

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA



El saber de mis hijos
hará mi grandeza

SIMULACIÓN, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ag Y Ag₂Se EN ZEOLITA F9-NaX

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

LFM. CARLOS EDUARDO MARTÍNEZ NÚÑEZ

Agosto del 2015, Hermosillo - Sonora

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

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
DEPARTAMENTO DE INVESTIGACIÓN EN FÍSICA

SIMULACIÓN, SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE Ag Y Ag₂Se EN ZEOLITA F9



TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (FÍSICA)

PRESENTA:

LFM. CARLOS EDUARDO MARTÍNEZ NÚÑEZ

DIRECTOR:

DR. MARIO FLORES ACOSTA

CODIRECTOR:

DR. JOSÉ MANUEL CORTEZ VALADEZ

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios todo poderoso por sus bendiciones y por darme la oportunidad de iniciar y culminar los estudios de maestría.

A Yoleivys Delgado Beleño, mi amada esposa, por su amor, compañía, apoyo incondicional y confianza de que puedo dar lo mejor mí y me alienta a mejorar cada día.

A mis padres Betsy Isabel, Carlos Francisco y a mis hermanos, que en la distancia me brindan palabras de aliento y apoyo incondicional y tiene la confianza que daré lo mejor de mí

A mis directores Dr. Mario Flores Acosta y José Manuel Cortez Valadez, quienes fueron un aparte fundamental de orientación, como amigos y guías, dándome las herramientas necesaria para llevar a cabo la tesis de maestría.

A M. Sc. Elio Fabio Mejía por brindarme sus buenos consejos y motivación oportuna para iniciar mis estudios de maestría.

A mis compañeros coterráneos Ramón Alexis Bayona, Ricardo Andrés Brito y Osnaider Rocha, por su gran compañerismo, solidaridad y apoyo.

A la Universidad de Sonora por haberme abierto sus puertas y confiado en mis capacidades.

Al Concejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca que me asignó, gracias a la cual no hubiese podido llevar a cabo mis estudios de maestría.

CONTENIDO

	Pág.
1. PREELIMINARES	1
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	3
1.3 Objetivos	5
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA	6
2.1 Zeolitas	6
2.2 Química Cuántica Computacional	11
2.3 Teoría del Funcional de la Densidad	13
2.4 Aproximación de la Densidad de Spin Local (LSDA)	22
2.5 Funcionales Híbridos	22
2.6 Espectroscopía de Difracción de Rayos X	23
2.7 Absorción Óptica por Reflectancia Difusa	25
2.8 Microscopía Electrónica de Transmisión	29
2.9 Espectroscopía Raman	32
2.10 Efecto SERS	35
3. MATERIALES Y MÉTODOS	38
3.1 Descripción General	38
3.2 Reactivos	39
3.3 Síntesis	39
3.4 Cálculos Estructurales y Vibracionales de Clusters (AgSe) _n	42
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES EXPERIMENTALES	44

4.1 Microscopía Electrónica de Transmisión	44
4.2 Espectroscopía de Rayos X	51
4.3 Absorción Óptica por Reflectancia Difusa	52
4.4 Espectroscopía Raman	57
5. DISCUSIONES Y RESULTADOS TEÓRICOS	62
5.1 Cálculos Estructurales y Vibracionales De Clusters (AgSe) _n	62
6. CONCLUSIONES, APORTACIONES Y TRABAJO FUTURO	74
6.1 Conclusiones	74
6.2 Aportaciones	76
6.3 Trabajo Futuro	77
BIBLIOGRAFÍA	78

LISTADO DE FIGURAS

	Pág.
2.1.1 Estructura tetraédrica de un silicato	8
2.1.2 Armazón estructural de zeolitas sintéticas: a) zeolita A4 y b) zeolita F9NaX.	9
2.1.3 Dimensiones (en Å) de canales en zeolita: a) A4, b) F9NaX y c) clinoptilolita	10
2.6.1 Representación de la ley de Bragg	24
2.7.1 Ilustración de fenómeno de absorción por transmitancia	25
2.7.2 Representación esquemática del equipo de reflectancia difusa.	26
2.7.3 Representación del fenómeno de reflectancia difusa que permite obtener las ecuaciones de balance de flujo.	27
2.8.1 Diagrama esquemático de un equipo TEM, mostrando los diversos tipos de señales susceptibles de análisis.	29
2.8.2 Fotografía de un equipo TEM mostrando sus componentes	31
2.8.3 TEM JEOL JEM2010F. del Departamento de Física de la Universidad de Sonora	32
2.9.1 Esquema de los tipos de dispersión al incidir una onda electromagnética sobre una partícula.	33
2.9.2 Diagrama energético de una molécula que muestra el origen de la dispersión Raman Stokes y anti-Stokes	34
2.10.1 Esquema del efecto Raman a) sin partículas metálicas b) con partículas metálicas esferoidales	36
3.1.1 Esquema del proceso de síntesis de nano-Ag ₂ Se	39
3.3.1 Equipo utilizado para la elaboración de las nanopartículas de Ag ₂ Se.	40
3.3.2 Ilustración de equipo de reflujo	41
4.1.1 Imagen TEM de nanopartículas de Ag y Ag ₂ Se en zeolita F9	45
4.1.2 Distribución de nanopartículas de Ag y Ag ₂ Se por unidad de área	46
4.1.3 Histograma de frecuencia de tamaño de nanopartículas de Ag y Ag ₂ Se.	46
4.1.4 Estructura cristalina de una nanopartícula de plata	47

4.1.5	Estructura cristalina de una nanopartícula de Ag ₂ Se.	48
4.1.6	Sistema cristalino cubico centrado en las caras.	49
4.1.7	Distribución de los átomos de selenio y plata en una celda cubica.	49
4.1.8	EDS puntual de una muestra donde se observa la presencia de Ag y Ag ₂ Se	50
4.2.1	Difractograma de rayos X de F9, F9+Ag y F9+Ag ₂ Se a 0.075M	51
4.3.1	Absorción óptica de Ag y Ag ₂ Se a 0.075M	54
4.3.2	Deconvolución de espectro de Ag ₂ Se a 0.075M	55
4.3.3	Absorción óptica de Ag (0.02M), Ag ₂ Se (0.001M), Ag ₂ Se (0.01M) y Ag ₂ Se (0.02M)	56
4.3.4	Deconvolución de espectro de Ag ₂ Se a 0.02M	57
4.4.1	Actividad Raman de F9, Ag y Ag ₂ Se a 0.075 M	59
4.4.2	Deconvolución al espectro Raman de Ag ₂ Se a 0.075 M	59
4.4.3	Espectros Raman de F9, Ag y Ag ₂ Se a 0.001M medida de a) 100-600 cm ⁻¹ b) 100-4000 cm ⁻¹	61
5.1.1	Clúster de mínima energía y su grupo espacial simulados con DFT y los niveles de aproximación a) LSDA y b) B3LYP	64
5.1.2	Representación gráfica del GAP de los Clústers de LSDA Y b3LYP	66
5.1.3	Energía de enlace de los Clústers de LSDA Y b3LYP	68
5.1.4	Segunda diferencia de energías de los Clústers de LSDA Y b3LYP	69
5.1.5	Energía de fragmentación de los Clústers de a) LSDA b) b3LYP	70
5.1.6	Modo de vibración radial de los clústers LSDA y B3LYP	71
5.1.7	Superposición de los modos Raman de los clústers LSDA y B3LYP en los espectrogramas experimentales.	72
5.1.8	Superposición de los modos Raman de los clústers LSDA y B3LYP en la Convulación del espectrograma de Ag ₂ Se (0.075M).	73

RESUMEN

En el presente trabajo se reportan las propiedades ópticas, estructurales y vibracionales del semiconductor Ag_2Se en matriz de zeolita F9 comercial de Waco Chemicals Inc. Se realizó un estudio de las diferentes etapas del proceso de síntesis, caracterización y simulación por medio del paquete computacional Gaussian 09 con la teoría de funcionales de la densidad, de las nanopartículas semiconductoras alojadas en la matriz de zeolita F9-NaX. La síntesis se logra en tres etapas principales; hidratación de la zeolita, intercambio del ion metálico y la formación del material semiconductor. La hidratación de la zeolita consiste en liberar espacio de sus cavidades para facilitar el intercambio iónico. En la etapa de intercambio del ion Ag^+ se ha encontrado que la zeolita es sensible al ion metálico y en consecuencia su estructura cristalina se deforma de manera apreciable en función de la molaridad utilizada. Como resultado se obtuvieron nanopartículas semiconductoras de Ag_2Se , mediante reacción química en solución acuosa alcalina, a temperatura controlada. El material obtenido fue caracterizado por espectroscopia óptica de reflectancia difusa, difracción de rayos X, microscopia electrónica de transmisión y espectroscopia Raman. En relación al espectro de absorción, se obtuvieron bandas bien definidas entre 300 nm y 500 nm que pueden ser atribuidas a la presencia de nanopartículas de Ag_2Se con un band gap entre 1.375 y 1.73 eV. La información obtenida proveniente de la espectroscopia Raman, se comparó con la obtenida mediante la teoría del funcional de la densidad a los niveles de aproximación LSDA (Local Spin Density Approximation) y B3LYP (Becke3LYP), ambos niveles contenidos en el paquete Gaussian 09. En espectroscopia Raman se obtuvo una intensidad de actividad de dispersión máxima que concuerda muy bien con la información obtenida de la simulación. Las nanopartículas semiconductoras obtenidas tienen una forma aproximadamente esférica con buena cristalinidad y con una distribución de tamaños entre 2 y 17 nm con una media de 6.9 nm

CAPÍTULO 1

1. PRELIMINARES

1.1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, el estudio de las propiedades de nanopartículas de diversos metales ha provocado un gran interés por su potencial en diversas aplicaciones en campos como la electrónica, la medicina etc., gracias a esto, se está estudiando ampliamente la síntesis de nanopartículas metálicas y/o semiconductoras en diversos materiales [1-4]. El selenio en particular es un elemento bien conocido por sus propiedades fotoeléctricas y formador de semiconductores, por esta razón ha sido empleado exitosamente en la elaboración de celdas solares, rectificadores de corriente, detectores ópticos, exposímetros y muchas otras aplicaciones [2-4]. En el campo nutricional también juega un papel de gran importancia para la vida animal y humana, ya que cumple una función conjunta con la vitamina E como componente esencial en los sistemas de defensa antioxidante celular o capacidad antioxidante celular [1]. Las nanopartículas de selenio recientemente han llamado mucha la atención gracias a su rendimiento fotoeléctrico y su fuerte actividad biológica, por lo que se ha apuntado mucho a la elaboración de seleniuros de metal como el seleniuro de plata (Ag_2Se) porque es un semiconductor con un band-gap angosto, con alta movilidad electrónica e iónicas [3].

Entre los diversos métodos utilizados para la elaboración de las nanopartículas de seleniuro de plata que van desde los químicos, sonoquímicos, síntesis verde hasta por

PRELIMINARES

electrodeposición e hidroquímicos, que abarcan una gran variedad y que se ajustan a los distintos intereses, propiedades y recursos que se tengan a disposición [1-10], sin embargo, se han ganado un lugar importante todos aquellos que no implican una fuerte inversión económica en infraestructura. Para tal fin, la utilización de zeolitas naturales o sintéticas como matrices son apropiadas gracias a su capacidad de intercambio iónico y la posterior formación de nanopartículas metálicas o semiconductoras. Como consecuencia se logran excelentes resultados a una baja inversión económica.

Paralelamente a la síntesis y a la respectiva caracterización física de nanopartículas; hoy en día se extrae información valiosa de los materiales nanoestructurados mediante la implementación de los métodos desarrollados por la química cuántica computacional que constituyen un complemento necesario de los métodos experimentales ya que proporcionan una descripción detallada de los aspectos estructurales, energéticos y dinámicos de los sistemas moleculares, de esta manera se logra ahorrar tiempo y recursos, puesto que permiten estudiar estructuras moleculares con el fin de predecir resultados experimentales evitándose ensayos de laboratorio.

Por tanto en este trabajo de investigación se realiza la síntesis de nanopartículas de Ag_2Se de plata en zeolita sintética F9-NaX y se obtiene su posterior caracterización física y teórica. El estudio teórico nanoestructural y vibracional, se llevó a cabo por medio de la simulación de clústers de Ag_2Se con el paquete computacional Gaussian 09 y la interfaz gráfica Gaussview 5.0.8 usando los niveles de aproximación dado por los métodos Ab-Initio con el enfoque de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) desde la perspectiva de la química cuántica computacional, los niveles de aproximación y las bases LSDA/Lan2DZ y B3LYP/Lan2DZ

1.2. ANTECEDENTES

En la última década ha crecido significativamente el interés por el estudio de las propiedades físicas de los compuestos nanoestructurados derivado de sus múltiples aplicaciones en la electrónica y en la medicina principalmente, esto revela un futuro prometedor en el desarrollo de nuevos logros en estos campos, por lo cual cada vez se hace más común emplear términos como nanociencia y nanotecnología. De hecho es normal encontrar el uso de nanopartículas de diferentes tipos que son incorporadas en diversos productos como farmacéuticos y cosméticos [11]. Igualmente se han logrado avances en la exploración del uso de nanopartículas metálicas en tratamientos médicos como por ejemplo para la detección temprana y eliminación de células cancerígenas [12], entre otras aplicaciones [13]. No se puede dejar atrás su uso en la tecnología, como lo es, su evolución hacia la miniaturización, en cuyo campo se esperan obtener dispositivos nanoestructurados. Hacia una primera aproximación del uso de nanoestructuras, los artesanos medievales llegaron sin saberlo a un concepto primitivo de nanotecnología, al fabricar vidrio coloreado de rojo agregando AuCl al vidrio fundido nanopartículas de oro que reflejaban la luz dándole un enriquecido color rubí. En forma general, se observa que las nanopartículas metálicas manifiestan propiedades diferentes en función de su tamaño [3]. Esta característica crea un interés por aprovechar estas propiedades para diversas aplicaciones.

En el campo de la nanotecnología es significativo la implementación de nanopartículas semiconductoras para múltiples fines [14,15]. El uso de los semiconductores, en especial en la electrónica, se da por la variación de su capacidad de conducir electricidad en función de la temperatura, presentándose en ciertas condiciones un estrecho band gap que facilita las transiciones electrónicas, de ahí su uso frecuente para el desarrollo de detectores de ondas electromagnéticas [4]. En este campo la aparición de modelos que relacionan el ancho de banda prohibida como una función del tamaño de la partícula y por lo tanto la posibilidad de modificar sus propiedades intrínsecas en función del tamaño [16] permiten llevar el uso de la nanotecnología cada vez más lejos en diferentes aplicaciones para la ciencia, comunicaciones y la salud.

PRELIMINARES

En la Universidad de Sonora se han realizado varios estudios de síntesis de nanopartículas metálicas y semiconductores en varias matrices, empleando diferentes métodos para los cuales se aprecian distintas propiedades [16-19]. Cada método empleado va en función de los recursos y tipo de propiedades que se desea estudiar y sin importar cuál sea, la corroboración de las propiedades analizadas con el estudio el teórico, en especial los obtenidos con el paquete computacional Gaussian 09, gana cada vez importancia en el apoyo de la investigación de los materiales nanoestructurados.

1.3.OBJETIVOS

1.3.1. OBJETIVO GENERAL

- Obtener nanopartículas de Ag y Ag₂Se mediante intercambio iónico en zeolita sintética F9-NaX, además de predecir y caracterizar sus propiedades físicas.

1.3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Sintetizar nanopartículas de plata y seleniuro de plata en zeolita sintética F9.
- Caracterizar físicamente las nanopartículas de seleniuro de plata mediante el uso de los equipos TEM, UV-vis, espectroscopía de difracción de rayos X y espectroscopia Raman.
- Diseñar cluster de mínima energía de (AgSe)_n bajo el marco de la teoría del funcional de la densidad.
- Determinar los parámetros de estabilidad de los clústers de obtenidos (AgSe)_n.
- Correlacionar teórica y experimentalmente los espectros predicho y medidos.

CAPÍTULO 2

2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

En este capítulo se registran los conceptos fundamentales necesarios para realizar un estudio experimental y teórico que permita caracterizar nanopartículas de Ag₂Se a través de los equipos de caracterización física (UV-vis, Raman, TEM, y DRx), así como sus propiedades estructurales y vibraciones desde la perspectiva de la Química Cuántica Computacional; de esta manera se podrá tener un adecuado manejo de los procesos metodológicos que se llevan a cabo en el proceso de investigación. Por tanto se realizará, en una parte inicial, un repaso de los conceptos relacionados con la estructura de las zeolitas, los conceptos fundamentales relacionados con cada técnica de caracterización física empleada, posteriormente se realiza una revisión de la Química Cuántica (útil para el proceso de predicción estructural y vibracional de nanopartículas de Ag₂Se usando la teoría del funcional de la densidad) y por último los conceptos relacionados con el paquete computacional empleado para realizar los cálculos, el Gaussian 09.

2.1.ZEOLITAS

Se denominan aluminosilicatos a cierto grupo de materiales de muy diversa estructura cristalina, que pueden encontrarse en forma natural, o bien pueden sintetizarse químicamente y que, como su nombre lo indica, están compuestos básicamente de aluminio, silicio y oxígeno. Entre este grupo se encuentran las arcillas y las zeolitas. Mientras que las arcillas son rocas sedimentarias, de estructura laminar, que se utilizan principalmente en la

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

industria de la construcción, las zeolitas son compuestos moleculares cuya principal característica es poseer una estructura porosa geoméricamente ordenada, y que les permite su aplicación como tamices moleculares. El nombre de zeolita deriva del griego “zeo”, piedra y “lithos” hervir, y se debe a la propiedad de eliminar rápidamente el agua mediante calentamiento [17]. Las zeolitas naturales han sido descritas en trabajos que datan de mediados del siglo XVIII. La primera clasificación de las zeolitas, basada en consideraciones de tamaños moleculares se realizó hacia 1945. Entre 1945 y 1959, se descubrieron diversas zeolitas sintéticas, de elevado valor comercial, como son las zeolitas A, X y Y, muy ricas en aluminio, y que fueron las primeras que se introdujeron como catalizadores y adsorbentes [18].

La estructura ordenada de las zeolitas, junto con la elevada área superficial interna disponible para adsorción selectiva de moléculas, les da propiedades únicas que permiten diversas aplicaciones en la industria, tales como purificadores, filtros, catalizadores, desecadores, emulsionantes, etc. Las zeolitas constituyen un vasto grupo de aluminosilicatos hidratados, con componentes de Na y Ca principalmente, y cuya fórmula general es



Dónde: “**M**” son los cationes de valencia “**n**”, los cuales neutralizan la carga negativa del esqueleto estructural, “**w**” es número de moléculas de agua presentes en la estructura, “**y**” número de moléculas tetraédricas de dióxido de silicio y “**x**” número de moléculas tetraédricas de dióxido de aluminio, la relación y/x revela una característica importantes de las zeolitas, es un número entre 1 y 500, entre otras propiedades, nos revelan la capacidad de intercambio iónico y la resistencia a la acidez. Valores pequeños, cercanos a uno, nos indica alta capacidad de intercambio iónico y valores altos, la resistencia a valores bajos de pH [16]. El arreglo molecular de estos materiales incluye cavidades microestructuradas, que, junto con la clase de átomos que componen la estructura, permiten sintetizar en estas cavidades algunos materiales de tamaño nanométrico, como metales y semiconductores. Las unidades básicas de su armazón son tetraedros TO_4 ($T = Si, \text{ ó } Al$) los cuales se disponen en distintas combinaciones formando anillos. Los oxígenos ocupan los vértices y son

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

compartidos por dos tetraedros. Llamamos “*celda unitaria*” al menor grupo de átomos de la zeolita que presenta las mismas propiedades físicas y químicas del volumen (“bulk”). También se llama “jaula” a la cavidad formada como consecuencia de la unión de las celdas unitarias. Las diferentes clases de zeolitas se distinguen por las diferencias estructurales de esta “jaula”. La permeabilidad de determinada estructura, al actuar como tamiz molecular, dependerá de la dimensión de los canales, así como de la clase de cationes intercambiables.

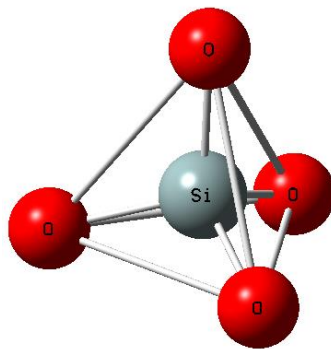


Fig. 2.1.1 Estructura tetraédrica de un silicato

El armazón estructural de la zeolita A4 y F9NaX se muestra en la Fig. 2.1.2 donde podemos apreciar como las unidades sodalita o jaulas pueden unirse por la cara de 4 (zeolita **A4**) o la de 6 (zeolita **F9-NaX**) lados, donde la unión puede darse mediante un prisma o sin él, para dar lugar a la formación de una superjaula o jaula α . Los anillos de la unidad sodalita esta formados por átomos de silicio o aluminio, los cuales se encuentran en los vértices de los hexágonos mostrados en la Fig. 2.1.2 a); en general, es posible que en vértices consecutivos haya Si, dado que la longitud de enlace Si-Si es diferente a la longitud de enlace Si-Al, los anillos pueden ser irregulares. La combinación de esta serie de propiedades de la estructura hace que haya una gran variedad de tipos de zeolitas [16]. El tipo de zeolita está condicionada a la permeabilidad de determinada estructura, al actuar como tamiz molecular, que dependerá de la dimensión de sus canales, así como de la clase de cationes que se encuentren en el interior. Otra condicionante de la estabilidad del material, aparte de la carga eléctrica, es el pH: en disoluciones fuertemente ácidas, se descompone la alúmina, generando la destrucción del cristal, mientras que en disoluciones altamente alcalinas se degrada la sílice, transformando la estructura en otra que puede resultar amorfa. Se conocen

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

aproximadamente 800 tipos de zeolitas, las cuales pueden clasificarse en 119 tipos de estructura de zeolita diferentes, sólo una cuarta parte de las zeolitas son naturales [20].

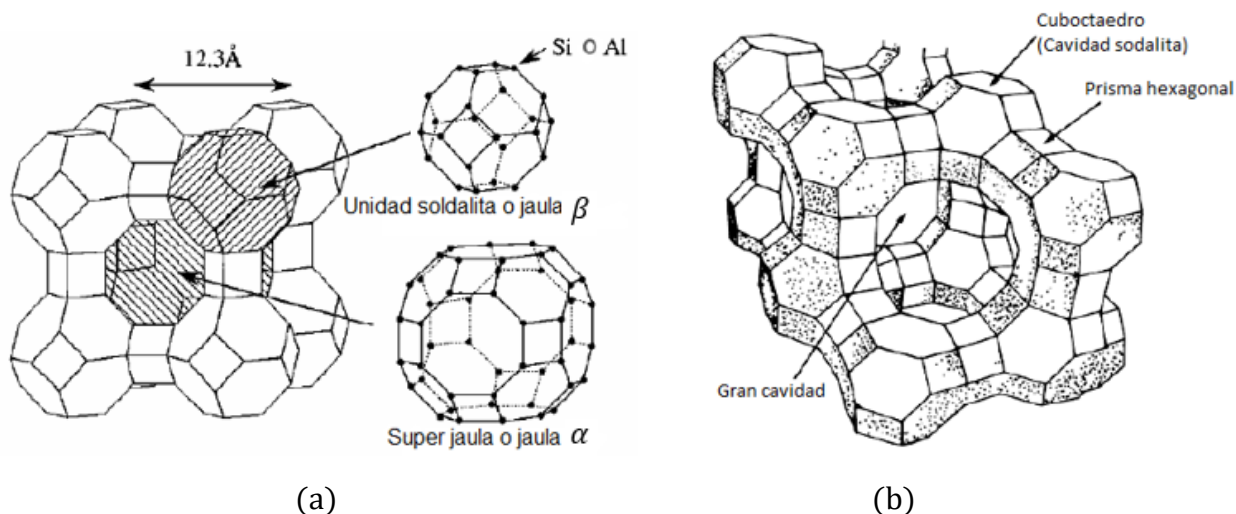


Fig. 2.1.2 Armazón estructural de zeolitas sintéticas: a) zeolita A4 y b) zeolita F9NaX.

Podemos visualizar a la zeolita constituida por dos componentes principales, el primero es a base de Al-O-Si, formando moléculas tetraédricas de SiO₂ y AlO₂ para dar forma a una estructura cristalina la cual da lugar a la formación de cavidades o jaulas interconectadas por canales, ambas cavidades y canales son de dimensiones nanométricas. El segundo componente son el agua y los cationes metálicos intercambiables, estos últimos son los que hacen a las zeolitas un material extraordinariamente útil y atractivo por su amplia gama de aplicaciones en diferentes áreas del conocimiento. Existen diferentes formas de clasificar a las zeolitas. Una de ellas es considerar su estructura porosa. La estructura final de una celda unitaria (jaula) es un entramado de poros y cavidades de varias dimensiones. Se consideran “poco porosas” a las zeolitas con 6, 8, 9 átomos en cada anillo, mientras que la “porosidad media” se considera a la estructura con anillos de 10 átomos. La estructura altamente porosa se considera a la que posee anillos con 12 átomos. En la Tabla 2.1.1 se muestra una clasificación de algunas de las zeolitas más conocidas [17].

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Las zeolitas naturales poseen una gran diversidad de iones dentro de su estructura, algunos de ellos de gran tamaño, como es el caso del ión K (1.33 Å) [21,22] que se encuentra en Heulandita extraída del yacimiento en San Pedro, municipio de Ures, y en Chabazita extraída del yacimiento en Divisaderos, ambos en el estado de Sonora México[17].

Tabla 2.1.1. Clasificación de algunas zeolitas de acuerdo con el tamaño de poro.

