se tiene la evolución de los espectros con tres zonas características: reducción de Au^{+3} en el lado izquierdo; un complejo intermedio desconocido alrededor de los 375nm y la excitación del plasmón en el lado derecho. La figura insertada corresponde a una amplificación del plasmón (este está asociado a la aparición de partículas de oro). Es claro que en adición a una evolución en el pico del dipolo también aparece otro pico que corresponde al modo de excitación del cuadrupolo.¹² Las flechas indican la dirección de la evolución de los cuatro picos característicos.

En la Figura N° 2 se muestra el espectro de absorción a los 0.0371 segundos; y dentro de ella se amplifica la zona donde claramente se presenta un pico de absorción, aunque débil, asociado a la excitación del plasmón.

Procesando los espectros de absorción experimentales podemos determinar la evolución de los picos correspondientes a los picos de absorción del dipolo y cuadrupolo, los mismos que se presentan en la Figura N° 3. También se correlacionaron los picos de resonancia con el tamaño de la partícula de oro usando la Teoría de Mie,¹³ los que son mostrados en la Figura N° 4.

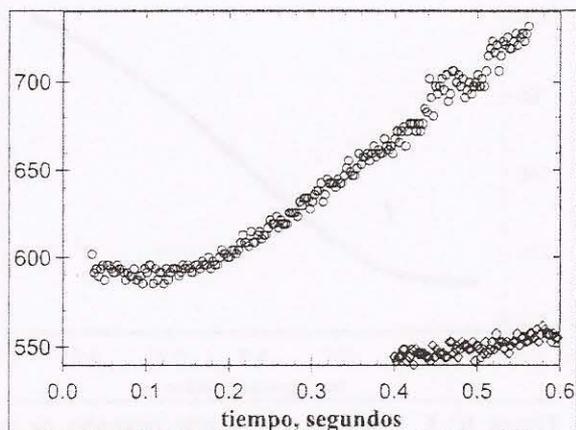


Figura N° 3. Evolución en el tiempo de los picos de resonancia del plasmón correspondiente al dipolo (arriba) y el cuadrupolo (abajo).

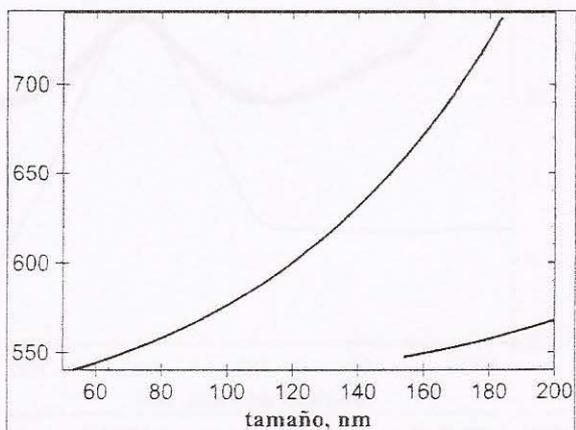


Figura N° 4. Dependencia de los modos de resonancia del plasmón, dipolo y cuadrupolo, con el tamaño de la partícula de acuerdo a la teoría de Mie.

3.2 Modelos usados

El primer modelo de crecimiento de nanopartículas a considerar es el que fue establecido por LaMer (ver Anexo B), esto es que el crecimiento de partículas se da por difusión solamente y cuya distribución de tamaño de las partículas es monodispersa. De las implicancias de este modelo se procedió a correlacionar la evolución del pico de resonancia, Figura N° 3 con la correlación tamaño-pico de resonancia de los modos dipolo y cuadrupolo, según Mie, Figura N° 4. Del resultado de esta correlación se obtuvo la

Figura N° 5, la misma que parece tener una buena consistencia, pues se puede apreciar una clara evolución de los tamaños con una baja dispersión. Además la forma de esta tendencia en forma sigmoïdal sugiere una etapa de inducción, al comienzo del proceso, y de un avance gradual tendiente al alcance de un tamaño máximo final de las partículas.

