



**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto
Politécnico Nacional**
Unidad Zacatenco

Programa de Doctorado en Nanociencias y Nanotecnología

**“Análisis Teórico-Experimental de la Formación de Nanoestructuras
de Óxidos de Hierro: Propiedades Geométricas y Energéticas”**

T E S I S

Que presenta

M. en C. ROBERTO MEJÍA OLVERA

Para obtener el grado de

DOCTOR EN CIENCIAS

En la especialidad de

Nanociencias y Nanotecnología

Directores de Tesis:

Dr. Jaime Santoyo Salazar

Ciudad de México

Septiembre 2018

Agradecimientos

- Quiero agradecer al **CINVESTAV** por darme la mejor formación durante mis estudios de Doctorado y contribuir a mi desarrollo como investigador.
- A la Coordinación de sistemas de tecnologías de la información y las comunicaciones, por el apoyo en el uso de la supercomputadora Xihcoatl-CINVESTAV.
- Al **Dr. Jaime Santoyo Salazar** tutor de mi doctorado y director de esta tesis por sus atenciones prestadas en el desarrollo del trabajo y sus valiosos consejos.
- A los **miembros de mi comité** por sus valiosas contribuciones en la tesis: Dr. Jaime Santoyo Salazar, Dr. Ricardo Gaitán Lozano, Dr. Bernardo Antonio Zúñiga Gutiérrez, Dr. Miguel García Rocha y Dr. Omar Solorza Feria.
- Al amor de mi vida, **mi esposa** por su ayuda y consejos cuando más lo necesite.
- A **mis padres** por apoyarme y ser un ejemplo en todo lo que hago.
- A la Dra. Esther Agacino Valdés y al Dr. Ulises Reveles Ramírez por sus importantes contribuciones en el desarrollo de este trabajo

Índice General

Índice de Figuras	5
Índice de Tablas	6
Abreviaturas y Símbolos	7
Resumen	9
Abstract	10
1. <u>Introducción</u>	
1.1 Nanotecnología	11
1.2 Nanopartículas de Óxido de hierro	12
1.3 Ventajas del uso de nanopartículas	13
1.4 Estructura cristalina de las nanopartículas de óxido de hierro	14
1.5 Métodos de Síntesis de las nanopartículas	15
1.5.1 Coprecipitación	15
1.5.2 Ventajas de la coprecipitación	16
Justificación	18
Objetivo General y Particulares	18
II. <u>Metodología</u>	
2.1 La Ecuación de Schrödinger	20
2.2 Teoría de Funcionales de la Densidad	22
2.2.1 Matriz de Densidad	23
2.2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn	25
2.2.3 Teorema Variacional de Hohenberg-Kohn	26
2.2.4 El método de Kohn-Sham	26
2.2.5 La aproximación densidad local (LDA)	28
2.2.6 La aproximación del gradiente generalizado (GGA)	30

2.3	Funciones Base	31
2.4	Potencial de Ionización y Afinidad Electrónica	33
2.5	Técnicas de Caracterización	33
2.5.1	Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)	33
2.5.2	Difracción de Rayos X	36
2.5.3	Potencial Z	38
2.5.3.1	La Doble capa	38
2.5.3.2	Potencial zeta	40
2.5.3.3	Teoría DLVO	40
III. <u>Resultados y Discusión</u>		
3.1	Resultados Teóricos	42
3.2	Resultados Experimentales	56
IV. <u>Conclusiones</u>		65
V. <u>Perspectivas</u>		65
VI. <u>Referencias</u>		66
<u>ANEXO A</u>		69

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Nanoescala de sistemas biológicos y materiales	12
Figura 1.2 - Estructura de la magnetita y parámetros cristalinos	15
Figura 2.1 - Imágenes de un Microscopio Óptico y de Transmisión	34
Figura 2.2 - Trayectoria seguida por los electrones para formar una imagen y un patrón de difracción	35
Figura 2.3 - Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra	36
Figura 2.4 - Patrón de difracción electrónico	36
Figura 2.5 - Geometría para la difracción de Rayos X	37
Figura 2.6 - Dos Maneras de Visualizar la Doble Capa	39
Figura 2.7 - Cambios de densidad de carga en la capa difusa	40
Figura 2.8 - Curva de energía neta de interacción	41
Figura 3.1 - Geometría del estado basal del cúmulo de FeO_3CO^+	42
Figura 3.2 - Geometrías del estado basal de los cúmulos aniónicos y cationicos de FeO_n y FeO_mCO	43
Figura 3.3 - Modelo de las superficies de $\text{MgO}(100)$	44
Figura 3.4 - Estructuras con Energía más baja calculadas, energías de adsorción (E_a), y carga atómica (q) para O_2 (a), CO (b) y FeO_2 (c) sobre la superficie de $\text{MgO}(100)$	45
Figura 3.5 - Ruta de los cambios de energía (ΔE) paso a paso de la oxidación del CO con MgO-FeO_2	47
Figura 3.6 - Ciclo catalítico de la oxidación del CO de las especies MgO-FeO	48
Figura 3.7 - Estructuras de mínima energía encontradas con Dinámica Molecular	50
Figura 3.8 - Cúmulos neutros, cationicos y aniónicos de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ con $n = 1-5$ más estables	51
Figura 3.9 - Potencial de Ionización y afinidad electrónica	54
Figura 3.10 - Síntesis de Magnetita por el método de co-precipitación	57

Figura 3.11 - Imágenes TEM de nanopartículas de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$	58
Figura 3.12 - Patrón de difracción de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$	59
Figura 3.13 - Patrón de difracción de Rayos X de Fe_3O_4	60
Figura 3.14 - Patrón de difracción de Rayos X de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$	61
Figura 3.15 - Gráficas de distribución de Fe_3O_4	63
Figura 3.16 - Gráficas de distribución de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$	64

Índice de Tablas

Tabla 1.1 - Factores que afectan el equilibrio termodinámico en una reacción	16
Tabla 3.1 - Energías calculadas para la reacción de adsorción del cúmulo de FeO_2 con CO	47
Tabla 3.2 - Potencial de ionización	52
Tabla 3.3 - Afinidades electrónicas	53
Tabla 3.4 - Valores energías de polimerización	55
Tabla 3.5 - Distancias Interplanares obtenidas con TEM	60
Tabla 3.6 - Valores de índice de polidispersión (Pdl), potencial Zeta (ZP) y tamaños de nanopartículas de Fe_3O_4	63
Tabla 3.7 - Valores de índice de polidispersión (Pdl), potencial Zeta (ZP) y tamaños de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$	64

Abreviaturas y Símbolos

PES - Superficie de Energía Potencial

DFT - Teoría de Funcionales de la Densidad

IP - Potencial de Ionización

EA - Afinidad Electrónica

PE - Energías de polimerización

TWC - Convertidores Catalíticos

NPMs - Nanopartículas Magnéticas

Fe₃O₄ - Óxido de Hierro

MET - Microscopio Electrónico de Transmisión

DRX - Difracción de rayos-X

deMon2K - Programa Computacional

ADN - Ácido desoxirribonucleico

MRI - Imagen de resonancia magnética

γ-Fe₂O₃ - Maghemita

α-Fe₂O₃ - Hematita

Td - Tetraédrico

Oh - Octaédrico

Ĥ - Operador Hamiltoniano

Ψ - Función de onda

SCF - Método del campo autoconsistente

DFT - Teoría de funcionales de la densidad

LDA - Aproximación de densidad local

GGA - Aproximación de gradiente generalizado

HF - Hartree-Fock

GTF - Funciones tipo gaussianas

CGTF - Funciones tipo gaussianas contraídas.

STO - Orbitales tipo Slater

OA - Orbitales atómicos

OM - Orbitales moleculares

ρ_0 - Densidad electrónica del estado fundamental

DZVP - Doble Z de valencia polarizada

TZVP - Triple Z de valencia polarizada

a.u. - unidades atómicas

M - Multiplicidad

BOMD - Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer

Resumen

En este trabajo de investigación se llevó a cabo un estudio teórico en el marco de la Teoría de Funcionales de la Densidad (por sus siglas en inglés, DFT) de cúmulos de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ con $n=1-5$ neutros, catiónicos y aniónicos. Las estructuras del estado basal de las especies neutras, catiónicas y aniónicas fueron determinadas utilizando la dinámica molecular de Born-Oppenheimer (por sus siglas en inglés, BOMD) a alta temperatura. Las estructuras identificadas como candidatas en su estado de mínima energía, fueron sujetas a optimización molecular y posteriormente al análisis de frecuencias vibracionales con el fin de determinar que dichas estructuras son de mínima energía. Las propiedades energéticas tales como: potencial de ionización (por sus siglas en inglés, IP), afinidad electrónica (por sus siglas en inglés, EA) y energía de polimerización (por sus siglas en inglés, PE) fueron calculadas para las estructuras en estado basal. Experimentalmente fue posible sintetizar nanopartículas de Óxido de Hierro de ~ 10 nm (aproximadamente 10 nm) con el propósito de comparar los cambios de estructura en partículas y los cálculos de la estructura geométrica.

Se ha visto que las propiedades catalíticas de FeO_2 adsorbidas sobre superficies de $\text{MgO}(100)$, tienen un importante impacto en la reducción de costos en la oxidación del CO a baja temperatura en una reacción exotérmica. La oxidación del CO puede ser separada en dos pasos: (1) La oxidación de CO llevando a cabo la reducción del óxido metálico y (2) La oxidación del metal reducido por oxígeno para regenerar la actividad óxido metálico. Se encontró que el CO y las energías de adsorción del O_2 son las fuerzas conductoras de la oxidación del CO y que proveen la energía requerida para alcanzar las energías de activación a lo largo de la reacción.

Estos estudios son de interés en nanotecnología enfocados en el desarrollo de alternativas de reducción de emisión de CO, por ejemplo, convertidores catalíticos (por sus siglas en inglés, TWC) aplicados para el control de emisión de contaminantes en la industria automotriz. En esta aplicación el platino (Pt_x) es utilizado para la oxidación de CO y subproductos de hidrocarburos.

Abstract

In this research conducted a theoretical study was carried within the framework of the Density Functional Theory (DFT) of clusters $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ with $n = 1-5$ neutral, cationic and anionic. The structures of the ground state of neutral, cationic and anionic were determined using Born-Oppenheimer Molecular Dynamics (BOMD) at high temperature. The structures identified as candidates in its lowest energy state, were subject to further molecular optimization and later the analysis of vibrational frequencies in order to determine that such structures are of minimum energy. The properties energies such as ionization potential (IP), electron affinity (EA) and polymerization energy (PE) were calculated for the structures in state basal. Experimentally it was possible to synthesize iron oxide nanoparticles of ~ 10 nm in order to compare changes in structure particles and calculation of the structure geometric.

Also, we can see the catalytic properties of FeO_2 adsorbed on surfaces of MgO (100), which have a major impact on cost reduction in CO oxidation low temperature in an exothermic reaction. The CO oxidation can be separated into two steps: (1) Oxidation of CO conducting metal oxide reduction and (2) reduced metal oxidation by oxygen to regenerate the activity metal oxide. It was found that the CO and the adsorption energies of O_2 are the driving forces of the oxidation of CO and provisioned energy required to activate the activation energies along the reaction.

These studies are of interest in nanotechnology focused on the development of alternative emission reduction of CO, for example, catalytic converters (TWC) applied to control emission of pollutants in the automotive industry. In this application platinum (Pt_x) is used for the oxidation of CO and hydrocarbon products.

CAPITULO 1

Introducción

1.1 Nanotecnología

La nanotecnología constituye la base de la próxima revolución tecnológica, es la continuación de las revoluciones industriales surgidas en los tres últimos siglos: la primera revolución industrial aparece alrededor de 1750 con la introducción de la máquina de vapor y la obtención del acero, la segunda revolución industrial que empezó a finales del siglo XIX, como consecuencia de la introducción de la electricidad a escala industrial.

Más recientemente, se ha producido la revolución de la información, caracterizada por el desarrollo de los sistemas de computación y del desarrollo de internet. Como el desarrollo de los circuitos integrados a gran escala empleados en los procesos de información depende de la reducción del tamaño hasta una escala nanométrica de los componentes individuales de los circuitos, la revolución de la información se ha convertido en la revolución del mundo nanométrico o sea en la Nanotecnología. La Nanotecnología es el estudio, diseño, creación, manipulación y aplicación de materiales, aparatos y sistemas funcionales a través del control de las propiedades de la materia a escala (1-100 nm). Las nanopartículas son partículas con dimensiones comprendidas entre los tamaños de moléculas y de estructuras microscópicas (**Fig. 1.1**).

Cuando se manipula la materia a una escala tan minúscula como son los átomos y las moléculas, la materia presenta fenómenos y propiedades totalmente nuevos. En concreto, las propiedades físicas de las nanopartículas son muy distintas de las que se observan en un sólido de tamaño macroscópico con la misma composición química. Así, la investigación del comportamiento de la materia a escala nanométrica abre una prometedora perspectiva de nuevos conocimientos y de aplicaciones en todos los campos científicos y tecnológicos.

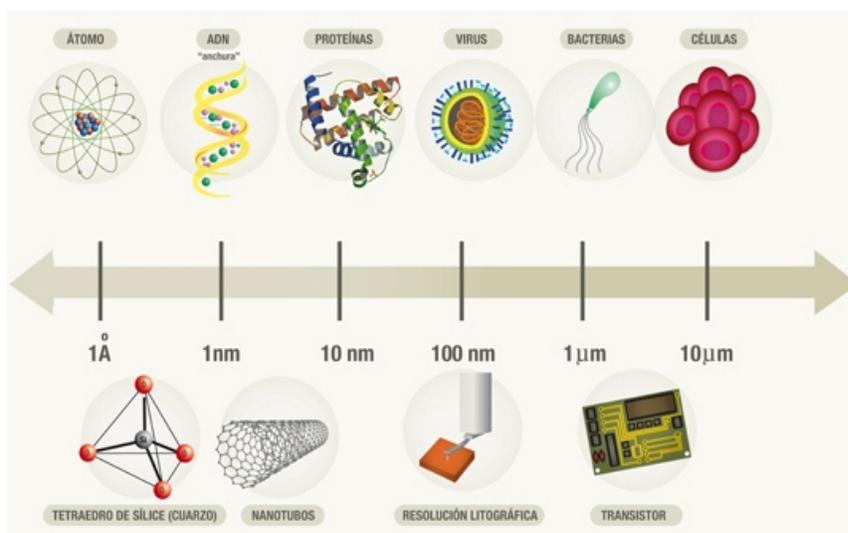


Fig. 1.1 Las nanopartículas presentan un tamaño comprendido entre los organismos micrométricos y las moléculas.

1.2 Nanopartículas de Óxido de Hierro

Un tipo de nanopartículas que ha suscitado un elevado interés son las nanopartículas magnéticas (NPMs), nanopartículas que pueden ser manipulada bajo la influencia de un campo magnético externo^[1]. Las NPMs están formadas generalmente por elementos magnéticos, tales como hierro, níquel, cobalto y sus óxidos. Presentan numerosas aplicaciones en diferentes aéreas como: biotecnología, biomedicina, ciencia de materiales, ingeniería y protección del medio ambiente. Sin embargo, un problema inevitable asociado con las partículas de este tamaño es su inestabilidad intrínseca que se manifiesta a lo largo del tiempo. Las partículas tienden a formar aglomerados a fin de reducir la energía asociada con la elevada relación área superficial /volumen propia de las partículas a escala nano. En la mayoría de las aplicaciones es, por lo tanto, crucial desarrollar estrategias de protección, durante o después de la síntesis, para estabilizar químicamente las partículas magnéticas contra la degradación. Estas estrategias comprenden la inserción o el recubrimiento con especies orgánicas, tales como tensoactivos o polímeros, o recubriendo con capas inorgánicas, como la sílice o el carbón. Cuando las partículas magnéticas estabilizadas se pueden dispersar fácilmente en un fluido, se ha formado un ferrofluido^[2-3].

En los últimos 10 años se ha potencializado el estudio de nanopartículas magnéticas, debido a su gran capacidad de controlar sus propiedades en base a la relación que existe entre la síntesis, la estructura y las propiedades físicas del material, Esto permite cubrir un amplio espectro de aplicaciones. Entre estas, se

puede mencionar el uso de ferrofluidos para catálisis,^[4] biosensores^[5] y ferrofluidos electromagnéticos,^[6] tintas magnéticas para impresoras de inyección^[7] etc. Cada aplicación potencial de las NPMs requiere tener propiedades diferentes. Por ejemplo, en las aplicaciones de almacenamientos de datos, las partículas deben poseer un estado magnético estable y cambiante para representar bits de información que no se vea afectada por fluctuaciones de temperatura.

Para usos biomédicos, es necesario que las partículas magnéticas sean estables en agua a pH 7 y también en un entorno fisiológico. La estabilidad coloidal del fluido dependerá de la carga y de la química de la superficie, que dará lugar a repulsiones estéricas o coulombianas. Otro factor importante son las dimensiones de las partículas, que deben ser suficientemente pequeñas para evitar la precipitación^[8]. Algunas aplicaciones biomédicas, son: la producción de imágenes por resonancia magnética (MRI),^[9-16] separación de células y proteínas,^[17] liberación de fármacos^[18,19], hipertermia,^[20,21] etc.

1.3 Ventajas del uso de la Nanopartículas

Las nanopartículas de óxido de hierro han despertado el interés particular debido a su biocompatibilidad. Algunas de sus ventajas se enlistan a continuación:

- ❖ Se ha comprobado la existencia de nanopartículas de óxido de hierro en seres vivos: bacterias, aves, peces y seres humanos. Aproximadamente 3500 mg de Fe, fluyen naturalmente en diversos componentes por el cuerpo humano.
- ❖ En aplicaciones biológicas se prefiere la utilización de nanopartículas de óxido de hierro, sobre la de Fe metálico que es citotóxico, debido a que este último resulta muy inestable dentro de un organismo vivo y fácilmente oxidable.
- ❖ .Adicionalmente se sabe que el cuerpo humano, ha establecido métodos para metabolizar el exceso de hierro introducido por las partículas.

Todo lo anterior hace de este material “nanopartículas de óxido de hierro”, un excelente candidato para el desarrollo de materiales aplicados en el área biomédica y catálisis.

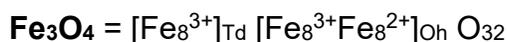
1.4 Estructura Cristalina de las nanopartículas de óxido de hierro

Estructuralmente, las nanopartículas de óxido de hierro pertenece al grupo denominado ferritas tipo espinelas, por su similitud estructural con dicho mineral (espinela = $MgAl_2O_4$). La estructura está determinada por el arreglo compacto de los aniones de oxígeno. Los cationes ocupan diferentes posiciones intersticiales a estas capas de aniones, específicamente en las ferritas espinela, los iones metálicos de la celda unitaria están arreglados en dos subredes, una tetraédrica con 8 posiciones y otra octaédrica con 16 posiciones.^[22]

Un caso en particular, la magnetita es termodinámicamente inestable en el medio ambiente, por lo que se transforma espontáneamente a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), en un proceso de oxidación a temperatura ambiente o en un medio de pH ácido (**Ver reacciones 1.1 y 1.2**) y posteriormente a hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$).^[23] en un proceso de oxidación a temperaturas elevadas. La oxidación de iones ferrosos está siempre correlacionada con la migración de cationes a través de la red cristalina, creando vacancias catiónicas para mantener el balance de carga.



En la magnetita, los iones de hierro están distribuidos en sitios octaédricos (Oh) y tetraédricos (Td) en la estructura espinel, mientras que en la maghemita se presentan vacancias catiónicas en el sitio octaédrico.



Por lo anterior, todo método de síntesis que pretenda producir nanopartículas de magnetita, deberá contemplar hacerse en atmósfera libre de oxígeno y no oxidante (Ej: Ar, N_2).