Tipo de Poro	Clase	Nombre	Elementos en un anillo	Diámetro
Poro ultra grande	FAU	Cloverita	20	6.0x13.2
		VPI-5	18	12.1
		AIPO4-8	14	7.9x8.7
		Faujasita	12	7.4
Poro grande	FAU	AIPO4-5	12	7.3
		ZSM-12	12	5.5x5.9
		ZSM-48	10	5.3x5.6
Poro medio	MFI	ZSM-5	10	5.3x5.6
				5.1x5.5
Poro pequeño	LTA	CaA	8	4.2
	AFL	SAPO-42		4.1
		AIPO-52		2.8x4.4

En la Fig. 2.1.3 se muestran algunos diámetros de canales en zeolitas tipo A4, F9-NaX y una clase de zeolita natural llamada “Clinoptilolita”

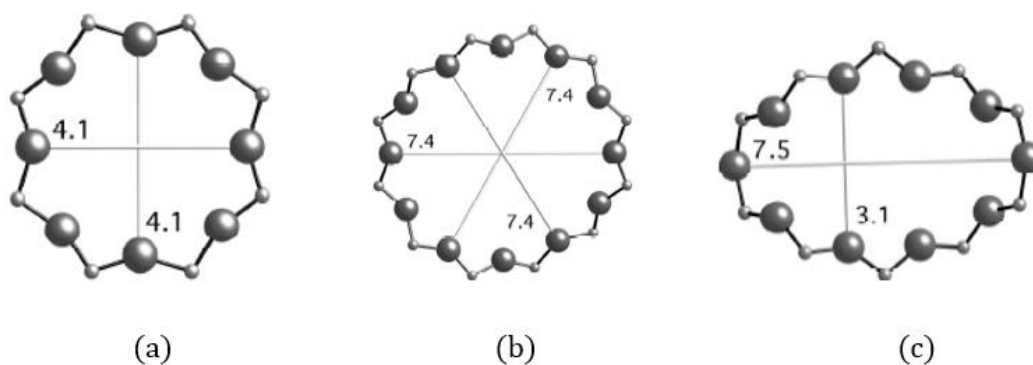


Fig. 2.1.3 Dimensiones (en Å) de canales en zeolita: a) A4, b) F9NaX y c) clinoptilolita

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Estas zeolitas poseen fórmulas químicas $(\text{Na}, \text{K}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Fe}) [(\text{SiO}_2)_{28}(\text{AlO}_2)_6] \cdot 20\text{H}_2\text{O}$ para la Heulandita y $(\text{Na}, \text{K}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Fe}) [(\text{AlO}_2)_6 (\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ para la Chabazita. La Heulandita es un tectosilicato en donde cada oxígeno está conectado a un silicio o bien a un aluminio en una razón $\text{Si}/\text{Al} = 6$. Su estructura es similar a la Clinoptilolita, con menor volumen de Potasio y Silicio, aunque entre sus componentes químicos se conoce el Sodio, Bario, Hierro, Estroncio, Potasio y Magnesio [21]. La estructura cristalina es del tipo monoclinico.

Una de las aplicaciones ampliamente prometedoras del empleo de las zeolitas es uso en la síntesis de nanopartículas semiconductoras [19]. El conjunto de cavidades nanométricas, regular y periódicamente ordenadas en el espacio tridimensional de las zeolitas pueden alojar clústers de semiconductores originando una nanoestructura con propiedades muy interesantes. Los clústers metálicos o semiconductores tienen propiedades intermedias entre las moléculas y el material en volumen lo cual representa una fascinante clase de nuevos materiales sobre los que se está haciendo una amplia tarea de investigación.

2.2. QUÍMICA CUÁNTICA COMPUTACIONAL

El estudio teórico y cuantitativo de las propiedades de los sistemas moleculares había sido un problema complejo para la comunidad científica hasta mediados del siglo XX, pero gracias a la aparición de la Química Cuántica Computacional, al utilizar los resultados de la química teórica incorporados al desarrollo del software y a la mejora creciente de los ordenadores, permitió realizar estudios teóricos de estas estructuras moleculares de una manera más eficiente y eficaz, convirtiéndose en un complemento importante para orientar, realizar predicciones y racionalizar los resultados experimentales con el fin de ahorrar tiempo, dinero y esfuerzo en ensayos de laboratorio. Puede definirse la química computacional como una disciplina de la Química Teórica cuyo objetivo es resolver las ecuaciones que describen a los sistemas moleculares por medio del uso de métodos computacionales, más concretamente, permite la investigación teórica de átomos, moléculas

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

y macromoléculas mediante un sistema de ordenadores, cuando la investigación de laboratorio se hace inapropiada, impracticable o peligrosa [22]. La principal dificultad a la que se enfrenta la química cuántica computacional deriva del tiempo de cómputo que suele variar dependiendo de la cantidad de átomos que conforman la molécula y de la capacidad del ordenador utilizado para realizar el cómputo.

La química cuántica utiliza dos grandes métodos: los métodos de la mecánica molecular y los de estructuras electrónicas. Los resultados obtenidos por estos métodos son aproximados, por tanto el nivel de aproximación teórica depende de cada problema a trabajar. Así por ejemplo, el estudio de átomos como el hidrogeno y el helio pueden ser tratado con un alto nivel de aproximación en comparación con otros sistemas que involucran un mayor número de electrones o de átomos. Por tanto para al estudio de estos sistemas en los cuales no existe un procedimiento exacto para resolver las ecuaciones que los describen, existen métodos con un nivel de aproximación. Entre los métodos de estructura electrónica que se basan en la mecánica cuántica y constituyen aproximaciones a la resolución de la ecuación de Schrödinger pueden agruparse en tres grandes subdivisiones como: semiempíricos, ab initio y funcional de densidad (DFT) [23]. Más adelante se profundizará en el enfoque de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y los conjuntos bases y niveles de aproximación LSDA/LanL2DZ y B3LYP/LanL2DZ, modelo teórico utilizado en el desarrollo de esta tesis de investigación.

Paralelamente a los métodos de cálculos se han desarrollado los métodos computacionales, los cuales se han convertido, debido al gran auge y avance (aumento en el poder de cálculo) de las computadoras, en una herramienta indispensable en el estudio teórico de estructuras electrónicas de sistemas moleculares complejos.

En esta investigación se utilizó el paquete computacional Gaussian 09 [24], programa que permite hacer cálculos mecano-cuánticos y semiempíricos en estructuras electrónicas mediante los métodos DFT, HF, MP2, cálculos configuracionales, etc., permitiendo modelar sistemas químicos, ya sea en estado fundamental y/o excitados tanto en fase gaseosa como en soluciones. Gaussian 09 predice las energías, estructuras moleculares y frecuencias

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

vibracionales de sistemas moleculares, junto con numerosas propiedades moleculares derivados de estos tipos básicos de computación. Este paquete computacional fue publicado inicialmente en 1970 por John Pople y su grupo de investigación en la Carnegie-Mellon University como Gaussiano 70. Se ha actualizado continuamente desde entonces. La versión actual del programa es Gaussian 09, originalmente disponible a través del Programa de Intercambio de Química Cuántica, que fue autorizada después de la Universidad Carnegie Mellon, y desde 1987 se ha desarrollado y licenciado por Gauss, Inc. [23].

Gaussian se convirtió rápidamente en un programa de estructura electrónica popular y ampliamente utilizado. Una de las principales ventajas que presenta el paquete computacional Gaussian 09 es que puede utilizar una interface gráfica (el GaussView o el Chem3D) con la cual se puede construir y visualizar las moléculas en estudio así como facilitar la introducción de los datos de entrada para darle la orden al programa de realizar los respectivos cálculos.

2.3. TEORÍA DEL FUNCIONAL DE LA DENSIDAD

La **Teoría del funcional de la Densidad (DFT por sus siglas en ingles)**, es un procedimiento variacional alternativo a la solución de la ecuación de Schrödinger, aplicada a sistemas electrónicos, donde el funcional de la energía electrónica del sistema molecular es llevado al concepto de densidad electrónica. Este es uno de los métodos más utilizados en los cálculos cuánticos de la estructura electrónica de la materia. Los métodos tradicionales, ab-initio o de primeros principios, dentro de las teorías de la estructura electrónica de la materia, en particular el enfoque de Hartree-Fock o método de campo autoconsistente, se basa en una aproximación orbital, donde se supone a la función de onda para un sistema electrónico como un producto antisimetrizado de n funciones para orbitales monoelectrónicos, es decir:

$$\Psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2)\varphi_3(x_3) \dots \varphi_n(x_n), \text{ para n átomos} \quad (2.3.1)$$

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Una de las principales limitaciones que se presenta en el método Hartree-Fock, para la descripción de estructuras moleculares de varios cuerpos radica en que para el cálculo de la energía y otras propiedades esenciales, la variable central a determinar es la “función de onda”, la cual depende de $3N$ variables espaciales y de N variables de spin (N es el número núcleos más el número de electrones del sistema) lo cual la convierte en un objeto muy complejo de manipular lo que implica una limitación cuando en particular se piensa en el tiempo de computo al utilizarlo en la química cuántica computacional para tratar conjuntos de sistemas moleculares más y más complejos[23].

La **DFT** reformula el problema considerando en lugar de una configuración de estado de funciones, el concepto de la probabilidad de densidad electrónica ρ , de este modo por ejemplo un problema de $3N$ variables se puede llevar a uno de solo 3:

$$\Psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2, \dots, x_N, y_N, z_N) \leftrightarrow \rho(x, y, z) \quad (2.3.2)$$

Una razón por la que DFT ha tomada gran popularidad es por el hecho de tomar en cuenta la correlación electrónica, lo que implica una menor demanda computacional. La **DFT** es un formalismo que permite resolver un problema de un sistema de electrones que interactúan entre si y se encuentran sometidos a la presencia de un potencial externo denotado por $V_{ext}(r)$, este potencial se asocia a la interacción entre los átomos y los electrones que forman al sistema molecular [25]. Los orígenes de la teoría se encuentran en un modelo desarrollado por Llewellyn Thomas y Enrico Fermi a final de los años 1920, cuando calcularon la energía de un gas de electrones, representando su energía cinética como un funcional de su densidad electrónica, utilizando el supuesto de que los electrones en promedio están distribuidos uniformemente en un espacio fásico, con dos electrones en un volumen dado por h^3 donde h es la constante de Planck. Sin embargo, no fue hasta mediados de los años 1960 cuando las contribuciones de los físicos teóricos Pierre Hohenberg y Walter Konh y Lu Sham establecieron el formalismo teórico en el que se basa el método usado actualmente [26]. En sus inicios fue aplicada a un sistema de fermiones idénticos sin spin, sometido a la acción de un campo externo y con un estado fundamental no degenerado; según estas condiciones podrían aplicarse la teoría a un sistema de electrones donde las

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

interacciones relacionadas con el spin no se tienen en cuenta. Aunque está demostrado el teorema para sistemas con spin (Local Spin Density, LSD) [25]. Los puntos más importantes de los dos teoremas demostrados Hohenberg y Kohn se presentan como:

- **Teorema #1:** El estado fundamental energético de un sistema de electrones idéntico sin spin es un funcional único de la densidad de partículas.
- **Teorema #2:** Este funcional adquiere su valor mínimo por la densidad correcta del estado fundamental, de tal modo que el estado fundamental se obtiene minimizando este funcional único de la densidad de partículas.

La idea básica detrás de la DFT según el teorema #1, es que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y otras propiedades electrónicas están determinadas por la probabilidad de densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(\vec{r})$. Para un sistema de n electrones, $\rho(r)$ denota la densidad electrónica total en un punto particular r del espacio, que depende solamente de tres variables x , y , y z , independientemente del número de electrones del sistema. La energía electrónica del estado fundamental E_0 se dice que es un funcional de la probabilidad de densidad electrónica y se puede denotar como $E_0 = E_0[\rho_0(\vec{r})]$.

Como establece el segundo teorema de Hohenberg y Kohn, la densidad electrónica del estado fundamental corresponde a un mínimo de la energía electrónica del sistema, por tanto para una función de onda y un hamiltoniano de prueba, se puede evaluar un valor de energía que será mayor o igual al de la energía del estado fundamental real E_0 [23]. Sin embargo, en el teorema no se establece cual debe ser la forma que debe tener dicho funcional de probabilidad de densidad electrónica. Para determinar la manera de como depende la energía del funcional, se puede partir del hamiltoniano puramente electrónico que se halla por el aproximación de Born-Oppenheimer, en el que se llega a que la energía del sistema de partículas depende de la suma de los operadores, en función de ρ_0 , que describen los observables de energía cinética promedio de los electrones ($\bar{T}_e(\rho_0)$), la energía potencial promedio de interacción entre los distintos núcleos y los electrones ($\bar{U}_{eN}(\rho_0)$) y la energía de

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

interacción promedio entre los electrones $\bar{U}_{ee}(\rho_0)$ [23]. De esta manera la energía E_0 queda como sigue:

$$E_0(\rho_0) \leq E(\rho_0) = \bar{U}_{eN}(\rho_0) + \bar{T}_e(\rho_0) + \bar{U}_{ee}(\rho_0) \quad (2.3.3)$$

Esta ecuación puede transformarse en:

$$E_0(\rho_0) \leq E(\rho_0) = \bar{U}_{eN}(\rho_0) + F_{HK}(\rho_0) \quad (2.3.4)$$

Donde $F_{HK}(\rho_0) = \bar{T}_e(\rho_0) + \bar{U}_{ee}(\rho_0)$ es conocido como “función universal de Hohenberg-Kohn”, expresado así convenientemente dado que los términos $\bar{T}_e(\rho_0)$ y $\bar{U}_{ee}(\rho_0)$ son independientes del potencial que generan los núcleos sobre los electrones, también considerado como potencial externo $V_{ext}(\vec{r})$ y a partir del cual puede expresar la energía potencial de interacción entre los núcleos y los electrones como sigue:

$$U_{eN} = \sum_{n=1}^K V_{ext}(\vec{r}), \quad \text{donde } V_{ext}(\vec{r}) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_{n\alpha}} \quad (2.3.5)$$

Puesto que para una molécula de K electrones, se considera el valor promedio dado por la expresión:

$$\bar{U}_{eN} = \langle \Psi_0 | \sum_{n=1}^K V_{ext}(\vec{r}) | \Psi_0 \rangle = \int \sum_{n=1}^K |\Psi_0|^2 V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.3.6)$$

Usando el hecho de que la probabilidad de densidad electrónica debe corresponde al cuadrado de la función de onda, es decir:

$$\rho_0(\vec{r}) = \sum_{n=1}^K |\Psi_0|^2 \quad (2.3.7)$$

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Tenemos entonces que la energía potencial promedio de interacción entre los núcleos y los electrones queda como:

$$\bar{U}_{eN} = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.3.8)$$

Por tanto la energía en función de la probabilidad de densidad electrónica tiene la forma:

$$E_0(\rho_0) \leq E(\rho_0) = \int \rho_0(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}(\rho_0) \quad (2.3.9)$$

Esta ecuación no proporciona un método efectivo y práctico para calcular E_0 a partir de ρ_0 , debido a que se desconoce el término que representa el funcional de Hohenberg-Kohn, $F_{HK}(\rho_0)$. Una solución práctica para la solución de dicho problema la presentan, en 1965, Kohn y Sham cuando proponen un novedoso método para calcular ρ_0 y a partir de dicha densidad determinar la energía del sistema en su estado fundamental, E_0 [27].

La aproximación de Kohn-Sham considera un sistema de referencia ficticio s , compuesto por K electrones no interactuantes, descrito por unos orbitales monoeléctricos ortonormales $\varphi_n(\vec{r})$ y cuya densidad, ρ_s es igual a la densidad del sistema verdadero ρ_0 , donde los electrones sí interactúan [19]. Siguiendo un procedimiento similar al seguido en la aproximación de Hartree-Fock, se escribe el hamiltoniano de este sistema y se expande la función de onda como un determinante de Slater, por lo tanto la densidad electrónica, ρ_s , es:

$$\rho_s(\vec{r}) = \sum_{n=1}^K |\varphi_n^{KS}(\vec{r})|^2 = \rho_0(\vec{r}) \quad (2.3.10)$$

Donde las funciones φ_n^{KS} son llamadas “orbitales de Kohn-Sham”, en analogía con los orbitales de Hartree-Fock. De igual forma, y teniendo en cuenta que los electrones no interactúan en el sistema de referencia s , se construye el hamiltoniano de dicho sistema:

$$\hat{H}_s = \sum_{n=1}^K \left[-\frac{1}{2} \nabla_n^2 + V_s(\vec{r}_n) \right] = \sum_{n=1}^K \hat{h}_n^{KS} \quad (2.3.11)$$

Donde $V_s(\vec{r}_n)$ es el potencial externo que se introduce en el sistema de referencia s , que no tiene por qué ser igual al del sistema real $V_{ext}(\vec{r}_n)$ y donde $\hat{h}_n^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla_n^2 + V_s(\vec{r}_n)$ es el hamiltoniano para un electrón o de Kohn-Sham. Los orbitales φ_n^{KS} se encuentran solucionando las ecuaciones del tipo:

$$\hat{h}_n^{KS} \varphi_n^{KS}(\vec{r}_n) = \varepsilon_n^{KS} \varphi_n^{KS}(\vec{r}_n) \quad (2.3.12)$$

Estas son las llamadas ecuaciones de Kohn-Sham, donde ε_n^{KS} son las energías orbitales de Kohn-Sham y $\varphi_n^{KS}(\vec{r}_n)$, es la parte espacial de la función de onda de Slater; ecuación que, en principio, podría resolverse por un método iterativo como el descrito en el método de HF, pero recuérdese que el hamiltoniano unielectrónico de KS, \hat{h}_n^{KS} contiene un término desconocido, $V_s(\vec{r}_n)$. Los esfuerzos de Kohn y Sham se centran, entonces, en encontrar una expresión para $V_s(\vec{r}_n)$ que permita obtener, para el sistema de referencia s , una densidad electrónica igual a la del sistema real [26].

Para ello, Kohn y Sham, llaman $\Delta\bar{T}$ a la diferencia de energía entre la energía cinética media verdadera (\bar{T}_e) para el estado fundamental y la del modelo ficticio (\bar{T}_s), y $\Delta\bar{U}_{ee}$, a la parte no clásica de la interacción entre electrones, entonces:

$$\Delta\bar{T}(\rho_0) \equiv \bar{T}_e(\rho_0) - \bar{T}_s(\rho_s) \quad y \quad \Delta\bar{U}_{ee}(\rho_0) \equiv \bar{U}_{ee}(\rho_0) - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.3.13)$$

Donde $r_{12} = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$, es la distancia entre los electrones 1 y 2. El segundo término de la cantidad que representa la expresión anterior, es la expresión clásica (en u.a.) de la energía de interacción electrostática de repulsión (repulsión Culombiana clásica) si los electrones están dispuestos en una distribución continua de carga con densidad electrónica ρ_0 . La integración sobre $d\vec{r}_2$ da la energía de repulsión entre $dQ_1 = -e\rho_0(\vec{r}_1)d\vec{r}_1$ y la distribución

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

de carga; la integración sobre $d\vec{r}_1$ y la multiplicación por $1/2$, da la energía de repulsión total [27]. El multiplicar por $1/2$ evita contar cada repulsión dos veces cuando se permutan los electrones 1 y 2.

De las expresiones (2.3.13) se define el término $E_{xc}(\rho_0)$, llamado energía de “correlación-intercambio”, como:

$$E_{xc}(\rho_0) = \Delta\bar{T}(\rho_0) + \Delta\bar{U}_{ee}(\rho_0) \quad (2.3.14)$$

Como tenemos de la ecuación (4.3.4) y la ecuación (4.3.9) que:

$$E_0(\rho_0) = \int \rho_0(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \bar{T}_e(\rho_0) + \bar{U}_{ee}(\rho_0) \quad (2.3.15)$$

De la ecuación (2.3.14) y (2.3.15) tenemos:

$$E_0(\rho_0) = \int \rho_0(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + \Delta\bar{T}(\rho_0) + \bar{T}_s(\rho_s) + \bar{U}_{ee}(\rho_0)$$

$$E_0(\rho_0) = \int \rho_0(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + (\Delta\bar{T}(\rho_0) + \Delta\bar{U}_{ee}(\rho_0)) + \bar{T}_s(\rho_s) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Por ultimo tenemos que:

$$E_0(\rho_0) = \int \rho_0(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} + E_{xc}(\rho_0) + \bar{T}_s(\rho_s) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

Como

$$\int \rho_0(\vec{r})V_{ext}(\vec{r})d\vec{r} = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\vec{r}_1$$

$$E_0(\rho_0) = - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha}e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\vec{r}_1 + \bar{T}_s(\rho_s) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}(\rho_0) \quad (2.3.16)$$

La expresión anterior es la buscada para la energía electrónica del estado fundamental en función de la densidad electrónica ρ_0 (el funcional de la energía)[22-27], en término de cuatro cantidades; las tres primeras fáciles de evaluar (Química Cuántica de

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Levine, sección 15.20, p. 559) a partir de ρ_0 y que incluyen las principales contribuciones a la energía del estado fundamental; y la cuarta, que corresponde a la energía de intercambio-correlación, $E_{xc}(\rho_0)$, aunque no es fácil de calcular es una cantidad relativamente pequeña y define la precisión de los cálculos KS DFT de propiedades moleculares. El primer término de la ecuación representa la energía potencial media de atracción entre el electrón 1 y los núcleos de la molécula, se puede evaluar fácilmente si se conoce la densidad de probabilidad electrónica para el estado fundamental ρ_0 , la cual se puede obtener a partir de los orbitales de Kohn-Sham (φ_n^{KS}), utilizando la ecuación (2.3.12).

$\bar{T}_s(\rho_s)$ es la energía cinética electrónica media del sistema de referencia s, su valor se puede obtener a partir de los orbitales de Kohn-Sham (φ_n^{KS}), a través de la expresión:

$$\bar{T}_s(\rho_s) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_{n=1}^K \varphi_n^{KS}(1) * \nabla_1^2 \varphi_n^{KS}(1) d\vec{r}_1 \quad (2.3.17)$$

$\frac{1}{2} e^2 \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$; corresponde a la expresión clásica de la energía de repulsión electrónica que surge de los elementos de carga infinitesimal de una hipotética dispersión de carga de una nube electrónica cuya densidad de probabilidad es $\rho_0(\vec{r}_1)$, por lo cual se puede definir:

$$J(\rho_0) = \frac{1}{2} e^2 \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.3.18)$$

La ecuación (2.3.15) puede escribirse como:

$$E_0(\rho_0) = -\sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_0(\vec{r}_1)}{r_{1\alpha}} d\vec{r}_1 + \bar{T}_s(\rho_s) + \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2} J(\rho_0) + E_{xc}(\rho_0) \quad (2.3.19)$$

Finalmente, el último término de la expresión (2.3.19), que representa la energía de correlación-intercambio, se define, usando las expresiones (2.3.13) y (2.3.18), como:

$$E_{xc}(\rho_0) = \bar{T}_e(\rho_0) - \bar{T}_s(\rho_s) + \bar{U}_{ee}(\rho_0) - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho_0(\vec{r}_1)\rho_0(\vec{r}_2)}{r_{12}} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2$$

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

$$E_{xc}(\rho_0) = \bar{T}_e(\rho_0) - \bar{T}_s(\rho_s) + \bar{U}_{ee}(\rho_0) - \frac{4\pi\epsilon_0}{e^2}J(\rho_0) \quad (2.3.20)$$

Y donde el potencial externo que se introduce en el sistema ficticio $V_s(\vec{r}_n)$, se define como:

$$V_s(\vec{r}_n) = V_{ext}(\vec{r}_n) + \frac{\delta J(\rho_0)}{\delta \rho_0} + \frac{\delta E_{xc}(\rho_0)}{\delta \rho_0} = V_{ext}(\vec{r}_n) + V_j(\vec{r}_n) + V_{xc}(\vec{r}_n) \quad (2.3.21)$$

Donde $V_{ext}(\vec{r}_n)$, es el potencial externo del sistema real; $V_j(\vec{r}_n)$ es el potencial generado por la interacción electrostática de los electrones y $V_{xc}(\vec{r}_n)$ es el potencial de correlación-intercambio el cual se calcula a partir de la energía de correlación-intercambio mediante la expresión:

$$V_{xc}(\vec{r}_n) = \frac{\delta E_{xc}(\rho_0)}{\delta \rho_0} \quad (2.3.22)$$

A partir de (2.3.21) puede escribirse las ecuaciones de Kohn-Sham como:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_n^2 + V_{ext}(\vec{r}_n) + V_j(\vec{r}_n) + V_{xc}(\vec{r}_n) \right] \varphi_n^{KS}(\vec{r}_n) = \epsilon_n^{KS} \varphi_n^{KS}(\vec{r}_n) \quad (2.3.23)$$

Ecuación que al resolver se obtienen los orbitales φ_n^{KS} (expresados como combinación lineal de funciones de base) que proporcionan la densidad electrónica buscada. Pero debido a que tanto $V_j(\vec{r}_n)$ como $V_{xc}(\vec{r}_n)$ dependen de $\rho_0(\vec{r}_n)$, el sistema debe de resolverse iterativamente, igual que ocurre en el método Hartree-Fock.

Si se encontrara el valor exacto de $V_{xc}(\vec{r}_n)$ la DFT sería una teoría exacta pero hasta el momento no ha sido posible; sin embargo, sí se han ideado métodos para obtener valores lo más próximos posibles al valor exacto basándose en las soluciones de sistemas sencillos e introduciendo parámetros cuyo valor, a falta de otra posibilidad, se calcula por ajuste a datos experimentales u obtenidos con otros métodos, hecho por el cual muchos descalifican la DFT como un método ab-initio o de primeros principios[28].

Generalmente se busca el $V_{xc}(\vec{r}_n)$ través de la $E_{xc}(\rho_0)$ y para encontrar el valor más exacto posible de dicha cantidad se emplean diferentes propuestas conocidas como “*Funcionales de Intercambio y Correlación*”. Es importante notar que la existencia de E_{xc} permite evaluar sistemas extendidos, incluyendo la correlación, y de allí la importancia del esfuerzo en encontrar el valor exacto. Una de las primeras propuestas se conoce como la “Aproximación de la Densidad Local” (LDA: Local Density Approximation), le siguen la “Aproximación de la

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Densidad de Spin Local” (LSDA: Local Spin Density Aproximación), “Aproximación de Gradiente Generalizado” (GGA: Generalized Gradient Aproximación) y los llamados “Funcionales Híbridos”, entre las más importantes [23].