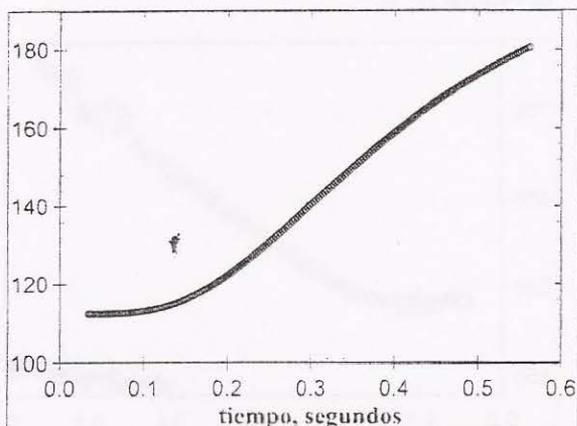


Figura N° 5. Evolución del tamaño promedio de las nanopartículas de oro correlacionándola a la ecuación de Mie.

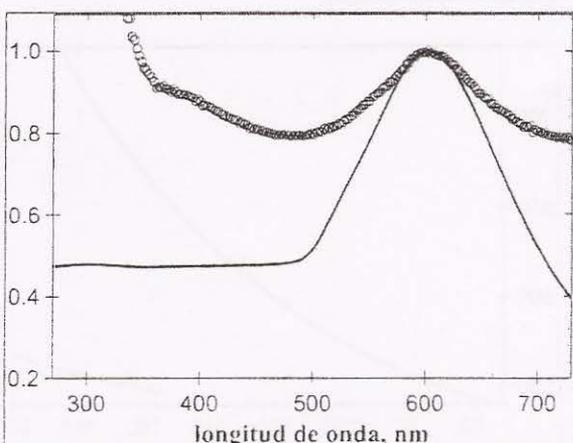


Figura N° 6. Espectro experimental a 0.1958 segundos comparado al calculado a una distribución monodispersa de partículas esféricas de oro, según lo establecido en el esquema inicial planteado.

No obstante de obtenerse una aparente descripción adecuada del crecimiento de las partículas con este modelo, hay evidencias de que las implicancias de este modelo (distribuciones monodispersa) no parecen corresponder al proceso investigado. En primer lugar, si el crecimiento se diera solo por difusión, entonces no se explica porque el tamaño predicho empieza alrededor de los 110nm. Y otra consideración se presenta si se compara el espectro experimental a cualquier tiempo con el modelado según la teoría de Mie para un tamaño equivalente, ver Figura N° 6. Es evidente de esta última comparación

que el espectro modelado no concuerda adecuadamente al experimental.

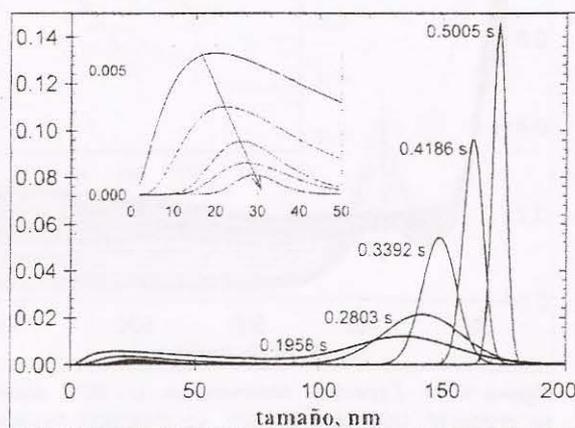


Figura N° 7. Distribución bimodal de tamaños de las partículas de oro estimada; figura insertada corresponde a la ampliación de la distribución de partículas primarias.

Ahora intentaremos mejorar la descripción del proceso cinético de crecimiento de las partículas de oro usando el modelo de Matijevic y Privman, expuesta en el Anexo C; esto es, mediante el uso de una distribución bimodal del tamaño de partículas de oro a fin de considerar la existencia de las partículas primarias y secundarias. Los parámetros de esta distribución bimodal son estimados de un ajuste de los espectros experimentales a los estimados por la teoría de Mie para mezclas. Las distribuciones bimodales que evolucionan en el tiempo son determinados para tiempos selectos y presentados en la Figura N° 7. Al lado de esta última figura se presenta el espectro calculado, extendiendo la aplicabilidad de la Teoría de Mie a distribuciones polidispersas, de acuerdo a la distribución bimodal específica al tiempo considerado. Se debe señalar que se usaron los espectros de absorción experimentales de coloides comerciales para tamaños de partículas de oro menores a los 30nm, dado la limitación en la aplicabilidad de la Teoría de Mie.