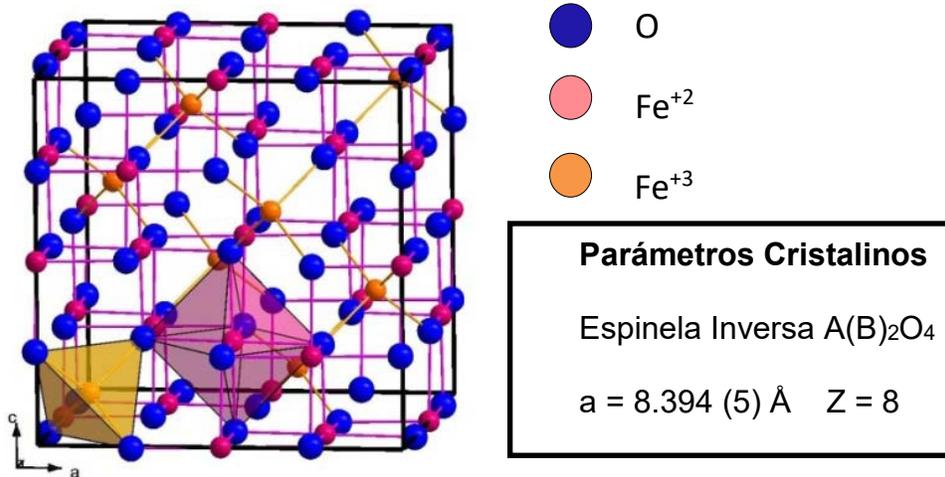


Fig. 1.2 Estructura de la magnetita y sus parámetros cristalinos.

1.5 Métodos de Síntesis de las nanopartículas

Actualmente los tres métodos de síntesis que más se ocupan para la producción de nanopartículas magnéticas son: deposición física de vapor, molienda mecánica y rutas químicas: como coprecipitación, degradación de precursores organometálicos, polioles, etc. El método que se utilizó en este trabajo para la síntesis de nanopartículas de óxido de hierro fue el de coprecipitación. Tanto en la ruta de fase vapor como en la química de soluciones, las partículas son ensambles de átomos individuales para formar partículas, mientras que en el mecanismo de molienda mecánica involucra la fracturación de cúmulos de partículas más grandes para formar nanoestructuras.

1.5.1 Síntesis por coprecipitación

El método de síntesis de coprecipitación es una ruta fácil y conveniente para sintetizar (Fe₃O₄ o γ -Fe₂O₃) a partir de soluciones acuosas de Fe²⁺/Fe³⁺ y una sal orgánica en presencia de atmósfera inerte y una temperatura de 70 °C. El tamaño, la forma y la composición de las nanopartículas magnéticas depende mucho de la base orgánica utilizada, de la cantidad de Fe²⁺/Fe³⁺, de la temperatura y del pH.

Las nanopartículas de Fe₃O₄ no son muy estables a temperatura ambiente y son fácilmente oxidables a γ -Fe₂O₃.

1.5.2 Ventajas de la coprecipitación

La producción de nanopartículas por el método coprecipitación presenta las siguientes ventajas:

- ❖ Mejor homogeneidad de los materiales a nivel molecular.
- ❖ Menor costo efectivo de la producción en grandes cantidades.
- ❖ Permite el control de tamaño de partícula y distribución de tamaño.
- ❖ Permite modificar con facilidad la morfología de las partículas.
- ❖ Puede controlarse el tamaño del aglomerado a través de manipulación de parámetros que determinan la nucleación y crecimiento.
- ❖ Facilita la modificación de la superficie de partícula durante o posterior a la síntesis, proveyendo de funcionalidad adicional a las nanopartículas.

La síntesis de partículas en solución ocurre por reacción química formando un núcleo estable con subsecuente crecimiento de partícula. Sintetizar nanopartículas monodispersas de elevada cristalinidad es una tarea muy complicada, pues son muchos los factores que afectan el equilibrio químico y en consecuencia las propiedades del producto final. Los principales factores involucrados en síntesis químicas son mostrados en la siguiente tabla:

Tabla 1.1: Factores que afectan el equilibrio termodinámico en una reacción

Característica de Reacción	Estado Energético	Factores que lo controlan
Equilibrio Termodinámico del sistema en proceso de crecimiento	Inicial = Fuera del equilibrio	Supersaturación - Conduce el sistema químico mucho más allá del mínimo de energía libre.
	Reacción = Aproximación al equilibrio	Factores cinéticos de nucleación y crecimiento: a) Velocidad de Reacción. Son afectados por: <ul style="list-style-type: none"> ❖ Temperatura ❖ pH ❖ Agitación de la solución ❖ Concentración de reactivos ❖ Orden en que se agregan los reactivos b) Remoción y redistribución de materia.
	FINAL = Equilibrio	Condensación del núcleo del producto de reacción

Al formarse los núcleos del producto de reacción, no se ha terminado el proceso químico, pues es justo en este momento cuando el factor de control del tamaño, se vuelve un reto a vencer, debido a que la energía superficial de las nanopartículas es muy elevada, lo que favorece la aglomeración y el crecimiento no uniforme de las mismas, como función del tiempo. A este último proceso se le conoce como proceso de envejecimiento de partículas en solución.

La nucleación ocurre para mantener el equilibrio termodinámico cuando la reacción en solución se vuelve súper saturada con el precursor o los productos de descomposición.

El crecimiento de partículas pequeñas está dominado por este proceso, las moléculas precursoras reaccionan y condensan. Las partículas se vuelven más grandes a expensas de otras partículas más pequeñas, a través del proceso de maduración de Ostwald: el material es removido y redistribuido entre las partículas.

En consecuencia, la llave para formar partículas monodispersas es separar la nucleación y crecimiento: una sola separación de núcleos seguida de un crecimiento regular de núcleos.

Justificación

El cálculo de propiedades energéticas (potenciales de ionización, afinidades electrónicas, energías de polimerización) y frecuencias vibracionales son de gran importancia porque se pueden determinar propiedades como la reactividad que nos permite conocer el comportamiento de una molécula.

Debido a que en la literatura no se encuentran reportados valores teóricos ni experimentales de dichas propiedades (energéticas y análisis de frecuencias) para el Fe_3O_4 , $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_2$, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3$, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_4$ y $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_5$, neutros, catiónicos y aniónicos servirán para futuros trabajos de investigación.

Se compararán los cambios estructurales de las nanopartículas calculadas con las nanopartículas de óxido de hierro sintetizadas por el método de coprecipitación de ~ 10 nm.

Se estudiaron las propiedades catalíticas de FeO_2 adsorbidas en superficies de $\text{MgO}(100)$, las cuales tienen un importante impacto en la reducción de costos en nanocatálisis de CO a baja temperatura en una reacción exotérmica.

Estos estudios son de interés en nanotecnología enfocados en el desarrollo de alternativas de reducción de emisión de CO, por ejemplo, convertidores catalíticos (TWC) aplicados para el control de emisión de contaminantes en la industria automotriz.

Objetivo General

Determinar propiedades geométricas y energéticas a nivel teórico como: potenciales de ionización, afinidades electrónicas y energías de polimerización de nanopartículas de óxido de hierro $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ con $n = 1-5$, neutros, catiónicos y aniónicos; y comparar los resultados teóricos con los obtenidos de la síntesis de nanopartículas de ~ 10 nm.

Objetivos Particulares

- ❖ **Estudio Teórico** Se realizará un estudio teórico de cúmulos de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ con $n=5$ neutros, catiónicos y aniónicos con el fin de determinar las estructuras de mínima energía, frecuencias vibracionales y propiedades energéticas como:
 - Optimización de geometrías
 - Análisis de Frecuencias
 - Potencial de Ionización adiabáticos (PI)

- Afinidades Electrónicas adiabáticos (AE)
 - Energías de Polimerización (EP)
-
- ❖ Estudiar de las propiedades catalíticas de FeO_2 adsorbidas en superficies de $\text{MgO}(100)$, las cuales tienen un importante impacto en la reducción de costos en nanocatálisis de CO a bajas temperaturas—en una reacción exotérmica.
 - ❖ Sintetizar nanopartículas de óxido de hierro (Fe_3O_4) por el método de coprecipitación.
 - ❖ Caracterizar las nanopartículas utilizando las siguientes técnicas:
 - Microscopia Electrónica de Transmisión (MET)
 - Potencial Z (Z^+)
 - Difracción de Rayos X (DRX)

CAPITULO 2

Metodología

2.1 La ecuación de Schrödinger

A pesar de que desde el siglo XVII, la Física contaba con una teoría, la Mecánica Clásica, que describía las leyes del movimiento de los objetos macroscópicos, conforme los científicos se fueron adentrando en el estudio de fenómenos a nivel atómico y molecular, se hizo cada vez más necesaria una nueva teoría que explicara las inconsistencias que se iban observando entre los resultados de las mediciones y las predicciones que hacía la teoría existente.

Es así como surge la Mecánica Cuántica fundada sobre la base de una serie de postulados. Esta teoría brindó a la Química un formalismo matemático que permitió redefinir el concepto de enlace químico, describir la estructura electrónica de los átomos y las moléculas, calcular propiedades moleculares y finalmente predecir y explicar la reactividad, actividad catalítica y actividad biológica de las sustancias, derivándose de ésta forma la Química Cuántica.

La ecuación fundamental de la Química Cuántica es la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo:

$$\hat{H}\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (2.1)$$

donde \hat{H} se le conoce como el operador de energía total o el operador Hamiltoniano, en honor del físico irlandés Hamilton y su formulación corresponde a un sistema molecular de M núcleos y N electrones con términos de Energía Cinética y de Energía Potencial. $\Psi(r, R)$ es la función de onda que depende de las coordenadas de los electrones (r) y de los núcleos (R) y E es la energía. La expresión \hat{H} (*operador Hamiltoniano*) es:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (2.2)$$

Donde cada uno de los términos describen a \hat{T}_N como la energía cinética nuclear, \hat{T}_e la energía cinética electrónica, \hat{V}_{NN} la energía interacción núcleo-núcleo, \hat{V}_{ee} la energía interacción electrón-electrón y \hat{V}_{Ne} la energía interacción núcleo-electrón respectivamente.

Los términos de energía cinética, tanto la nuclear como la electrónica, expresados en unidades atómicas, tienen la forma:

$$\hat{T} = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\nabla_i^2}{M_i}, \quad (2.3)$$

donde M_i es la masa de la partícula en cuestión ∇_i^2 es el operador Laplaciano. Dado que la masa de los núcleos es mucho más grande que la de los electrones, podemos suponer que el movimiento de los electrones es tan rápido que se adaptará de manera instantánea a cualquier cambio de posición de los núcleos de los electrones. Esto nos permite separar el movimiento de los núcleos de los electrones, dando lugar a la aproximación de *Born-Oppenheimer*.

La aproximación de Born-Oppenheimer supone que la variación de la función de onda electrónica con la posición de los núcleos es nula, por lo cual se trabajará con un Hamiltoniano electrónico. Dado un sistema de M núcleos y N electrones, el problema consiste en resolver la Ecuación de Schrödinger, con un Hamiltoniano electrónico; por tanto tendremos:

$$\hat{H}_{el} \Psi_{el}(r, R) = E_{el}(R) \Psi_{el}(r, R), \quad (2.4)$$

este hamiltoniano electrónico, Ψ_{el} depende funcionalmente de las coordenadas de los electrones y paraméricamente de los núcleos; por su parte E_{el} depende de las coordenadas de los núcleos. Para un sistema de M núcleos y N electrones expresados en unidades atómicas, el hamiltoniano electrónico viene dado por:

$$\hat{H}_{el} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.5)$$

A partir de la ecuación 2.4 se obtiene la energía electrónica $E_{el}(R)$ y añadiendo la energía de interacción núcleo-núcleo V_{NN} se obtiene la energía potencial del sistema, $U(R)$:

$$U(R) = E_{el}(R) + V_{NN} \quad (2.6)$$

La presencia de términos bielectrónicos en la expresión de \hat{H}_{el} hace que no sea posible resolver la ecuación de Schrödinger electrónica de manera exacta, por lo que es necesario usar aproximaciones. Una de las formas de tratar la Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo es a través del Método Variacional.

El teorema variacional señala que dado un sistema cuyo operador Hamiltoniano H es independiente del tiempo y cuyo valor propio de la energía más bajo es E_0 , si ψ es una función de prueba, dependiente de las coordenadas del sistema, normalizada, bien comportada y que satisface las condiciones límites del sistema, entonces:

$$E_i \equiv \int \psi^* H \psi dV \geq E_0, \quad (2.7)$$

que es la integral variacional. Haciendo la variación de ciertos parámetros en la función ψ de forma que se minimice la integral variacional, obtendremos un valor de energía E_i muy cercano al valor E_0 .

Para una molécula, si definimos ψ como una combinación lineal de funciones base que describen los orbitales atómicos de los átomos que la forman:

$$\Psi = \sum c_j \chi_j, \quad (2.8)$$

la variación de los coeficientes c_j para minimizar la integral variacional, conduce a la ecuación secular: $(H_{ij} - S_{ij}E) = 0$, cuyas raíces darán los límites superiores a los n valores propios de energía, los que a su vez permitirán calcular los coeficientes y obtener la función Ψ mejorada. Un procedimiento sistemático de obtener las soluciones E_i y ψ_i mejoradas fue introducido por Hartree en 1928: es el método del campo autoconsistente (SCF ó Self Consistent Field). Las ecuaciones de Hartree-Fock con la función ϕ_{molec} representada como un producto antisimetrizado espín-orbital (determinante de Slater) y considerando la ec. 2.8, nos lleva a las ecuaciones de Roothaan, las cuales por un procedimiento SCF nos dan las soluciones (c_j y E_j).

Considerando que una de las fuentes de error en los cálculos de Hartree Fock (HF) es el tratamiento de la correlación electrónica, han surgido varias alternativas para su solución y una de ellas, que además aumenta la eficiencia computacional de los cálculos ha sido la Teoría de Funcionales de la Densidad (TFD).

2.2 Teoría de Funcionales de la Densidad

La Teoría del Funcional de la Densidad (TFD) representa una forma alternativa de los métodos ab initio convencionales de introducir los efectos de la correlación electrónica en la resolución de la ecuación de Schrödinger electrónica.

De acuerdo con la TFD, la energía del estado fundamental de un sistema polielectrónico puede expresarse a partir de la densidad electrónica, y de hecho el uso de la densidad electrónica en lugar de la función de onda para el cálculo de la energía constituye la base fundamental de la TFD. La fórmula matemática exacta que relaciona la energía con la densidad electrónica no es conocida, y es necesario recurrir a expresiones aproximadas. Estas expresiones acostumbran a proporcionar resultados sorprendentemente buenos si uno considera las aproximaciones en las que estas se basan.

Consideremos un sistema de N electrones descrito por una función de onda $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N)$ normalizada a la unidad. El producto $\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) \Psi^*(x_1, x_2, \dots, x_N) dx_1 dx_2 \dots dx_N$ nos da la probabilidad de encontrar el electrón 1 entre x_1 y $x_1 + dx_1$, el 2 entre x_2 y $x_2 + dx_2$, ..., y el N entre x_N y $x_N + dx_N$. La probabilidad de encontrar el electrón 1 entre x_1 y $x_1 + dx_1$, independientemente de donde se encuentre el resto vendrá dada por:

$$d\vec{x}_1 \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (2.9)$$

y dado que los electrones son indistinguibles:

$$\rho(\vec{x}_1) d\vec{x}_1 = N \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (2.10)$$

nos da la probabilidad de encontrar un electrón entre x_1 y $x_1 + dx_1$ independientemente de donde se encuentre el resto, $\rho(x)$ es la denominada función densidad. Integrando respecto a la coordenada de espín se obtiene la densidad electrónica, $\rho(r)$

$$\rho(\vec{r}_1) = \int \rho(\vec{x}_1) ds_1 = N \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) ds_1 d\vec{x}_2 \dots d\vec{x}_N, \quad (2.11)$$

dado que Ψ está normalizada:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad (2.12)$$

2.2.1 Matriz Densidad.

Para ciertas aplicaciones es conveniente trabajar con la denominada matriz densidad de primer orden o de Fock-Dirac que se define según:

$$\rho_1(\vec{x}_1, \vec{x}_1') = N \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_2, \dots, d\vec{x}_N \quad (2.13)$$

integrando respecto a la coordenada del espín se obtiene la matriz densidad de primer orden:

$$\rho_1(\vec{r}_1, \vec{r}_1') = \int \rho_1(\vec{x}_1, \vec{x}_1') ds_1 ds_1' \quad (2.14)$$

A diferencia de las funciones densidad, los elementos de las matrices densidad no tienen significado físico, salvo los términos diagonales, que en el caso de la matriz densidad reducida de primer orden coinciden con la densidad electrónica.

$$\rho(\vec{r}_1, \vec{r}_1) = p(\vec{r}_1) \geq 0 \quad (2.15)$$

La suma de los elementos de las matrices densidad de primer orden, que es una integral por el carácter continuo de la matriz, nos da el número total de electrones tal como se desprende de la ecuación:

$$\rho_1 = \int \rho(\vec{r}_1, \vec{r}_1) d\vec{r}_1 = \int \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 = N \quad (2.16)$$

de forma equivalente pueden definirse matrices densidad de orden superior a uno. La más interesante es la matriz de segundo orden que se define a partir de la siguiente expresión:

$$\gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \vec{x}_1', \vec{x}_2') = N(N-1) \int \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_3, \dots, d\vec{x}_N \quad (2.17)$$

integrando respecto a las coordenadas de espín se obtiene la matriz densidad reducida de segundo orden

$$\gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) = \int \gamma_2(\vec{x}_1, \vec{x}_2; \vec{x}_1, \vec{x}_2) ds_1 ds_2' ds_2 ds_2' \quad , \quad (2.18)$$

al igual que en caso anterior, por un lado sólo los términos diagonales tienen significado físico, y por otro, la matriz nos da el número total de pares de electrones

$$\begin{aligned} \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) &= \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \\ \gamma_2 &= \int \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2; \vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = \int \gamma_2(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 = N(N-1) \end{aligned} \quad (2.19)$$

2.2.2 Teorema de Hohenberg-Kohn.

En 1964, Pierre Hohenberg y Walter Kohn^[24-25] probaron que para moléculas con estado fundamental no degenerado, la energía del estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, una función de solamente tres variables.

Se dice que la energía electrónica del estado fundamental E_0 es un funcional de ρ_0 y se escribe $E_0 = E_0(\rho_0)$, donde los corchetes denotan la relación funcional. La *teoría de funcionales de la densidad* (TFD) intenta calcular E_0 y otras propiedades moleculares del estado fundamental a partir de la densidad electrónica del estado fundamental ρ_0 .

Un funcional $F(f)$ es una regla que asocia un número a cada función f . La demostración del teorema de Hohenberg es como sigue. La función de onda electrónica del estado fundamental, ψ_0 , de n -electrones es una función propia del Hamiltoniano puramente electrónico:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 + \sum_{i=1}^n v(r_i) + \sum_j \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.20)$$

Donde:

$$v(r_i) = -\sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}} \quad (2.21)$$

Es el potencial externo, el cual actúa sobre el electrón i , ya que está producido por las cargas externas al sistema de electrones. La cantidad $v(r_i)$, energía potencial de la interacción entre el electrón i los núcleos, depende de las coordenadas x_i, y_i, z_i del electrón i y de las coordenadas nucleares. Ya que la ecuación de Schrödinger se resuelve para posiciones fijas de los núcleos, las coordenadas nucleares no son variables para la ecuación de Schrödinger electrónica.

Una vez que se han especificado el potencial externo, $v(r_i)$, y el número de electrones, se determinan las funciones de onda electrónicas y las energías permitidas de la molécula como soluciones de la ecuación de Schrödinger electrónica.