2.4.LA APROXIMACIÓN DE LA DENSIDAD DE SPIN LOCAL (LSDA)

Esta teoría se caracteriza porque, permite diferentes orbitales espaciales para electrones con spines diferentes, es decir, es el caso análogo al método UHF de Hartree-Fock, por lo que da mejores resultados para configuraciones de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación. La energía de correlación-intercambio se determina para un gas de electrones de spin polarizado con densidades de spin ρ_α y ρ_β , de tal forma que:

$$V_{XC}^\alpha(\vec{r}_n) = \frac{\delta E_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta)}{\delta \rho_\alpha} \text{ y } V_{XC}^\beta(\vec{r}_n) = \frac{\delta E_{XC}(\rho_\alpha, \rho_\beta)}{\delta \rho_\beta} \quad (2.4.1)$$

La aproximación LSDA, produce buenos resultados en cálculos de geometrías de equilibrio molecular, así como de frecuencias vibracionales y momentos dipolares [22,23]. Sin embargo, produce resultados imprecisos de las energías de atomización.

2.5.FUNCIONALES HÍBRIDOS

Estos funcionales se caracterizan porque incorporan parte de la energía de intercambio exacta de Hartree-Fock (E_X^{HF}) en el funcional de intercambio. Es decir, permiten el cálculo de la energía de intercambio-correlación mediante una combinación de funcionales de la energía y de la correlación electrónica locales y/o no locales E_{XC}^{DFT} , y de la energía de intercambio exacta de la teoría de Hartree-Fock, E_X^{HF} , pero su evaluación se hace sobre los orbitales KS.

En la última década, el funcional más utilizado en cálculos DFT es el híbrido B3LYP (o Becke3LYP), donde se incluye un término para el funcional de intercambio corregido (E_X^{GGA})

ideado por Becke y un término para el funcional de correlación corregido (E_C^{GGA}) ideado por Lee, Yang y Parr; el 3 indica que contiene tres parámetros empíricos cuyos valores se eligieron para optimizar su rendimiento.

2.6. ESPECTROSCOPÍA DE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los Rayos X se descubrieron en 1895 por el físico alemán Röntgen y recibieron ese nombre porque se desconocía su naturaleza en ese momento. A diferencia de la luz ordinaria, esa radiación era invisible pero viajaba en línea recta y ennegrecía las películas fotográficas de manera similar a como lo hacía la luz visible. Sin embargo, esa radiación era mucho más penetrante que la luz visible y podía atravesar el cuerpo humano, la madera, piezas de metal, etc. Esta propiedad encontró una aplicación muy útil en la medicina en lo que se conoce como radiografías. Los rayos X son radiación electromagnética de la misma naturaleza que la luz pero de longitud de onda mucho más corta. La unidad de medida en la región de los rayos x es el angstrom (Å), igual a 10^{-10} m y los rayos X usados en difracción tienen longitudes de onda en el rango 0.5-2.5 Å mientras que la longitud de onda de la luz visible está en el orden de 6000 Å (400-700 nm). Los rayos X se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con una gran energía cinética es frenada rápidamente.

Los electrones son las partículas utilizadas comúnmente para generar rayos x y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos x que contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos. El alto voltaje entre los electrodos dirige los electrones hacia el ánodo, o blanco, y al golpear sobre él con una elevada velocidad arrancan electrones de los átomos que lo conforman y se originan transiciones electrónicas que producen rayos x. En el punto de impacto que se irradian en todas direcciones radiación electromagnética de la cual solo menos del 1% corresponde a rayos X [29].

En 1912 se estableció de manera precisa la naturaleza de los rayos X. En ese año se descubrió la difracción de rayos x en cristales y este descubrimiento probó su naturaleza y proporcionó un nuevo método para investigar la estructura de la materia. Fue el físico alemán

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Max Von Laue a quien se le ocurrió primero, que un sólido cristalino, formado por una estructura regular de átomos, bien podría formar una red de difracción tridimensional natural para Rayos X. El experimento lo realizó Friederich Knipping, comprobando al mismo tiempo la hipótesis de que los Rayos X eran ondas o que se comportaban como tales en algunas de sus propiedades y que los átomos de un cristal están dispuestos de un modo regular.

Un rayo difractado puede definirse como un rayo compuesto de un gran número de rayos también difractados que se refuerzan mutuamente. Los átomos difractan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones estos rayos estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados. Cuando los rayos dispersados se encuentran completamente en fase, es decir si la diferencia del camino entre los frentes de onda es igual a un número n de longitudes de onda, se cumple lo que se conoce como la ley de Bragg (**Fig. 2.6.1**). La ley de Bragg establece una relación entre el ángulo de difracción y las distancias interplanares en un cristal:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.6.1)$$

En donde n es un entero, y λ es la longitud de onda de los rayos X. De acuerdo con esta expresión, para tener una interferencia constructiva en el haz difractado por toda la familia de planos en la dirección θ , los rayos que provienen de los diversos planos deben estar completamente en fase.

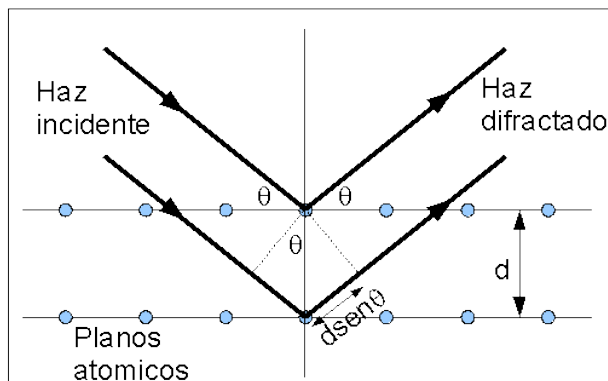


Fig. 2.6.1 Representación de la ley de Bragg

La ley de Bragg fue derivada por los físicos británicos William Henry Bragg y su hijo Willian Lawrence Bragg en 1913. La ley de Bragg confirma la existencia de partículas reales en la escala atómica, proporcionando una técnica muy poderosa de exploración de la materia, la difracción de rayos X.

2.7.ABSORCIÓN ÓPTICA POR REFLECTANCIA DIFUSA

El criterio para definir si el material que se está sintetizando tiene la configuración de nanopartícula es la absorción óptica. Cuando se hace incidir luz a una muestra es posible que ocurra uno, dos o los tres fenómenos simultáneamente cómo se ilustra a continuación:

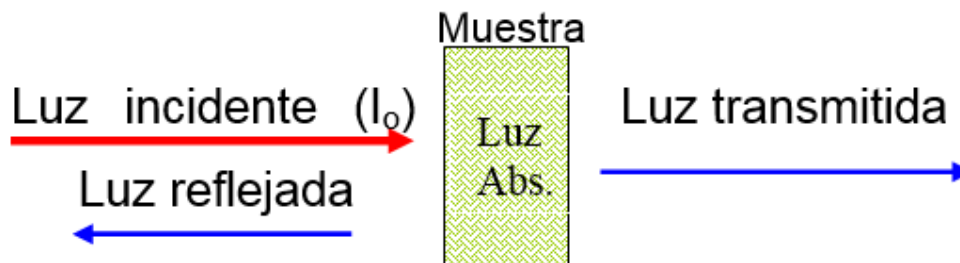


Fig. 2.7.1 Ilustración de fenómeno de absorción por transmitancia.

Cuando se considera que la muestra es opaca y está formada por un material homogéneo, la manera de obtener información de la muestra por medio de la absorción óptica, se logra a través de la reflectancia difusa gracias al modelo de Kubelka/Munk [30].

Al considerar una muestra rugosa sobre la cual incide un haz de luz, se producen varios fenómenos debido a su interacción con los granos de muestra, por lo que el haz podrá refractarse, transmitirse o reflejarse; al reflejarse podría ocurrir reflexiones tipo especular y/o difusa. Después de una combinación de estas interacciones un haz neto es devuelto de la muestra, a este fenómeno se le conoce como reflectancia difusa y se caracteriza porque la dirección de los rayos es aleatorio. Si este fenómeno ocurre dentro de un equipo de reflectancia difusa, se puede esquematizar como se muestra en la Fig. 2.7.2.

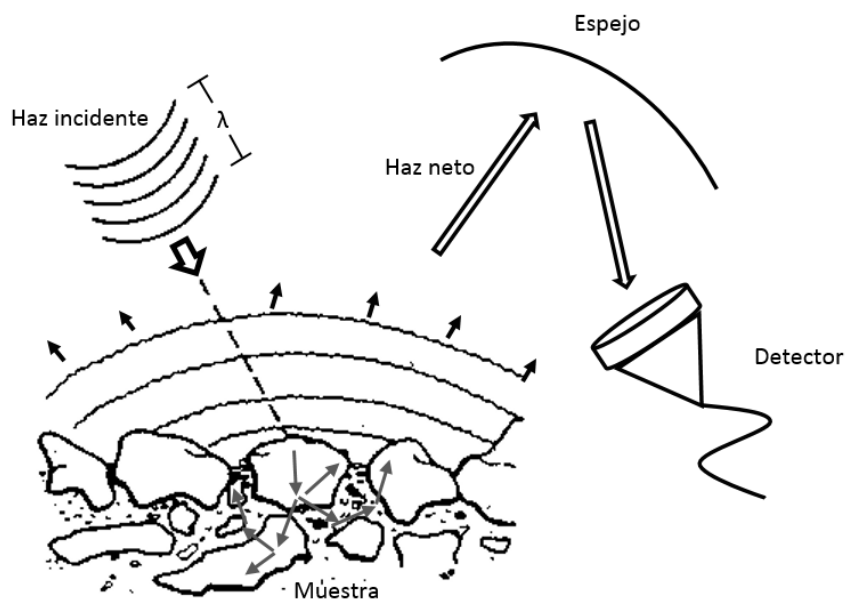


Fig. 2.7.2 Representación esquemática del equipo de reflectancia difusa.

Al ir penetrando la luz en el material, parte de la luz es absorbida, otra parte es dispersada por la superficie, de manera aleatoria en todas direcciones. Consideremos el flujo neto de luz que sigue la dirección del haz incidente, y la del flujo neto de luz que se dirige hacia afuera de la muestra.

$I(\lambda)$ = Intensidad del haz incidente.

$J(\lambda)$ = Intensidad del haz reflejado de manera difusa.

La reflectancia difusa se define como:

$$R_d(\lambda) = \frac{J}{I} \quad (2.7.1)$$

Para obtener un espectro de absorción óptica de una muestra a partir de un espectro de reflectancia difusa, se han desarrollado algunos modelos, siendo uno de los más utilizados el modelo de Kubelka-Munk. En este modelo se considera una muestra opaca y formada por un material homogéneo. Al ir penetrando la luz en el material parte de la luz es absorbida y otra parte es dispersada por la superficie en todas las direcciones. Consideremos el flujo neto del haz que sigue la dirección del haz incidente y el flujo neto del haz que se dirige hacia

afuera de la muestra. Supongamos que la muestra tiene un volumen regular de espesor d (Fig. 2.7.3)

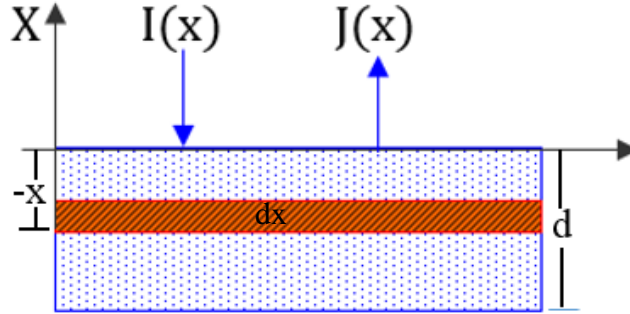


Fig. 2.7.3 Representación del fenómeno de reflectancia difusa que permite obtener las ecuaciones de balance de flujo.

Planteemos las ecuaciones de balance de flujo de energía óptica considerando que el material absorbe la luz con un coeficiente de absorción óptica K , y dispersor de luz, caracterizado por el parámetro S que depende del tamaño de las partículas de la muestra. En la dirección hacia dentro de la muestra, el cambio de la intensidad incidente con la penetración $-x$ (negativa porque se mide a partir de la superficie de la muestra) deberá disminuir por efecto de la luz absorbida por la muestra ($K \cdot I$) y por la luz dispersada ($S \cdot I$), y deberá incrementarse por efecto de la luz dispersada ($S \cdot J$) que es dispersada por los granos de polvo en la dirección hacia adentro ($S \cdot J$) [17]. Así tenemos la razón de cambio de la intensidad respecto a la penetración ($-x$) como la primera ecuación de balance de flujo:

$$-\frac{dI}{dx} = -KI - SI + SJ = -S \left[\left(\frac{K}{S} + 1 \right) I - J \right], \quad \text{definiendo } a = 1 + \frac{K}{S}$$

$$-\frac{dI}{dx} = -S(aI - J) \quad (2.7.2)$$

La luz que penetra en el material va disminuyendo en ($K \cdot J$), y en ($S \cdot J$), y aumentará por efecto de la luz que siguiendo la dirección I es dispersada ($S \cdot I$). Por tanto tenemos la segunda ecuación de balance de flujo:

$$-\frac{dJ}{dx} = -KJ - SJ + SI = -S \left[\left(\frac{K}{S} + 1 \right) J - I \right]$$

$$-\frac{dJ}{dx} = S(-aj + I) \quad (2.7.3)$$

Luego la variación de la reflectancia difusa respecto a la penetración (-x) queda como:

$$\frac{d}{dx}(R_d) = \frac{d}{dx}\left(\frac{J}{I}\right) = \frac{I\left(\frac{dJ}{dx}\right) - J\left(\frac{dI}{dx}\right)}{I^2} \quad (2.7.4)$$

Luego por las ecuaciones (2.7.2) y (2.7.3) tenemos:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dx}(R_d) &= \frac{I[S(-aj + I)] - J[S(aI - J)]}{I^2} \\ \frac{d}{dx}(R_d) &= S\left(-a\frac{J}{I} + 1\right) - aS\frac{J}{I} + S\left(\frac{J}{I}\right)^2 \\ \frac{d}{dx}(R_d) &= S[(R_d)^2 - 2a(R_d) + 1] \end{aligned} \quad (2.7.5)$$

Esta ecuación corresponde a una ecuación diferencial llamada Ecuación de Ricatti y es de la forma:

$$\frac{d}{dx}y = R(x)y^2 + Q(x)y + P(x), \quad \text{donde } y = R_d, \quad R(x) = P(x) = S; \quad Q(x) = 2aS,$$

Como se ha definido el parámetro $a = 1 + \frac{K}{S}$, para el caso particular donde el grosor de la muestra sea muy grande ($x \rightarrow \infty$), obtenemos:

$$\begin{aligned} R_{d\infty} &= \lim_{x \rightarrow \infty} R_d = a - \sqrt{a^2 - 1} \\ R_{d\infty} &= a - \sqrt{(a^2 - 1)} \leftrightarrow (a^2 - 1) = (a - R_{d\infty})^2 \\ 2a(R_{d\infty}) &= 1 + (R_{d\infty})^2 \leftrightarrow a = \frac{1 + (R_{d\infty})^2}{2R_{d\infty}}, \quad \text{como } a = 1 + \frac{K}{S} \\ 1 + \frac{K}{S} &= \frac{1 + (R_{d\infty})^2}{2R_{d\infty}} \leftrightarrow \frac{K}{S} = \frac{(R_{d\infty})^2 - 2R_{d\infty} + 1}{2R_{d\infty}} = \frac{(1 - R_{d\infty})^2}{2R_{d\infty}} \end{aligned}$$

Definiendo:

$$F(R_{d\infty}) = \frac{K}{S} = \frac{(1 - R_{d\infty})^2}{2R_{d\infty}} \quad (2.7.6)$$

$F(R_{d\infty})$ es proporcional a la absorbancia de un espectro de absorción óptica y se calcula a partir de $R_{d\infty}(\lambda)$. La escala vertical de espectro será en unidades arbitrarias, ya que por esta técnica no es posible obtener valores absolutos.

2.8.MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, siglas en inglés) es una técnica de caracterización que consiste en hacer incidir a una muestra (inferior a 100 nm de espesor) con un haz de electrones. Al interactuar con los electrones con la muestra, se producen distintos fenómenos dados por los electrones transmitidos, los dispersados y los que son arrancados de la muestra, tales como emisión de luz, electrones retrodispersados, electrones secundarios, de Auger, rayos X entre otros. Según sea los electrones considerados con el TEM se puede obtener información importante sobre la morfología, estructura y composición de la muestra [31].

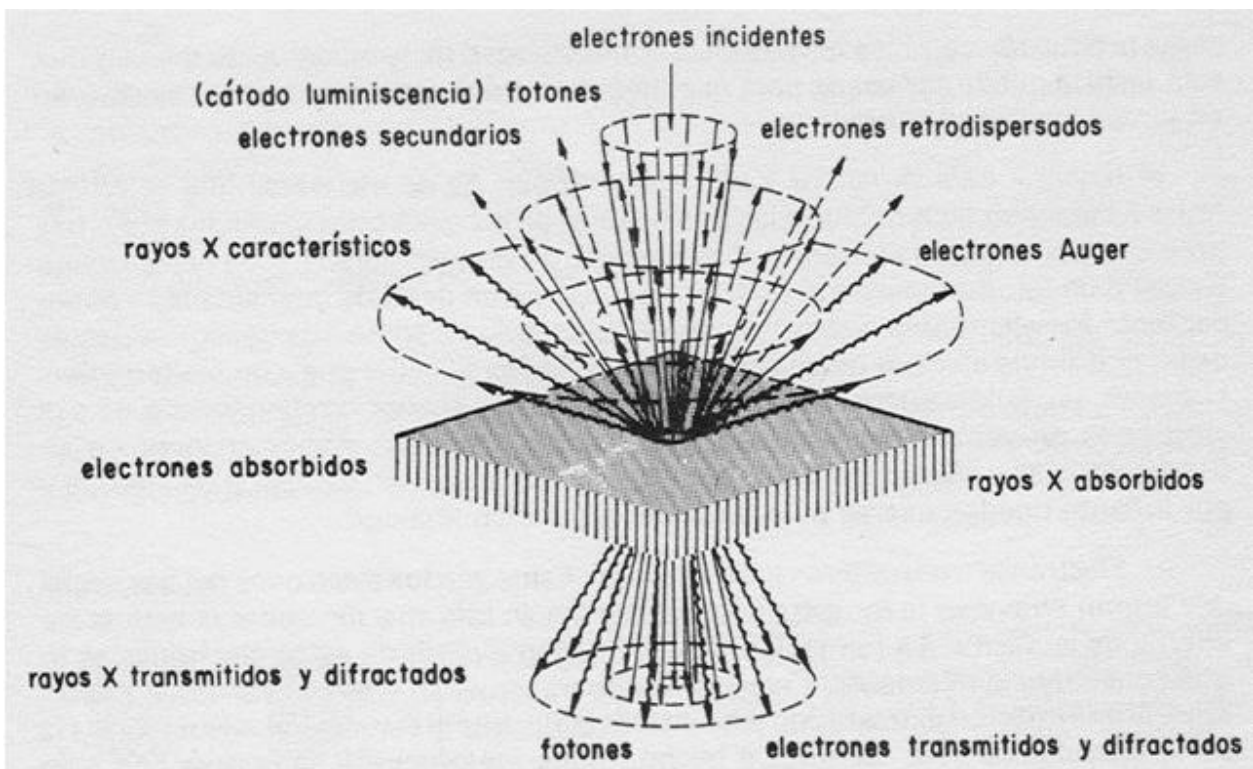


Fig. 2.8.1 Diagrama esquemático de un equipo TEM, mostrando los diversos tipos de señales susceptibles de análisis.

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

El primer prototipo del Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM), se construyó en 1932 por los ingenieros alemanes Ernst Ruska and Max Knoll. Estaba basado en ideas de Louis de Broglie [32]. Aunque era primitivo y de poco uso práctico, era capaz de aumentar el tamaño hasta 400 veces. Siemens produjo el primer TEM comercial en 1939, pero el primer microscopio práctico, realmente se fabricó en la Universidad de Toronto en 1938, por Eli Franklin Burton y algunos de sus estudiantes. En las últimas 4 décadas éste ha presentado un gran desarrollo comercial, debido al desarrollo de nuevos materiales que han permitido la maquinación de piezas (bobinas, piezas-polares, filamentos, etc.), que a su vez han hecho posible alcanzar resoluciones que en la práctica era imposible alcanzar en los primeros equipos fabricados. A la fecha los modernos equipos TEM pueden aumentar las imágenes hasta 2 millones de veces, pero siguen basados en el prototipo original de Ruska.

Para realizar estudios de muestras empleando el TEM, se emplean los electrones transmitidos, es decir, aquellos que atraviesan la muestra. De ellos, algunos la atraviesan libremente y otros son difractados al interactuar con ella de manera elástica e inelástica. A partir de los electrones difractados se pueden formar imágenes de campo claro (difracción inelástica) y de campo oscuro (difracción elástica).

Los electrones son emitidos por el cañón de electrones instalado en la parte más alta del TEM, los electrones emitidos son acelerados en el tubo de aceleración y luego pasan a través del sistema de lentes condensadoras (lentes electromagnéticas), entonces se hacen incidir sobre la muestra (Fig. 2.8.2). Para esto, toda la columna se mantiene a alto vacío, para evitar que los electrones sean desviados por las moléculas de aire en su trayectoria a través de la columna. Después de que los electrones son transmitidos (atraviesan el espécimen), éstos forman la imagen mediante la apropiada acción del sistema de lentes objetivas [33].

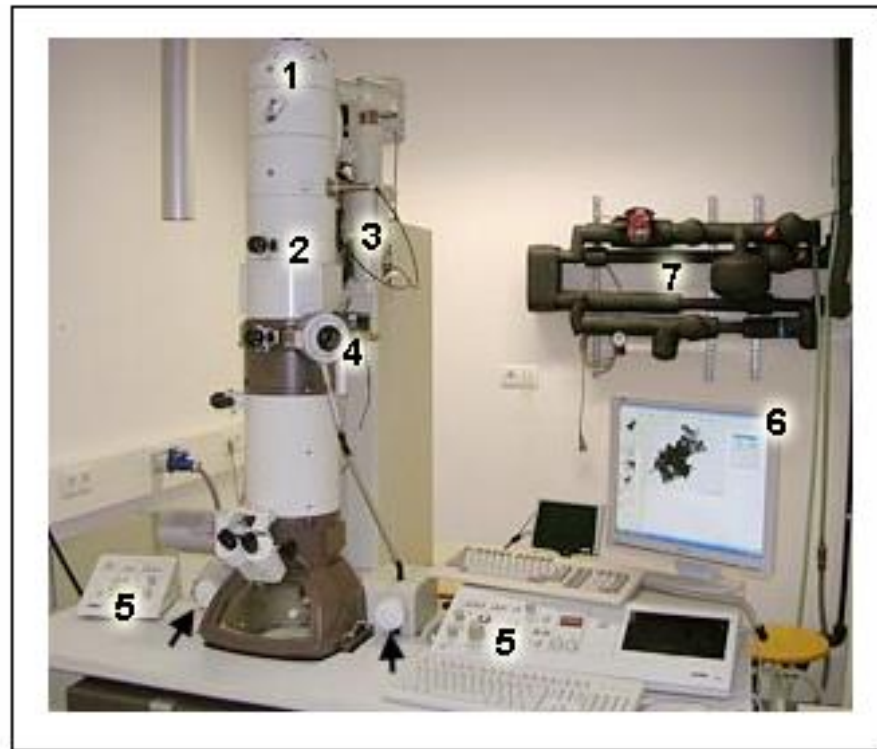


Fig 2.8.2 Fotografía de un equipo TEM, mostrando: 1.-el cañón de electrones en la parte alta de la columna; 2.-lentes electromagnéticas que dirigen y enfocan el flujo de electrones; 3.Bombas de vacío del sistema; 4.-Abertura para insertar las muestras; 5.- Páneles de operación (para alineación y enfoque); 6.-Pantalla; 7.-Bomba de agua para enfriamiento

La magnificación de la imagen es llevada a cabo por el sistema de lentes “de formación de imagen” (lentes intermedias y lentes proyectoras). La imagen final es desplegada sobre la pantalla fluorescente colocada en la cámara de observación, en la parte más baja de la columna. Y, finalmente, las imágenes pueden ser registradas mediante una cámara digital (conocida como cámara CCD), o en su defecto sobre una película fotográfica colocada en la cámara fotográfica de acción mecánica.



Fig. 2.8.3 Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM2010F. Del Departamento de Física de la Universidad de Sonora

2.9.ESPECTROSCOPIA RAMAN

La esencia de toda espectroscopía óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se quieren determinar. En términos generales, el haz saliente difiere del entrante por efecto de esta interacción. A partir de las modificaciones sufridas por el haz entrante se puede, en principio, obtener información sobre la estructura del sistema bajo estudio. La dispersión es la desviación de luz de su dirección original de incidencia. La interacción del vector de campo eléctrico de una onda electromagnética con los electrones del sistema con el que interactúa da lugar a la dispersión de la luz incidente. Tales interacciones inducen oscilaciones periódicas en los electrones del compuesto; por lo tanto, produce momentos eléctricos oscilantes. Esto lleva a tener nuevas fuentes emisoras de radiación, es decir, fuentes que reemiten radiación en todas las direcciones. Esta dispersión puede ser elástica, cuando la frecuencia es igual a la del haz incidente, llamada dispersión Rayleigh, en este caso no hay cambio en la energía de la onda. Es inelástica cuando tiene una frecuencia más baja o más alta que el incidente, en ambos casos

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

se llama dispersión Raman. Si la frecuencia de la onda difractada es menor que el incidente (tiene menor energía) el efecto se llama dispersión Raman Stokes. Si la frecuencia es mayor (mayor energía) se llama dispersión Raman anti-Stokes.

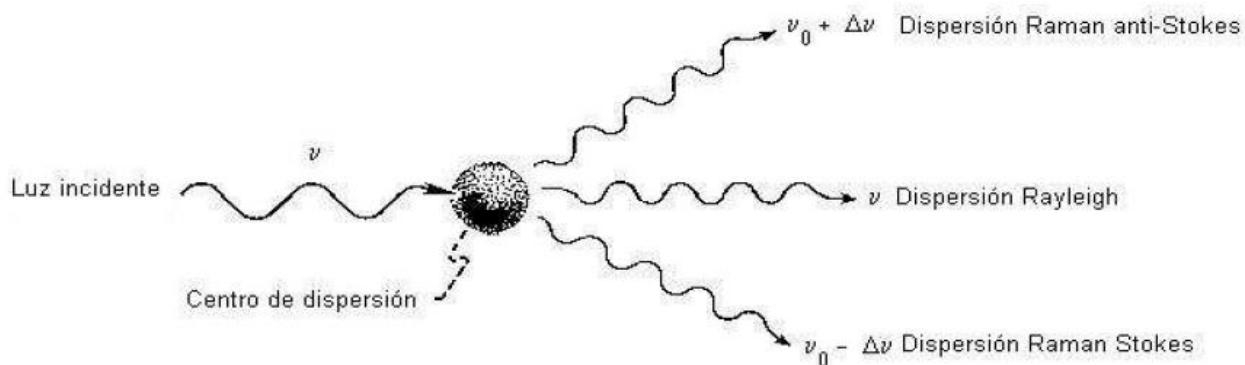


Fig. 2.9.1 Esquema de los tipos de dispersión al incidir una onda electromagnética sobre una partícula.