Resulta evidente, de la Figura N° 8 que la distribución bimodal mejora tremendamente la representación de los espectros resultantes. Aún cuando puede notarse todavía un desajuste, principalmente en la zona cercana a los 500nm (debido a la interferencia producida por la absorción de luz por el complejo intermediario), esta es menor para la zona del infrarrojo. Lo importante de esta descripción es que establece una dinámica de crecimiento cinético de las partículas mediante los mecanismos de difusión (primarias) y agregación y difusión (secundarias). También

esta descripción predice un desarrollo hacia distribuciones monodispersas de las partículas de oro.

Como se estableció anteriormente las partículas no son compactas debido a los mecanismos intrínsecos bajo los cuales las partículas crecen. Por ello se usa el modelo de Bruggeman^{14,15} para calcular los espectros de absorción generados por estructuras no homogéneas. Estos espectros calculados, conjuntamente con los de los dos modelos anteriores, son mostrados en la Figuras N° 9 y 10.

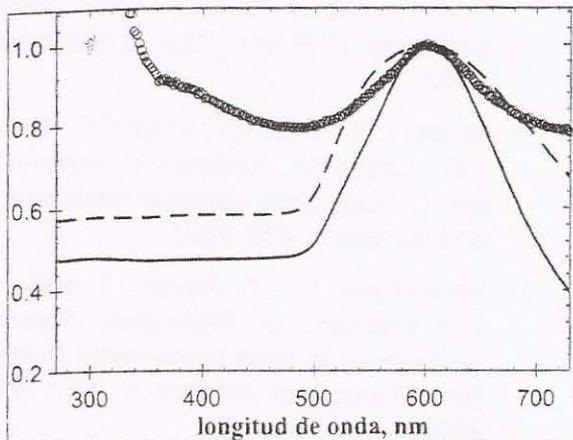


Figura N° 8. Comparación de los espectros de absorción experimental a 0.1958 segundos (círculos) respecto a la distribución bimodal (línea entrecortada) y monodispersa (línea sólida).

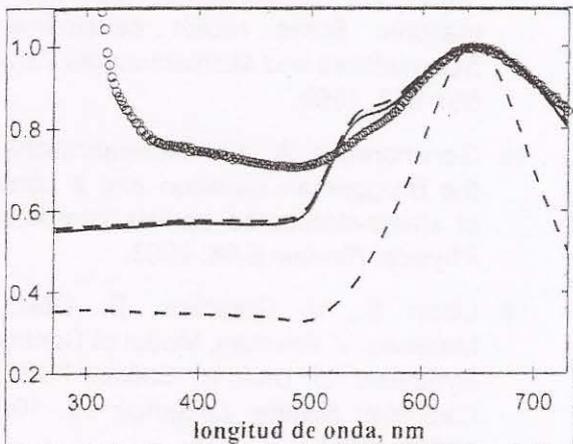


Figura N° 9. Espectros de absorción comparativos de los experimentales (círculos) al tiempo de 0.3392 segundos respecto a los tres modelos considerados: monodisperso y compacto (línea sólida), bimodal y compacto (línea entrecortada), y distribución monodispersa de partículas de estructura no-homogénea de acuerdo al modelo de Bruggeman (línea de guiones y puntos).

Es obvio que los tres modelos considerados no representan con exactitud los espectros experimentales. Sin embargo es meritorio indicar que las distribuciones de tamaños, inicialmente polidispersa y bimodal,¹⁶ se hacen

monodispersas a medida que el tiempo transcurre y va mejorando el ajuste a los espectros experimentales. No obstante este mejoramiento aparece un factor disociador: la poca correspondencia del pico de absorción del cuadrupolo modelado con el experimental. Esta diferencia es atribuible al efecto de la no-homogeneidad de las partículas (no es compacta y presenta porosidad y rugosidad), que en términos descriptivos lo que hace es redistribuir el campo electromagnético en la partícula de modo tal que la resonancia del cuadrupolo quede amortiguada como se observa en la Figura N° 10.