Hohenberg y Kohn demostraron que para sistemas con un estado fundamental no degenerado, la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental, $\rho_0(r)$, determina el potencial externo (excepto en una constante aditiva arbitraria) y determina el número de electrones. Su teorema puede resumirse así: *“Cualquier estado estacionario fundamental no degenerado puede ser calculado, en principio de forma exacta, a partir de la densidad electrónica de este estado fundamental; esto es, cualquier observable⁽¹⁾ puede escribirse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental.”*

2.2.3 Teorema variacional de Hohenberg-Kohn.

Este es un segundo teorema demostrado por Khon y Sham. Hohenberg y Kohn demostraron que para toda función densidad de prueba $\rho_{pr}(r)$ que satisface $\int \rho_{pr} = n$ y $\rho_{pr}(r) \geq 0$ para todo r , es válida la siguiente desigualdad $E_0 = E_v(\rho_0)$, donde ρ_0 es la verdadera densidad electrónica del estado fundamental; la verdadera densidad electrónica del estado fundamental minimiza el funcional energía $E_v(\rho_{pr})$.

Esto es la densidad electrónica de un estado fundamental no-degenerado puede ser calculada, en principio de forma exacta, determinando aquella densidad que minimiza la energía del estado fundamental.

2.2.4 El método de Khon-Sham.

Si conocemos la densidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(r)$, el teorema de Hohenberg-Kohn nos dice que es posible, en principio, calcular todas las propiedades moleculares del estado fundamental a partir de ρ_0 , sin haber tenido que obtener la función de onda molecular.

Cuando Khon y Sham^[26], idearon un método práctico para obtener ρ_0 y para obtener E_0 a partir ρ_0 , utilizaron como sistema de referencia un sistema de N electrones que no interaccionan entre ellos moviéndose bajo un potencial externo $v_s(r)$, donde $v_s(r)$ es tal que hace que la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_s(r)$, del sistema de referencia sea igual a la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental exacto $\rho_0(r)$, de la molécula a estudiar: $\rho_s(r) = \rho_0(r)$.

⁽¹⁾ Observable: propiedad del sistema

Ya que Hohenberg y Kohn probaron que la función densidad de probabilidad del estado fundamental determina el potencial externo $v_s(r)$, una vez que $\rho_s(r)$ está definido por el sistema de referencia está determinado. Los electrones no interactúan entre sí en el sistema de referencia, de forma que el Hamiltoniano del sistema de referencia es:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^n \left[-\frac{1}{2} \overline{V}_i^2 + v_s(r_i) \right] \equiv \sum_{i=1}^n \hat{h}_i^{ks} \text{ donde } \hat{h}_i^{ks} \equiv -\frac{1}{2} \overline{v}_i^2 + v_s(r_i) \quad (2.22)$$

\hat{h}_i^{ks} es el Hamiltoniano de un electrón Kohn-Sham.

El funcional de la energía de correlación - intercambio total es $E_{ci}[\rho]$, que se define como;

$$E_{ci}[\rho] \equiv \Delta \overline{T}[\rho] + \Delta \overline{V}_{ee}[\rho] \quad (2.23)$$

donde $\Delta \overline{T}$ es la diferencia entre la energía cinética del sistema real y la del sistema de referencia y recibe el nombre de energía cinética de correlación $\Delta \overline{T}[\rho] \equiv \overline{T}[\rho] - \overline{T}_s[\rho]$, y $\Delta \overline{V}_{ee}[\rho] \equiv \overline{V}_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$, es la energía de correlación e intercambio de la parte electrónica donde, r_{12} es la distancia entre los puntos de coordenadas x_1, y_1, z_1 y x_2, y_2, z_2 .

La cantidad $-\frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2$ es la expresión clásica (en unidades atómicas) de la energía de repulsión electrostática ínter electrónica si los electrones están dispersos en una distribución continua de carga con densidad electrónica.

Con estas consideraciones la ecuación de la energía nos queda como;

$$E_0 = E_v[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr + T_s[\rho] + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r_{12}} dr_1 dr_2 + E_{ci}[\rho] \quad (2.24)$$

donde $E_v[\rho]$ se puede expresar en términos de cuatro cantidades (2.24) donde, los primeros tres términos son fáciles de evaluar a partir de ρ y que incluyen las principales contribuciones a la energía del estado fundamental y en la cuarta cantidad que es $E_{ci}[\rho]$ están contenidas todas las contribuciones importantes a la energía.

En particular en $E_{ci}[\rho]$ es un funcional de la densidad y encontramos la energía de intercambio, la energía de correlación, la porción de energía cinética necesaria para corregir $T_s[\rho]$, y la corrección de la auto-interacción introducida al calcular la repulsión electrónica, ecuación (2.24).

Del mismo modo que podemos demostrar que los orbitales ortornormales que minimizan la expresión de Hartree-Fock para la energía molecular satisfacen la ecuación de Fock, se pueden demostrar que los orbitales de Kohn-Sham que minimizan la expresión para la energía molecular del estado fundamental satisfacen

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_{\alpha} \frac{z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + v_{ci}(1) \right] \theta_i^{KS}(1) = \varepsilon_i^{KS} \theta_i^{KS}(1) \quad (2.25)$$

Donde la función v_{ci} (potencial de correlación de intercambio) está definida por

$$v_{ci}(r) \equiv \frac{\partial E_{ci}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (2.26)$$

La siguiente formula nos permite obtener la derivada del funcional de la mayor parte de funcionales que intervienen en TFD. Para un funcional definido por

$$F[\rho] = \int \int \int_a^b \int_c^d \int_e^f g(x, y, z, \rho, \rho_x, \rho_y, \rho_z) dx dy dz \quad (2.27)$$

donde ρ es una función de x, y, z se anula en los límites de la integral .

Los orbitales de Kohn-Sahm θ_i^{KS} son orbitales para el sistema de referencia de electrones no interactuantes, de forma que, estos orbitales no tienen otro significado físico que el permitir que se calcule ρ del estado fundamental molecular exacto a partir de la ecuación (2.24). La función de onda molecular del funcional de la densidad, no es un determinante de Slater de espín-orbitales; de hecho no hay función de onda molecular en funcionales de la densidad.

2.2.5 La aproximación densidad local (LDA).

Hohenberg y Kohn mostraron que si ρ varía de forma extremadamente lenta con la posición, entonces $E_{ci}[\rho]$ está dada con precisión por:

$$E_{ci}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{ci}(\rho) dr \quad (2.28)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio, dr representa a $dx dy dz$, y $\varepsilon_{ci}(\rho)$ es la energía de intercambio más la correlación por electrón en un gas de electrones homogéneos con densidad electrónica ρ . *Jellium* es un sistema hipotético eléctricamente neutro de volumen infinito, consistente en un número infinito de electrones interactuantes moviéndose en un espacio a través del cual la carga positiva está distribuida de forma continua y uniforme; el número de electrones por unidad de volumen tiene un valor constante no nulo, ρ . Los electrones en *Jellium* constituyen un gas de electrones homogéneo (o uniforme). [27]

Tomando la derivada funcional E_{ci}^{LDA} ecuación (2.26);

$$v_{ci}^{LDA} = \frac{\delta E_{ci}^{LDA}}{\delta \rho} = \varepsilon_{ci}(\rho(r)) + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{ci}(\rho)}{\partial \rho} \quad (2.29)$$

Kohn y Sham sugirieron el uso de las ecuaciones (2.28) y (2.29) como aproximaciones a E_{ci} y v_{ci} , un procedimiento que se denomina aproximación de densidad local donde ε_{ci} se puede escribir como la suma de las partes de intercambio y de correlación:

$$\varepsilon_{ci}(\rho) = \varepsilon_i(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (2.30)$$

E_i se define por la misma fórmula usada para la energía de intercambio en la teoría de HF, excepto que los orbitales HF están remplazados por los orbitales de Kohn-Sham. La energía de intercambio de una molécula de capa cerrada, está dada por los términos que incluyen una integral de intercambio k_{ij} . Remplazando los orbitales entonces tenemos

$$E_i = -\frac{1}{4} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n \langle \theta_i^{KS}(1) \theta_i^{KS}(2) | 1/r_{12} | \theta_j^{KS}(1) \theta_j^{KS}(2) \rangle \quad (2.31)$$

E_i y E_c son negativas siendo $[E_i]$ mucho mayor que $[E_c]$. Para moléculas de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación, la aproximación densidad de espín local LSDA, da mejores resultados. Mientras en LDA los electrones con espín opuesto, apareados entre sí, tienen el mismo orbital KS. La LSDA permite que tales electrones tengan diferentes orbitales espaciales KS, $\theta_{i\alpha}^{KS}$ y $\theta_{i\beta}^{KS}$.

La generalización de la teoría del funcional de la densidad que permite diferentes orbitales para electrones con diferentes espines se denomina teoría del funcional de la densidad espín (Parr y Yang). Entonces en este caso E_{ci}^{LSDA} se define como:

$$E_{ci}^{LSDA}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = \int \rho(r) \varepsilon_{ci}(\rho^\alpha, \rho^\beta) dr \quad (2.32)$$

Para calcular la parte de correlación existen numerosas parametrizaciones y una de las más utilizadas es la desarrollada por Vosko, Wilk y Nusair (VWN),^[28] la cual está basada en simulaciones de Monte Carlo.

2.2.6 Aproximación del gradiente generalizado

Como es conocido, la hipótesis de un gas uniforme de electrones no da resultados buenos, por el hecho de no considerar las fluctuaciones locales de la densidad electrónica, lo cual le resta un poco de exactitud al método LDA.

Por ello es necesario describir mejor las fluctuaciones introduciendo el gradiente de la densidad en el funcional. A esto se le llama corrección del gradiente. Las letras GGA significan aproximación de gradiente generalizado. Usualmente se desdobra en partes de intercambio y correlación, que se modelan separadamente

$$E_{ci}^{GGA} = E_i^{GGA} + E_c^{GGA} \quad (2.33)$$

Se han desarrollado funcionales aproximados de energía de intercambio y energía de correlación de gradiente corregido usando consideraciones teóricas tales como el comportamiento conocido de los funcionales verdaderos o métodos numéricos.

Algunos funcionales de intercambio de gradiente corregido, E_i , comúnmente empleados son el funcional Perdew y Wang de 1986^[29] (que no contiene parámetros empíricos) designado PW86 o PWx86, el funcional de Becke de 1988^[30], denotado B88, Bx88, Beckee88, ó B, y el funcional Perdew y Wang de 1991, PWx91.^[31]

Los funcionales de correlación de gradiente corregido comúnmente usados, E_c , son entre otros el funcional de Lee-Yang-Parr (LYP) y el funcional de correlación de Perdew 1986 (p86 o Pc86), el funcional de correlación libre de parámetros Perdew y Wang de 1991 (PW91 o PWc91), y el funcional de correlación de Becke (Bc95 o B96).

2.3 Funciones de Base

Un paso importante en los cálculos cuánticos es la elección de funciones base f_r , que se usan para expresar los orbitales moleculares (OM) ϕ_i como $\phi_i = \sum_i c_{ri} \chi_r$, ya que el uso de una base adecuada es un requerimiento esencial para el éxito del cálculo. Los criterios de selección de ésta base dependen del sistema molecular, el nivel de la teoría a emplear y el problema a resolver.

Inicialmente las funciones se representaban a partir de los orbitales de Slater^[32] (STO: Slater type orbitals) u orbitales STO. Un STO centrado sobre un átomo tipo a tiene la forma $Nr^{n-1} e^{-zr/a} Y_l^m(\theta_a, \phi_a)$. Para las moléculas poliatómicas, las funciones de onda moleculares, representadas por determinantes de Slater y con elementos del determinante con la forma de los orbitales de Slater generó integrales formadas por tres y cuatro STO, las cuales tenían un costo computacional grande.

Para acelerar la evaluación de las integrales moleculares, Boys,^[33] en 1950, propuso usar para los orbitales atómicos, las *funciones tipo gaussianas (GTF)*, en lugar de las STO. Una gaussiana cartesiana centrada en el átomo b se define como:

$$g_{ijk} = N x_b^i y_b^j z_b^k e^{-\alpha r^2_b} \quad (2.35)$$

donde $i, j, y k$ son enteros no negativos, α es un *exponente orbital* positivo, y $x_b, y_b, y z_b$ son coordenadas cartesianas con el origen en el núcleo b la constante de normalización gaussiana N es:

$$N = \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \left[\frac{(8\alpha)^{i+j+k} i! j! k!}{(2i)!(2j)!(2k)!} \right]^{1/2} \quad (2.36)$$

Cuando $i + j + k = 0$ (esto es $i=0, j=0, k=0$), la GTF se denomina gaussiana de *tipo s*; cuando $i + j + k = 1$ tenemos la gaussiana *tipo p*, que contiene el factor x_b, y_b o z_b . Cuando $i+j+k = 2$, tenemos una gaussiana de *tipo d*, hay seis tipos de gaussianas d , con los factores $x_b^2, y_b^2, z_b^2, x_b y_b, x_b z_b$ y $y_b z_b$. De forma similar hay diez gaussianas *tipo f* que podrían combinarse para tener el comportamiento angular de los siete OA $4f$ reales.

Cualquier orbital atómico s se representa por una combinación lineal de varias gaussianas con diferentes exponentes orbitales, pero con la forma $\exp(-\alpha r^2_b)$; cualquier orbital p_x se representa por una combinación lineal de gaussianas, cada una de la forma $x_b \exp(-\alpha r^2_b)$; y así sucesivamente.

Las bases tipo STO pueden ser variadas en base a su extensión; una *base mínima*, consta de un STO para cada OA de capa interna y de capa de valencia de cada átomo. Una *base doble zeta (DZ)* se obtiene remplazando cada orbital STO de una base mínima por dos orbitales que difieren en sus exponentes.

Ya que cada función de base Ξ_r en $\phi_i = \sum_i c_{ri} X_r$ tiene sus propios coeficientes variacionales determinados independientemente c_{ri} , el número de parámetros variacionales en una función de onda de una base doble zeta, es dos veces los de la función de onda de una base mínima. En una *base triple zeta (TZ)* se reemplaza cada STO de una base mínima por tres STO que difieren sus exponentes orbitales. Una *base de valencia desdoblada (SV)* usa dos o más STO para cada OA de valencia pero solamente un STO para cada OA de capa interna (core).

Las funciones base construidas de gaussianas son más eficientes computacionalmente; la práctica corriente es tomar cada función de base como una combinación lineal normalizada de unas cuantas gaussianas, de acuerdo con:

$$\Xi_r = \sum_u d_{ur} g_u \quad (2.37)$$

Donde las g_u son las gaussianas cartesianas normalizadas centradas en el mismo átomo y con los mismos valores i, j, k que las otras pero diferentes α . Los coeficientes de contracción d_{ur} son constantes que se mantienen fijas durante el cálculo Ξ_r (2.37) se llama función tipo gaussiana contraída (CGTF) y las g_u se llaman gaussianas primitivas. Usando bases gaussianas contraídas, en lugar de primitivas, se reduce el número de coeficientes variacionales a determinar, lo que ahorra mucho tiempo de cálculo con poca pérdida de precisión si los coeficientes se eligen bien.

En los cálculos moleculares que usan funciones de base CGTF, los exponentes orbitales y los coeficientes de contracción de las funciones de base se mantienen fijos en los valores determinados de las bases usadas. Añadiendo funciones de polarización, permitimos que las formas de los OA varíen desplazando, por tanto, densidad de carga de los núcleos al interior de las regiones de enlace en la molécula. Cada STO se aproxima por una combinación lineal de N funciones gaussianas, donde los coeficientes de la combinación lineal y los exponentes orbitales de las gaussianas eligen para que proporcionen mejor ajuste por mínimos cuadrados.

Cuando se usan metales de transición y se consideran todos los electrones de forma explícita, ello representa un gran costo computacional, una forma para bajar

este costo es tratar a los electrones internos implícitamente en lugar de explícitamente. Hay dos tipos de métodos que hacen esto: el uso de pseudopotenciales y la aproximación *frozen core*. Estos métodos dan una buena descripción con un menor costo computacional y mantienen la descripción en detalle de los electrones de valencia.

Los métodos basados en pseudopotenciales consideran que los electrones internos de los átomos no se ven afectados por la presencia de otros átomos. Así los podemos remplazar por un pseudopotencial monoelectrónico.

Los métodos que utilizan la aproximación *frozen core* introducen las funciones de los orbitales de capa interna, pero no optimizan sus coeficientes. De esta manera podemos decir que hemos congelado los orbitales internos ó sea el core.

2.4 Potencial de Ionización y Afinidad Electrónica

La diferencia de energía entre una especie no cargada y su ión negativo, se refiere a la Afinidad Electrónica (AE), la cual es una propiedad importante de átomos y moléculas. Los iones negativos o aniones se forman de las moléculas neutras enlazando un electrón adicional.

La importancia y utilidad de las AE no solo se aplica en la química de iones en fases gaseosa,^[34] sino también hay muchas aéreas de la química pura,^[35-37] ciencia de materiales y química ambiental^[38] donde las propiedades de los iones negativos son importantes. Recientes ejemplos ilustran la diversidad de áreas en la cual la AE juega un papel importante como: cúmulos moleculares,^[39-40] fulerenos,^[41-43] microelectrónicos^[44] y semiconductores^[45-47]

Además, la estabilidad de los aniones son de gran importancia en la determinación de rutas bioquímicas para la transferencia de electrones, fotosíntesis, fosforilación oxidativa y estrés oxidativo.^[48] Recientes ejemplos como transferencia de electrones de sistemas biológicos^[49-50] y fotosíntesis. Estos ejemplos demuestran la importancia de AE en la química.

2.5 Técnicas de Caracterización

2.5.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

El microscopio electrónico de transmisión consiste fundamentalmente de un cañón de electrones (fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lente intermedia y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico; las demás son lentes

electromagnéticas, en las (**Figuras 3 y 4**) se muestran esquemáticamente los componentes del microscopio electrónico de transmisión convencional y la trayectoria simplificada que siguen los electrones.

La corriente de la lente intermedia (I) es reducida para hacer que el plano A, en donde se forma el patrón de difracción, sea el plano conjugado C, donde las lentes intermedias normalmente forman la imagen de la muestra. Las lentes proyectoras (P) solamente amplifican la imagen o el patrón de difracción. La lente objetiva se ha representado por la letra O.

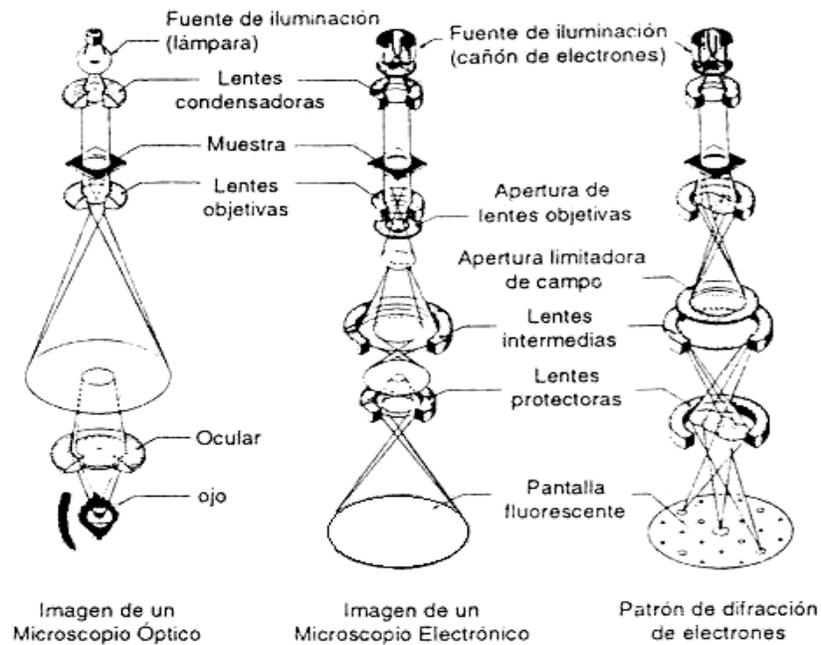


Fig. 2.1 Imágenes de un Microscopio Óptico y un Microscopio de Transmisión

Comparación del proceso de formación de la imagen entre un microscopio óptico y un microscopio electrónico de transmisión. También se muestra la trayectoria seguida de los rayos para formar un patrón de difracción, así como las componentes del microscopio electrónico.