La dispersión Rayleigh es la más común y los objetos se pueden ver debido a este efecto. Comparada con la dispersión Rayleigh, la dispersión Raman es menos común en la vida diaria; sin embargo es importante para quien esté interesado en los estados vibracionales y rotacionales de las moléculas. En el proceso Raman intervienen dos fotones de diferentes energías. Esta diferencia de energía es debida a un cambio de estado, rotacional o vibracional de la molécula, causado por la interacción con los fotones. En consecuencia, el análisis de los espectros Raman provee información acerca de propiedades moleculares tales como los modos y tipos de vibraciones.

El efecto de dispersión Raman surge a partir de la interacción de la luz incidente con los electrones de una molécula iluminada. En la dispersión Raman la energía de la luz incidente no es suficiente para excitar la molécula a un nivel electrónico de mayor energía. Así el resultado de la dispersión Raman es cambiar el estado vibracional de la molécula [34].

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

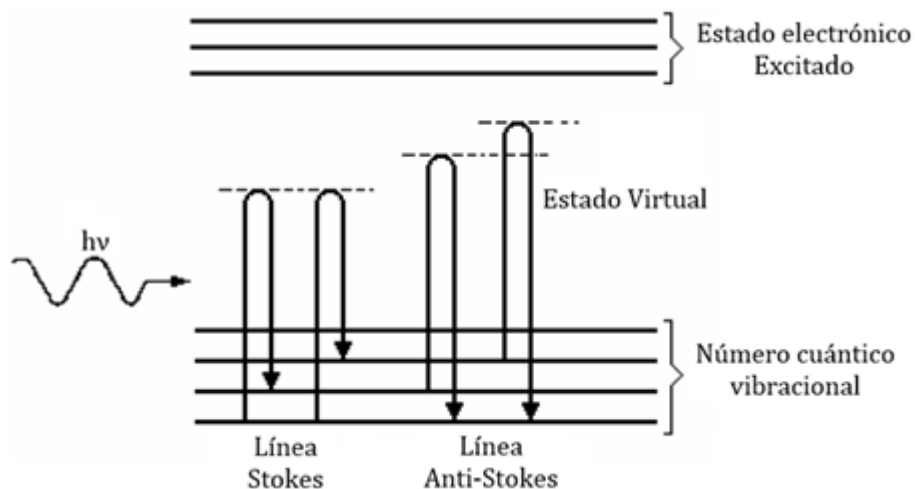


Fig. 2.9.2 Diagrama energético de una molécula que muestra el origen de la dispersión Raman Stokes y anti-Stokes

En la dispersión Raman tanto Stokes como anti-Stokes, la molécula alcanza un estado energético más alto (estado virtual), pero no llega a alcanzar un estado electrónico excitado. El estado energético alcanzado es temporal por lo que se da una emisión para retornar al estado inicial. La luz dispersada contiene una pequeña porción de la luz debida a la dispersión Raman, además de la debida a la dispersión Rayleigh normal. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente y las frecuencias vibracionales moleculares permitidas. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula. La luz dispersada pierde energía equivalente a la energía dada a las vibraciones moleculares (efecto Raman Stokes). Si la molécula se encontraba inicialmente en un estado rotacional o vibracional excitado, es posible que la luz dispersada tenga mayor energía que la incidente (efecto Raman anti-Stokes), siempre y cuando el sistema decaiga a un estado de menor energía que la del estado inicial. Como normalmente la población de los estados excitados es mucho menor que la del estado básico, la dispersión Raman Stokes es mucho más intensa que la dispersión anti-Stokes [35].

Sólo una pequeña fracción de los fotones es dispersada inelásticamente, así que, por lo general, las líneas Raman son muy débiles (solamente 10^{-6} de la intensidad de la línea

Rayleigh). La mayor parte de la luz dispersada tiene la misma frecuencia (energía) que la de la luz incidente original, lo cual hace que la observación del efecto sea relativamente difícil. Sin embargo, el advenimiento de los láseres permitió iluminar con un haz monocromático de muy alta densidad de energía, facilitando con ello su observación.

2.10. EFECTO SERS

El efecto SERS (Surface Enhanced Raman Scattering) fue detectado por primera vez en 1974 por Martin Fleischmann, Patrick J. Hendra Y A. James McQuillan [36]. Desde entonces, se han realizado numerosos estudios teóricos y experimentales para explicarlo [37] y en los últimos años se ha despertado un gran interés por su estudio y uso en diversas aplicaciones prácticas [38].

Este efecto se basa en el aumento de la difusión inelástica (señal Raman), procedente de determinadas moléculas en presencia de una nanoestructura metálica rugosa especialmente preparada, cuya intensidad excede en un factor de $10^5 - 10^6$ [39] del que cabe esperar cuando la molécula no está ligada a la superficie metálica. La espectroscopia Raman de superficie enriquecida (SERS) permite estudiar especies absorbidas en una superficie. Cuando las intensidades Raman son muy débiles debido a concentraciones superficiales son muy bajas, la técnica Raman no es muy sensible; pero cuando las especies se encuentra absorbidas sobre sustratos metálicos adecuados las intensidades de la señal puede alcanzar niveles muy altos, como los descritos anteriormente. La causa del efecto ha suscitado debates, pero la rugosidad de la superficie parece ser un factor importante, dado que las moléculas próximas a la superficie son las que experimentan un mayor aumento en la intensidad. Esta intensidad también es función de la frecuencia incidente y del tipo de sustrato metálico empleado [34]. La mayoría de los esfuerzos llevados a cabo para explicar la naturaleza de este fenómeno, conducen a la consideración de dos modelos fundamentales, ambos considerando la existencia de una superficie rugosa para que el efecto tenga lugar: a) el modelo electromagnético (EM), y b) el modelo químico o de transferencia de carga (TC). Muchos de los indicios experimentales hallados, apuntan a considerar que ambos fenómenos se dan simultáneamente, aunque no existe un acuerdo definitivo acerca de la contribución de cada uno de ellos en el factor de intensificación total [40]. La aproximación más simple a este fenómeno se

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

logra al considerar la intensidad de la señal Raman por la interacción de una radiación con frecuencia ω_0 sobre una partícula esférica o esferoidales (modelo de la esfera metálica) [41]. Según el modelo la polarización de la molécula no se ve afectado por la presencia del metal. En la Fig. 2.10.1 se ilustrar esquemáticamente el fenómeno Raman en ausencia y presencia de esta partícula metálica. Básicamente, la intensificación que experimenta la radiación Raman se debe a dos procesos fundamentales: a) por una parte, se produce un considerable aumento de la intensidad de la radiación incidente total que llega a la molécula, ya que la radiación final está compuesta, no solamente de la radiación que incide directamente en la molécula, $E_i(\omega_0)$, sino también de la que a la misma frecuencia, es dispersado por la partícula metálica, $E_{i2}(\omega_0)$ [41], La radiación dispersada por la partícula metálica resulta ser más grande cuando la frecuencia ω_0 se hace coincidir con la frecuencia de resonancia de los plasmones superficiales del metal, es decir, de las oscilaciones de los electrones en el seno de la partícula metálica [42]. Por tanto, la radiación total de frecuencia ω_0 que incide sobre la molécula será:

$$E_{iT}(\omega_0) = E_i(\omega_0) + E_{i2}(\omega_0) \quad (2.10.1)$$

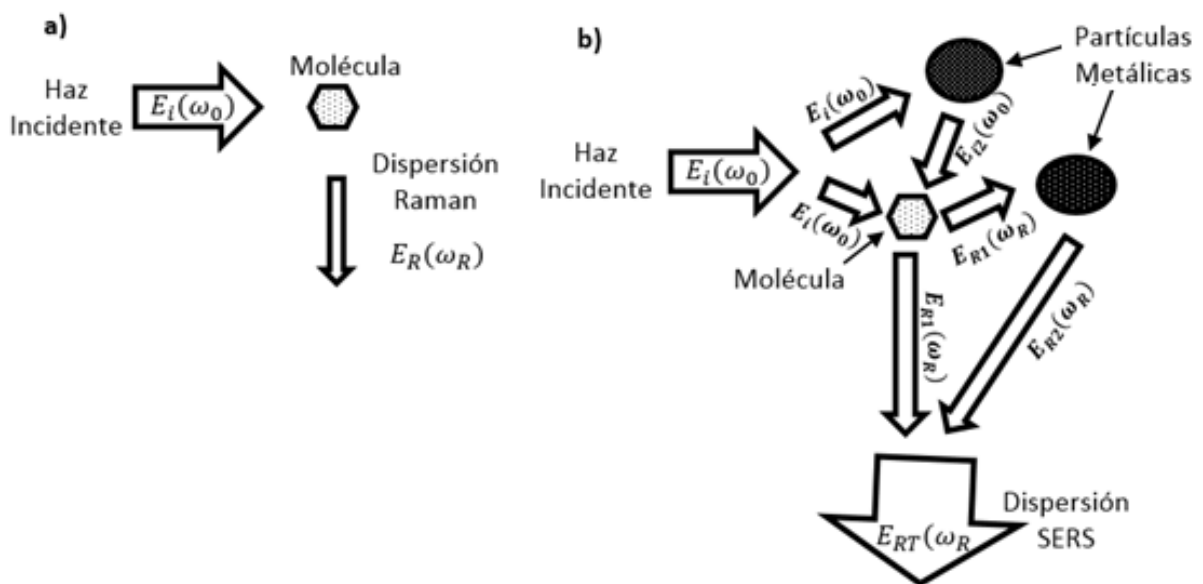


Fig. 2.10.1 Esquema del efecto Raman a) sin partículas metálicas b) con partículas metálicas esferoidales

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

Esta radiación total induce en la molécula un momento dipolar que, modulado por las vibraciones moleculares, emitirá radiación Raman de frecuencia ω_R . Esta radiación sufre también una amplificación similar al incidente $E_i(\omega_0)$. La radiación total dispersada $E_{RT}(\omega_R)$, es una composición de la radiación dispersada directamente por la molécula $E_{R1}(\omega_R)$, y la dispersada por la partícula metálica cuando son excitados los plasmones superficiales con una frecuencia ω_R $E_{R2}(\omega_R)$. Por lo tanto, la radiación total dispersada será:

$$E_{RT}(\omega_R) = E_{R1}(\omega_R) + E_{R2}(\omega_R) \quad (2.10.2)$$

A partir del campo $E_{RT}(\omega_R)$ se puede calcular la intensidad de campo eléctrico dispersado inelásticamente I_R . Si I_0 es el valor de esta intensidad en ausencia de metal, puede, entonces, definirse un factor de intensificación G de la siguiente forma:

$$G = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.10.3)$$

El valor de G depende del tamaño de la partícula, de la distancia a la superficie, siendo inversamente proporcional a la distancia entre la molécula y las partículas, y de las constantes dieléctricas del metal, $\epsilon(\omega)$ y del medio que lo rodea ϵ_0 .

CAPÍTULO 3

3. MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describe el proceso metodológico para la síntesis de las nanopartículas de Ag_2Se en la zeolita sintética F9, detallando en los precursores empleado para la incorporación primeramente de Ag en la zeolita y la agregación del Se para la formación del semiconductor, así como las condiciones y equipos requeridos para su elaboración. De igual manera se registran las especificaciones para el cálculo teórico usando Gaussian 09 y la interfaz gráfica Gaussview 5.0.8, de los clusters $(\text{AgSe})_n$, como lo son el nivel de teoría utilizado, las bases y las aproximaciones.

3.1.DESCRIPCIÓN GENERAL

La síntesis de las nanopartículas tanto metálicas, como semiconductoras, se realiza en soluciones acuosas, controlando variables macroscópicas como volumen, temperatura, tiempo y concentración. Las etapas requeridas para la síntesis y caracterización de las nanopartículas de Ag_2Se esquematizan en la figura Fig. 3.1.1.

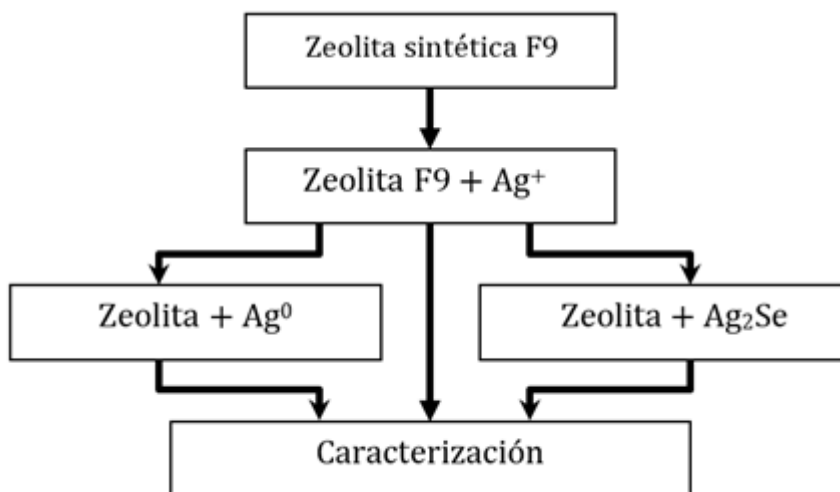


Fig. 3.1.1 Esquema del proceso de síntesis de nano-Ag₂Se

3.2.REACTIVOS

En la siguiente tabla se describen los reactivos utilizados en las soluciones.

Tabla 3.2.1 Reactivos utilizados en la etapa de síntesis del semiconductor

FORMULA QUÍMICA	NOMBRE	CAS	MARCA
Na ₂ O Al ₂ O ₃ 2.5 SiO ₂ 27 H ₂ O	F9	-	Waco Chemicals Inc.
AgNaO ₃	Nitrato de plata	7761-88-8	SIGMA-ALDRICH
Na ₂ SO ₃	Sulfito de Sodio	7757-83-7	Prod. Quím. Monterrey
Na ₂ SeSO ₃	Selenosulfato	Elaborado en el Laboratorio	
Se	Selenio	7782-49-2	Spectrum Chemical

3.3.SÍNTESIS

La síntesis de materiales se hace por el método de reacción química en una solución acuosa. Las muestras se preparan [9, 10, 11-13, 19] a partir de una zeolita F9 comercial de Waco Chemicals Inc. con formula química Na₂O Al₂O₃ 2.5 SiO₂ 27 H₂O. Esta zeolita tiene un tamaño de cavidad sodalita de 0.6 nm con una ventana de 0.4 nm y una súper-jaula de 1.25

MATERIALES Y MÉTODOS

nm con una ventana de 0.74 nm. La síntesis de nanopartículas aprovechando las propiedades de la zeolita se realiza en dos etapas:

Etapas #1: Hidratación de la Zeolita:

Este proceso se realiza con el fin de liberar todo el aire que se pueda encontrar en el interior de la zeolita, para ello se colocó 25 gr de zeolita F9-NaX con 25 ml de agua desionizada en un tubo de ensayo (Fig. 3.3.1.) en agitación magnética por 24 horas.

Etapas #2: La incorporación de la plata a la zeolita:

Este proceso se realiza aprovechando la propiedad intrínseca de las zeolitas de intercambiar cationes por otros de igual o diferente tamaño y carga. Para esto se pone la zeolita (previamente hidratada) en contacto con una solución de 25 ml de AgNO_3 con la molaridad deseada de plata. Para este trabajo se empleó diversas molaridades que fueron de 0.001, 0.01, 0.02 y 0.075 M. (montaje ilustrado en la Fig. 3.3.1.) El AgNO_3 se introduce gota a gota y se deja en agitación magnética por 0.3 horas a una temperatura controlada de 50 °C.



Fig. 3.3.1 Equipo utilizado para la elaboración de las nanopartículas de Ag_2Se .

MATERIALES Y MÉTODOS

La muestra se colecta por filtración, se lava y seca a temperatura ambiente. En esta etapa obtenemos el sistema zeolita- Ag^+ . Se obtuvieron cuatro sistemas zeolita- Ag^+ diferentes a partir del uso de las distintas molaridades 0.001, 0.01, 0.02 y 0.075 M.

Etapa #3: Formación del semiconductor:

La Reacción del ion Se^{2-} con el ion Ag^+ se logra al poner la muestra de zeolita- Ag^+ en contacto con una solución de Na_2SeSO_3 (Selenosulfato de Sodio) el cual fue preparado en el laboratorio como describe a continuación:

- **Preparación de Na_2SeSO_3 :** Para obtener la solución de selenosulfato de sodio se colocan 6.25 gr de Na_2SO_3 (sulfito de sodio) diluidos en 250 ml de H_2O des-ionizada, con 1 gr de Se^0 (selenio cero) calentándose en agitación magnética y temperatura de reflujo (Figura 3.3.2) por dos horas; debe obtenerse una solución transparente como prueba de que la reacción ha terminado. La solución obtenida del proceso anterior se usa para extraer 1ml y se diluye en 9 ml de H_2O des-ionizada; de esta última solución se obtiene el selenio para sintetizar el semiconductor.

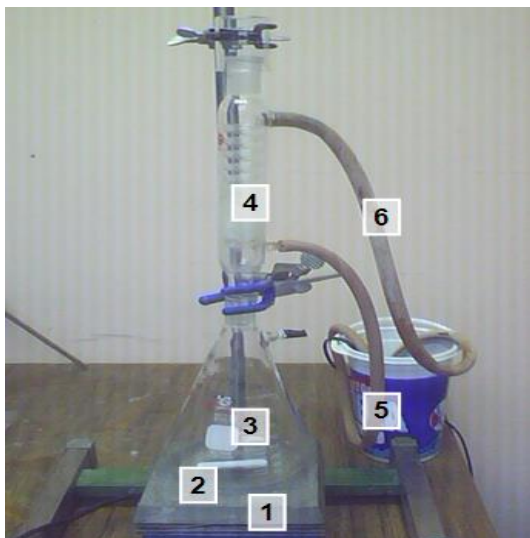


Fig. 3.3.2 Equipo de reflujo: 1.- Parrilla eléctrica. 2.- Agitador magnético. 3.- Matraz Kitazato de 1000 ml. 4.- Condensador. 5.- Contenedor de agua o baño químico. 6.- Mangueras de conducción.

MATERIALES Y MÉTODOS

Cada uno de los cuatros sistemas zeolita- Ag^{1+} diferentes se puso en contacto con la solución de Na_2SeSO_3 como se describe a continuación:

- **Zeolita- Ag^+ (0.001 M):**

Se agrega gota a gota a una temperatura controlada a 50 °C, 0.5 ml de Na_2SeSO_3 , la muestra se colecta por filtración, se lava y seca a temperatura ambiente.

- **Zeolita- Ag^+ (0.01 M):**

Se agrega 1 ml de Na_2SeSO_3 y se sigue el mismo proceso anterior.

- **Zeolita- Ag^+ (0.02 M):**

Se agrega 2.5 ml de Na_2SeSO_3 y se sigue el mismo proceso descrito inicialmente.

- **Zeolita- Ag^+ (0.075 M):**

Se agrega 2 ml de Na_2SeSO_3 pero en este proceso no se realizó la dilución de 1 ml de Na_2SeSO_3 en 9 ml de H_2O des-ionizada como se describió anteriormente en el proceso de elaboración en el laboratorio de Na_2SeSO_3 .

Las muestras obtenidas de los cuatro sistemas zeolita- Ag^{1+} se llevan luego a los distintos equipos para ser caracterizadas físicamente.

3.4. CALCULOS ESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES DE CLUSTERS DE $(\text{AgSe})_n$

La realización del proceso de simulación y caracterización teórica de los clusters de Ag_2Se se realizó considerando la teoría del funcional de la densidad (DFT), incluida en el software GAUSSIAN 09 [43,44] para poder realizar las asignaciones de bandas Raman vibracionales. Esas bandas Raman se encuentran en el espectro infrarrojo lejano. Los $(\text{AgSe})_n$

MATERIALES Y MÉTODOS

clústers (con al menos $2 \leq n \leq 10$) fueron optimizados a los niveles de aproximación LSDA (Funcional Slader) [45] y B3LYP [9] con el conjunto base LanL2DZ [10]. Se consideró la evolución de las bandas Raman con el número de átomos en cada clúster. Con el objetivo de encontrar las estructuras $(\text{AgSe})_n$ con menor energía, se consideró un gran número de geometrías cúbicas, tetragonales, etc. Además de esto se consideraron $(\text{AgSe})_n$ estructuras procedentes de la adición o eliminación de uno o más átomos $(\text{AgSe})_{n-1}$, $(\text{AgSe})_{n+1}$, $(\text{AgSe})_{n-1}$, $(\text{AgSe})_{n+2}$, etc.). Gracias al paquete computacional se logró estudiar algunos casos $(\text{AgSe})_n$ pero solo cercanos a 1-2 nm de tamaño aproximadamente, debido al costo computacional generado por la optimización de las estructuras y la obtención de cálculos vibracionales de estructuras más grandes a estos niveles de aproximación.

CAPÍTULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES EXPERIMENTALES

En este capítulo se realiza el análisis de la información proveniente de los distintos equipos de caracterización, correspondiente a la identificación del tamaño y tipo de nanopartículas obtenidas en zeolita F9, partiendo con la identificación de las condiciones de la medición realizada en cada uno de los equipos de caracterización física utilizados (TEM, DRx, Absorción Óptica y Raman), siguiendo con la identificación del material trabajado, y terminando con la descripción de las propiedades observadas. La información obtenida de espectroscopia Raman será comparada con la obtenida del método computacional en el siguiente capítulo.

4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Las imágenes mostradas en esta sección fueron obtenidas mediante Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM JEOL, modelo JEM-2010F, usando un voltaje de aceleración de 200 keV). Las muestras (0.02 y 0.075 M) fueron preparadas al dispersar polvo de zeolita F9 con Ag₂Se.

La Fig. 4.1.1 muestra una imagen obtenida por Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM) que corresponde a nanopartículas de Ag₂Se y Ag. En ella se pueden observar una distribución bastante uniforme con algunas partículas aisladas de gran tamaño. Las nanopartículas observadas poseen una alta distribución por unidad de área, presentándose también aglomeraciones. El número de partículas por unidad de área se puede aproximar a 5336 partículas/ μm^2 (proceso realizado en la Fig. 4.1.2).

RESULTADOS Y DISCUSIONES EXPERIMENTALES

Los tamaños de las partículas que se pueden observar en la Fig. 4.1.2 oscilan entre 2 y 17 nm. El histograma de tamaño de partícula en la Fig. 4.1.3 permite determinar el tamaño predominante de las nanopartículas, el cual está ubicado en aproximadamente 7 nm.

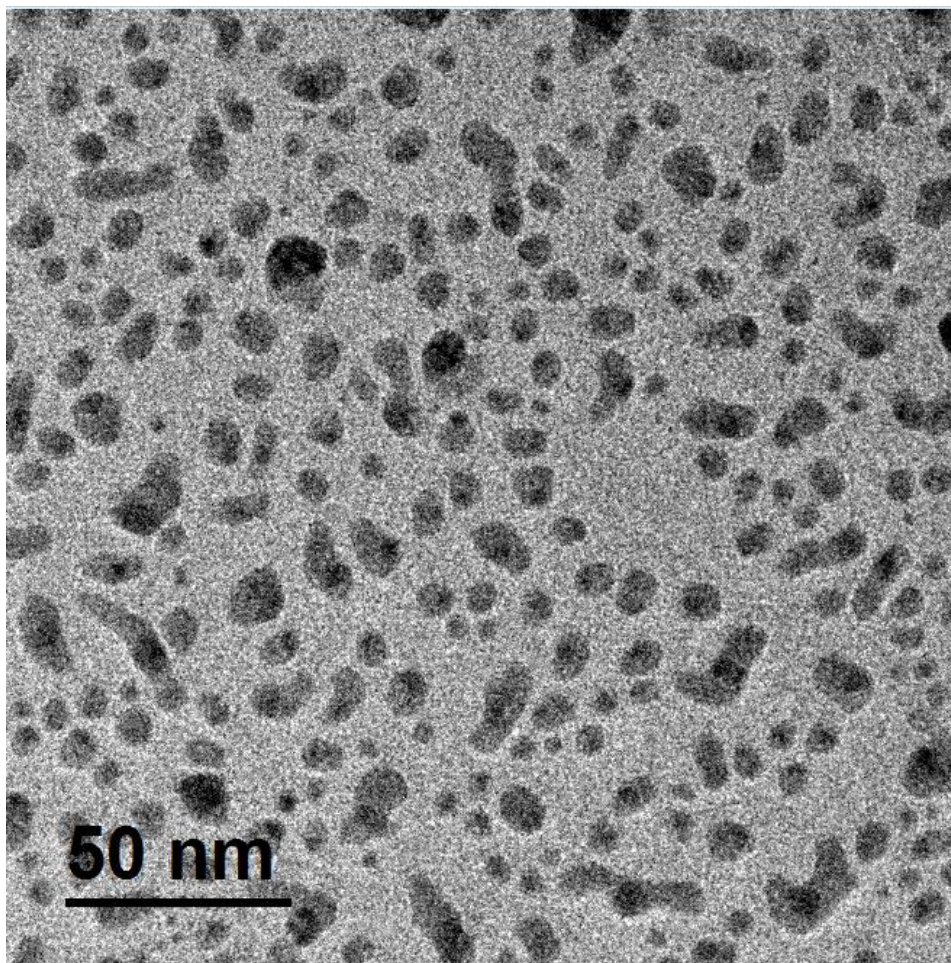


Fig. 4.1.1 Imagen TEM de nanopartículas de Ag y Ag₂Se en zeolita F9

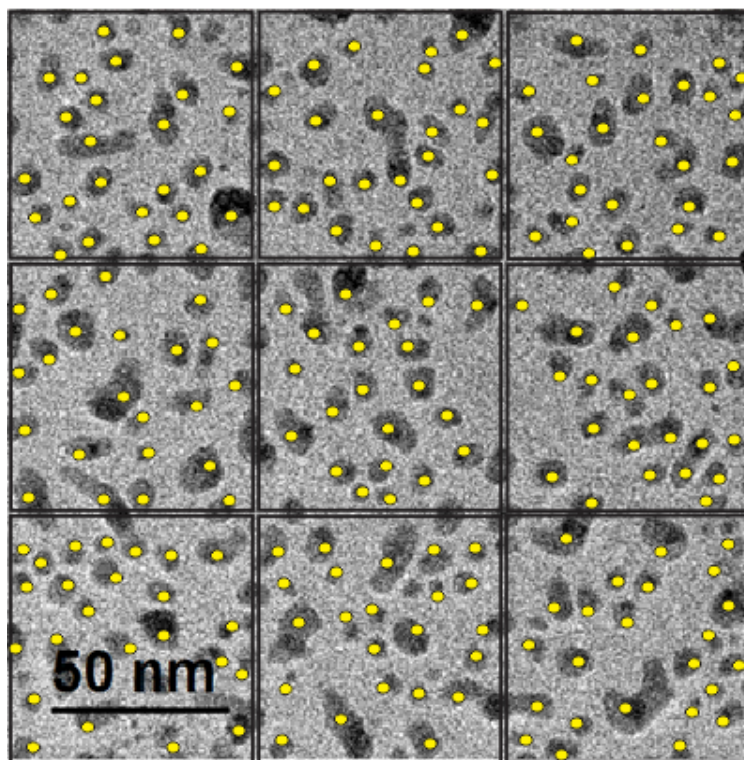


Fig. 4.1.2 Distribución de nanopartículas de Ag y Ag₂Se por unidad de área.