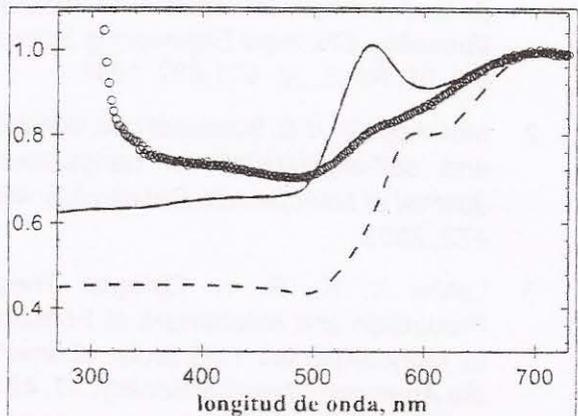


Figura N° 10. Como para la Figura N° 9, pero para el tiempo de 0.5005 segundos.

IV. CONCLUSIONES

Las conclusiones del presente trabajo son las siguientes:

- ♦ El proceso de la cinética de crecimiento de las partículas de oro mediante la reducción de oro III por sulfito de potasio es un proceso ultrarrápido.
- ♦ Estos procesos cinéticos de crecimiento ultrarrápidos son más complejos que los modelos actualmente existentes puedan describirlos.
- ♦ Se ha demostrado la gran utilidad del uso de los espectros de absorción de luz para estimar el proceso de crecimiento de las partículas de oro.
- ♦ Los mecanismos del proceso de decrecimiento comprende las tres etapas fundamentales siguientes: difusión, agregación y coalescencia (y sinterización).
- ♦ Aún cuando la distribución de partículas inicialmente es polidispersa (y bimodal) esta se hace monodispersa en la medida que el proceso se desarrolla en el tiempo.

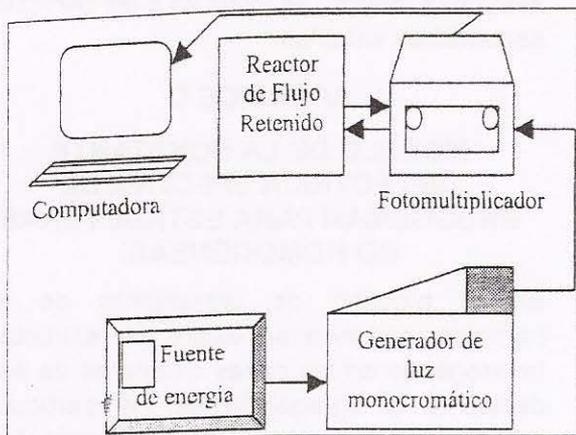
- ♦ Podemos establecer claramente que los modelos usados, para sustentar la estimación de la forma y magnitud de las distribuciones de partículas de oro, describen el proceso en determinadas etapas. Así una descripción bimodal de partículas tendrá importancia al comienzo de la reacción de precipitación; luego esta se hará monodispersa pero con una estructura no homogénea.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Melikhov I. V., V. M. Podkopov, B. A. Ilyin, E. D. Kozlovskaya, Periodical Crystallization Variability. *Chemical Engineering Science*, Vol. 51, No. 5, pp. 671-682, 1996.
2. Melikhov I. V., V. E. Bozhevol'nov, Variability and self-organization in nanosystems. *Journal of Nanoparticle Research* 5: 465-472, 2003.
3. LaMer V. K., R. H. Dinigar, Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *Journal of the American Chemical Society*, 17, 4847-4854, 1950.
4. Park J., V. Privman, E. Matijevic, Model of Formation of Monodispersed Colloids. *Journal of Physical Chemistry B* 105, 11630-11635, 2001.
5. Goia D. V., E. Matijevic, Preparation of monodispersed metal particles. *New Journal of Chemistry*, 1203-1215, 1998.
6. Lehtinen K. E. J., M. R. Zachariah, Effect of coalescence energy release on the temporal shape evolution of nanoparticles. *Physical Review B*, 63, 2001.
7. Tholen A. R., Adhesion and Sintering of small particles, in *Contribution of Clusters Physics to Materials Science and Technology: From Isolated Clusters to Aggregated Materials*, J. Davenas and P.M. Rabette editors. NATO SCIENCE SERIES: E: 104, January 1986.
8. Sugimoto T., Formation of Monodisperse Nano- and Micro-Particles Controlled in Size, Shape, and Internal Structure. *Chemical Engineering Technology*, 26(3), 313-321, 2003.
9. Seshadri R., G. N. Subbanna, V. Vijaykrishnan, G. U. Kulkarni, G. Ananthakrishna, C. N. R. Rao, Growth of Nanometric Gold Particles in Solution Phase. *Journal of Physical Chemistry*, 99, 5639-5644, 1995.
10. Viera O., *Growing of Gold Nano-particles from Aqueous Solution*. MS thesis, University of Puerto Rico at Mayaguez, 2002.
11. Murillo L.E., Viera O., Vicuña E., Briano J.G., Castro M., Ishikawa Y., Irizarry R., and L Solá, *Computational Nanoscience and Nanotech*, 435, 2002.
12. Sönnichsen C., T. Franzl, T. Wilk, G. von Plessen, J. Feldmann, Plasmon resonances in large noble-metal clusters. *New Journal of Physics* 4, 93.1-93.8, 2002.
13. Kreibitz U., M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer, Berlin, 1995.
14. Stroud D., The effective medium approximations: Some recent developments. *Superlattices and Microstructures* 23(3/4), 567-573, 1998.
15. Goncharenko A. V., Generalizations of the Bruggeman equation and a concept of shape-distributed particle composites. *Physical Review E* 68, 2003.
16. Libert S., V. Gorshkov, D. Goia, E. Matijevic, V. Privman, Model of Controlled Synthesis of Uniform Colloid Particles: Cadmium Sulfide. *Langmuir* 19, 10678-10683, 2003.