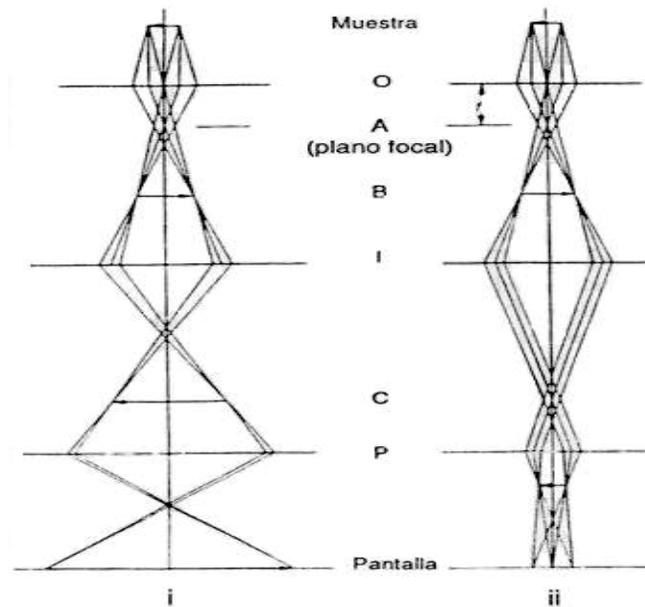


Fig. 2.2 Trayectoria seguida por los electrones para formar una imagen (i) y un patrón de difracción (ii)

Cuando el haz de electrones interactúa con la muestra se producen varios tipos de señales. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X, característicos. La **Fig. 2.3** muestra esquemáticamente la interacción haz electrónico-muestra y las señales que se originan. Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiéndonos de este modo obtener una imagen topográfica de ella. Los electrones absorbidos, con el detector adecuado, nos dan información sobre la resistividad de la muestra. Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra, permitiéndonos hacer, por lo tanto, un análisis químico de ella. Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan la muestra sin ser desviados de su dirección incidente; y difractados, que son aquellos que sí son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión. Como ellos pasan a través de la muestra, portan información sobre las características estructurales de esta. Si en lugar de enfocar el plano-imagen de la lente objetiva para observar la imagen de la muestra, enfocamos el plano focal de ésta, lo que se observa es un arreglo de puntos luminosos que no son más que el arreglo de los haces difractados y transmitidos (**Figuras 2.2 y 2.3**). Este arreglo recibe el nombre de patrón de difracción, y un ejemplo de este es mostrado en la (**Figura 2.4**).

Como se puede observar en la (**Figura 2.4**), el patrón de difracción presenta un punto muy intenso (el haz transmitido) rodeado de varios puntos (los haces difractados), presentando un arreglo geométrico (en este caso cuadrado), el cual es característico de la muestra. Por lo tanto, el análisis del patrón de difracción nos permitirá hacer el estudio de la estructura atómica de la muestra. De hecho, los patrones de difracción son la huella digital de esta.

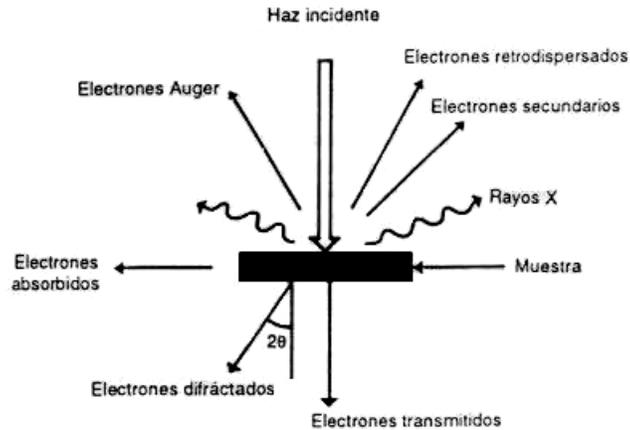


Fig. 2.3 Tipos de señales que se producen durante la interacción del haz electrónico con la muestra.

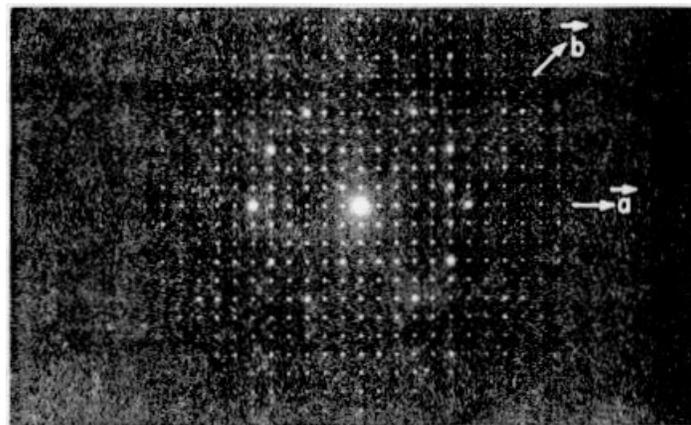


Fig. 2.4 Patrón de difracción electrónico

2.5.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Hoy en día sabemos que los rayos X son radiaciones electromagnéticas muy similares a la luz pero con longitudes de onda mucho más pequeñas. Los rayos X son producidos cuando una partícula cargada eléctricamente de suficiente energía cinética rápidamente es desacelerada, por ejemplo, los electrones son usualmente

utilizados para este propósito, donde la radiación es producida en un tubo de rayos X el cual contiene una fuente de electrones y dos electrodos metálicos.

En la investigación de la estructura microscópica de la materia se emplean técnicas de difracción; en ellas las longitudes de onda empleadas son comparables a las dimensiones atómicas del material que se desee estudiar.

La difracción de rayos X es una de las principales técnicas de cristalografía, usada para la determinación de la estructura de materiales cristalinos. Los fundamentos de esta técnica se basa en la interacción que se produce entre un haz de rayos X monocromático que incide sobre el material a estudiar, los haces reflejados interfieren constructiva o destructivamente a determinados ángulos, de estas interferencias se obtienen los espectros de difracción, de los cuales se pueden obtener las distancias interplanares, la estructura, y su composición. De las intensidades de los espectros se obtiene la proporción de los compuestos además reconocer estructuras amorfas. La interferencia constructiva para la difracción de rayos X en los sólidos, está dada por la ecuación de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$$

que es esquematizada en la **(Figura 2.5)**, donde: d es la distancia interplanar, θ es el ángulo entre el haz incidente y el plano de la cristal, λ longitud de onda de los rayos X incidentes, n es un número entero.

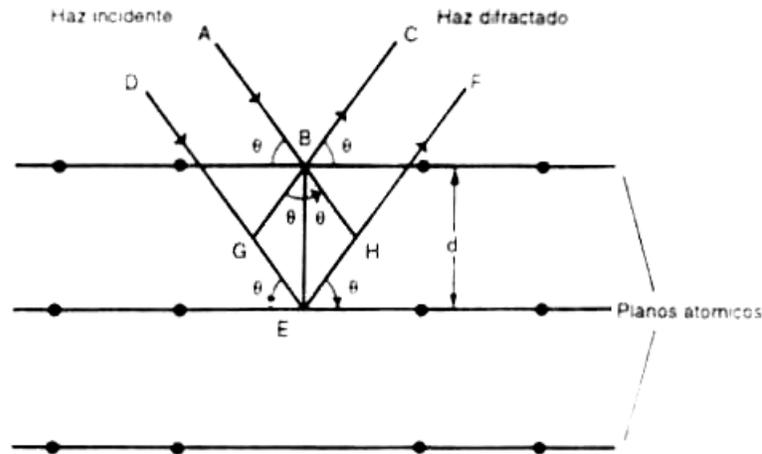


Fig. 2.5 Geometría para la difracción de Rayos X

A partir de los datos podremos identificar la estructura del material que se esté analizando.

1.- Dado que se conoce la λ de los Rayos X incidente y del espectro se mide θ , se puede hallarse la distancia interplanar d_{hkl} .

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2 * \text{sen}(\theta)}$$

2.- Una vez determinada d_{hkl} y λ , los valores medidos de θ nos permiten determinar la orientación con respecto al haz de los planos cristalinos mediante la ecuación.

$$\theta = \text{sen}^{-1}(n\lambda / 2 * d_{hkl})$$

2.5.3 Potencial Z

Los coloides están en todas partes y la medición del potencial zeta (que definiremos más adelante) puede ser utilizado para su conocimiento y control. Los sistemas coloidales pueden ser tan espesos como una pasta, tipo cemento, o tan diluidos como las que enturbian las aguas de los lagos. El agua, la leche, el vino, el barro, las tinturas, la tinta, el papel y algunos productos farmacéuticos son buenos ejemplos de sistemas coloidales. Las suspensiones coloidales son comúnmente acuosas, aunque también pueden utilizar suspensiones no acuosas.

Por su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie del coloide y el líquido son las que determinan su comportamiento. Uno de los mayores efectos de la superficie son los fenómenos electrocinéticos. Cada coloide tiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen dispersos y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión.

2.5.3.1 La Doble capa

Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Veamos primero el efecto del coloide sobre el ion positivo (llamado *contra-ion*) en la solución. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que

algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la *capa de Stern*. Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de *Stern*, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una *capa difusa* de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados *co-iones* pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

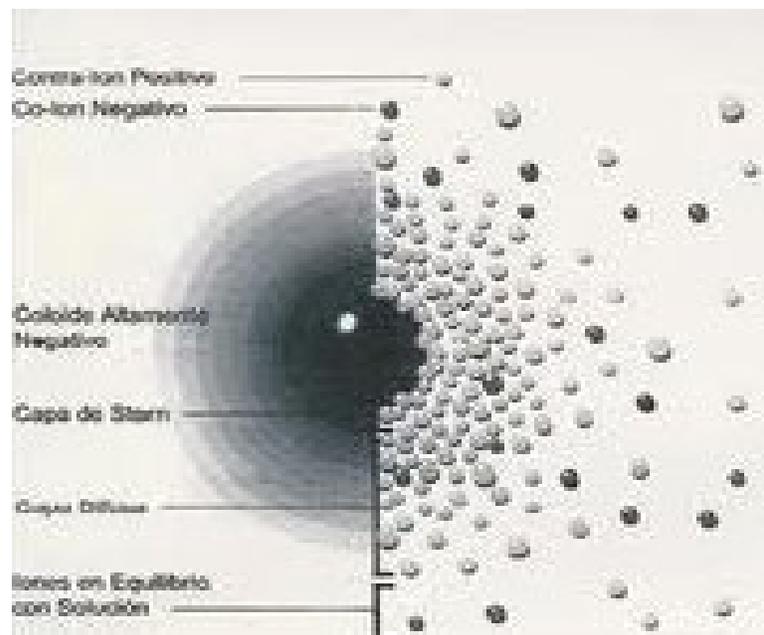


Fig. 2.6 Dos Maneras de Visualizar la Doble Capa. La vista izquierda muestra el cambio en la densidad de carga alrededor del coloide. La derecha muestra la distribución de iones positivos y negativos alrededor del coloide cargado.

Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa son los que juntos llamaremos la *doble capa*. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

2.5.3.2 Potencial Zeta

El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia a las cuales estas fuerzas entran en juego. Un punto de particular interés es el potencial donde se une en la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el **potencial zeta**, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse.

El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides

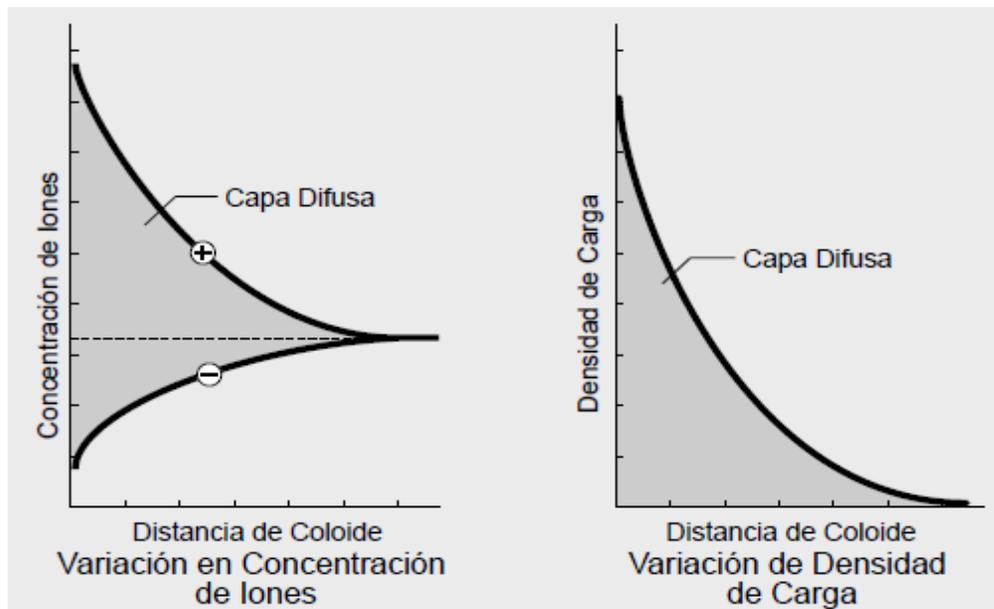


Fig. 2.7 Estas figuras son dos representaciones del cambio de densidad de carga en la capa difusa. La primera muestra la variación en la concentración de iones positivos y negativos con la distancia de un coloide negativo. La segunda enseña el efecto neto: eso es, la diferencia en la densidad de carga positiva y negativa.

2.5.3.3 Teoría DLVO

La teoría DLVO (llamada así por Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) es la clásica explicación de los coloides en suspensión. Esta se basa en el equilibrio entre las fuerzas opuestas de repulsión electrostática y atracción tipo van der Waals y explica por qué algunos coloides se aglomeran mientras que otros no lo hacen. La repulsión electrostática llega a ser importante cuando los coloides se aproximan y la doble capa comienza a interferir. Se requiere energía para sobrepasar esta repulsión y forzar la unión entre las partículas. Esta energía aumenta fuertemente cuando las partículas se acercan. Se usa una curva de repulsión electrostática para indicar la cantidad de energía que hay que vencer para que las partículas puedan ser forzadas a juntarse. Esta energía llega a un valor máximo cuando las partículas están casi juntas y disminuye a cero fuera de la doble capa. Su valor máximo está relacionado con el potencial de la superficie.

La atracción de Van der Waals entre los coloides es ciertamente el resultado de las fuerzas entre las moléculas individuales de cada coloide. El efecto es aditivo; o sea, una molécula del primer coloide experimenta la atracción de van der Waals de cada molécula del segundo coloide. Esto se repite la teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados. Para cada molécula del primer coloide y la fuerza total corresponde a la suma de todas ellas. Se usa una curva de energía de atracción para indicar la variación en las fuerzas de van der Waals con la distribución entre las partículas. La teoría DLVO explica la tendencia de los coloides a aglomerarse o permanecer separados al combinar la atracción de van der Waals y la curva de repulsión electrostática: la curva combinada es llamada la *energía neta de interacción*. A cada distancia el pequeño valor se resta del mayor valor para dar la energía neta. El valor neto se representa entonces arriba si es repulsivo o abajo si es atractivo, y así se forma la curva. La curva de interacción neta cambia siempre de atracción a repulsión y nuevamente a atracción. Si existe una zona repulsiva, entonces el punto de máxima energía de repulsión se llama la *barrera de energía*. La altura de esta barrera indica cuán estable es el sistema. Para aglomerar dos partículas que van a chocar estas deben tener suficiente energía cinética debido a su velocidad y masa, como para pasar sobre dicha barrera. Si la barrera desaparece, entonces la interacción neta es totalmente atractiva y consecuentemente las partículas se aglomeran.

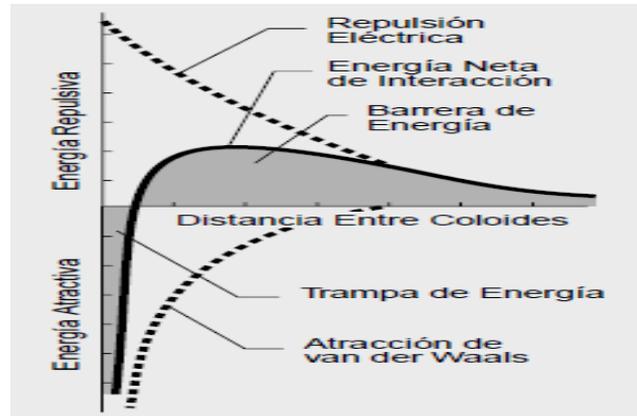


Fig. 2.8 Interacción. La curva de energía neta de interacción se forma al substrar la curva de atracción de la curva de repulsión.

CAPITULO III

Resultados y Discusiones

3.1 Resultados Teórico

En este trabajo se realizaron cálculos con el propósito de encontrar nuevos catalizadores de Óxido de Hierro (FeO), que suplan a los catalizadores ya existentes, como son el platino (Pt_x), el paladio (Pd_x), el rodio (Rh_x), el iridio (Ir_x) para la oxidación del CO a CO₂. Con el fin de que sean mucho más baratos y se mejore lo que se conoce hoy en día como el arranque en frío.

Se realizó la optimización de cúmulos de Fe_mO_n con m = 1,2 y n = 1-6 neutras, cationicas^[58] y anionicas^[59], utilizando diferentes multiplicidades para encontrar las estructuras de mínima energía en la superficie de energía potencial (PES). Los cálculos se realizaron utilizando dos códigos diferentes: deMon2k^[51] y NRLMOL^[60-61]. En ambos métodos se predicen las mismas multiplicidades de spin del estado basal así como, las geometrías con una diferencia de 1-3 pm con respecto a las longitudes de enlace. También se realizó el análisis de frecuencias vibracionales para corroborar que las geometrías son las de mínima energía. Además los resultados fueron comparados con resultados experimentales reportados en la literatura.

Con las estructuras más estables, se realizó el estudio de las energías de disociación (DE) al remover un átomo de O u O₂, donde se pudo demostrar que al aumentar el número de oxígenos en los cúmulos de FeO se hace más fuerte el enlace Fe-O por lo que se requiere mayor energía para romper dicho enlace. Así que se decidió trabajar solo con cúmulos que contienen pocos átomos de oxígeno (Fe₁₋₂O₁₋₄), tales como: FeO₂⁻, FeO₃⁻, FeO₄⁻, Fe₂O₃⁻, Fe₂O₄, ya que la energía que se requiere para remover un átomo de oxígeno es muy baja, menor a 6.34 eV y esto hace que se transfieran los átomos de oxígenos al CO.

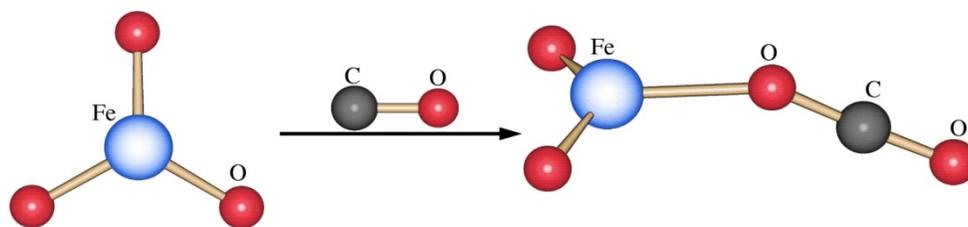


Fig. 3.1 Geometría del estado basal del cúmulo de FeO₃CO⁺.

Posteriormente se estudió el efecto de la carga en la oxidación del CO para los cúmulos de FeO_{1-3} cationicos y anionicos.