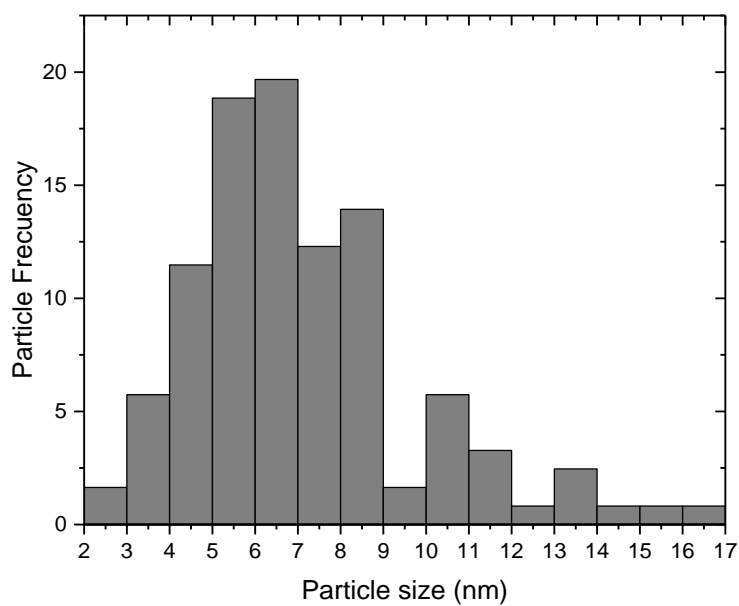


Fig. 4.1.3 Histograma de frecuencia de tamaño de nanopartículas de Ag y Ag₂Se.

RESULTADOS Y DISCUSIONES EXPERIMENTALES

La identificación de las nanopartículas, se realizó mediante el análisis de las características cristalinas de imágenes TEM por medio del software Digital Micrograph (TM) 3.7.0. En la muestra se puede encontrar partículas aisladas de gran tamaño de forma casi esféricas, como se observa en la Fig. 4.1.4. En estas partículas aisladas se observa claramente la existencia de planos cristalinos bien definidos. El caso particular de la Fig. 4.1.4, corresponde a una nanopartícula con distancias interplanares de 2.069 y 2.349 Å que corresponden a las reportadas de 2.043 y 2.359 nm, atribuidas a los planos (2 0 0) y (1 1 1), respectivamente para nanopartículas de plata y correspondientes a la fase cúbica Fm-3m (225) de Ag (según tarjeta JCPDS 00-004-0783) [46].

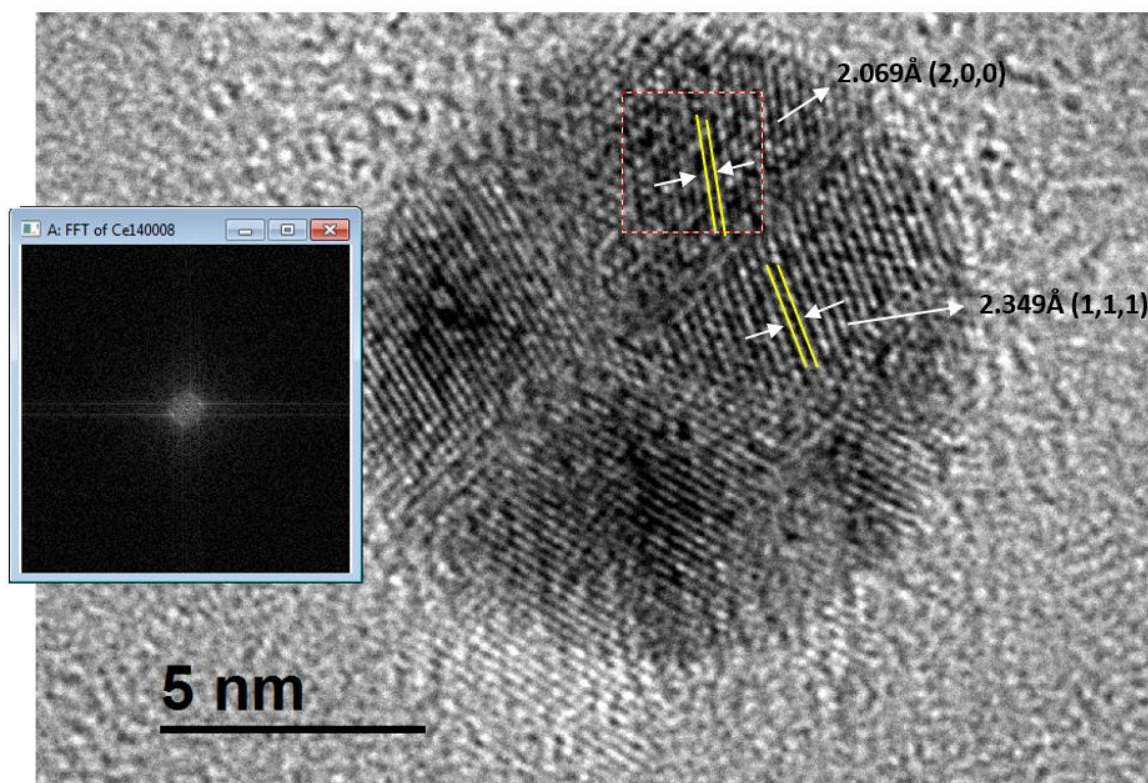


Fig. 4.1.4 Estructura cristalina de una nanopartícula de plata

RESULTADOS Y DISCUSIONES EXPERIMENTALES

A demás de las de las nanopartículas de gran tamaño de Ag, también se encuentran en la misma muestra nanopartículas aisladas de gran tamaño de Ag_2Se (muestra 0.075 M), en las cuales también es posible identificar la formación de planos cristalinos bien definidos, como los mostrados en la **Fig. 4.1.5**. La nanopartícula mostrada está identificada por las distancias interplanares encontradas de 1.753, 2.026 y 2.463 Å que corresponden aproximadamente a las reportadas de 1.769, 2.043 y 2.503 Å atribuidas a las planos (0 2 2), (1 1 2) y (0 0 2) correspondientes al sistema cristalino cúbico, de grupo espacial **Im-3m** y número de grupo espacial **229** del Ag_2Se (según tarjeta JCPDS 98-005-6991) [46]. Esta estructura cristalina es mostrada en la **Fig. 4.1.6** y según esta reportado corresponde a un cubo unitario de lados $a = b = c = 5.0060$ (Å) y $\alpha = \beta = \gamma = 90.000^\circ$ [47]. La distribución de los átomos de selenio y de plata según el sistema cristalino cúbico se presenta en la **Fig. 4.1.7** y corresponde a una celda unitaria con las misma medida de lados, ángulos, grupo espacial y numero de grupo espacial reportado con anterioridad[47], según la cual los vértices y el centro estarían ocupados por los atamos de selenio y en las caras se encontrarían distribuidos simétricamente 42 átomos de plata para un total de 51 átomos, dejando una relación por celda de 2 átomos de Se y 15 átomos de Ag.

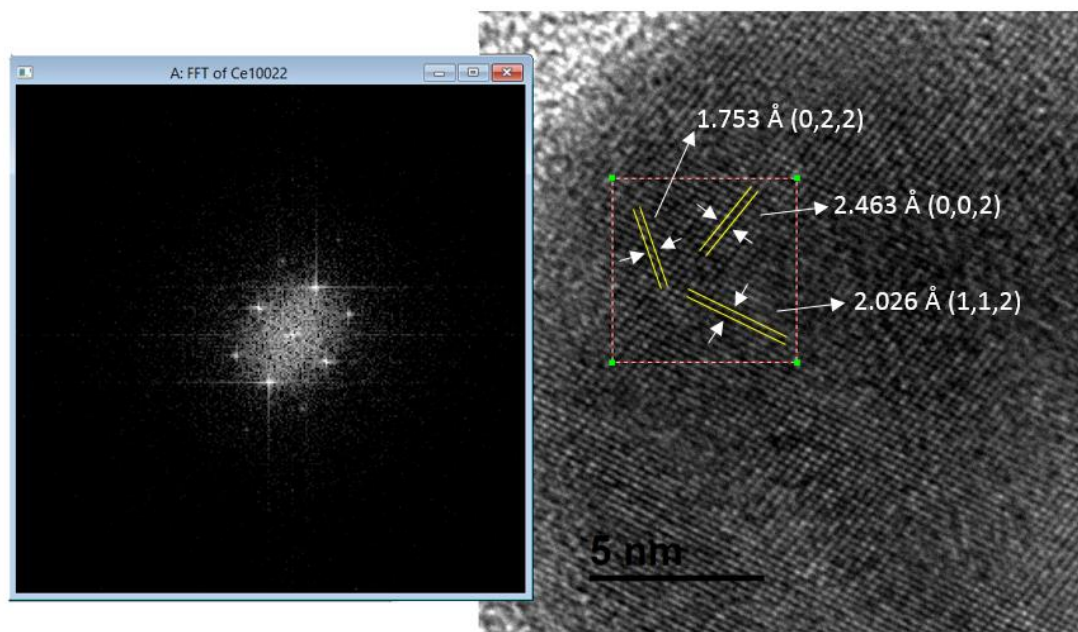


Fig. 4.1.5. Estructura cristalina de una nanopartícula de Ag_2Se .

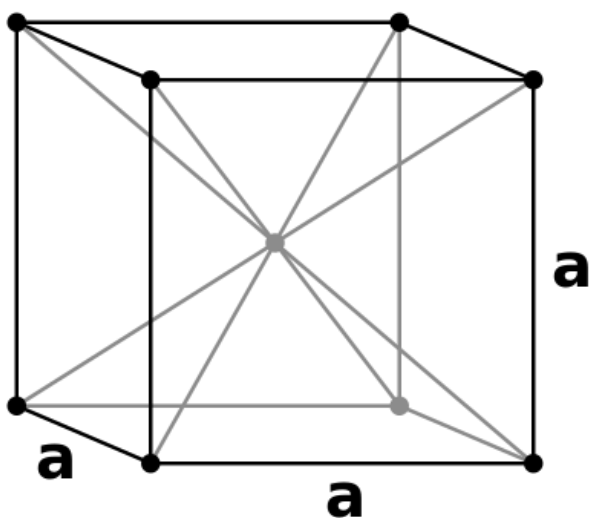


Fig. 4.1.6 Sistema cristalino cúbico centrado en las caras.

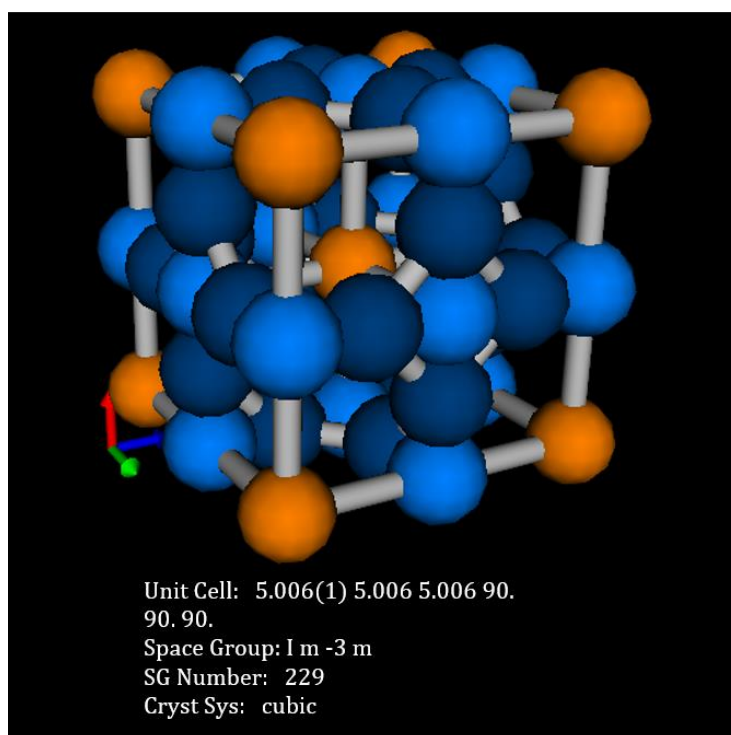
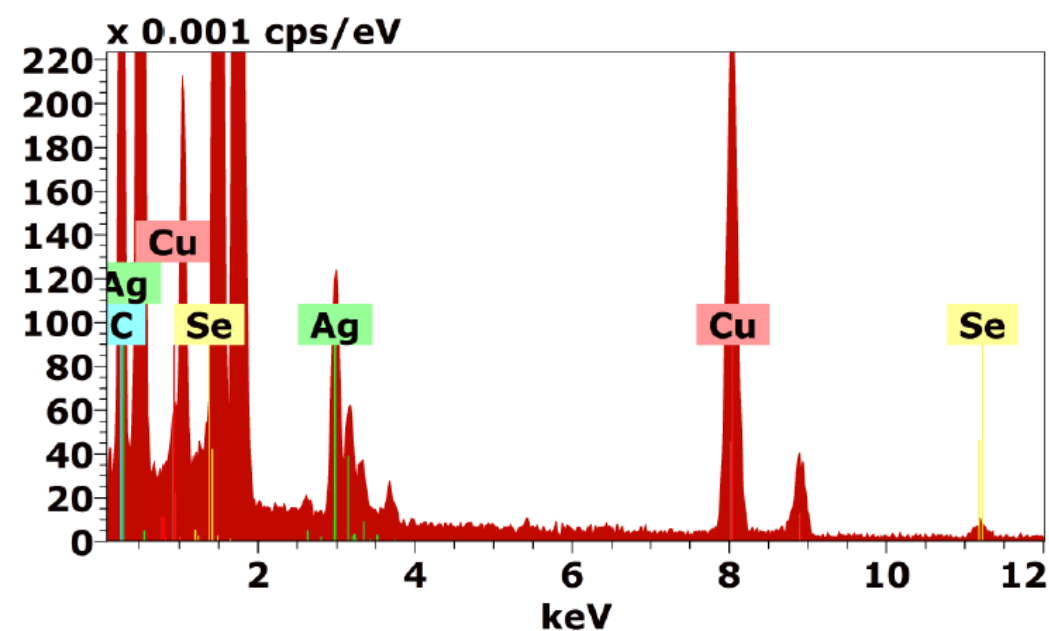


Fig. 4.1.7 Distribución de los átomos de selenio (naranja) y plata (azules claro y oscuro) en un sistema cristalino cúbico centrado en las caras.

La **fig. 4.1.8** muestra la composición química de una nanopartícula, obtenida por EDS puntual, realizado en TEM, donde muestra la existencia de plata, selenio, el cobre de la rejilla, pero no de los elementos que conforman la zeolita F9-NaX. La proporción de plata respecto al selenio es mucho mayor, significando un comportamiento típico en la síntesis con zeolita. Esto se corrobora al analizar el porcentaje de átomos, en el cual se muestra una razón de 9 a 1 aproximadamente de átomos de plata por selenio, ocasionado por un comportamiento reductor de la zeolita sobre la plata, lo que propicia la formación de nanopartículas metálicas.



Spectrum: FeNiC 743

El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error (1 Sigma) [wt.%]
Ag	47	K-series	92.36	92.36	89.84	5.57
Se	34	K-series	7.64	7.64	10.16	0.59
C	6	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Cu	29	K-series	0.00	0.00	0.00	0.00
Total:			100.00	100.00	100.00	

Fig. 4.1.8 EDS puntual de una muestra de zeolita donde se observa la presencia de plata y selenio.

4.2. ESPECTROSCOPIA DE RAYOS X

La Fig. 4.2.1 muestran los patrones de difracción de la zeolita sintética F9-NaX, y de los sistemas zeolita+Ag [0.075M], zeolita+ Ag₂Se [0.075M]. El rango de muestreo para ambas graficas fue realizado entre $\theta = 5^\circ$ y $\theta = 50^\circ$ con un barrido de paso de 0.02° y una velocidad de barrido de 1 paso/seg. En el eje horizontal se muestra la variación de 2θ en grados y en el eje vertical, la intensidad en unidades arbitrarias. Los difractogramas se han trasladado verticalmente para facilitar su comparación entre sí. En estos difractogramas (Fig. 4.2.1) se puede observar que los picos no presentan ningún corrimiento, pero por el contrario si muestran una variación en las intensidades de los mismos, como puede observarse con aquellos ubicados aproximadamente en 2θ igual a 6° , 10° , 15° , 26.5° , 29° , 34° , 35° y 43° . También se puede observar la aparición y desaparición de algunos picos ubicados aproximadamente en 2θ igual a 14° y 18.5° .

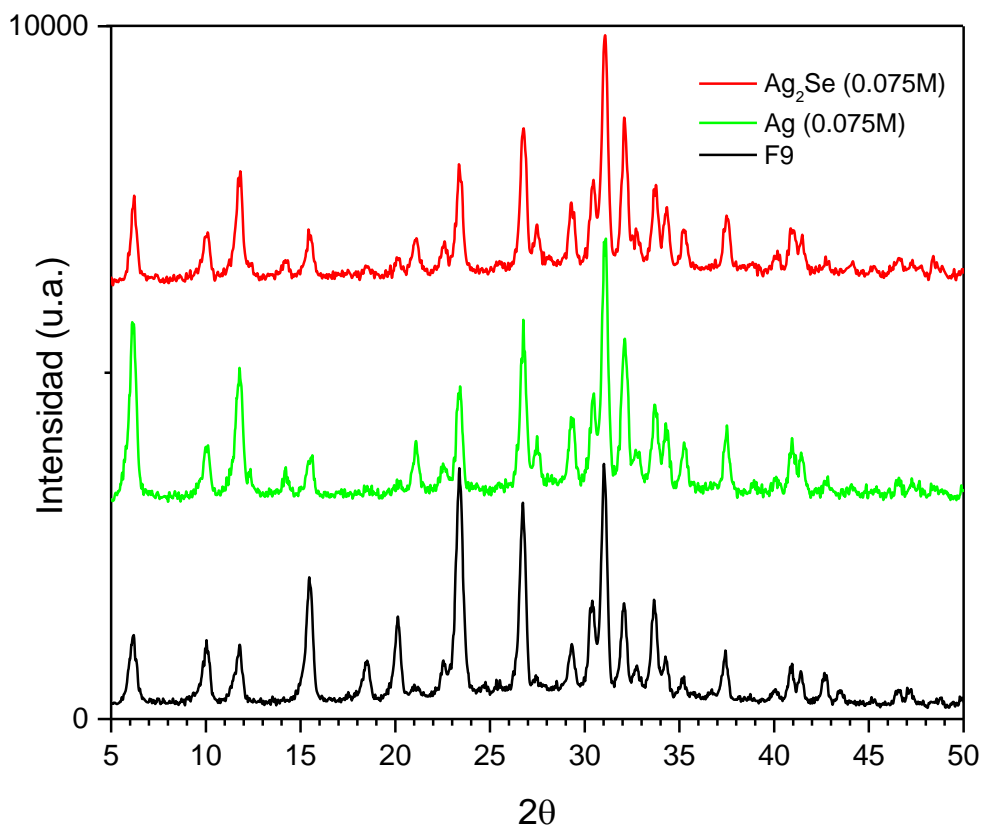


Fig. 4.2.1 Difractograma de rayos X de F9, F9+Ag y F9+Ag₂Se a 0.075M

En general puede afirmarse que la variación de las intensidades de los picos de la zeolita, puede deberse a la interacción inicialmente de Ag y luego de Ag₂Se, con la estructura esquelética de la zeolita pero sin presentarse una alteración significativa de su estructura cristalina [48]. Este hecho puede corroborarse al observar en la figura que los picos se encuentran en la misma posición en todos los espectros de difracción de la zeolita F9-NaX y de los sistemas zeolita+Ag [0.075 y 1M] y zeolita+Ag₂Se [0.075 y 1M].

Como consecuencia de la interacción modificada del ion intercambiado, particularmente el ion Na⁺, en la estructura cristalina de la zeolita, se presentan deformaciones en sus anillos y originando una modificación en la posición relativa de los átomos y por lo tanto en sus planos cristalinos, que se manifiesta en la variación de las intensidades de los picos de los difractogramas [49,50]. La aparición y desaparición de algunos picos como los ubicados en 14° y 18.5°, que no corresponden a picos característicos de Ag o del Ag₂Se, son explicados a partir de las mismas consideraciones anteriores.

4.3.ABSORCIÓN ÓPTICA POR REFLECTANCIA DIFUSA

Las muestras de zeolita, zeolita+Ag y zeolita+Ag₂Se, fueron analizadas en el equipo Perkin Elmer Lambda 19 UV/VIS/NIR espectrometer de la Universidad de Sonora. La Fig. 4.3.1 corresponde a los espectros de absorción óptica de Ag y Ag₂Se (0.075M) alojados en la zeolita F9-NaX, la cual se representa en la gráfica como referencia. En el eje horizontal tenemos la variación de las longitudes de onda en nanómetros, la cual fue barrida desde 200 hasta 800 nm y en el eje vertical tenemos la absorbancia $[(1 - R)^2/2R]$, en unidades arbitrarias, de acuerdo al modelo de Kubelka-Munk.

RESULTADOS Y DISCUSIONES EXPERIMENTALES

En el espectro se observa una región por debajo del cero de referencia tomado del espectro de absorción de la zeolita F9-NaX. La razón por la cual ocurre esto puede deberse al proceso de medición en sí, pues al realizar la corrida de referencia, se coloca frente al equipo una muestra de zeolita pura. En esta muestra, podemos percibir la existencia de la estructura esquelética de la zeolita, agua coordinada a la zeolita, agua atrapada por la zeolita en forma de humedad y aire, que contribuyen consecuentemente al fenómeno de absorción óptica total que mide el espectrofotómetro. Al realizar el proceso de medición de zeolita+Ag, se coloca frente al equipo una muestra que ahora contiene plata en sitios donde antes existía solamente aire y/o agua debido al proceso de síntesis, por lo tanto se obtiene menor contribución de aire y/o oxígeno en las regiones donde no absorbe la plata y al restar el equipo la señal de referencia, dada por la zeolita, hace que aparezca una “señal total” negativa. Siguiendo con el análisis general del espectro de absorción de la figura Fig. 4.3.1 no se observa entre los espectros de la plata, y al seleniuro de plata, una gran diferencia salvo en la intensidad y en una banda muy extendida centrada en 410 nm. En la sección 4.1 se mostró la coexistencia de Ag^0 y Ag_2Se , esto nos hace pensar que en la gráfica correspondiente a la plata de la figura 4.3.1, en la región de 350-800 nm, la señal es producida por plasmones superficiales en varias posiciones y en la gráfica correspondiente al Ag_2Se de la misma figura, para el mismo intervalo, la señal mostrada es producida por la presencia de nanopartículas de diferentes tamaños, las cuales se suman a las señales existentes asignada a nanopartículas metálicas. Se observan también unas bandas centradas en 287, 234 y 217 nm aproximadamente con intensidades menores a las generadas por la absorción de la matriz de zeolita, de aquí su ubicación por debajo del cero dado al tomar la zeolita como referencia. Estas bandas aparecen en la misma posición en ambos espectros (Ag y Ag_2Se) con diferencia en sus intensidades. Las bandas centradas en 287, 234 y 217 nm aproximadamente, que se muestran en la Fig. 4.3.1, se presentan en la misma posición en ambos espectros pero con diferentes intensidades. Este hecho muestra que se deben a la presencia de partículas de Ag e iones de Ag en la muestra. Las bandas centradas en 234 y 217 pueden ser asignadas a la absorción de cationes de plata [19]. Mientras que la centrada en 287 puede ser atribuida a la presencia de plasmones superficiales de plata. La posición del plasmon correspondiente a la plata ha sido reportada aproximadamente en 400 nm [51-53], lo que significa que en este caso se presenta un fuerte corrimiento hacia regiones de mayor energía.

RESULTADOS Y DISCUSIONES EXPERIMENTALES

Se ha reportado señales en posiciones muy diferentes a la antes mencionada, producidas por plasmones de nanopartículas de plata y se ha relacionado con la forma y tamaño de dichas nanopartículas [19,54,55].

La curva experimental de Ag_2Se fue ajustada a cinco picos gaussianos que se representan por la línea puntuada en la Fig. 4.3.2. Las bandas centradas aproximadamente en 590, 440, 375 y 340 nm, pueden ser asignadas a la absorción de poblaciones de nanopartículas de diferentes tamaños de Ag_2Se . La banda centrada en 340 nm ha sido reportada como absorción para nanopartículas de Ag_2Se con un band gap entre 1.13 y 3.65 eV, que difiere notablemente del estado bulk con un band gap de 0.15 eV y es atribuido a efectos de confinamiento cuántico [56,57]. Esta banda centrada 340 nm es de menor intensidad y de ancho medio que las otras tres y el band gap calculado es aproximadamente 1.375 eV, lo que significa que se tiene un tamaño medio de nanopartículas un poco mayor a las reportadas. Sin embargo se sigue observan los efectos de confinamiento cuántico comparados con el estado en bulk Ag_2Se .