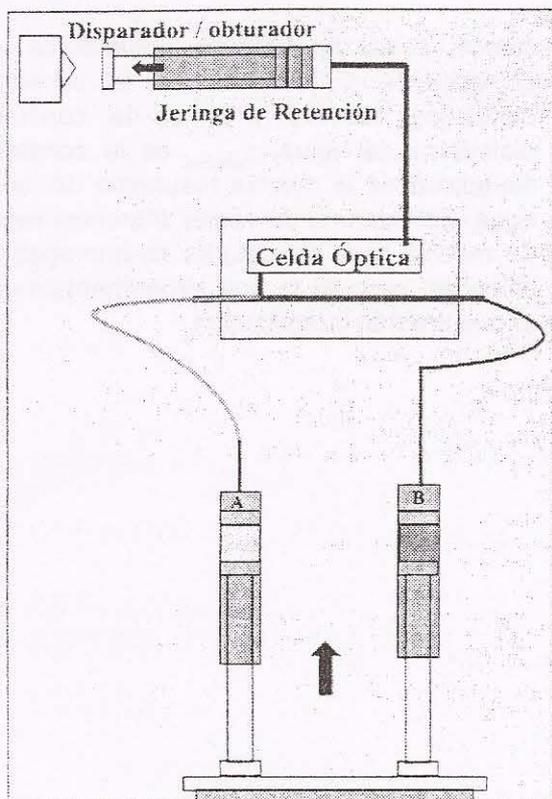
APÉNDICE A

REACTOR DE FLUJO RETENIDO (RFR)



Componentes del sistema de generación y detección de la absorción de luz, y el Reactor de Flujo Retenido acoplado a este sistema:

- ♦ **Fuente de energía,** productor de luz
- ♦ **Generador de luz monocromático**
- ♦ **Fotomultiplicador,** aumenta la intensidad de la luz incidente y es receptor de la luz que pasa por la celda óptica
- ♦ **Reactor de Flujo Retenido**
- ♦ **Computadora,** se muestra y se graba de diversos modos la luz absorbida.



Descripción detallada del Reactor de Flujo Retenido.

APÉNDICE B

MODELO DE CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS SEGÚN LA MER

En este modelo el proceso de crecimiento se lleva a cabo en las siguientes etapas:

- ♦ Formación de átomos de oro por reacción química.
- ♦ Aumento de la concentración de átomos de oro hasta alcanzar la supersaturación.
- ♦ Formación de núcleos de manera "explosiva"; alcanzan un determinado número (n_c) que se mantendrá constante e igual al número de partículas que van creciendo. Aquí se usa la ecuación de Gibbs-Thompson para el cálculo del número de núcleos críticos y su cambio asociado de energía libre de Gibbs:

$$n_c = \left[\frac{8\pi a^2 \gamma}{3kT \ln(C/C_0)} \right]^3 \quad (B1)$$

$$\Delta G_c = \frac{256\pi^3 a^6 \gamma^3}{27(kT)^2 [\ln(C/C_0)]^2} \quad (B2)$$

donde:

a es el radio efectivo del átomo elemental en la estructura del embrión

γ es la tensión superficial

k es la constante de Boltzmann

T es la temperatura del sistema

C es la concentración de los átomos elementales en la solución

C_0 es la concentración de equilibrio o solubilidad de los átomos elementales

- ♦ Crecimiento de las partículas por un proceso difusivo de átomos hacia las partículas en crecimiento:

$$\rho(t) = 4\pi a n_c^{1/3} D C^2 e^{-\Delta G_c / kT} \quad (B3)$$

donde:

$\rho(t)$ es la velocidad de formación de las partículas primarias (\equiv núcleos críticos) por unidad de volumen.