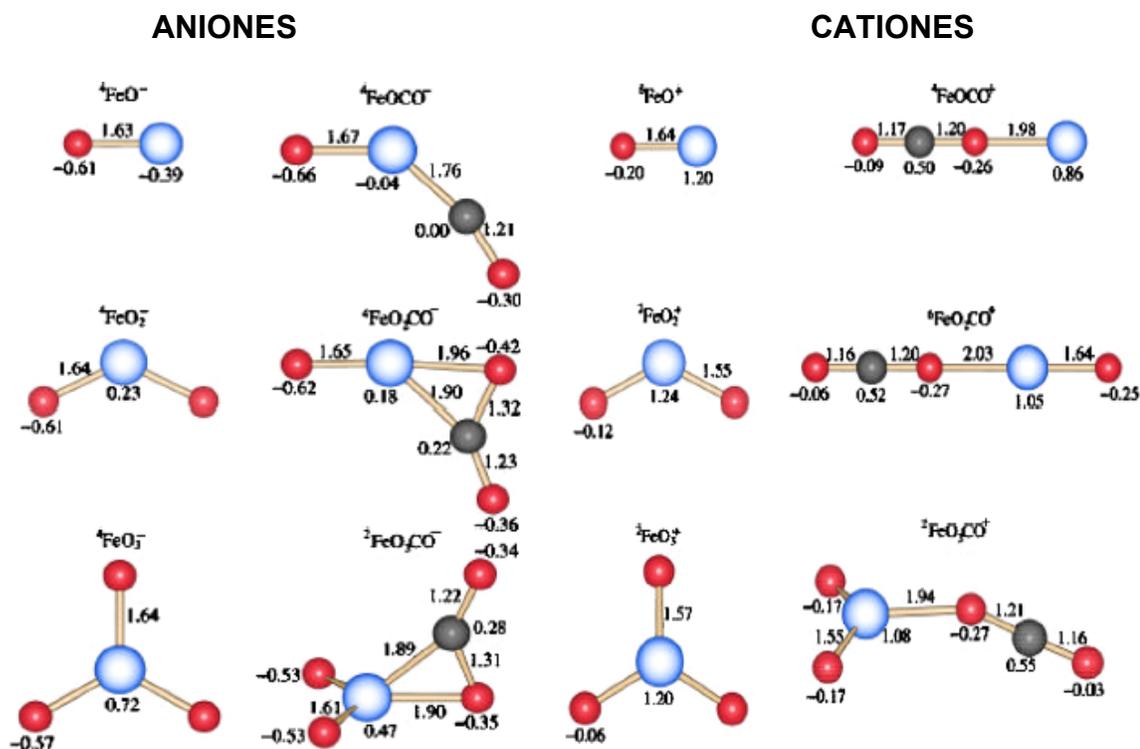


Fig. 3.2 Geometrías del estado basal de los cúmulos anionicos y cationicos de FeO_n y FeO_mCO . Las longitudes de enlace están dadas en Angstroms y los superíndices indican la multiplicidad de espín. Las cargas de Mulliken están marcadas debajo de cada átomo.

Donde se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Se requiere mayor energía para remover átomos de oxígeno de cúmulos de FeO_x aniónicos que cationicos.
- Los cúmulos son estabilizados por transferencia de carga del metal al Oxígeno.
- Los cúmulos cationicos y anionicos de FeO_3 tienen un fuerte efecto de carga para oxidar CO a CO_2 utilizando oxígeno almacenado. Por lo que se decidió trabajar con el cúmulo de FeO_2 .

Posteriormente se realizó la optimización de las superficies de MgO(100)^[62], variando los tamaños tanto a lo largo como a lo ancho (aumentando el número de capa de MgO), como se puede observar en los incisos c) y d) de la siguiente figura (Fig.3.3). Las capas de MgO(100) también fueron rodeadas por un conjunto de capas puntuales lo que se le conoce como Cubo de Evjen, con el propósito de simular más a una superficie como se puede ver en los incisos a) y b) de la siguiente figura (Fig. 3.3).

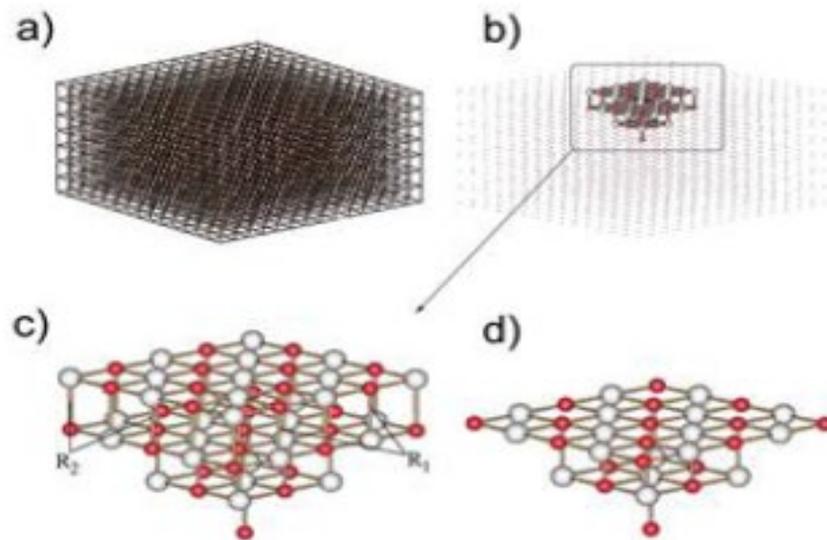


Fig. 3.3 Modelo de las superficies de MgO(100). La superficie completa está dada en (a), mientras que la parte cuántica más destacada está en (b). Cúmulo de Mg₃₀O₃₀ con los dos conjuntos de coordenadas equivalentes están representadas en (c), y el sustrato fijo se muestra en (d). Los átomos de oxígeno y magnesio corresponden a círculos grises y rojos, respectivamente.

Con las superficies de MgO(100) ya optimizados se prosiguió a realizar la adsorción de O₂, CO y FeO₂ sobre dichas superficies, considerando todos los posibles sitios de adsorción, tales como por arriba del oxígeno, por arriba del magnesio, por arriba del enlace Mg-O y en vacancias de las superficies. Los resultados de las geometrías más estables se muestran en la siguiente figura (Fig. 3.4). Para el cálculo de la energía de adsorción (E_a) se utilizó la siguiente ecuación:

$$E_a = E[X] + E[\text{MgO}(100)] - E[\text{XMgO}(100)]$$

con X = O₂, CO y FeO₂.

donde:

$E[X]$: Energía de la especie en fase gaseosa.

$E[\text{MgO}(100)]$: Energía de la superficie de $\text{MgO}(100)$.

$E[\text{XMgO}(100)]$: Energía de la superficie de $\text{MgO}(100)$ con las especies adsorbidas.

Se sabe que cuando la energía de adsorción (E_a) es positiva corresponde a una estructura con fuertes enlaces y a un mayor valor de E_a implica una mayor estabilidad en la estructura.

Recientes estudios han demostrado que la E_a del CO es del orden de 0.4 eV la cual es muy baja, lo cual nos dice que la superficie necesita altas temperaturas para comenzar la reacción. En el presente estudio, se encontró que el O_2 y el CO presentan pequeñas energías de adsorción de 0.36 y 0.55 eV, respectivamente. Por otra parte, la adsorción del FeO_2 , presenta una E_a grande de 2.84 eV lo cual permite que el cúmulo de FeO_2 permanezca unido a la superficie de MgO , llevando a cabo la oxidación del CO a más bajas temperaturas.

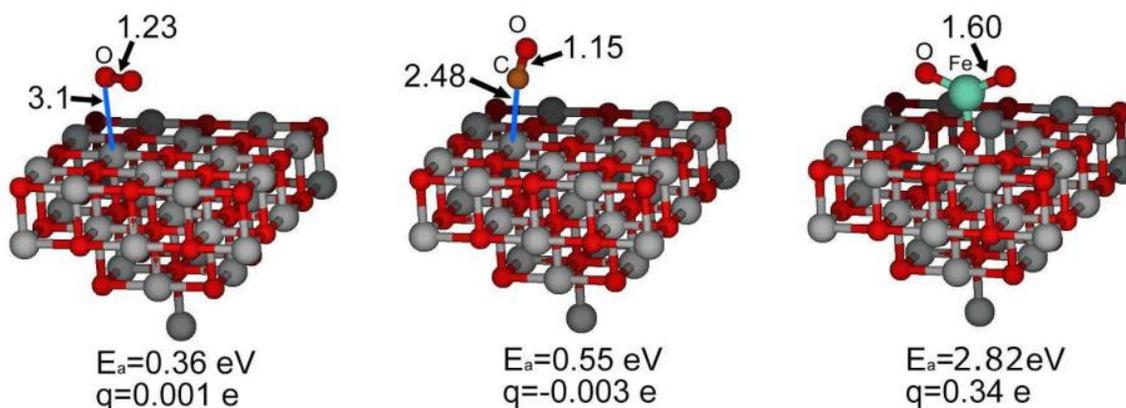


Fig. 3.4 Estructuras con energías calculadas más baja, energías de adsorción (E_a), y carga atómica (q) para O_2 (a), CO (b) y FeO_2 (c) sobre la superficie de $\text{MgO}(100)$. Los átomos de oxígeno, magnesio, hierro y carbono, corresponden a las esferas rojas, grises, verde agua y café, respectivamente. Las longitudes de enlace están dadas en Angstroms.

Nosotros estudiamos los mecanismos de Langmuir-Hinshelwood (LH) y Eley-Rideal (ER) para la reacción de O_2 y CO. En el mecanismo ER, el O_2 es adsorbido y activado sobre la superficie y posteriormente reacciona con moléculas de CO en

fase gaseoso para formar un carbonato como intermediario de reacción que genera el producto de oxidación. En el mecanismo de LH, tanto el O_2 como el CO se adsorben en el sitio activo y reaccionan para formar una molécula de CO_2 la cual es liberada. En previos estudios teóricos y experimentales de cúmulos en fase gaseosa han demostrado que el CO se oxida fácilmente en fase gaseosa por FeO_2 a temperatura ambiente vía mecanismo de LH.

Ahora considerando la superficie $MgO-FeO_2$ se propuso un ciclo catalítico para la oxidación del CO . El FeO_2 mostro una fuerte interacción con la superficie de MgO ($E_a = 2.82$ eV) y con dos átomos de O libremente separados en la oxidación del CO . La adsorción del CO sobre el átomo de Fe resulto con una gran ganancia de energía de 0.83 eV, dicha energía es la suficiente para superar la barrera energética (0.34 eV) hacia la formación del intermediario de reacción ($MgO-FeO-CO_2$) con una ganancia de energía de 1.21 eV. La formación de un posible complejo ($Fe-CO_3$) fue estudiado, sin embargo se demostró que se requiere una gran cantidad de energía (1.41 eV) para superar la barrera energética. Después es formado un segundo intermediario de reacción con dos CO_2 ($MgO-Fe-CO_2-CO_2$), con una segunda barrera energética de 0.28 eV. Luego se lleva a cabo la liberación de un CO_2 con un costo de solo 0.68 eV generando otra vez la especie $MgO-Fe-CO_2$. Esta barrera es ligeramente mayor que el valor deseado de 0.6 eV necesario para hacer el trabajo del catalizador a baja temperatura, gracias a la ganancia de energía entrópica final, debido al movimiento libre traslacional de la molécula de CO_2 .

La adsorción de oxígeno sobre $MgO-Fe-CO_2$ resulta de una molécula de O_2 activada con una longitud de enlace $O-O$ de 1.4 Å y una ganancia de energía de 1.99 eV. El rompimiento del enlace $O-O$ en este intermediario requiere 0.97 eV lo que nos lleva a la regeneración de las especies activas después de una segunda molécula de CO_2 liberada con un costo de energía de 0.39 eV.

Por otro lado, la barrera de energía para el rompimiento del enlace $O-O$ es más pequeño que el rango calculado de alrededor de 0.6 eV necesarios para promover la oxidación del CO a bajas temperaturas en superficies y películas delgadas (Ver **Fig. 3.5**).

Cabe mencionar que las estructuras más estables de cúmulos neutros y iónicos mayores a 2 moléculas no se conocen ni teórica, ni experimentalmente, en este trabajo se presentan dichas estructuras.

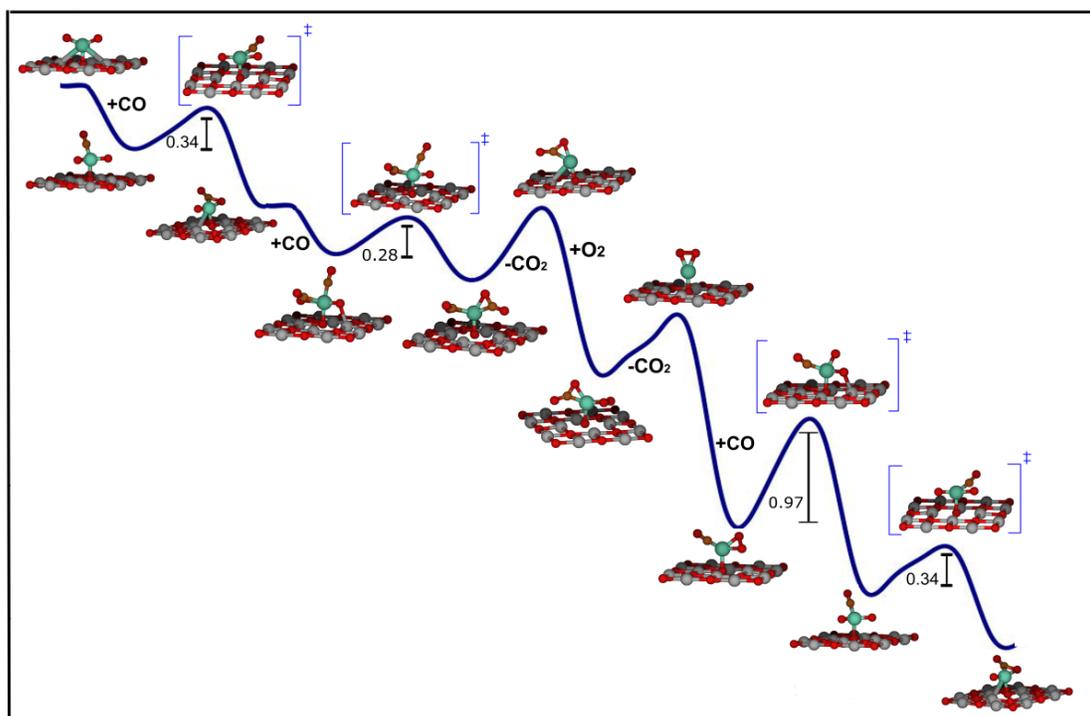


Fig. 3.5 Ruta de los cambios de energía (ΔE) paso a paso de la oxidación del CO con MgO-FeO₂. Los átomos de oxígeno, magnesio, hierro y carbono corresponden a los círculos rojo, gris, verde y café, respectivamente.

Con el propósito de entender mejor, se resumen los resultados en la siguiente Tabla (**Tabla 3.1**).

Tabla 3.1. Energías calculadas para la reacción de adsorción del cúmulo de FeO₂ con CO. Los superíndices indican las multiplicidades de espín.

	ΔE
¹ MgO + ⁵ FeO ₂ → ¹ MgO-FeO-O	-2.82
¹ MgO-FeO-O + ¹ CO → ³ MgO-FeO-O-CO	-0.83
³ MgO-FeO-O-CO → ³ MgO-FeO-O-CO_TS	0.34
³ MgO-FeO-O-CO_TS → ³ MgO-FeO-CO ₂	-1.21
³ MgO-FeO-CO ₂ + ¹ CO → ³ MgO-FeO-CO-CO ₂	-0.68
³ MgO-FeO-CO-CO ₂ → ³ MgO-FeO-CO-CO ₂ _TS	0.28
³ MgO-FeO-CO-CO ₂ _TS → ³ MgO-Fe-CO ₂ -CO ₂	-0.65
³ MgO-Fe-CO ₂ -CO ₂ → ³ MgO-Fe-CO ₂ + ¹ CO ₂	0.68
³ MgO-Fe-CO ₂ + ³ O ₂ → ³ MgO-Fe-O ₂ -CO ₂	-1.99
³ MgO-Fe-O ₂ -CO ₂ → ³ MgO-Fe-O ₂ + ¹ CO ₂	0.39

${}^3\text{MgO-Fe-O}_2 + {}^1\text{CO}$	\rightarrow	${}^3\text{MgO-Fe-O}_2\text{-CO}$	-2.00
${}^3\text{MgO-Fe-O}_2\text{-CO}$	\rightarrow	${}^3\text{MgO-Fe-O-O-CO_TS}$	0.97
${}^3\text{MgO-Fe-O-O-CO_TS}$	\rightarrow	${}^3\text{MgO-FeO-O-CO}$	-2.07
${}^3\text{MgO-FeO-O-CO}$	\rightarrow	${}^3\text{MgO-FeO-O-CO_TS}$	0.34
${}^3\text{MgO-FeO-O-CO_TS}$	\rightarrow	3MgO-FeO-CO_2	-1.21

Esta tabla ilustra los cambios de energía (ΔE) para cada paso en el ciclo catalítico en la oxidación del CO que se muestra en la siguiente Figura.

A continuación se presenta el ciclo catalítico completo correspondiente a la siguiente ecuación:

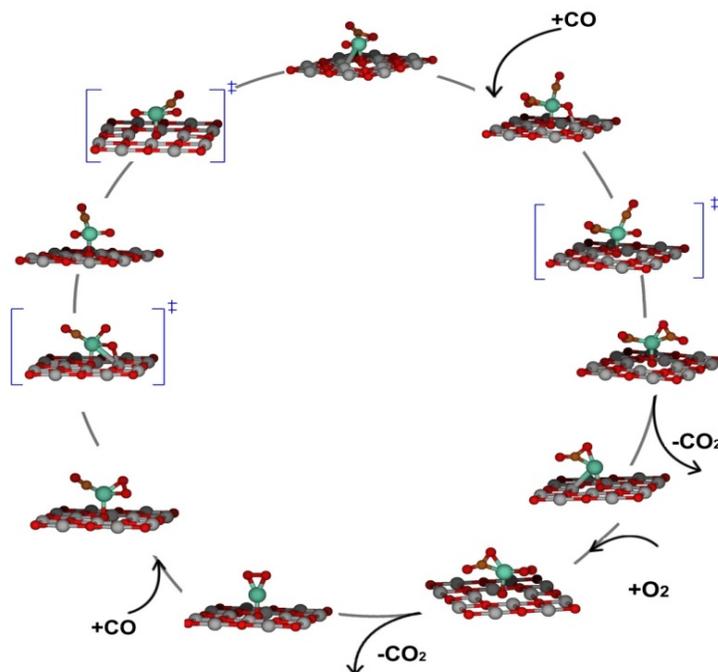
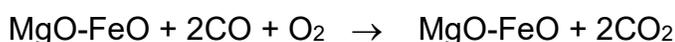


Fig. 3.6 Ciclo catalítico de la oxidación del CO de las especies MgO-FeO. Los átomos de oxígeno, magnesio, hierro y carbono corresponden a los círculos rojo, gris, verde agua y café, respectivamente.

También se realizó el estudio teórico de cúmulos de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ con $n = 1-5$ neutros, catiónico y aniónicos, con el propósito de encontrar las estructuras más estables en la superficie de energía potencial (PES). Para la optimización de geometrías se utilizaron el código de Mon2k^[51], empleando la Dinámica Molecular de Born-Oppenheimer (BOMD), utilizando la siguiente metodología:

- ✓ El funcional de gradiente generalizado (GGA) OPTX-PBE, propuesto por Perdew, Burke y Enzerhof [52-54].
- ✓ El conjunto de bases: DZVP-GGA [55-56] para el oxígeno y RECP|SD para el Hierro.
- ✓ Bases auxiliares: GEN A2*.
- ✓ La temperatura empleada fue de 1800 K y una masa de 28 amu para los átomos de hierro. A esta temperatura se observó que no hubiera fragmentación en los cúmulos de óxido de hierro.
- ✓ Con respecto al espín, para los cúmulos neutros se estudiaron las multiplicidades de: singulete, triplete, quintete y septete. Para los iónicos (anionicos y cationicos) se estudiaron las multiplicidades de: doblete, quartete, sextete y octete.