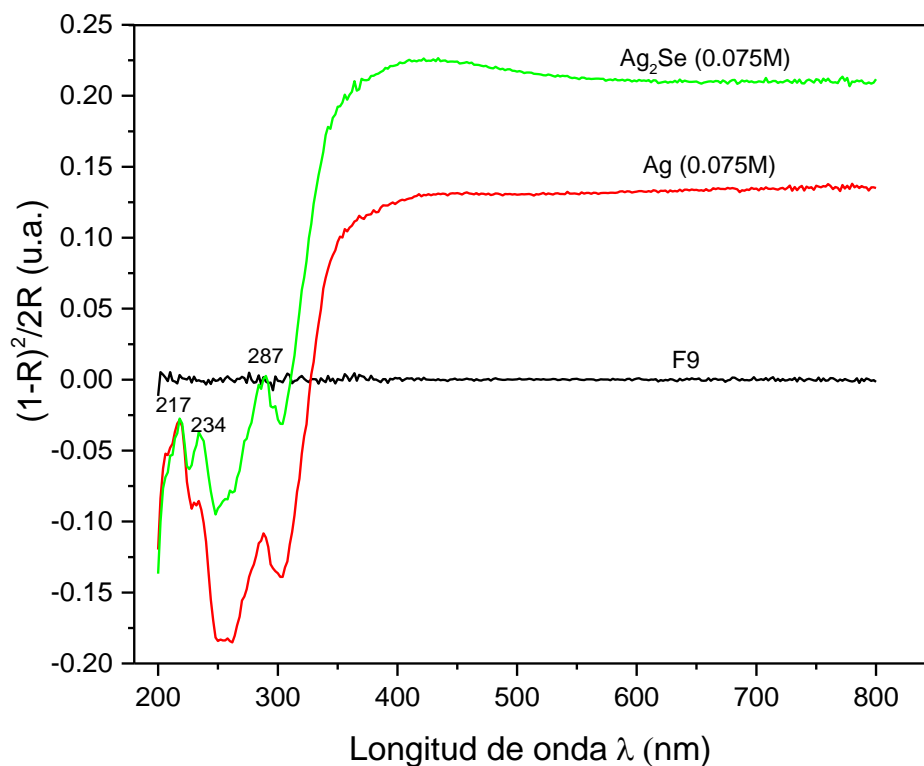


Fig. 4.3.1 Absorción óptica de Ag y Ag_2Se a 0.075M en F9-NaX

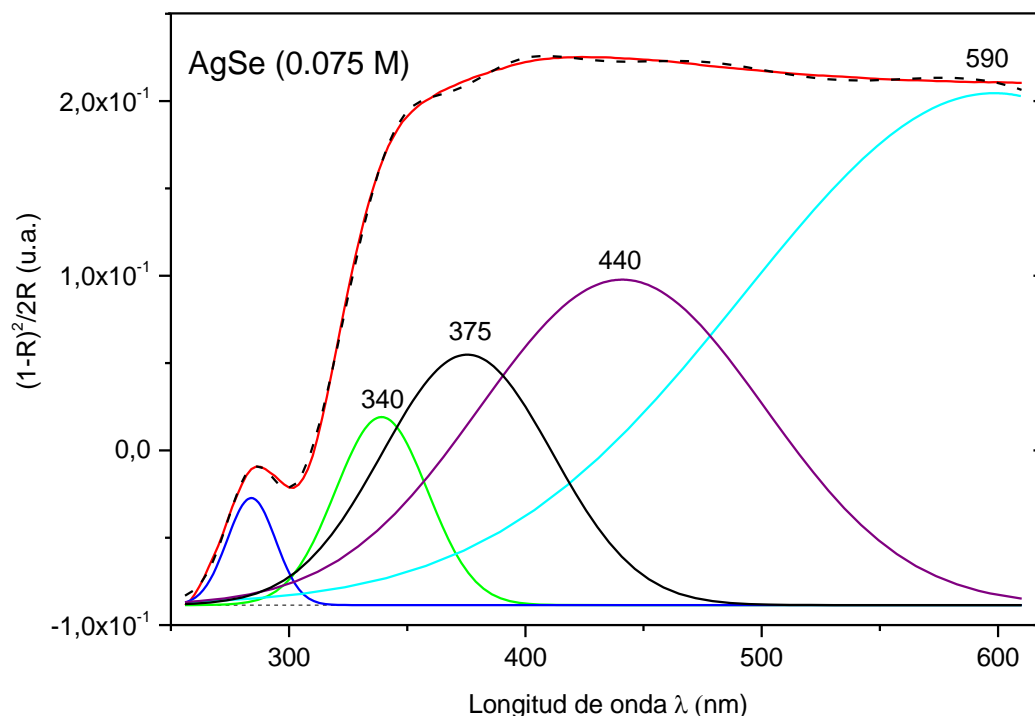


Fig. 4.3.2 Deconvolución de espectro de Ag_2Se a 0.075M en F9-NaX

La Fig. 4.3.3 corresponde a los espectros de absorción óptica de Ag y Ag_2Se con diversas molaridades alojados en la zeolita F9-NaX. En el eje horizontal tenemos la variación de las longitudes de onda en nanómetros, la cual fue barrida desde 200 hasta 1000 nm y en el eje vertical tenemos la absorbancia $[(1 - R)^2/2R]$, en unidades arbitrarias, de acuerdo al modelo de Kubelka-Munk. La muestra de Ag_2Se fue preparada a partir de un sistema zeolita- Ag^{1+} (0.02 M, 0.01 M y 0.001 M) y 0.5, 1 y 2.5 ml de Na_2SeSO_3 respectivamente, como se describe en el apartado de preparación de las muestras. Entre los dos espectros de Ag_2Se de menor molaridad no se observa cambios significativos excepto en la intensidad, sin embargo si se logra observar una gran diferencia con respecto al espectro de Ag, en particular en una banda bien extendida centrada aproximadamente en 410 nm. El espectro con mayor molaridad de Ag_2Se , por el contrario, muestra una banda intensa aproximadamente en la misma posición a la de los espectros de menor molaridad.

RESULTADOS Y DISCUSIONES EXPERIMENTALES

Las bandas centradas en 287, 234 y 217 nm aproximadamente, que se muestran en la Fig. 4.3.1, no aparecen en los espectros de absorción Ag de la Fig. 4.3.3, salvo unos pequeños picos en aproximadamente 234 y 297 nm que pueden ser atribuidos como ya se dijo a la presencia de cationes plata y de plasmones superficiales de plata, respectivamente. La curva experimental de Ag₂Se de mayor molaridad, fue ajustada a cinco picos gaussianos que se representan por la línea puntuada en la Fig. 4.3.4. Las bandas obtenidas y centradas aproximadamente en 590, 440, 375 y 340 nm, pueden ser asignadas a la absorción de poblaciones de nanopartículas de diferentes tamaños de Ag₂Se, pero estas se encuentran corridas a la derecha en comparación al espectro de Ag₂Se (0.075 M) analizado con anterioridad, salvo en la banda de 340 nm, que se mantuvo en la misma posición pero presenta un ancho medio mayor al mostrado en la Fig. 4.3.2., lo que interpretarse como una aumento en las poblaciones de nanoestructuras de Ag₂Se absorbiendo alrededor de esa longitud de onda. El band gap calculado para este caso corresponde a 1.73 eV, siendo mayor al calculado con anterioridad y que puede corresponder a poblaciones de nanopartículas de menor tamaño en la muestra.

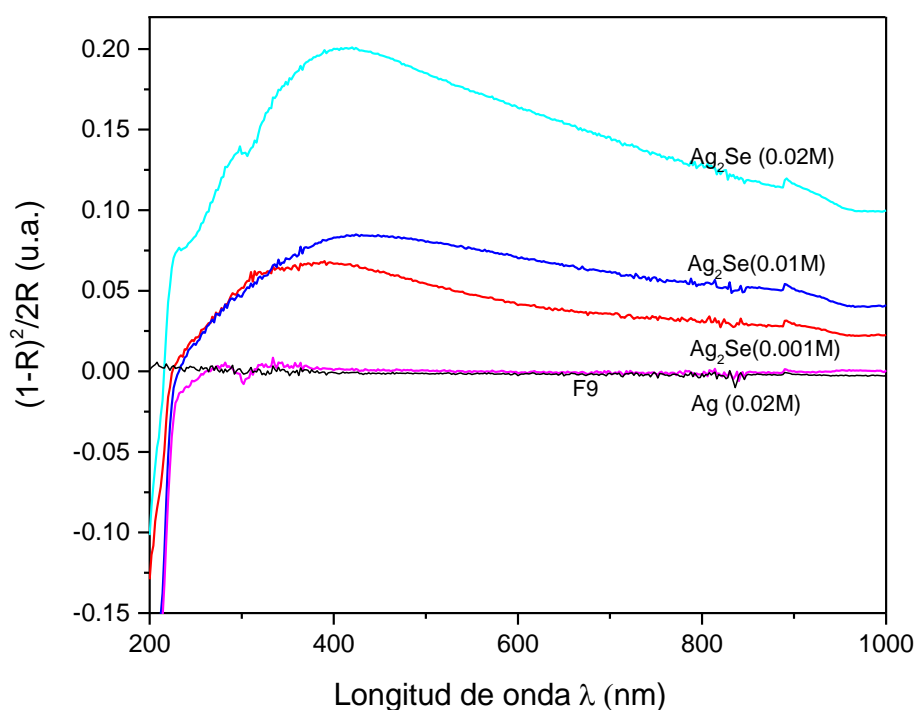


Fig. 4.3.3 Absorción óptica de Ag (0.02M), Ag₂Se (0.001M), Ag₂Se (0.01M) y Ag₂Se (0.02M)

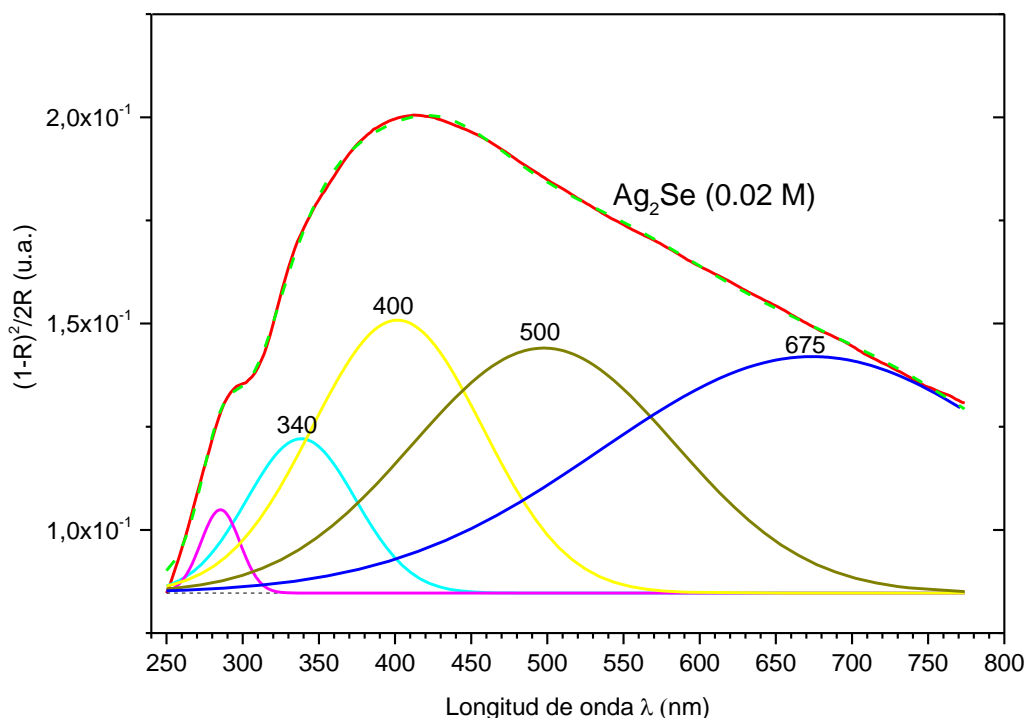


Fig. 4.3.4 Deconvolución de espectro de Ag₂Se a 0.02M

4.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

Los espectros en esta sección fueron obtenidos por Espectroscopia Raman en el equipo Micro Raman X0plora BX41TF OLYMPUS HORIBA Jobin IVON con un láser de argón clase 3B con 20 a 25 mW, a 532 nm. Las muestras de 0.075, 0,02 y 0.01 M, fueron caracterizadas por espectroscopia Raman, manifestando distintas propiedades en cada caso. La Fig. 4.4.1 muestra el espectro Raman de nanoparticulas de Ag y Ag₂Se en zeolita F9 como matriz. En el eje horizontal se encuentra la frecuencia dada en cm^{-1} y en el eje vertical tenemos la intensidad Raman medida en unidades arbitrarias. Respecto a los espectros de F9 y F9+Ag no se observan cambios significativos, salvo una banda centrada en 430 cm^{-1} .

RESULTADOS Y DISCUSIONES EXPERIMENTALES

En el espectro del sistema zeolita+Ag₂Se se observa un comportamiento muy distinto entre 60 y 200 cm⁻¹, en el cual se presenta un incremento de la intensidad Raman respecto a los espectros de F9 y del sistema F9+Ag. En particular se observa una banda entre 130 y 190 cm⁻¹ y centrada en 150 cm⁻¹. La zeolita F9 presenta una banda característica ubicada aproximadamente en 509 cm⁻¹ asociada a vibraciones de tipo Si-O-Al [58]. Debido a que la zeolita F9 no cuenta con bandas Raman a bajos números de onda, esta cualidad la hace atractiva para el estudio de propiedades vibracionales en puntos cuánticos y pequeñas nanopartículas. La banda centrada en 150 cm⁻¹ de la Fig. 4.4.1 puede ser asignada a modos vibracionales de nanopartículas de distintos tamaños de Ag₂Se. Aunque no existe mucha literatura sobre los modos vibracionales de nanoestructuras de Ag₂Se, el comportamiento de los espectros Raman y la información proveniente de la simulación de los clusters (AgSe)_n, (2 ≤ n ≤ 9) permiten concluir que esta banda Raman pueden ser atribuidas a nanopartículas de Ag₂Se. Debido a su tamaño tan pequeño muy probablemente estas no exhiben bandas Raman características del Ag₂Se en bulto.

El espectro experimental de Ag₂Se fue ajustado a dos picos gaussianos representados por la curva punteada de la Fig. 4.4.2. El pico centrada en aproximado 150 cm⁻¹ representa la actividad Raman de la población de nanopartículas de Ag₂Se de diferentes tamaños que exhiben modos de vibración característicos. En el capítulo de resultados y discusiones teóricas se realiza una asociación con más claridad el tipo de modo de vibración exhibido, por lo pronto se logra visualizar vibraciones características atribuidas a la presencia de nanopartículas de Ag₂Se.

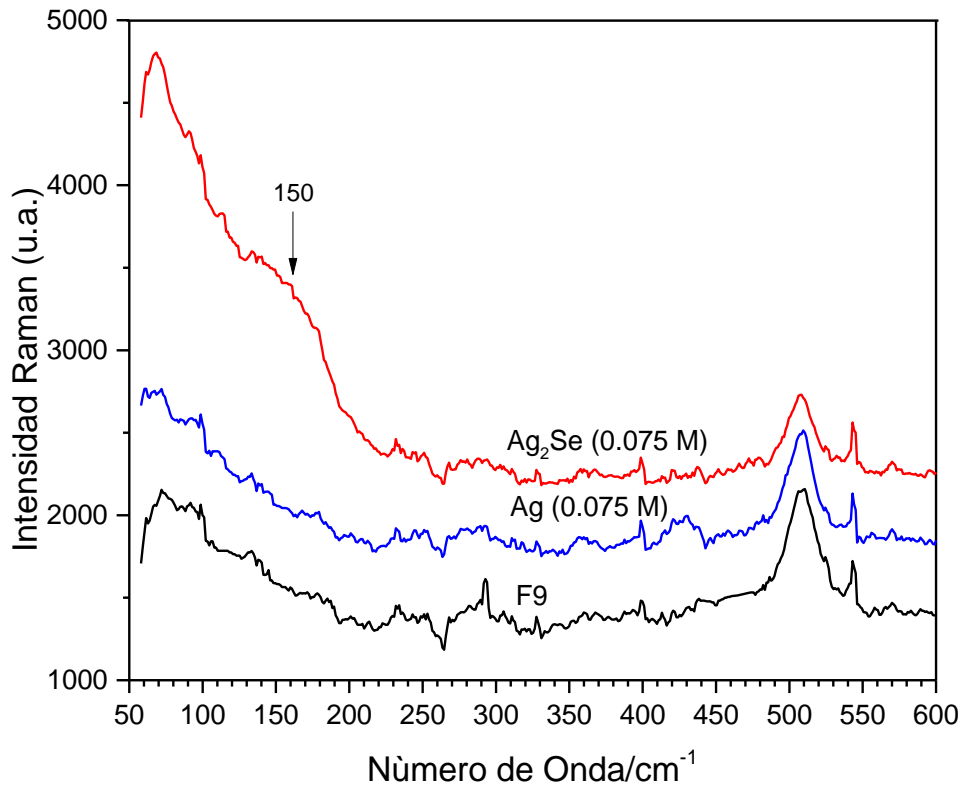


Fig. 4.4.1 Actividad Raman de F9, Ag y Ag_2Se a 0.075 M

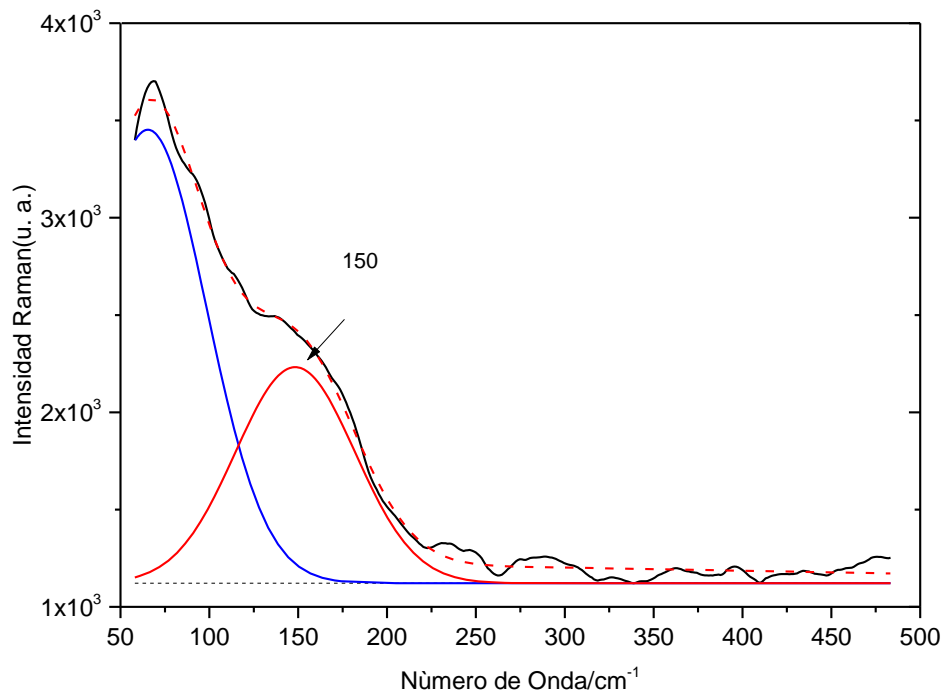


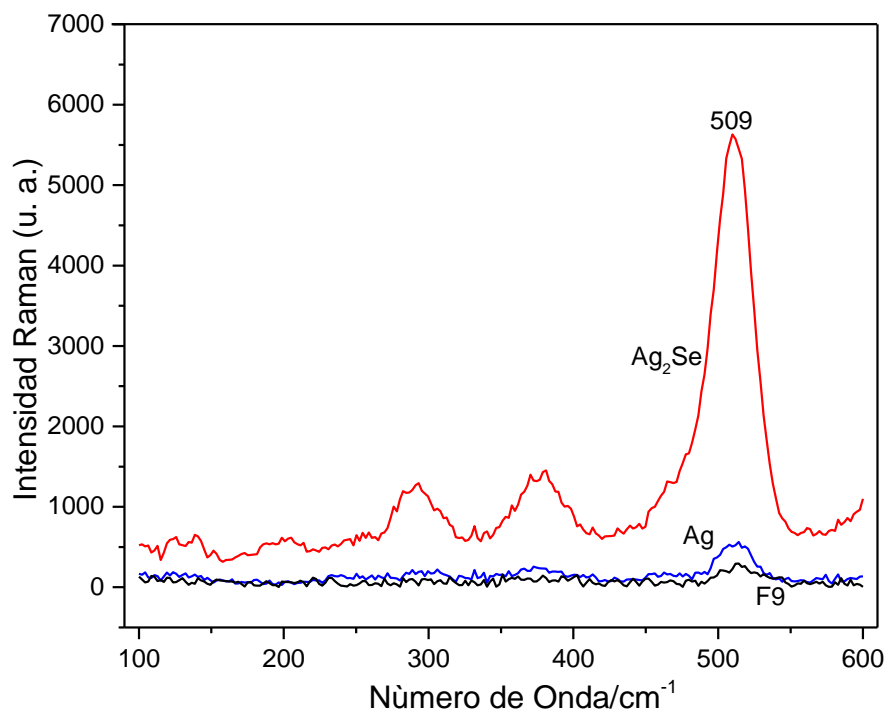
Fig. 4.4.2 Deconvolución al espectro Raman de Ag_2Se a 0.075 M

RESULTADOS Y DISCUSIONES EXPERIMENTALES

La Fig. 4.4.3 corresponde a espectros Raman de F9+NaX, y de los sistemas F9 + Ag (0.02M) y F9+Ag₂Se (0.001M), medidos entre 100 y 600 y entre 100 y 4000 cm⁻¹ respectivamente. En estos espectros se observa un incremento significativo del espectro Raman para el sistema F9+Ag₂Se, sobre todo comparado con las intensidades para mediciones superiores a 200 cm⁻¹ que se presentan en la Fig. 4.4.1. Se observa en la Fig. 4.4.3 a) una banda característica de la zeolita F9-NaX ubicada aproximadamente entre 508-510 cm⁻¹ asociada a vibraciones de tipo T-O-T, donde T=Al o T=Si [58,59] y en la cual se aprecia el gran incremento cuando se tiene el sistema F9+Ag₂Se (0.001M). La razón por la cual se presenta este incremento en la intensidades en los espectros Raman puede explicarse a través del efecto SERS (Surface-enhanced Raman scattering) producido por las nanopartículas de plata alojadas en la zeolita [60]. La explicación al fenómeno puede partir al considerar el efecto producido por la presencia de nanopartículas esféricas de plata, como fueron identificadas en el análisis de TEM, que están generando el incremento en los modos vibracionales tanto de Si-O-Al en la zeolita como de los modos de las nanopartículas de Ag₂Se. Esto conlleva a que una posible forma de explicar el fenómeno es a través del modelo de la esfera metálica, abordado con anterioridad en los referentes teóricos. De acuerdo a esto la radiación electromagnética total que llegaría tanto a las nanopartículas de Ag₂Se como a la zeolita estaría compuesta por una parte con aquella que el equipo Raman (láser de argón clase 3B con 20 a 25 mW, a 532 nm) manda a la muestra y por la proveniente con la misma frecuencia del proceso de difracción de las nanopartículas de plata. Según predice la teoría el resultado final es un incremento significativo en la radiación total dispersada o intensidad del efecto Raman. La aparición del pico entre 996 y 1060 cm⁻¹ en la Fig. 4.4.3 es atribuido al estiramiento antisimétrico del enlace T-O [58] el cual fue amplificado gracias al efecto SERS. El pico ubicado en 3464 es atribuido a las vibraciones correspondientes al H₂O contenido en la cavidad de la zeolita [61], mientras que los picos ubicados en 2050 y 2177 cm⁻¹ suponemos que se deben a modos vibracionales amplificados del tipo Al-H.