D es la constante difusional del transporte de átomos elementales al núcleo.

$4\pi an_c^{1/3}DC$ es la velocidad de captura de átomos elementales por difusión según el modelo de Smoluchowski.

APÉNDICE C

MODELO DE CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE ACUERDO A PRIVMAN – MATIJEVIC

Para este modelo los autores consideran válido los pasos establecidos por La Mer, sin embargo esto solo es aplicable a tamaños de partículas menores a los 10 nm y que la distribución de tamaño de partículas es muy ancha. Por ello consideran un paso consecutivo: el de agregación de partículas primarias (crecidas solo por difusión de átomos) para conformar partículas más grandes. Este crecimiento por agregación es descrito por las siguientes ecuaciones:

$$\frac{dN_{s>1}}{dt} = \frac{1}{2} \sum_{m=1}^{\min(s_{max}, s-1)} \gamma_{m, s-m} N_m N_{s-m} - N_s \sum_{m=1}^M \gamma_{s,m} N_m \quad (C1)$$

donde $M=\infty$ para $s_{max} \geq k > 1$, y $M=s_{max}$ para $k > s_{max} \geq 1$

$$\gamma_{m,n} = \alpha \left(m^{1/3} + n^{1/3} \right) \left(m^{-1/3} + n^{-1/3} \right) \quad (C2)$$

$$\frac{dN_1}{dt} = \rho(t) - 2\gamma_{1,1} N_1^2(t) - N_1(t) \sum_{k=2}^{\infty} \gamma_{1,k} N_k(t) \quad (C3)$$

donde:

$N_1(t)$ es la concentración de las partículas secundarias

s partículas primarias

α es coeficiente de Smoluchowski de velocidad de captura de partículas por difusión

s_{max} es un parámetro ajustable que corresponde al umbral del tamaño máximo que la partícula secundaria puede alcanzar para agregarse también.

Los mecanismos detrás de la formación de estas partículas más grandes, llamadas secundarias, se sostienen en la todavía disponible alta energía superficial de las partículas primarias y de su capacidad de difundir hacia las partículas secundarias. Finalmente, la distribución de tamaños de partículas se hace monodispersa por un proceso de selección que favorece a las

partículas esféricas y de estructura más homogénea, haciendo de este modo que otras partículas metaestables (por forma, tamaño o estructura interna) se integren a las partículas secundarias estables.

APÉNDICE D

MODELO DE LA CONSTANTE DIELECTRICA EFECTIVA DE BRUGGEMAN PARA ESTRUCTURAS NO HOMOGÉNEAS.

En el proceso de crecimiento de las partículas secundarias, existe una estructura heterogénea en las capas exteriores de esta debido a la agregación de las partículas primarias; esta estructura se desarrollará en menos heterogénea a medida que pase el tiempo debido a los mecanismos de coalescencia y sinterización. Para la estructura no homogénea se plantea a la partícula como conformada por un núcleo compacto rodeado por una estructura bifásica conformada por materia sólida de oro y circundada por la solución acuosa de reacción. Para esta capa se calcula su constante dieléctrica en base al modelo de Bruggeman:

$$f \frac{\epsilon_1 - \epsilon_{efectivo}}{\epsilon_1 + 2\epsilon_{efectivo}} + (1-f) \frac{\epsilon_2 - \epsilon_{efectivo}}{\epsilon_2 + 2\epsilon_{efectivo}} = 0$$

Donde f es la fracción volumétrica del componente 1 (oro); ϵ_1 es la constante dieléctrica del oro y ϵ_2 es la constante dieléctrica del agua; $\epsilon_{efectivo}$ es la constante dieléctrica de la mezcla resultante del oro y agua. Esta es una de varias diferentes reglas de mezcla para estructuras no-homogéneas bifásicas, pero es la que experimentalmente encuentra mayor aplicación.