Para cada BOMD se encontraron de una a cuatro estructuras como más estables en la PES, como por ejemplo, para el caso del Fe_3O_4 se encontraron tres estructuras (A_1, B_1, C_1), para el $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_2$ se encontró una sola estructura (A_2), para el caso del $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3$ también se encontró una sola estructura (A_3), para el caso del $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_4$ se encontraron cuatro estructuras (A_4, B_4, C_4, D_4) y por último para el caso del $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_5$ se encontraron solo dos estructuras (A_5, B_5), como se muestra en la **Fig. 3.7**

Estas estructuras identificadas como candidatas a ser mínimos globales fueron sujetas a optimizaciones moleculares y posteriormente se realizó el análisis de frecuencias vibracionales con el objeto de identificar que las geometrías son mínimos en la PES.

Al final de la tesis (**Anexo A**) se muestran las energías relativas (en eV) de todos los cúmulos neutros, catiónicos y aniónicos de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ con $n = 1-5$ que se identificaron como más estables, también se presentan las frecuencias vibracionales para cada cúmulo con el propósito de verificar que dichas estructuras son las de mínima energía en la PES. En la **Fig. 3.8** se presentan las estructuras que se identificaron como más estables para los cúmulos neutros, cationes y aniones de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ con $n = 1-5$, con estas estructuras se pretende realizar el estudio teórico de la oxidación del CO sobre superficies de $\text{MgO}(100)$ con se realizó para cúmulos de FeO más pequeños.^[63] Estos estudios teóricos serán de mucha ayuda a los experimentalistas con el objetivo de encontrar convertidores catalíticos para automóviles mucho más baratos y mejores con respecto a lo que se le conoce como arranque en frío, con respecto a los catalizadores ya existentes.

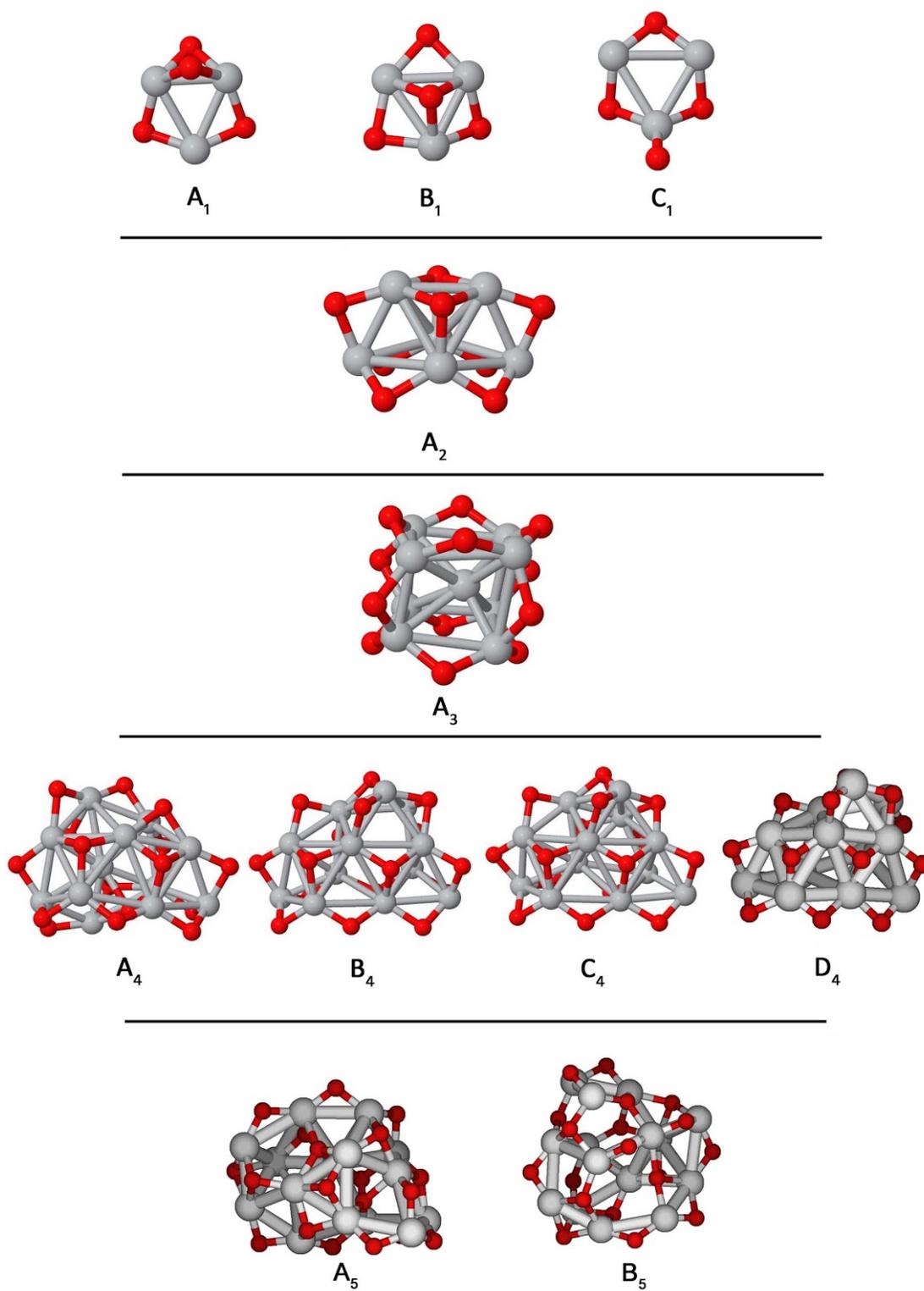


Fig. 3.7 Estructuras de mínima energía encontradas con Dinámica Molecular.

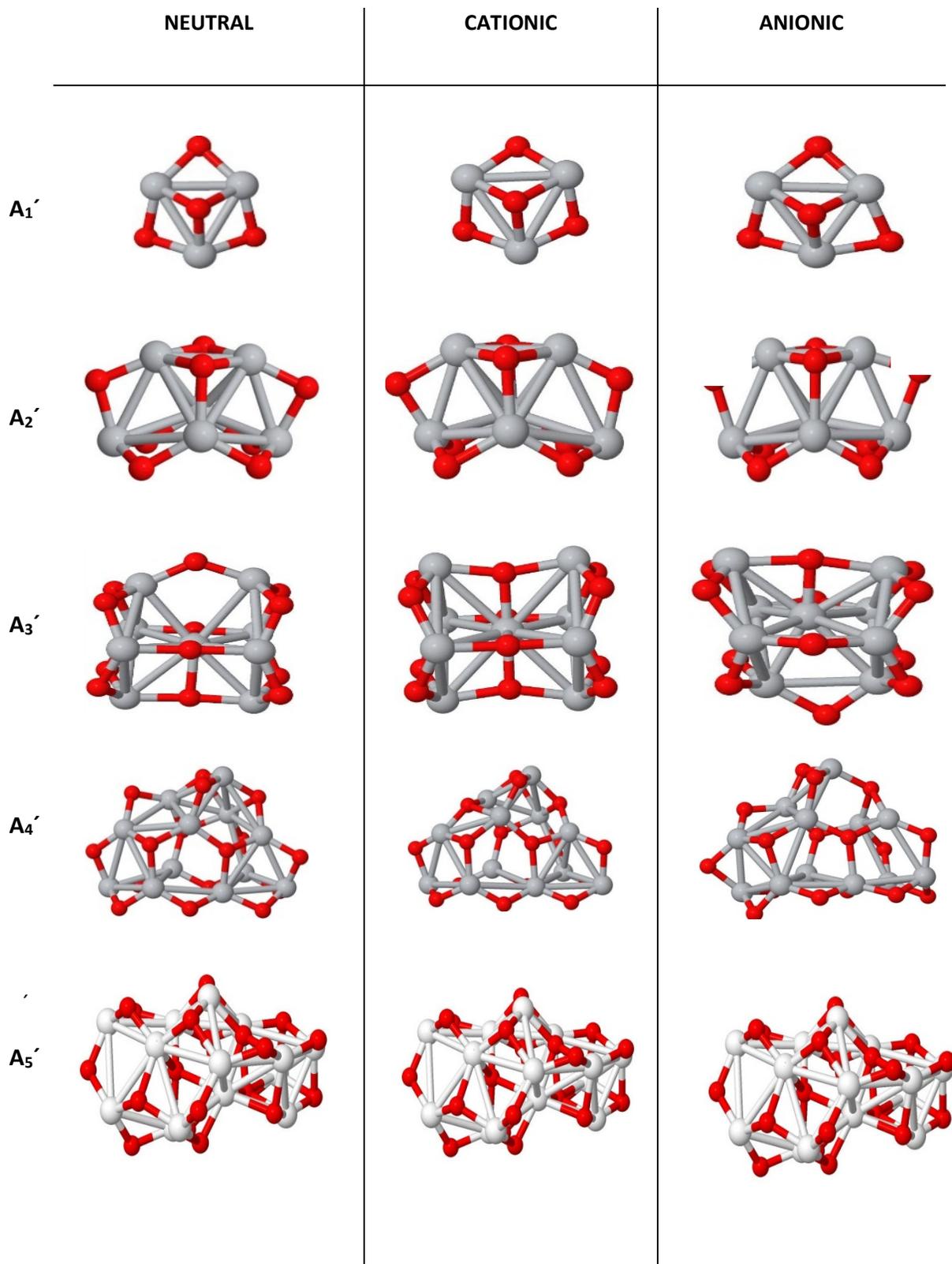


Fig. 3.8 Cúmulos neutros, cationicos y anionicos de $(Fe_3O_4)_n$ con $n = 1-5$ más estables.

Todos los cálculos se realizaron utilizando el código deMon2K^[51], el cual se desarrolla en el área de química teórica del CINVESTAV, así como, la supercomputadora Xihcoatl del CINVESTAV.

Potenciales de Ionización (PI)

El potencial de ionización es la energía que se requiere para quitar un electrón de un átomo o molécula. Los valores de PI teóricos se calculan de la siguiente manera:

$$PI = E_n - E^{+}_n$$

donde: E_n es la energía total del cúmulo optimizado neutro

E^{+}_n es la energía total del cúmulo optimizado cargado positivamente

En la siguiente tabla se muestran los potenciales de ionización teóricos de los cúmulos de $(Fe_3O_4)_n$ con $n = 1-5$.

Tabla 3.2: Valores de potenciales de ionización teórico y experimental (en eV).

CUMULOS	POTENCIAL DE IONIZACIÓN TEÓRICO	POTENCIAL DE IONIZACIÓN EXPERIMENTAL
1	7.63	7.90 ^a
2	7.03	-----
3	7.56	-----
4	6.53	-----
5	7.20	-----

Es de gran importancia conocer el potencial de ionización a nivel teórico debido a que no se tienen valores experimentales reportados, solo para el cúmulo Fe_3O_4 con una sola unidad, lo cual servirá de guía a los experimentales para futuros experimentos tales como mecanismos de reacción, corrosión y catálisis.

Además podemos observar que la energía entre el valor teórico y experimental para el cúmulo de una sola unidad (Fe_3O_4) es muy similar de tan solo 0.27 eV de diferencia.

Afinidades Electrónicas (AE)

La afinidad electrónica es la energía liberada por un elemento que adquiere un electrón. Los valores de AE teóricas se calculan de la siguiente manera:

$$AE = E_n^- - E_n$$

Dónde: E_n es la energía total del cúmulo optimizado neutro

E_n^- es la energía total del cúmulo optimizado cargado negativamente

En la siguiente tabla se muestran las afinidades electrónicas de los cúmulos de $(Fe_3O_4)_n$ con $n = 1-5$.

Tabla 3.3: Valores de afinidades electrónicas teóricos y experimentales (en eV)

CUMULOS	AFINIDADES ELECTRÓNICAS TEÓRICO	AFINIDADES ELECTRÓNICAS EXPERIMENTAL
1	1.96	2.56 ± 0.06
2	4.00	-----
3	3.47	-----
4	3.89	-----
5	2.60	-----

Al igual que los potenciales de ionización, no se tiene valores experimentales reportados para las afinidades electrónicas, solo para el cúmulo de una unidad (Fe_3O_4) , lo cual servirá de guía para futuros experimentos tales como mecanismos de reacción, corrosión, catálisis.

También podemos ver que la diferencia de energía entre el valor teórico y experimental para el cúmulo de una sola unidad de Fe_3O_4 es de tan solo 0.54 eV.

En la siguiente página (**pag. 54**) se muestra la gráfica de los potenciales de ionización (PI) y las afinidades electrónicas (AE) de los cúmulos de $(Fe_3O_4)_n$ con $n = 1-4$ (en eV).

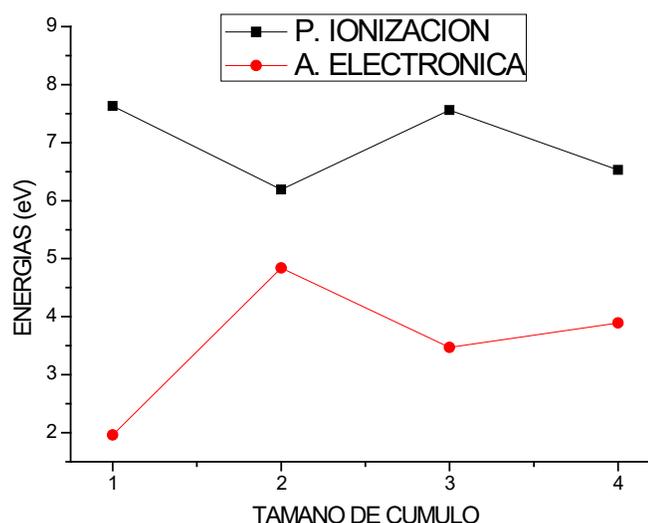


Fig. 3.9 Potenciales de ionización (PI) y afinidades electrónicas de cúmulos de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ con $n = 1-4$ (en eV).

En la **Fig. 3.9** se puede observar que tanto los potenciales de ionización y las afinidades electrónicas siguen la misma tendencia (en forma de zigzag) con respecto a la curva.

Además se puede ver que para el cúmulo de dos unidades $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_2$ la diferencia de energía es de 1.35 eV (más corta), mientras que para el cúmulo de una unidad (Fe_3O_4) la diferencia de energía es de 5.67 eV (más larga).

Las afinidades electrónicas presentan menores energías que los potenciales de ionización, es decir, se libera menor energía al agregar un electrón que la energía necesaria para quitar un electrón.

Es más factible que en los cúmulos pares (2,4,...) se lleve a cabo una oxidación debido a que se requiere menor energía para quitar un electrón, a diferencia de los cúmulos impares (1,3,...) donde se requiere más energía al quitar un electrón.

Energías de Polimerización (EP)

La energía de polimerización es la energía que se requiere para enlazar diferentes cúmulos. Los valores de EP se obtienen utilizando la siguiente fórmula:

$$EP = [E(\text{Fe}_{3n}\text{O}_{4n}) - nE(\text{Fe}_3\text{O}_4)] / n$$

Dónde: n es el número de unidades de Fe_3O_4 en un cúmulo dado

$E(\text{Fe}_3\text{O}_4)$ es la energía total del cúmulo de Fe_3O_4

$E(\text{Fe}_{3n}\text{O}_{4n})$ es la energía total del isómero más estable con n unidades de Fe_3O_4

De la fórmula de arriba, uno puede derivar que la energía de enlace de un cúmulo ($E_b(n)$) está relacionado con la energía de polimerización por medio de la energía de enlace del cúmulo Fe_3O_4 ($E_b(1)$).

$$E_b(n) = n[Ep(n) + E_b(1)]$$

dónde:

$E_b(n)$ es la energía de enlace

$Ep(n)$ es la energía de polimerización

$E_b(1)$ es la energía de enlace del cúmulo Fe_3O_4

n es el número de unidades de Fe_3O_4

En la siguiente tabla (**Tabla 3.4**) se muestran las energías de polimerización de los cúmulos de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ con $n = 1-5$ en (Kcal/mol).

Tabla 3.4: Valores de energías de polimerización en Kcal/mol.

CÚMULOS	ENERGIAS DE POLIMERIZACIÓN
1	0.0
2	-55.6
3	-56.2
4	-56.6
5	-56.8

Es interesante notar que a medida que aumenta el tamaño del cúmulo la energía de polimerización se aproxima a un valor constante de 57 Kcal/mol. Esta diferencia de energía entre el trímero y tetrámero es debido a la necesidad de mover átomos de oxígeno al construir los nuevos cúmulos. La energía de

polimerización de aproximadamente 57 Kcal/mol es mucho más pequeña que la energía de enlace de una unidad de Fe_3O_4 , la cual es de aproximadamente de 16489 Kcal/mol.

3.2 Resultados Experimentales

También se realizó la síntesis de nanopartículas de Fe_3O_4 siguiendo una ruta sintética reportada por R. Massart,^[57] empleando para ello reactivos de grado analítico tales como: cloruro ferroso tetrahidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) con un ensayo del 99%, cloruro férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) con un ensayo del 99%, ácido clorhídrico (HCl) con un ensayo del 37%, hidróxido de tetrametil amonio ($\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{-OH}$) en solución acuosa 25% w/w todos procedentes de Sigma-Aldrich y agua destilada, desionizada y desgacificada (DDD).

Para la síntesis, primeramente todos los reactivos fueron desoxigenados en atmosfera inerte de nitrógeno (N_2) por espacio de 30 minutos. Posteriormente se prepararon dos soluciones, disolviendo las sales de hierro $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a una concentración 1 M y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ a una concentración 2 M en HCl a una concentración 2 M. Ya preparadas las soluciones, se pusieron en agitación vigorosa en un matraz 10 ml de FeCl_3 con 2.5 ml de FeCl_2 por espacio de 20 minutos manteniendo la temperatura constante de 70 °C en atmosfera inerte de Nitrógeno.

Posteriormente, a la mezcla de sales de hierro se le fue inyectando lentamente la base (0.7ml/min) de hidróxido de tetrametil amonio, manteniendo la agitación cambio de color naranja a un precipitado de color negro.

Por último, la mezcla fue lavada con agua DDD, este procedimiento fue repetido 5 veces con el fin de remover el exceso de iones y sal de tetrametil amonio. Finalmente, el precipitado fue secado liofilizando por espacio de 24 horas. **(Ver Fig. 3.10)**

La síntesis de la magnetita encapsulada con PEG es muy similar a la anterior, la única diferencia es que el PEG se agrega antes de agregar el hidróxido de terametil amonio dando un cambio de color café a un precipitado negro.

Otra diferencia es que los lavados (5 lavados) para remover el exceso de PEG se dan con etanol y no con agua como ocurrió en la síntesis de la magnetita.



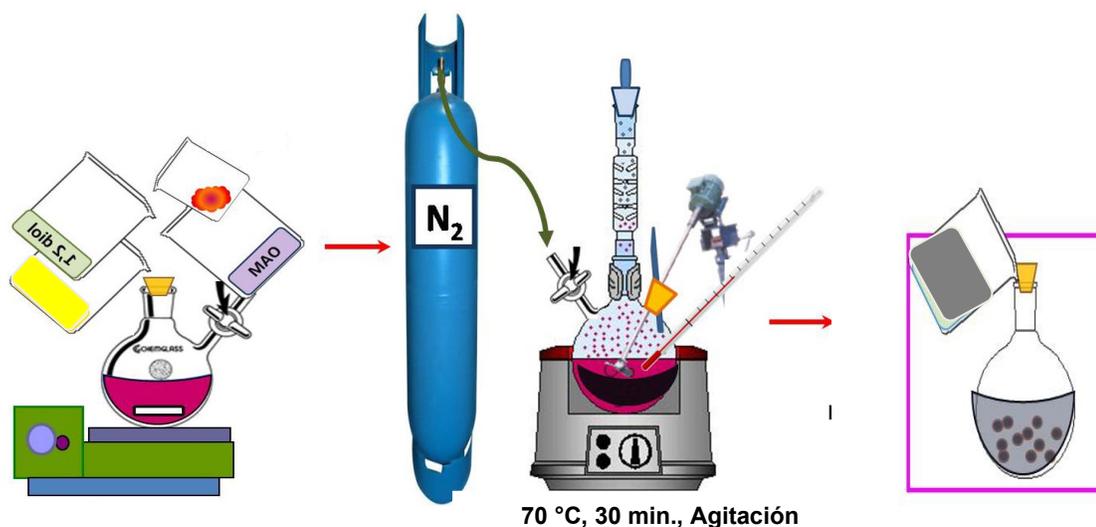


Fig. 3.10 Síntesis de Magnetita por el método de co-precipitación.