RESULTADOS Y DISCUSIONES EXPERIMENTALES

a)



b)

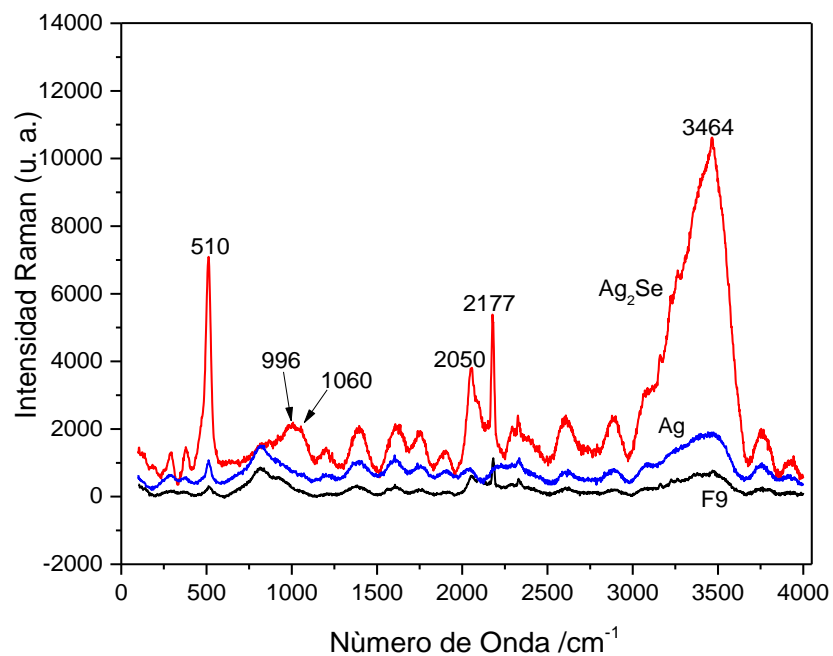


Fig. 4.4.3 Espectros Raman de F9, Ag y Ag₂Se a 0.001M medida de a) 100-600 cm⁻¹ b) 100-4000 cm⁻¹

CAPÍTULO 5

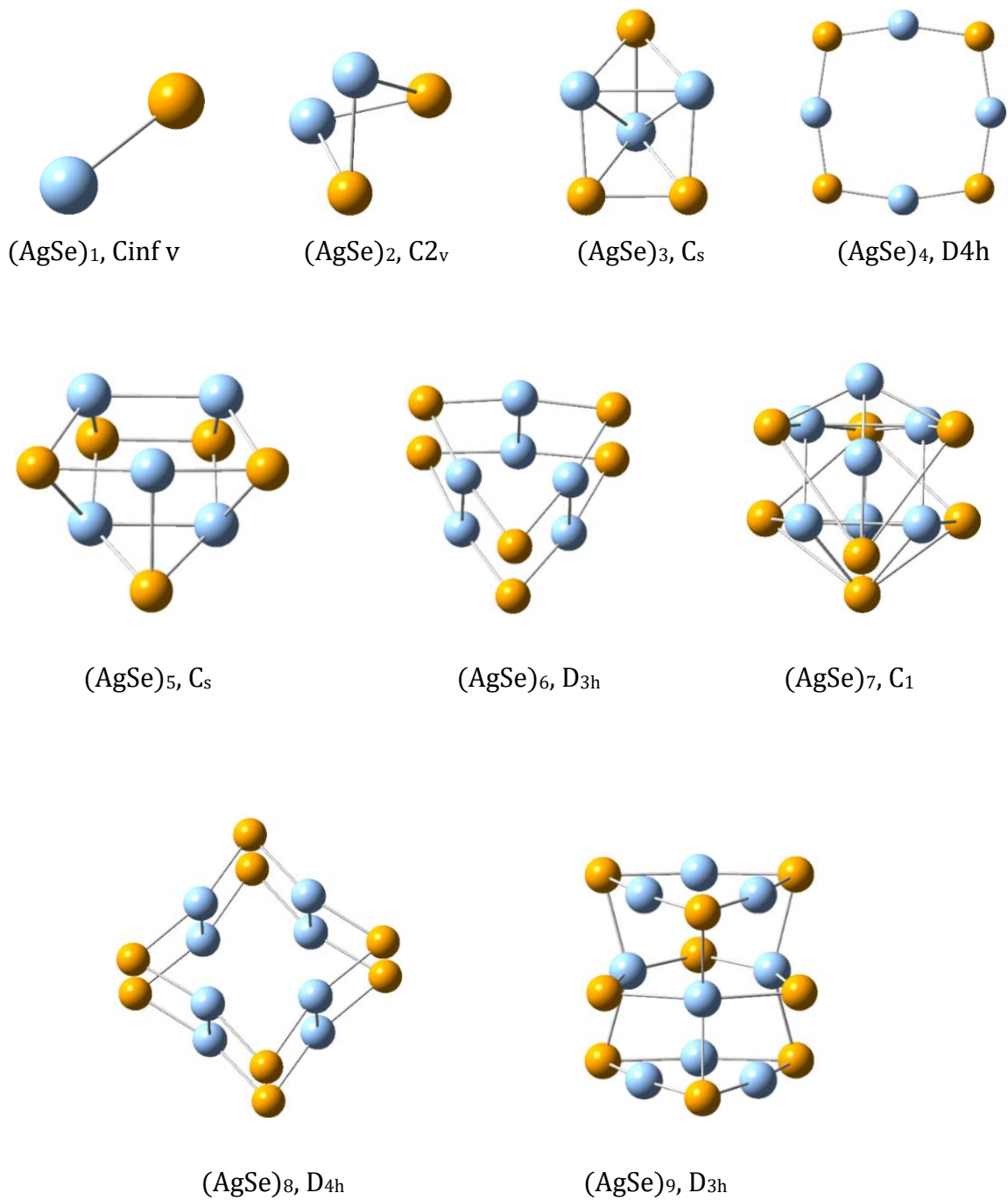
5. RESULTADOS Y DISCUSIONES TEÓRICAS

En este capítulo se presenta la información obtenida de la simulación de los distintos clústers de $(\text{AgSe})_n$, con n par, por medio del uso del software Gaussian 09, la teoría DFT y los niveles de aproximación LSDA y B3LYP. Se inicia por realizar un análisis con la presentación y descripción de los clústers obtenidos, como lo es su grupo de simetría, distancia de enlace y la tendencia estructural, para luego pasar a estudiar los parámetros de estabilidad que permiten predecir su existencia en los productos experimentales. Finalmente se realiza la comparación de la espectroscopía Raman de las nanopartículas sintetizadas con la información teórica obtenida de cada clústers, de esta manera se puede llegar a obtener un buen respaldo al proceso experimental.

5.1. CALCULOS ESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES DE CLUSTERS $(\text{AgSe})_n$

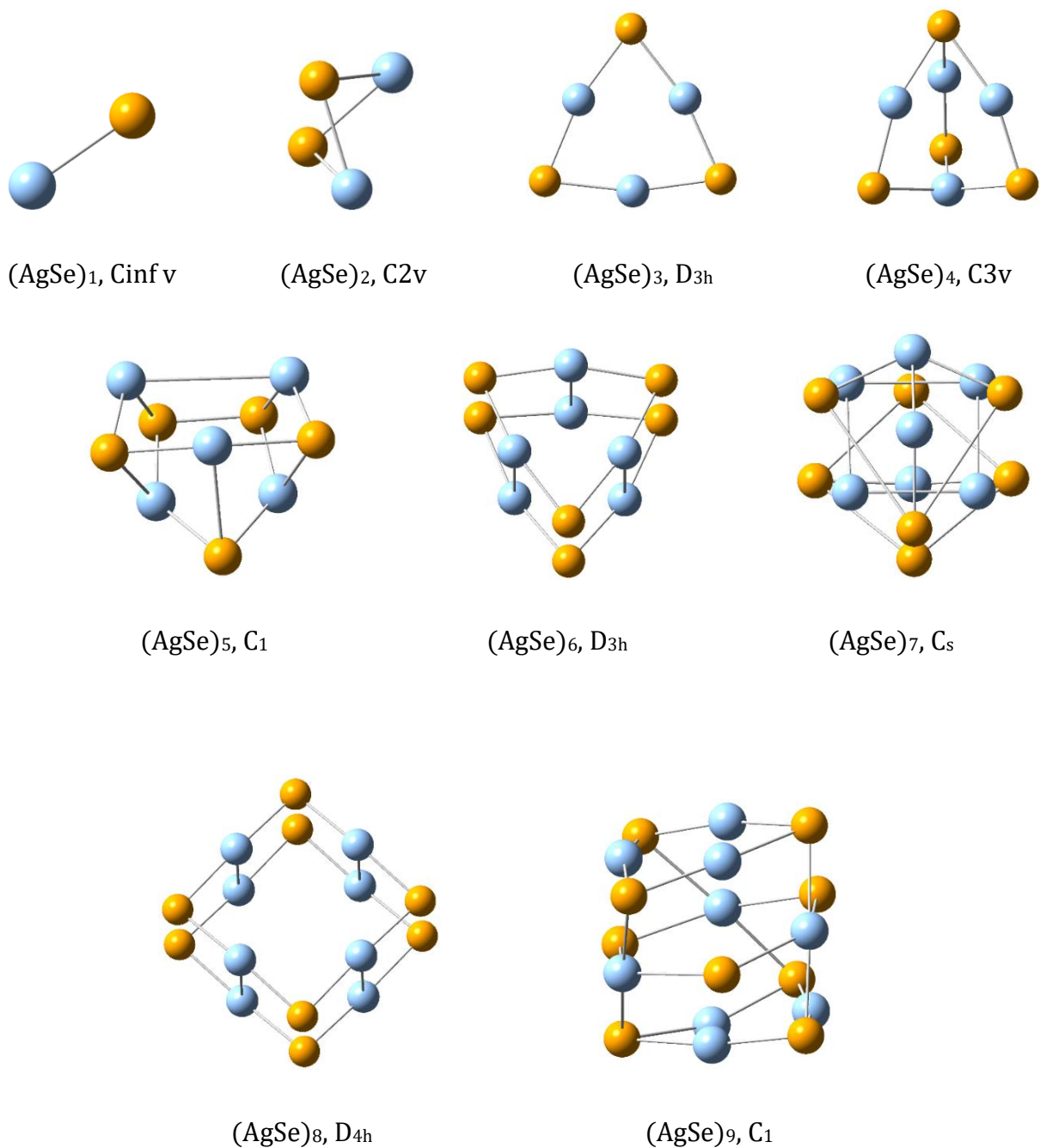
En la Fig. 5.1.1 se muestran los clústers de $(\text{AgSe})_n$ simulados con el paquete computacional Gaussian 09, con la teoría del funcional de la densidad y los niveles de aproximación LSDA/LanL2DZ y B3LYP/LanL2DZ. En esta figura se observan los grupos de simetría que corresponden a cada uno de los clústers simulados. La mayoría de las geometrías de menor energía obtenidas son las mismas para ambos niveles de aproximación.

RESULTADOS Y DISCUSIONES TEÓRICAS



a)

RESULTADOS Y DISCUSIONES TEÓRICAS



b)

Fig. 5.1.1 Clústers de mínima energía y su grupo espacial simulados con DFT y los niveles de aproximación a) LSDA y b) B3LYP

RESULTADOS Y DISCUSIONES TEÓRICAS

Para el nivel de aproximación B3LYP con el conjunto base LANL2DZ, para el caso $(\text{AgSe})_1$, se obtuvo una distancia de enlace de 2.634 Å, similar a la reportada de 2.630 Å [62]. Para el clúster $(\text{AgSe})_2$, se obtiene una estructura de tipo triangular con una longitud entre los enlaces de Ag-Ag y Se-Se de 2.96 Å y 2.95 Å respectivamente para este mismo nivel de teoría. A partir de los clústers $(\text{AgSe})_{4-9}$ se observa un comportamiento con gran periodicidad para desarrollar estructuras de tipo tubulares. Este comportamiento se observa más claramente en el caso $(\text{AgSe})_9$, de tal manera que estas estructuras pueden llegar a representar etapas tempranas de crecimiento para nanoalambres de seleniuro de plata [63].

La diferencia de energía entre el HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y el LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) para las clústers de mínima energía obtenidos para LSDA y B3LYP se muestran en la **Tabla 5.1.1**. Se puede observar que la variación de esta energía se encuentra alrededor de 1.9 eV para B3LYP y 0.91 eV para LSDA. Comparando estos resultados con los obtenidos experimentalmente de 1.375 eV para la muestra de 0.075M y de 1.73 eV para la muestra de 0.02 M, se observa una buena aproximación dado el corrimiento hacia la derecha del band gap por los efectos de confinamiento cuántico. Este comportamiento se ilustra en la **Fig. 5.1.2**, donde el eje vertical corresponde a la energía en eV y el eje horizontal al tamaño del clúster. Para ambos niveles de aproximación, se observa una tendencia del Gap a disminuir a medida que se consideran clústers con un número de átomos cada vez mayor. Este hecho concuerda con el comportamiento del band gap calculado experimentalmente para las nanopartículas de Ag_2Se en F9, como se mencionó con anterioridad.

Tabla 5.1.1 GAP de los Clúster de mínima energía simulados con DFT y los niveles de aproximación LSDA Y b3LYP

N	B3LYP			LSDA		
	HOMO	LUMO	GAP (eV)	HOMO	LUMO	GAP (eV)
2	-0.22334	-0.11767	2.875426947	-0.21766	-0.15459	1.716221989
4	-0.20248	-0.11294	2.436507323	-0.21164	-0.17749	0.929268764
6	-0.26176	-0.17621	2.327933901	-0.16314	-0.24177	2.139631124
8	-0.25198	-0.2148	1.011719257	-0.2528	-0.24843	0.118913748
10	-0.23674	-0.18662	1.363834566	-0.22739	-0.21895	0.229664081
12	-0.24294	-0.13826	2.848487677	-0.23954	-0.18642	1.445468718
14	-0.2368	-0.18375	1.443563921	-0.22394	-0.21897	0.135240578
16	-0.2228	-0.20053	0.605997522	-0.23026	-0.1899	1.098251458
18	-0.2279	-0.1859	1.142878128	-0.24028	-0.22729	0.353475878

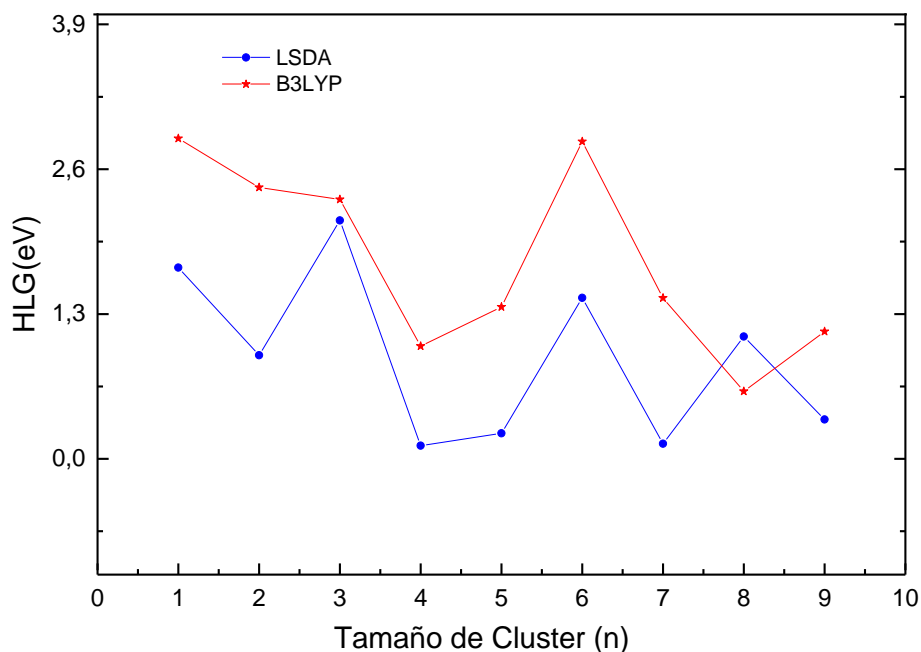


Fig. 5.1.2 Representación gráfica del GAP de los Clústers de LSDA Y b3LYP

Se realizó un estudio acerca de la estabilidad de los clústers, mediante parámetros que dependen de la mínima energía calculada para cada estructura a los niveles de aproximación empleados. La energía de enlace media (Average Binding Energy (ABE)) se define como la energía necesaria promedio para separar un átomo de los clústers $(AgSe)_n$. En los distintos clústers de $(AgSe)_n$ para los funcionales LSDA y B3LYP se observa la ABE en la Fig. 5.1.3. Su expresión se define en la ecuación (5.1.1).

$$ABE = \frac{n(E(Ag) + E(Se)) - E((AgSe)_n)}{n} \quad (5.1.1)$$

Donde $E(Ag)$, $E(Se)$ y $E((AgSe)_n)$ son la energía de un átomo aislado de Ag, un átomo aislado de Se y del clúster $(AgSe)_n$ respectivamente. Se puede observar una tendencia creciente de la energía de enlace para ambos funcionales.

RESULTADOS Y DISCUSIONES TEÓRICAS

El crecimiento para los tres primeros clúster con B3LYP son más uniformes que en LSDA, mostrándose un decaimiento para este último funcional, de la energía de enlace del tercer clúster. En los clústers con mayor número de átomos se observa un mayor ABE como es el caso de las estructuras $(AgSe)_6$ y $(AgSe)_8$ para ambos funcionales, significando esto que se trata de los más estables y por ende más probables de encontrar en los productos experimentales.

La segunda diferencia en la energía ($\Delta_2 E$) es un parámetro de estabilidad aplicable a los clústers de $(AgSe)_n$, este nos brinda información entre las energías de los clústers vecinos. Este parámetro genera un gráfico de tipo “ZicZac”, donde los casos con picos positivos son comúnmente llamados clústers de números “mágicos”. Para estos casos se dice que tienden a poseer mayor estabilidad. Su expresión se define en la ecuación (5.1.2):

$$\Delta_2 E = E((AgSe)_{n+1}) + E((AgSe)_{n-1}) - 2E((AgSe)_n) \quad (5.1.2)$$

Los valores obtenidos para la segunda diferencia de energía ($\Delta_2 E$) se exhiben en la **Fig. 5.1.4**. En esta se observa que para los casos $n=6$ y 8 se presentan grandes picos positivos, lo que significa que son los que presentan mayor estabilidad con ambos niveles de aproximación y concuerda muy bien con la información aportada por el ABE. De forma aislada se muestran picos positivos para los clusters $n=2$ para LSDA y $n=3$ para B3LYP. También es claro observar que los clústers $(AgSe)_4$, $(AgSe)_7$ son los menos estables.

La energía de fragmentación E_f se define: como la diferencia de energías entre el clúster o molécula y los componentes fragmentados. Este parámetro de estabilidad, es ampliamente usado para establecer, del grupo de estructuras estudiadas; cuales son las estructuras que presentan mayor energía para ser fragmentadas o en caso contrario, las que presentan menor energía para ser fragmentadas. Este parámetro implícitamente muestra información acerca de la estabilidad de cada clúster. Para la energía de los clústers $(AgSe)_n$ la expresión de la E_f queda descrita por la ecuación (5.1.3):

$$E_f = E(\text{AgSe})_m + E(\text{AgSe})_{n-m} - E(\text{AgSe})_n, \text{ con } m < n \quad (5.1.3)$$

La Fig. 5.1.5 muestra la E_f de los casos relevantes seleccionados. Para el nivel de aproximación B3LYP/LANL2DZ, se observa el valor más intenso en la E_f para el caso de la fragmentación del $(\text{AgSe})_6$ en $(\text{AgSe})_3$ y $(\text{AgSe})_3$, igualmente ocurre para LSDA/LANL2DZ, lo cual indica que se requiere de mayor energía para fragmentar esta estructura en los casos $(\text{AgSe})_3 + (\text{AgSe})_3$. Esto por primeros principios es una reacción con poca probabilidad de ocurrir. Lo cual indica que la estructura $(\text{AgSe})_6$ presenta alta estabilidad para mantenerse propiamente en la geometría con grupo puntual D_{3h} . Para el caso de $(\text{AgSe})_8$ igualmente se requiere bastante energía para fragmentarlos en los casos $(\text{AgSe})_4 + (\text{AgSe})_4$, sin embargo adicionalmente se observa un mínimo global para este parámetro en el caso de la fragmentación del $(\text{AgSe})_8$ indicando que puede fragmentarse con mayor facilidad esta estructura en los componentes $(\text{AgSe})_6 + (\text{AgSe})_2$. Esto confirma el resultado anterior, corroborando que la estructura $(\text{AgSe})_6$ es una estructura con mayor probabilidad energética para coexistir.

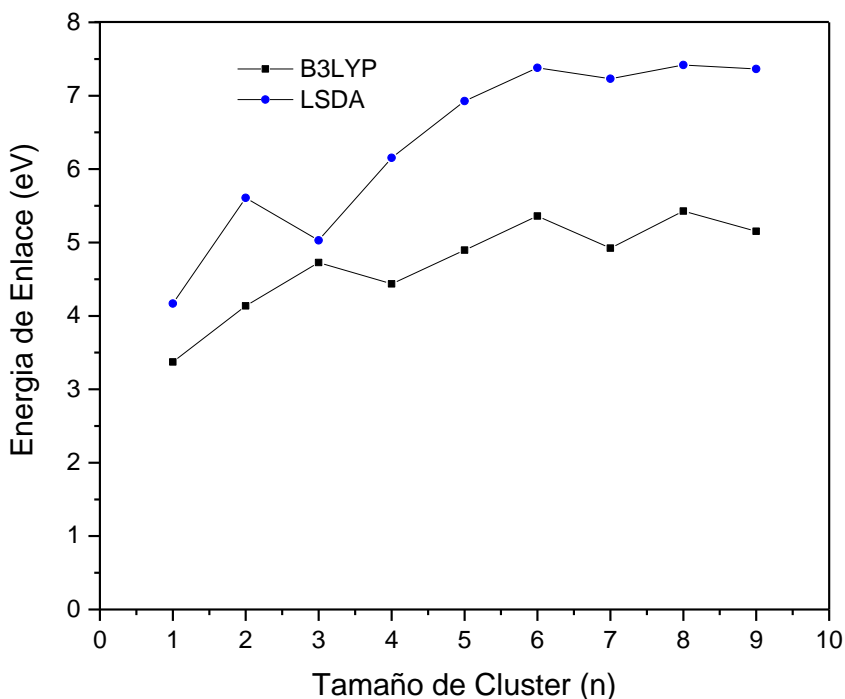


Fig. 5.1.3 Energía de enlace de los Clústers de LSDA Y b3LYP

RESULTADOS Y DISCUSIONES TEÓRICAS

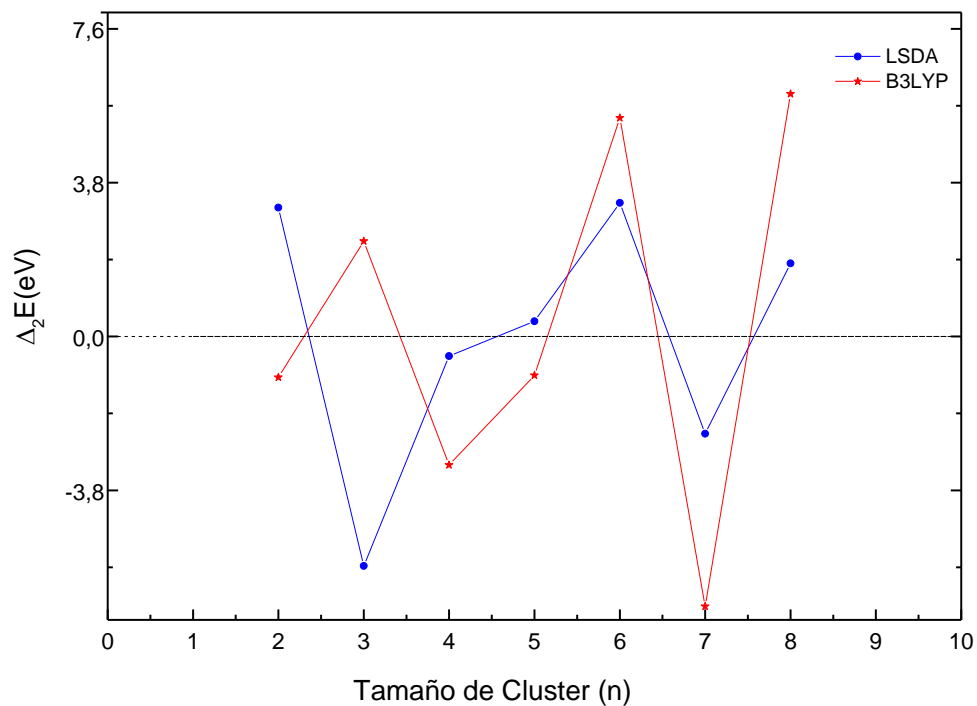
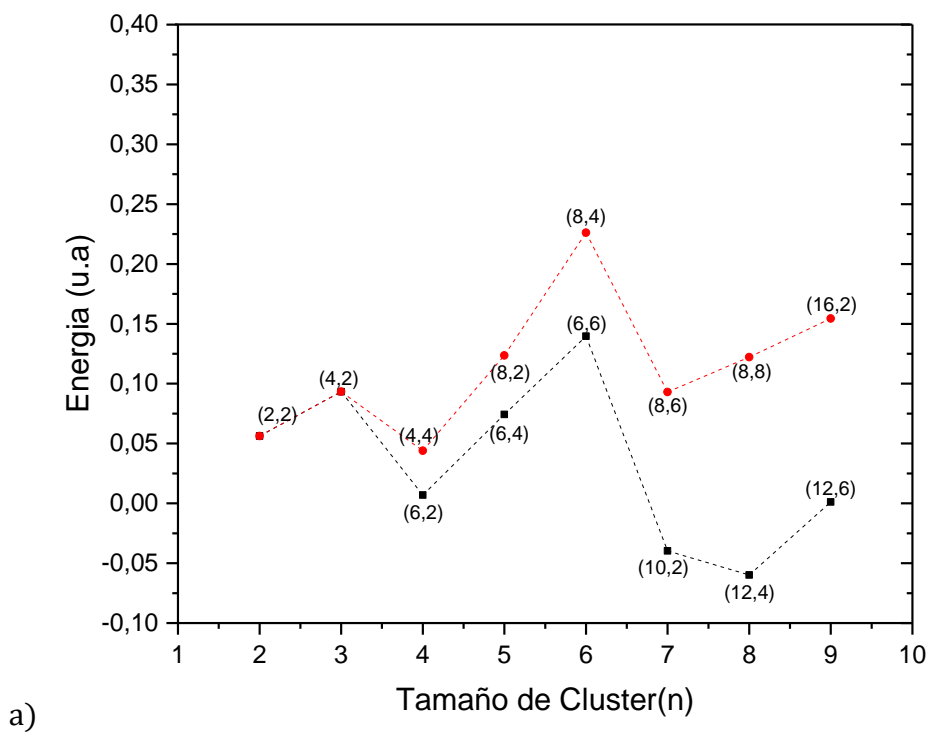
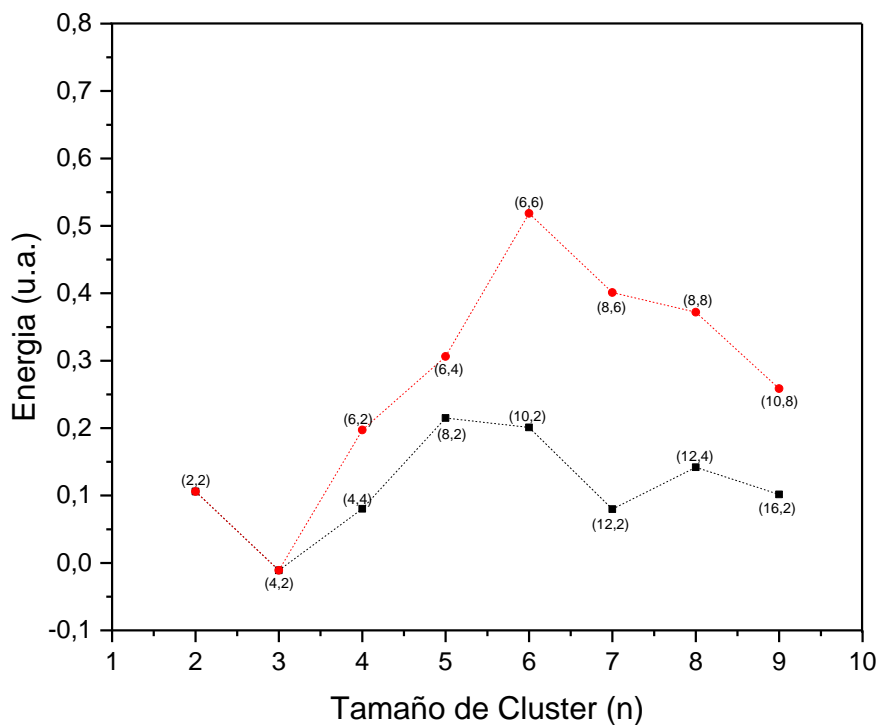


Fig. 5.1.4 Segunda diferencia de energías de los Clústers de LSDA Y b3LYP





b)

Fig. 5.1.5 Energía de fragmentación de los Clústers de a) LSDA b) b3LYP

Los clústers $(AgSe)_n$ presentan un modo de vibración de mayor intensidad que corresponde al modo de vibración radial. La frecuencia de este, presenta un decaimiento progresivo a medida que se consideran clústers con un número mayor de átomos. Este comportamiento ocurre para los clúster obtenidos tanto con B3LYP/LANL2DZ como con LSDA/LANL2DZ. La dependencia del modo de vibración radial respecto al número de átomos en cada caso se muestra en la Fig. 5.1.6. Debido a la subestimación en la longitud de enlace interatómica que presenta el nivel de aproximación LSDA, los modos de vibración aparecen en todos los casos a mayores números de onda que los obtenidos por el nivel de aproximación B3LYP. Para estos modos de vibración radial se detectaron modos activos de actividad Raman para los clústers $(AgSe)_n$ mediante la DFT.

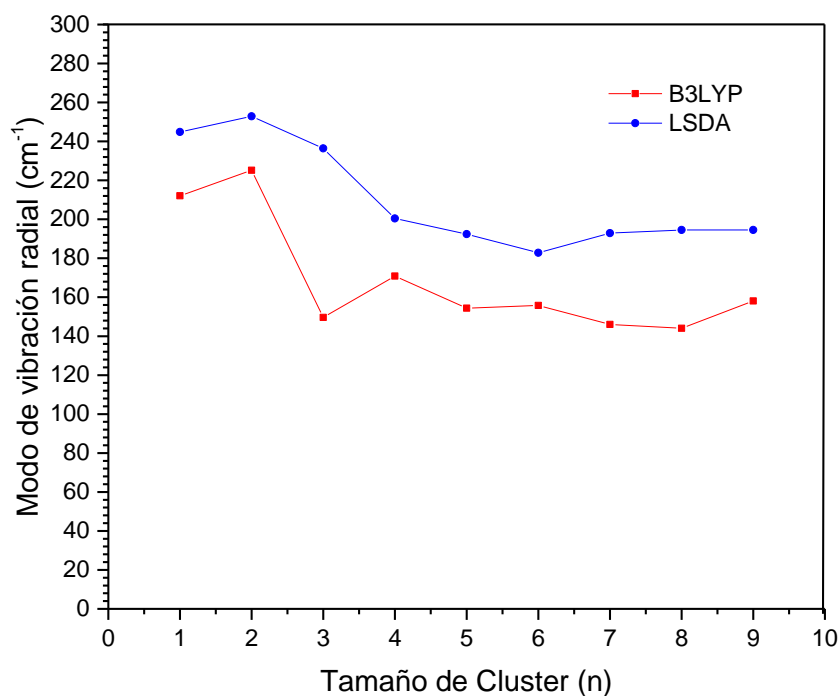


Fig. 5.1.6 Modo de vibración radial de los clústers LSDA y B3LYP

Los modos Raman de tipo “Respiración Radial” (Radial Breathing Mode (RBM)), particularmente progresivo en los casos estudiados, se muestran ubicados entre 150-225 cm^{-1} para ambos niveles de aproximación. Este modo se destaca del resto de frecuencias armónicas calculadas debido a su mayor intensidad relativa en el espectro Raman predicho en cada clúster y su posición corresponde muy bien con la espectroscopía Raman obtenida para el sistema F9+Ag₂Se (0.075M). La Fig. 5.1.7 muestra la superposición de los modos Raman tipo RBM sobre el espectro Raman del sistema F9+Ag₂Se (0.075M). Se puede observar una muy buena correspondencia de los modos obtenidos con DFT y las aproximaciones LSDA y B3LYP en el intervalo 150-225 cm^{-1} que está centrado en 150 cm^{-1} correspondiente al espectrograma del sistema F9+Ag₂Se (0.075M). Puede observarse que el método B3LYP muestra una mejor aproximación, pero en general, existe una muy buena concordancia entre la actividad Raman de las nanopartículas de Ag₂Se embebidas en zeolita F9 y el obtenido con DFT de los clústers de (AgSe)_n. La curva experimental de F9+Ag₂Se (0.075M), fue ajustada a dos picos gaussianos como se muestra en la Fig. 5.1.8.

RESULTADOS Y DISCUSIONES TEÓRICAS

El pico centrado en 150 cm^{-1} corresponde a la actividad Raman de nanopartículas de Ag_2Se , como ya fue identificado con anterioridad. La posición de este pico concuerda bastante bien con la actividad Raman de los clúster calculados con DFT y los niveles empleados. A medida que se consideran clúster de mayor número de átomos, la actividad Raman teórica tiende a aproximarse cada vez más al pico en 150 cm^{-1} de los datos experimentales, para ambos métodos de aproximación, presentándose mejor en el caso de B3LYP. Adicionalmente el estudio de los parámetros de estabilidad de los clúster ubica al clústers $(\text{AgSe})_6$ como una de las estructuras más estables y este posee un RBM ubicado en 155.8 cm^{-1} para el nivel de aproximación B3LYP/LANL2DZ, concordando muy bien con la banda obtenida experimentalmente en 150 cm^{-1} .

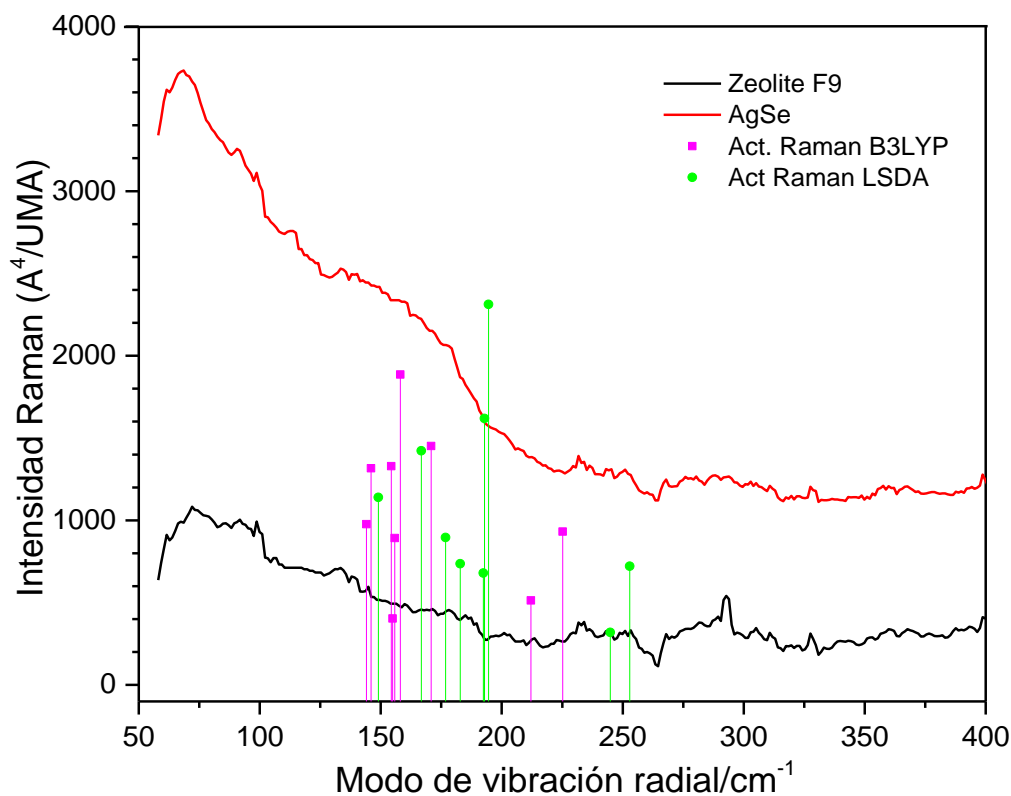


Fig. 5.1.7 Superposición de los modos Raman de los clústers LSDA y B3LYP en los espectrogramas experimentales (Escala 1:29.1).

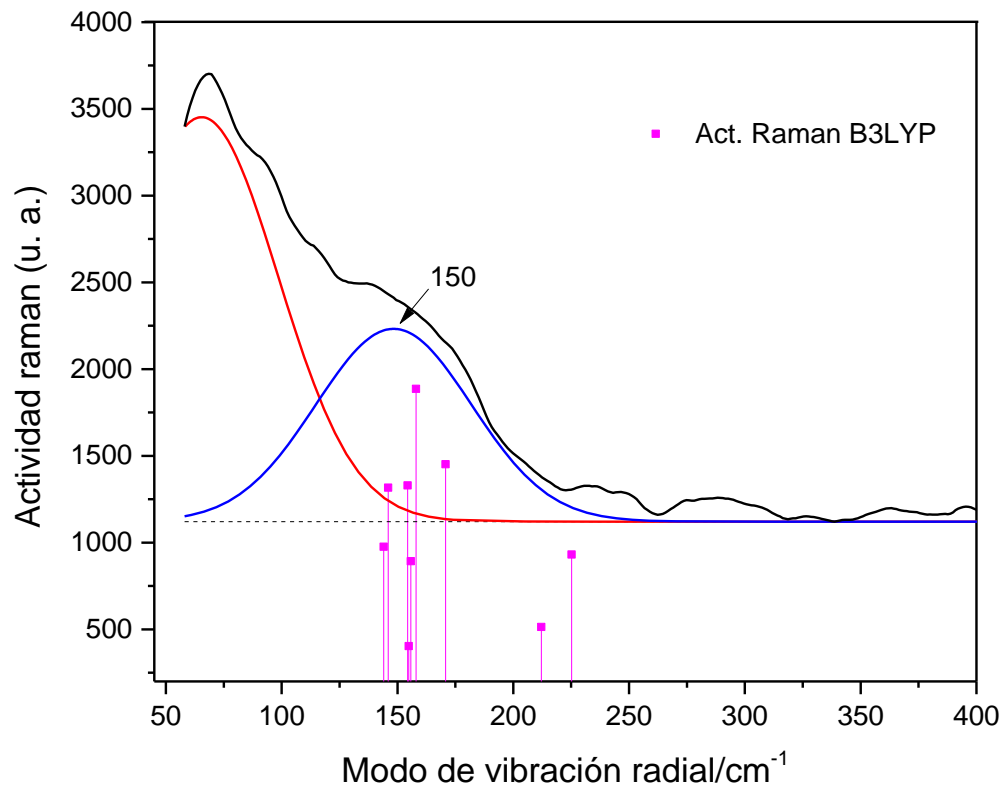


Fig. 5.1.8 Superposición de los modos Raman de los clústers B3LYP en la Convolución del espectrograma de Ag₂Se (0.075M).

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSIONES, APORTACIONES Y TRABAJO FUTURO.

En este apartado se presentan las principales conclusiones que se obtuvieron del proceso de análisis de la información experimental y teórica obtenida de las nanoestructuras de Ag_2Se , así como también el trabajo que fue enviado para su revisión en la revista *Materials Letters* y por último registrar las proyecciones del trabajo futuro que se ha planeado de la presente tesis.

6.1 CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se determinaron las principales propiedades y características de las nanopartículas de Ag_2Se sintetizadas en zeolita sintética F9-NaX bajo el método químico hidrotermal. Después de realizar un análisis de la información obtenida tanto experimental como teórica, se pueden llegar a las siguientes conclusiones:

- Gracias a las propiedades de fácil intercambio iónico de la zeolita sintética F9-NaX se pueden obtener nanopartículas de Ag y Ag_2Se esféricas con una muy buena cristalización correspondientes al sistema cristalino cúbico, de grupo espacial **Im-3m** y número de grupo espacial **229** y estas pueden exhibir diferentes propiedades en función de la molaridad empleada en su síntesis. Las nanopartículas obtenidas exhiben efectos de confinamiento cuántico, dado que se muestran un corrimiento

CONCLUSIONES, APORTACIONES Y TRABAJO FUTURO

hacia la derecha del band gap de 0.15 eV del Ag₂Se en volumen hasta 1.375 eV y 1.73 eV que concuerda muy bien a los reportados entre 1.13 y 3.65 eV.

- El Ag₂Se muestra una significativa actividad Raman que puede ser asignada por vibraciones de tipo “respiración radial”. Este modo corresponde a poblaciones de nanopartículas obtenidas con la síntesis de mayor molaridad de Ag y Se empleados, mientras que las nanopartículas obtenidas con la menor molaridad exhiben un efecto diferentes que se puede explicar a través de la consideración del efectos SERS. Para pequeñas concentraciones de Ag₂Se se observa que el efecto SERS tiene mayor amplificación que en las muestras que contienen únicamente plata, a la misma concentración. Esto determina que nanopartículas semiconductoras de Ag₂Se pueden usarse como sustrato para el estudio del efecto SERS. Abriendo una nueva posibilidad de bio-compatibilidad en ciertos semiconductores nanoestructurados. Se observaron incrementos significativos en las vibraciones de la zeolita aproximadamente entre 508-510 cm⁻¹ asociada a vibraciones de tipo T-O-T, donde T=Al o T=Si, de su estructura esquelética, igualmente en las vibraciones correspondientes al H₂O contenido en la cavidad centrado en 3464 cm⁻¹.
- Mediante el uso del paquete computacional Gaussian 09W se obtuvo clústers de mínima energía de (AgSe)_n, en los niveles de aproximación LSDA y B3LYP y la base LANL2DZ. Se obtuvo una distancia de enlace de 2.634 Å, similar a la reportada de 2.630 Å; para (AgSe)₂, se obtiene una estructura de tipo triangular con una longitud entre los enlaces de Ag-Ag y Se-Se de 2.96 Å y 2.95 Å respectivamente y a partir de (AgSe)₄₋₉ se observa un comportamiento con gran periodicidad para desarrollar estructuras de tipo tubulares, presentándose más claramente en el caso (AgSe)₉, de tal manera que estas estructuras pueden llegar a representar etapas tempranas de crecimiento para nanoalambres de seleniuro de plata. El clúster de mínima energía calculado que presenta una mayor estabilidad debido a una mayor energía de fragmentación, es el cluster (AgSe)₆. Esto se corrobora por otros parámetros de estabilidad como la ABE y la segunda diferencia de la energía al obtener un máximo positivo, para ambos niveles de aproximación LSDA y B3LYP.

- La actividad Raman de los clústers de mínima energía calculados por DFT presentan un modo de vibración de mayor intensidad que corresponde al modo de vibración radial. Este modo se destaca del resto de frecuencias armónicas calculadas debido a su mayor intensidad relativa en el espectro Raman predicho en cada clúster y su posición corresponde muy bien con a la banda Raman obtenida experimentalmente para las nanopartículas de Ag₂Se.

6.2 APORTACIONES

- Posters **ABSORCIÓN ÓPTICA Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SELENURO DE PLATA EN ZEOLITA SINTÉTICA** y **ABSORCIÓN ÓPTICA Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE SULFURO DE PLATA EN ZEOLITA SINTÉTICA** presentados en los congresos **XIII Encuentro de Óptica y a la IV Conferencia Andina y del Caribe en Óptica y sus Aplicaciones**, celebrado en Medellín, Colombia del 11 al 15 de noviembre del 2013.
- Posters **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER SELENIDE NANOPARTICLES IN ZEOLITE F9** y **SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF SILVER SULFIDE NANOPARTICLES IN ZEOLITE F9** en el **XXIII International Materials Research Congress** en Cancun, México del 17 al 21 de Agosto del 2014.
- Artículo enviado titulado **Radial Breathing Modes in Silver Selenide Quantum Dots** y colaboración conjunta en los artículos **Optical, structural and vibrational properties of Ag₂S nanoparticles obtained from F9 zeolite matrix** y **Instant Synthesis of Gold Nanoparticles at Room Temperature**.

6.3 TRABAJO FUTURO

- Obtener la síntesis y el estudio de las propiedades estudiadas en la presente tesis del material sintetizado, en otras matrices.
- Síntesis de otros materiales en la misma matriz F9-NaX y realizar el mismo estudio de las propiedades vibracionales teóricas y experimentales.
- Simulación de estructuras más complejas incluyendo la estructura de una jaula de F9-NaX
- Estudio del comportamiento del efecto SERS variando apropiadamente la molaridad de la síntesis del material estudiado.

BIBLIGRAFÍA

- [1] Sheng-Yi Zhang, Juan Zhang, Hong-Yan Wang, Hong-Yuan Chen, *Materials Letters*, 58 (2004) 2590.
- [2] Hongcheng Li, Jinsong Zhang, Thanh Wang, Wenru Luo, Qunfang Zhou, Guibin Jiang, *Aquatic Toxicology*, 89 (2008) 251.
- [3] Maryam Jafari, Masoud Salavati-Niasari, Fatemeh Mohandes, *J Inorg Organomet Polym*, 23 (2013) 357.
- [4] M C Santhosh Kumar and Pradeep, *Semicond. Sci. Technol.* **17** (2002) 261.
- [5] G. Mie, "Beiträge zur Optik Trüber Medien, speziell Kolloidaler Metallösungen," *Ann. Phys.* 25, 377– 452 (1908).
- [6] J. Carlos Cheang Wong. *Revista Digital Universitaria*, 6 (2005) 7.
- [7] N.S. Flores-López, J. Castro-Rosas, R. Ramírez-Bon, A. Mendoza-Córdova, E. Larios-Rodríguez, and M. Flores-Acosta *Journal of Molecular Structure*, 1028 (2012)110.
- [8] Flores-Acosta M, Sotelo-Lerma M, Arizpe-Chávez H, Castellón-Barraza FF, Ramírez-Bon R *Solid State Communications*, 128 (2003) 407.
- [9] Flores-Acosta M, Pérez-Salas R, Sotelo-Lerma M, Castellón-Barraza FF, Ramírez-Bon R *Adv. In Tech. of Mat. And Mat. Proc. J.*, 7 (2005)101.
- [10] M. Cortez-Valadez, F. Rodríguez Melgarejo, M. Flores-Acosta, J.F. Román-Zamorano, A. Vargas-Ortiz and R. Ramírez-Bon, *Chemistry Letters* 42 (2013) 422.
- [11] Jana Pardeike, Aiman Hommos, Rainer H. Müller, *International Journal of Pharmaceutics* 366 (2009) 170
- [12] <http://cnnespanol.cnn.com/2015/03/26/como-pelear-contra-el-cancer-y-el-ebola-con-nanoparticulas/>.
- [13] Haiyuan Zhang, Zhaoxia Ji, Tian Xia, Huan Meng, Cecile Low-Kam, Rong Liu, Suman Pokhrel, Sijie Lin, Xiang Wang, Yu-Pei Liao, Meiyang Wang, Linjiang Li, Robert Rallo,

BIBLIOGRAFÍA

- Robert Damoiseaux, Donatello Telesca, Lutz Madler, Yoram Cohen, Jeffrey I. Zink and Andre E. Nel, American Chemical Society, 6(5) (2012) 4346.
- [14] Peter Baláz, Marcela Achimovicova, Matej Balaz, a Peter Billik, Zara Cherkezova-Zheleva, Jose´ Manuel Criado, Francesco Delogu, f Erika Dutkova´, Eric Gaffet, Francisco Jose´ Gotor, Rakesh Kumar, Ivan Mitov, Tadej Rojac, Mamoru Senna, Andrey Streletskiikl and Krystyna Wieczorek-Ciurowam, Chem. Soc. Rev., 42 (2013) 7571.
- [15] Andrew N. Shipway, Eugene Katz, and Itamar Willner, CHEMPHYSCHEM, 1 (2000) 18.
- [16] M. Flores-Acosta, Tesis Doctoral CINVESTAV.
- [17] J.M. Cortez-Valadez. Nanopartículas de Pb y PbSe en Zeolita Natural. Tesis de Maestría. UNISON 2009.
- [18] J.F. Román Zamorano, tesis de maestría UNISON 2006
- [19] N.S. Flores-López, J. Castro-Rosas, R. Ramirez-Bon, A. Mendoza-Cordoba, E. Larios-Rodríguez, M Flores-Acosta, Journal of Molecular Structure 1028 (2012) 110.
- [20] Marck E. Davis, Ind. Eng Chem. Res. 30 (1991) 1675.
- [21] B.E Barren, X-RAY DIFFRACTION, Dover Publications Inc. 1990.
- [22] Christopher J Cramer, Essencials of Computaconal Chemistry, Second edition 2004.
- [23] R.O Carasquilla. Tesis de maestría, Universidad Popular del Cesar 2011.
- [24] http://www.gaussian.com/g_prod/g09.htm.
- [25] M. J. Herrera-Cabrera, Estudio desde primeros principios de propiedades electrónicas y estructurales de compuestos binarios y terciarios. Tesis doctoral.
- [26] P.W. Atkins and R.S. Friedman, Molecular Quantum Mechanics, Third edition 1997
- [27] Wolfram Koch, Max C. Holthausen, A Chemist's Guide to Density Funcional Theory, second edition 2001.
- [28] Lewars, Computacional Chemistry: Introduction of Molecular and Quantum Mechanics, Kluwer Academic Publischers, 2004.

BIBLIOGRAFÍA

- [29] D. Alfredo Sanz Hervàs, Desarrollo Teórico para la Interpretación de Difractogramas de Rayos X de Alta Resolución, Tesis doctoral, Universidad Politécnica de Madrid.
- [30] S. Mestre, E. Sanchez, J. Garcia, J. Sanchez, C. Soler, J. Portoles, J. Sales, Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio, 41 [4] (2002) 429.
- [31] Sonia Domínguez Domínguez, Tesis doctoral, Universidad de Alicante, España, 2011.
- [32] David B. Willians, C. Barry Carter, Transmission Electron Microscopy, 2009 Springer Science + Busin Phyess Media, Inc.
- [33] Ray F. Egerton, Physical Principles of Electron Microscopy, 2005 Springer Science + Busin Phyess Media, Inc.
- [34] Alberto Requena, José Zúñiga, Espectroscopía, PEARSON PRENTICE HALL, 2005
- [35] PingHeng Tan, Long An, LuQi Liu, ZhiXin Guo, Richard Czerw, David L. Carroll, Pulickel M. Ajayan, Nai Zhang, and HongLi Guo, PHYSICAL REVIEW B 66 (2002) 245410.
- [36] http://en.wikipedia.org/wiki/Surface-enhanced_Raman_spectroscopy
- [37] José Vicente García-Ramos, Santiago Sánchez-Cortés, Opt. Pura Apl. 39 (2006) 125.
- [38] Timothy O. Deschaines, Dick Wieboldt, Practical Applications of Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS), Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, USA
- [39] José V. García-Ramos, Opt. Pura Apl. 37 (2004) 2.
- [40] Hongxing Xu, Javier Aizpurua, Mikael Kañll, and Peter Apell, PHYSICAL REVIEW E 62 (2000) 3.
- [41] Daniel A. Cruz, Miriam C. Rodríguez, Juan M. López, Virginia M. Herrera, Alejandro G. Orive, Alberto H. Creus, Av. cien. ing. 3 (2012) 67.
- [42] Francisco J. Garcia Vidal y Luis Martin Moreno, Investigación y Ciencia, (2008) 66.
- [43] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [44] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K.

BIBLIOGRAFÍA

- Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand et. al., Gaussian 09 Revision B.01.
- [45] Axel D. Becke, *J. Chem. Phys.* 96 (3), (1992) 2155.
- [46] HighScore Plus 3.0.5, data base, reference code: 98-005-6991
- [47] FindIt, data base ICSD #52602, Coll Code 52602
- [48] J.F. Román Zamorano, tesis de doctorado CINVESTAV, unidad Querétaro 2011
- [49] Judit E. Sýponer, Zdeněk Sobalík, Jerzy Leszczynski, and Blanka Wichterlova, *J. Phys. Chem. B* 105(2001) 8285.
- [50] J. F. Román-Zamorano, M. Flores-Acosta, H. Arizpe-Chávez, F. F. Castellón-Barraza, M. H. Farías, R. Ramírez-Bon, *J Mater Sci* 44 (2009) 4781.
- [51] Thomas Linaert, Paul Mulvaney, and Arnim Henglein, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 679
- [52] Leif J. Sherry, Shih-Hui Chang, George C. Schatz, and Richard P. Van Duyne, *Nano Lett.*, 5 (10) (2005) 2034.
- [53] N. G. Khlebtsov, L. A. Trachuk, and A. G. Mel'nikov, *OPTICS AND SPECTROSCOPY*, 98 (2005) 77.
- [54] A.L. Gonzalez, C. Noguez, *J. Comput. Theor. Nanosci.* 4 (2007) 231. / T.K. Sau, A.L. Rogach, *Adv. Mater.* 22 (2010) 1781.
- [55] N. G. Khlebtsov, L. A. Trachuk, and A. G. Mel'nikov, *Optics and Spectroscopy*, 98 (1) (2005) 77.
- [56] Maryam Jafari, Azam Sobhani, Masoud Salavati-Niasari, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 3775.
- [57] U.M. Chougale¹, S.H. Han, M.C. Rath, V.J. Fulari, *Materials Physics and Mechanics* 17 (2013) 47.
- [58] Y. Yu, G. Xiong, Can Li, F.-S. Xiao, *Microporous Mesoporous Mater.* 46 (2001) 23.
- [59] Yi Yu, Guang Xiong, Can Li, Feng-Shou Xiao, *Microporous and Mesoporous Materials* 46 (2001) 23
- [60] L. Gunnarsson, E. J. Bjerneld, H. Xu, S. Petronis, B. Kasemo, and M. Käll, *Applied Physics Letters* 78 (2001) 802.

BIBLIOGRAFÍA

- [61] Takeshi Watanabe, Takayuki Ebata, Shigeki Tanabe, and Naohiko Mikami, *J. Chem. Phys.* 105 (2) (1996) 408.
- [62] Arunkumar Panneerselvam, Chinh Q. Nguyen, Mohammad A. Malik, Paul O'Brien and James Raftery, *J. Mater. Chem.*, 19 (2009) 419.
- [63] Yvonne J. Glanville, David G. Narehood, Paul E. Sokol, A. Amma and T. Mallouk, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002) 2433.