3.2.1 Caracterización Estructural y Térmica de las nanopartículas de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$

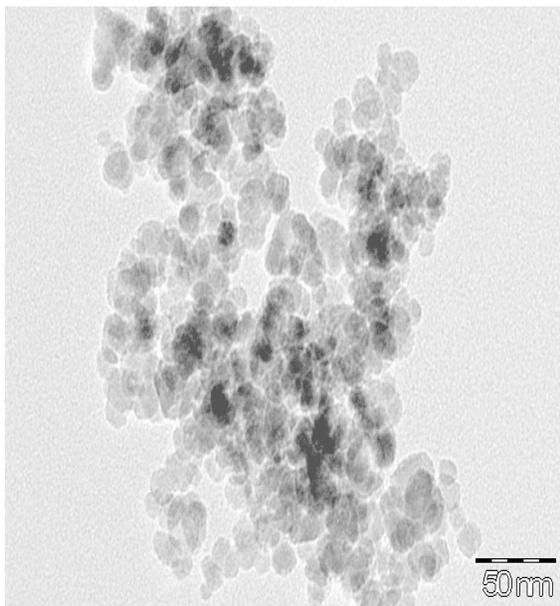
La magnetita y magnetita recubierta con PEG ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$) fueron caracterizadas con TEM, XRD y Potencial Z, con la finalidad de cubrir en medida de lo posible todas las variables que puedan afectar las propiedades térmicas de el material: estructura cristalina, tamaño de partícula y por último la variable bajo estudio es el recubrimiento polimérico.

3.3.1 Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

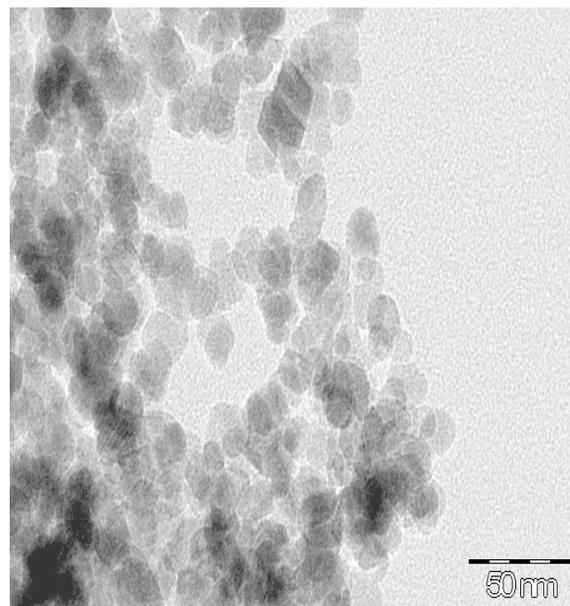
Las imágenes TEM (por sus siglas en inglés **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy) fueron medidas en un microscopio JOEL depositando las muestras sobre rejillas de cobre recubiertas con una película de carbón.

En la (**Figs. 3.11 y 3.12**) se muestran las siguientes micrograffías:

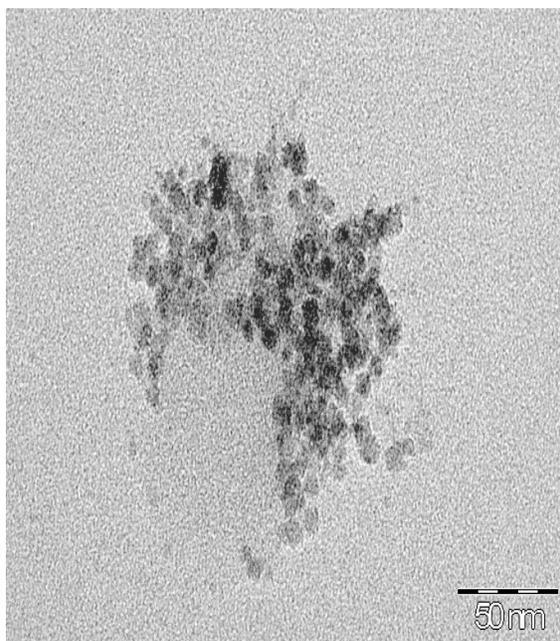
- (a) se observan los conglomerados de Fe_3O_4 ;
- (b) los planos cristalinos de Fe_3O_4 ;
- (c) la magnetita recubierta con PEG ($\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$);
- (d) una nanopartícula de Fe_3O_4 recubierta de PEG;
- (e) el patrón de difracción de Fe_3O_4 y;
- (f) el patrón de difracción de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$.

NANOPARTÍCULAS DE Fe_3O_4 

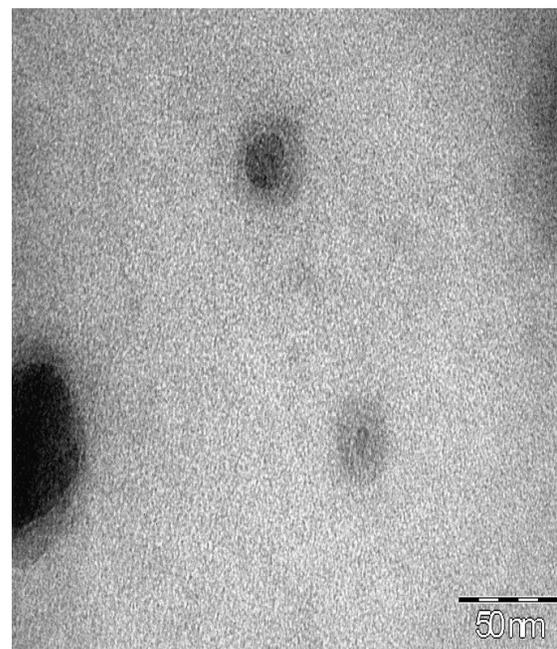
(a)

NANOPARTÍCULAS DE $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG

(b)

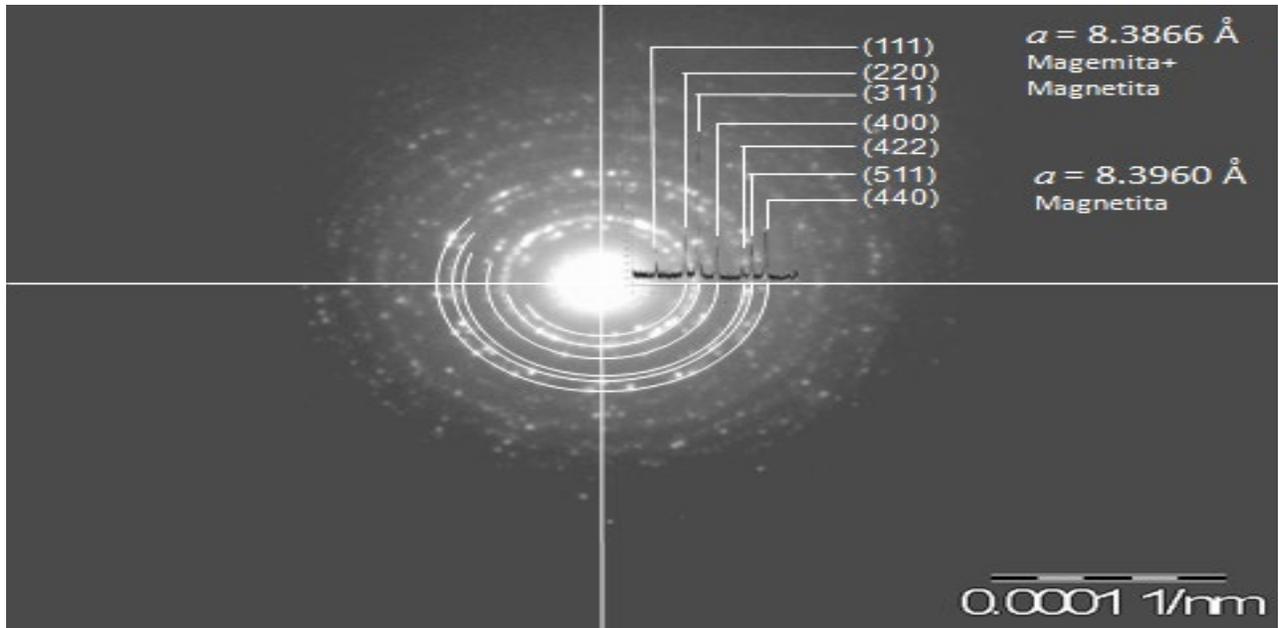


(c)

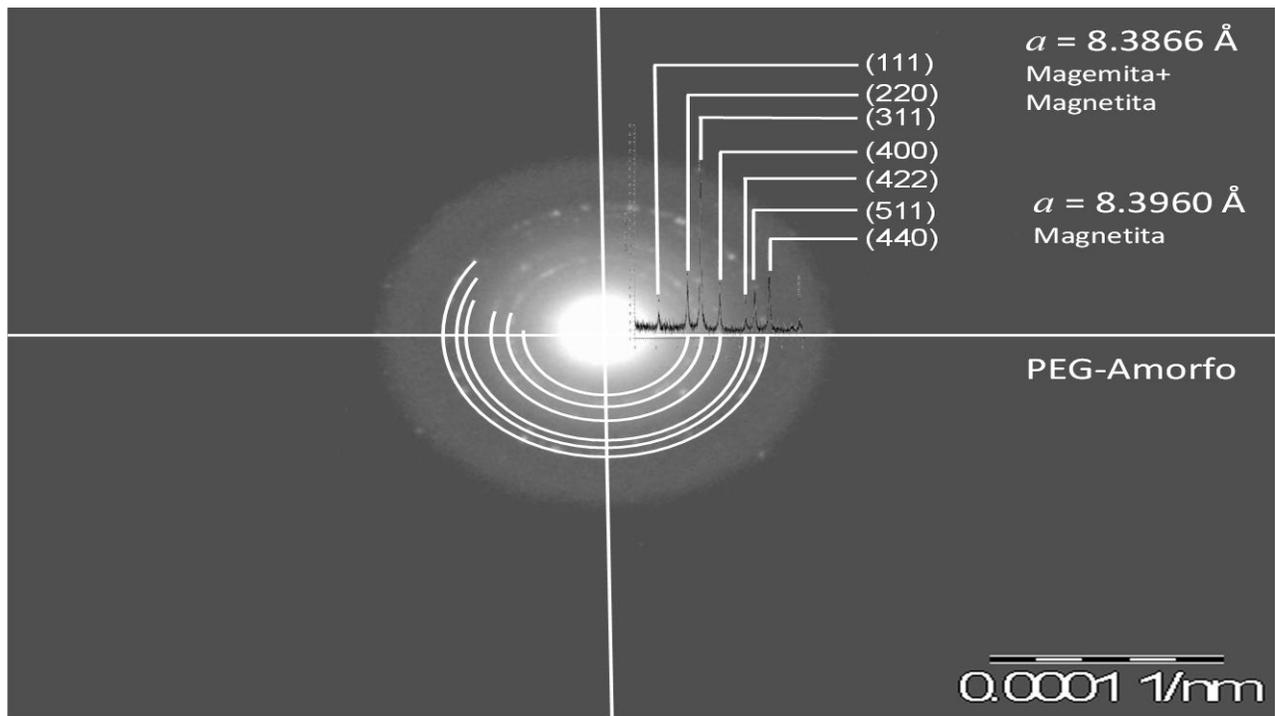


(d)

Fig. 3.11 Imágenes TEM de nanopartículas de Fe_3O_4 y $\text{Fe}_3\text{O}_4@$ PEG



(e)



(f)

Fig. 3.12 (e) Patrón de difracción del Fe₃O₄; (f) Patrón de difracción del Fe₃O₄@PEG

En la siguiente tabla (**Tabla 3.5**) se presentan las distancias interplanares obtenidas con el TEM, así como sus índices de Miller.

Tabla 3.5.- Distancias Interplanares obtenidas con TEM (en Å)

PICOS Y ANILLOS	d de TEM	<i>Hkl</i>
1	4.85714	111
2	2.95652	220
3	2.55639	311
4	*	400
5	1.74359	422
6	1.62893	511
7	1.49123	440

3.3.2 Difracción de Rayos X (DRX)

Los patrones de polvos fueron realizados usando radiación de Cu-K α en un difractómetro D8 Advance (de Bruker), con un rango angular de 10 a 90°/2 θ , empleando para ello un paso de 0.025°. De acuerdo al patrón de difracción de polvos de Rayos-X (**Fig. 3.13 y 3.14**) las nanopartículas obtenidas corresponden a la magnetita (Fe₃O₄); todos los picos de difracción observados coinciden con las posiciones de Bragg para una celda unitaria FCC del tipo espinela que coincide con la fase de este óxido de hierro. También se observa que en la posición 2 θ = 19.7° se localiza un pico ancho que se asigna a una fase amorfa, la cual no aparece en la magnetita desnuda.

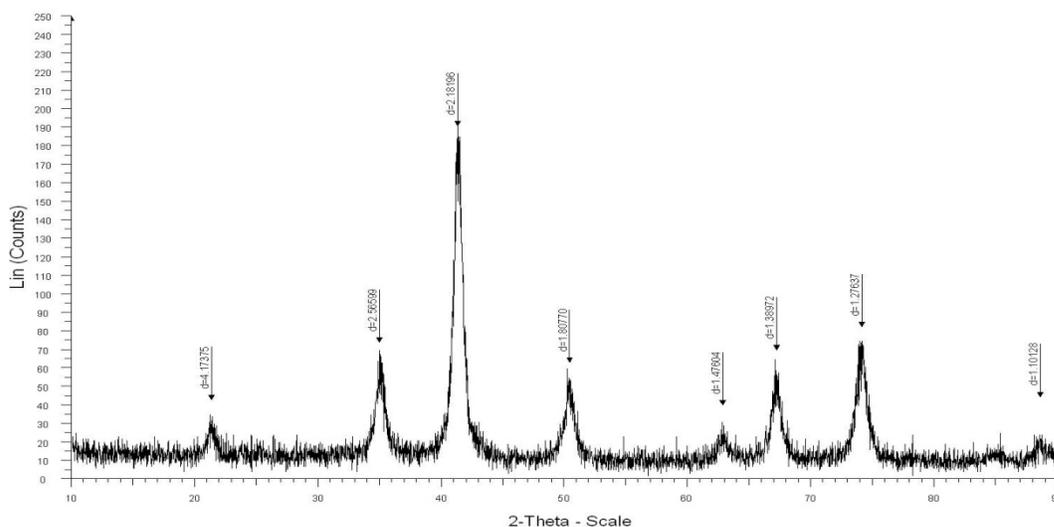


Fig. 3.13 Patrón de difracción de Rayos X de magnetita

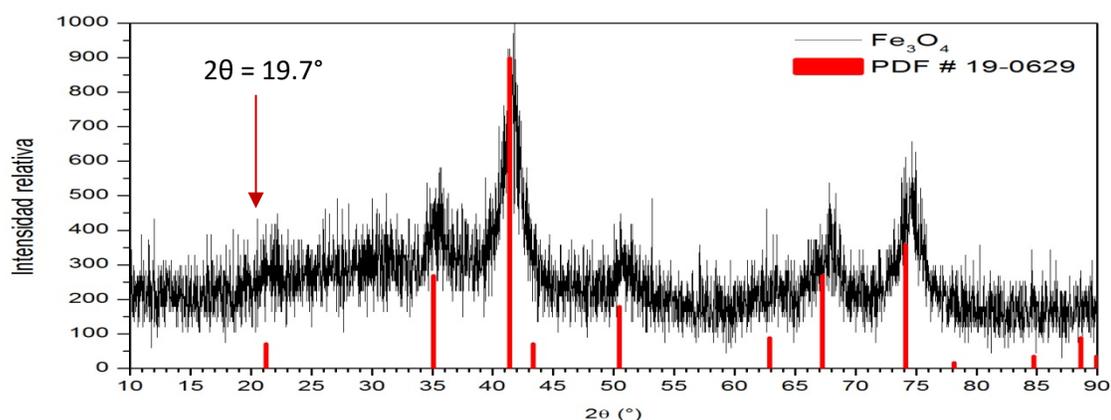


Fig. 3.14 Patrón de difracción de Rayos X de Fe₃O₄@PEG

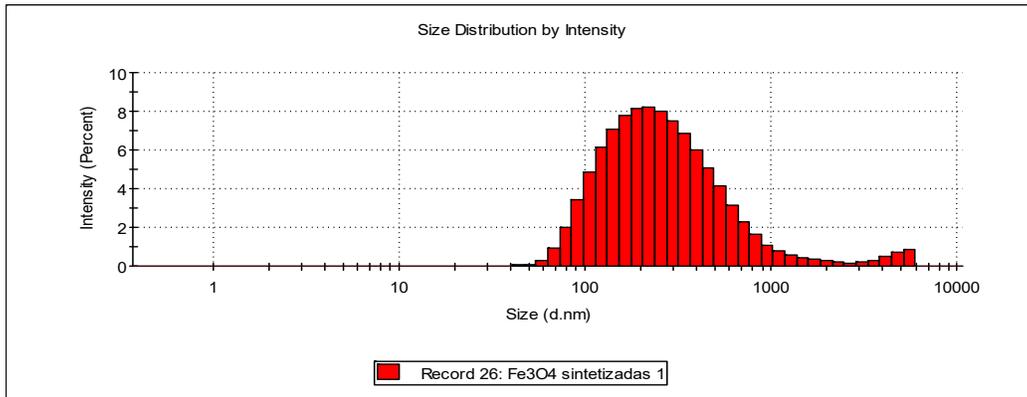
3.3.3 Potencial Z

En las siguientes figuras (**Fig. 3.15 a,b,c**) se muestran las gráficas de: a) distribución de tamaño por intensidad, b) distribución de tamaño por número de nanopartículas de Fe₃O₄ y c) Distribución de carga (Potencial Z) de nanopartículas de Fe₃O₄ desnudas.

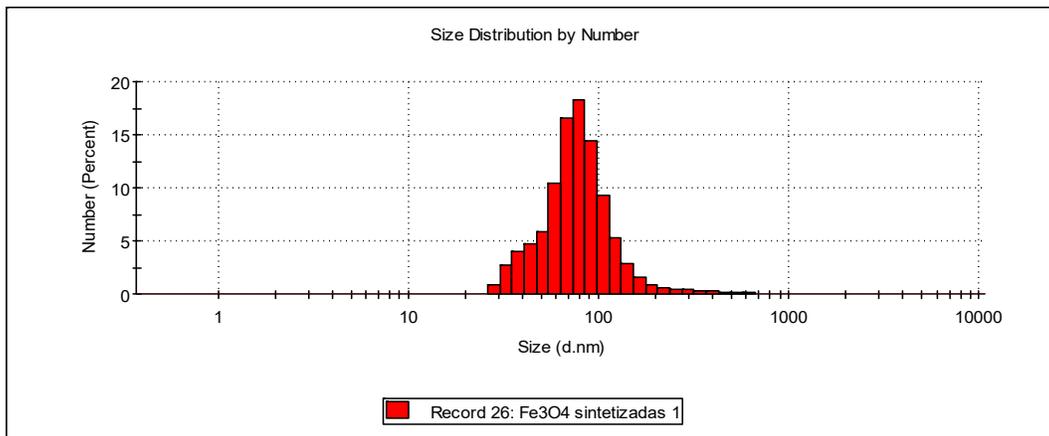
Para discutir mejor los resultados obtenidos se observa en la **Tabla 3.6** que el tamaño promedio de las nanopartículas es de 218.3 nm, también se ve que el pico más grande (primer pico) tiene un tamaño promedio de 331.7 nm con un porcentaje del 97.8 % del total de las nanopartículas, mientras que el siguiente pico (segundo pico) tiene un tamaño promedio de 3567 nm con un porcentaje del 2.2 % del total de las nanopartículas. También el aparato realiza una distribución de tamaño por número de nanopartículas de manera teórica y se puede observar en la (**Figura 3.15 b**) que el tamaño de nanopartícula es aproximadamente de 75 nm. Por otro lado el índice de polidispersión (Pdl) no enseña que tan homogénea esta nuestra muestra, si el valor está entre 0.0 y 0.3 se tiene una muestra monodispersa, mientras que si el valor es 1.0 se tiene una muestra polidispersa. En nuestro caso se tiene un valor promedio de Pdl de 0.316, lo cual nuestro valor se encuentra en el límite, por lo que se puede decir que nuestro sistema se encuentra monodisperso. Por último, si el promedio del ZP se encuentra entre -30 y 30 mV se dice que el sistema es inestable, por lo que en nuestro caso el ZP es de -19.2 mV el cual se encuentra en el rango de inestabilidad, por lo que es de esperarse que se aglomeren las nanopartículas debido al medio en que se encuentran (H₂O).

Al igual que para las nanopartículas de Fe₃O₄ desnudas, vamos a realizar un análisis de los resultados de potencial Z pero ahora con nanopartículas de Fe₃O₄ encapsuladas con Polietilenglicol (Fe₃O₄@PEG). En la (**Fig. 3.16 a,b,c**) se muestran las gráficas de: a) distribución de tamaño por intensidad, b) distribución

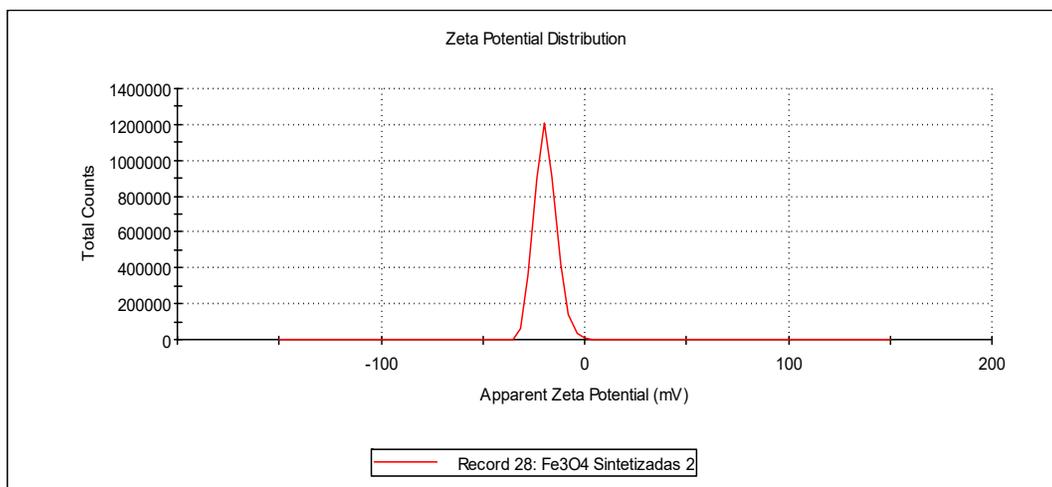
de tamaño por número de nanopartículas de Fe_3O_4 y c) Distribución de carga (Potencial Z) de nanopartículas de $Fe_3O_4@PEG$.



(a)



(b)



(c)

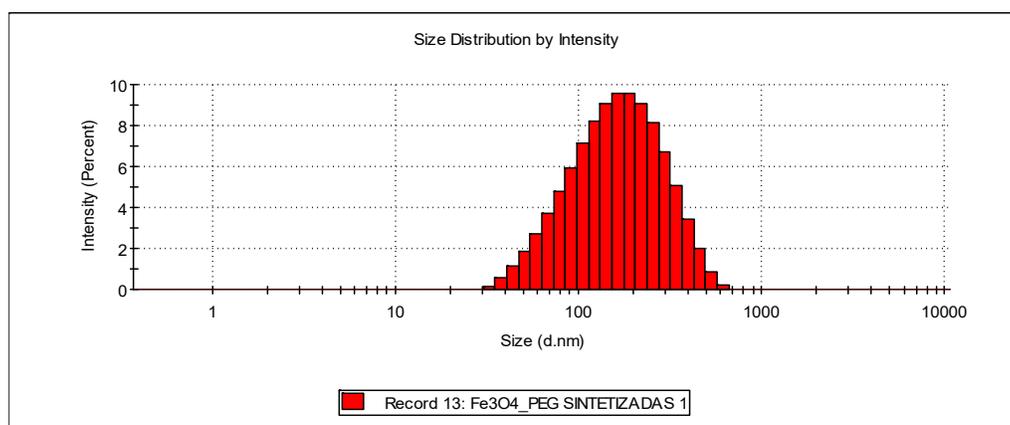
Fig. 3.15 a,b,c Gráficas de: a) distribución de tamaño por intensidad, b) distribución de tamaño por número de nanopartículas de Fe_3O_4 y c) Distribución de carga (Potencial Z) de nanopartículas de Fe_3O_4 desnudas.

Tabla 3.6. Valores de índice de polidispersión (Pdl), potencial Zeta (ZP) y tamaños de nanopartículas de Fe_3O_4 desnudas.

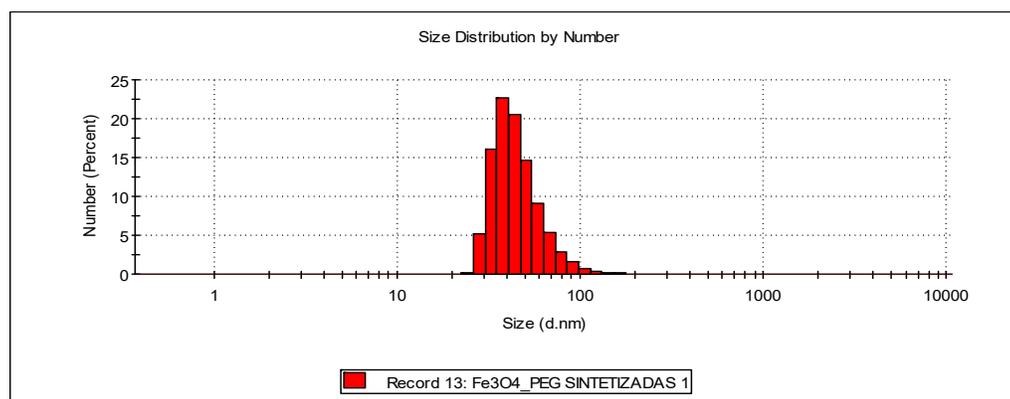
Record	Z-Ave (d.nm)	Pdl	Pk 1 Mean (d.nm)	Pk 2 Mean (d.nm)	Pk 1 Area (percent)	Pk 2 Area (percent)	ZP (mV)
1	230.5	0.373	502.9	0	100	0	-19.3
2	223.5	0.369	258.6	4793	93.8	6.2	-19.9
3	224.1	0.344	454	0	100	0	-18.5
4	223.3	0.29	295.5	5017	97.8	2.2	
5	206	0.325	311.8	4638	98.1	1.9	
6	223.6	0.282	303	4639	97.7	2.3	
7	207.8	0.254	259.7	4682	97.7	2.3	
8	207.6	0.292	268	4765	97.2	2.8	
PROM.	218.3	0.316	331.7	3567	97.8	2.2	-19.2

Donde podemos observar y concluir tomando en cuenta los mismos criterios mencionados anteriormente que, el tamaño promedio de las nanopartículas es de 136.3 nm, por otro lado se ve que el pico más grande (primer pico) tiene un tamaño promedio de 179.2 nm con un porcentaje del 98.9 % del total de las nanopartículas, mientras que el siguiente pico (segundo pico) tiene un tamaño promedio de 6.85 nm con un porcentaje del 0.6 % del total de las nanopartículas.

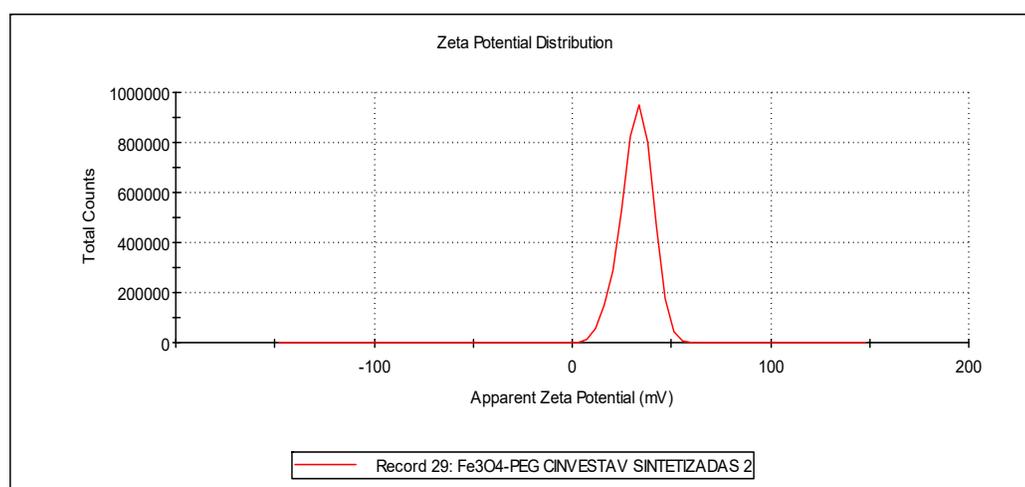
Con respecto a la distribución de tamaño por número de nanopartículas se puede observar en la **(Figura 3.15b)** que el tamaño de nanopartícula es aproximadamente de 35 nm. Se obtuvo un índice de polidispersión (Pdl) de 0.254, el cual se encuentra entre el rango (0.0-0.3) donde muestras nanopartículas se dice que son monodispersas. Para el ZP se obtuvo un valor de 31.2 mV, donde dicho valor sale del rango de inestabilidad lo cual nos dice que las nanopartículas no se aglomeran, por lo que nos garantiza que el PEG no está permitiendo la aglomeración de las nanopartículas.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.16 a,b,c Gráficas de: a) distribución de tamaño por intensidad, b) distribución de tamaño por número de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$ y c) Distribución de carga (Potencial Z) de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$.

Tabla 3.7. Valores de índice de polidispersión (Pdl), potencial Zeta (ZP) y tamaños de nanopartículas de $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{PEG}$.

Record	Z-Ave (d.nm)	Pdl	Pk 1 Mean (d.nm)	Pk 2 Mean (d.nm)	Pk 1 Area (percent)	Pk 2 Area (percent)	ZP (mV)
1	139.3	0.256	186.3	0	100	0	28.9
2	137.7	0.257	170.2	27.4	95.8	2.5	31.5
3	132.4	0.246	182	0	100	0	33.3
4	135.8	0.257	178.2	0	100	0	
PROM.	136.3	0.254	179.2	6.85	98.9	0.6	31.2

Conclusiones

Se examinó el proceso catalítico de la oxidación del CO utilizando un cúmulo de FeO_2 soportado en una superficie de $\text{MgO}(100)$.

Se predijo que el FeO_2 absorbido sobre la superficie de $\text{MgO}(100)$ tiene una buena actividad catalítica para la oxidación del CO vía mecanismo de Langmuir-Hinshelwood.

Se estudiaron energías de adsorción, barreras de energía, parámetros geométricos y energías de enlace

Se realizaron cálculos con BOMD para determinar las estructuras de mínima energía de los cúmulos neutros e iónicos de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_n$ con $n = 1-5$.

Se determinaron las propiedades electrónicas y vibracionales de los cúmulos de óxido de hierro tales como: Energías de Ionización adiabáticas, Afinidades electrónicas adiabáticas, Energías de polimerización y Frecuencias vibracionales con el fin de que sirvan como guía para futuros experimentos.

Perspectivas

Se pretende realizar el estudio de la oxidación del CO pero ahora utilizando óxidos de hierro de mayor tamaño, como cúmulos de Fe_3O_4 .

Se pretende trabajar con superficies de $\text{MgO}(100)$ de mayor tamaño, absorbiendo otros gases contaminantes como: CH_4 , NO , SO , O_3 .

Referencias

- [1] D. L. Leslie-Pelecky, R. D. Rieke; *Chem. Mater.*; **08**, 1770 (1996)
- [2] R. E. Rosensweig; *J. Magn. Magn. Mater.* **252**, 370 (2002)
- [3] A. H. Lu, E. L. Salabas, F. Schuth; *Angew Chem.* **46**, 1222 (2007)
- [4] A. H. Lu; W. Schmidt; N. Matoussevitch; H. Bonnermann; B. Spliethoff; B. Tesche; E. Bill; W. Kiefer; *Angew. Chem.*; **116**, 4403 (2004); *Angew. Chem. Int. Ed.*; **43**, 4303 (2004)
- [5] M. M. Miller; G. A. Prinz; S. F. Cheng; S. Bounnak; *Appl. Phys. Lett.*; **81**, 2211 (2002)
- [6] S. Chikazumi; S. Taketomi; M. Ukita; M. Mizukami; H. Miyajima; M. Setogawa; Y. Yurihara; *J. Magn. Magn. Mater.*; **65**, 245 (1987)
- [7] S. W. Charles; J. Popplewell; *J. Endeavour* **06**, 153 (1982)
- [8] A. Akbarzadeh; M. Samiei; S. Davaran; *Nanoscale Res. Lett.* **07**, 144 (2012)
- [9] J. W. Bulté; *Methods Mol. Med.*; **124**, 419 (2006)
- [10] M. Modo; J. W. Bulté; *Mol. Imaging*; **4 (3)**, 143 (2005)
- [11] C. Burtea; S. Laurent; A. Roch; L. Vander Elst; R. N. Muller; *J. Inorg. Biochem.*; **99 (5)**, 1135 (2005)
- [12] S. Boutry; S. Laurent; L. Vander Elst; R. N. Muller; *Contrast Med. Mol. Imaging*; **1(1)**, 15 (2006)
- [13] L. Babes, B. Denizot; G. Tanguy; J. J. Jeune; P. J. Jallet; *Colloid Interface Sci.*; **212 (2)**, 474 (1999)
- [14] F. Sonvico; C. Dubernet; P. Colombo; P. Couvreur; *Curr. Pharm. Des.*; **11**, 2091 (2005)
- [15] C. Corot; P. Robert; J. M. Idee; M. Port; *Adv. Drug Delivery Rev.*; **58 (14)**, 1471 (2006)
- [16] M. Modo; J. W. Bulté; *Molecular and Cellular MR Imaging*; CRC Press: Boca Raton, FL., (2007)
- [17] A. K. Gupta; M. Gupta; *Biomaterials*; **26(18)**, 3995 (2005)
- [18] T. K. Jain; M. A. Morales; S. K. Sahoo; D. L. Leslie-Pelecky; *Mol. Pharm.*; **2(3)**, 194 (2005)
- [19] Chourpa; L. Douziech-Eyrolles; L. Ngaboni-Okassa; J. F. Fouquet; S. Cohen-Jonathan; M. Souce; H. Marchais; *P. Analyst*; **130(10)**, 1395 (2005)
- [20] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, E. Duguet, *J. Mater. Chem.* **14**, 2161 (2004)
- [21] A. Ito, M. Shinkai, H. Honda, T. Kobayashi, *J. Biosci. Bioeng.* **100**, 1 (2005)
- [22] S.A. German; Synthesis, characterization and applications of iron oxide nanoparticles KTH Vetenskap och Konst, PhD Thesis, Sweden (2004), 83 p
- [23] J. Tang, M. Myers, K. A. Bosnick and L. E. Brus; *J. Phys. Chem. B*, **107**, 7501-7506 (2003)
- [24] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, **B136**, 864 (1964)
- [25] P. Hohenberg, W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965)
- [26] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965)

- [27] O. Gunnarsson I. Lundquist, *Phys. Rev.*, B10, 1319 (1974)
- [28] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can J. Phys.*, 58, 1200 (1980)
- [29] J. Perdew, *Phys. Rev.*, B33, 8822 (1986)
- [30] A. D. Becke, *Phys. Rev.*, A38, 3098 (1988)
- [31] J. Perdew, *Electronic Structure of Solides*, (1991)
- [32] J. C. Slate, *Phys. Rev.*, 36, 57 (1930)
- [33] S. F. Boys, *Proc. Roy. Soc.*, A200, 542 (1950)
- [34] P. S. Drzaic; J. Marks; J. I. Brauman; *J. In. Gas-Phase IonChemistry*; **3**, Ed. Academic Press
- [35] P. G. Wenthold; *J. Chem. Soc.*; **2**, 2357 (1999)
- [36] B. T. King; J. Michl; *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 10255 (2000)
- [37] K. M. Broadus; S. R. Kass; *J. Am. Chem.Soc.* **122**, 10697 (2000)
- [38] J. T. Wallington; H. Egsgaard; O. J. Nielsen; J. Platz; J. Sehested; T. Stein; *Chem. Phys. Lett.* **290**, 363 (1998)
- [39] K. R. Asmis; T. R. Taylor; D. M. Neumark; *Chem. Phys. Lett.* **308**, 347 (1999)
- [40] B. J. Greenblatt; M. T. Zanni; D. M. Neumark; *Science* **276**, 1675 (1997)
- [41] O. V. Boltalina; I. N. Ioffe; I. D. Sorokin; L. Sidirov; *J. Phys. Chem. A* 101, 9561 (1997)
- [42] W. Andreoni; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 405 (1998)
- [43] G. Khairallah; J. B. Peel; *Chem. Phys. Lett.* **296**, 545 (1998)
- [44] W. Zhu; G. P. Kochanski; S. Jin; *Science* **282**, 1471 (1998)
- [45] R. Cohen; N. Zenou; D. Cahen; S. Yitzchaik; *Chem. Phys. Lett.* **279**, 270 (1997)
- [46] K. Eichkorn; R. Ahlrichs; *Chem. Phys. Lett.* **288**, 235 (1998)
- [47] C. P. Collier; T. Vossmeier; J. R. Heath; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **49**, 371 (1998)
- [48] B. Halliwell; J. M. C. Gutteridge; *Free Radicals in Medicine and Biology*, Edit. Oxford University Press: New York (1999)
- [49] H. Han; M. B. Zimmt; *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 8001 (1998)
- [50] S. P. Greatbanks; J. E. Gready; A. C. Limaye; A. P. Rendell; *Proteins: Struct. Funct. Genet.* **37**, 157 (1999)
- [51] A. M. Koster; G. Geutner; P. Calaminici; V. D. Dominguez; R. Flores-Moreno; G. U. Gamboa; G. Gourso; T. Heine; A. Ipatov; F. Janetzko; J. M. del Campo; J. U. Reveles; A. Vela; B. Zuniga- Gutierrez; D. Salahub; deMon2K, Version 3, The deMon developers, CINVESTAV, Mexico city (2011)
- [52] A. D. Becke; *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988)
- [53] J. P. Perdew; *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986)

- [54] N. C. Handy, A. J. Cohen, *J. Mol. Phys.* **99**, 403 (2001).
- [55] P. Calaminici, A. M. Koster, F. Janetzko, R. Mejia-Olvera, B. Zuniga-Gutierrez, *J. Chem. Phys.* **126**, 044108 (2007)
- [56] P. Calaminici, R. Mejia-Olvera, *Computing Letters (CoLe)*, **3**, 201 (2007)
- [57] R. Massart, *IEEE Trans. Magn.* **17**, 1247 (1981)
- [58] N. M. Reilly, J. U. Reveles, G. E. Johnson, J. M. del Campo, S. N. Khanna, A. M. Koster and A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 19086 (2007)
- [59] N. M. Reilly, J. U. Reveles, G. E. Johnson, S. N. Khanna, A. M. Koster and A. W. Castleman, *J. Phys. Chem. A*, **111**, 4158 (2007)
- [60] M. R. Pederson, K. A. Jackson, *Phys. Rev. B* **41**, 7453 (1990)
- [61] M. R. Pederson, K. A. Jackson, *Phys. Rev. B* **42**, 3276 (1990)
- [62] J. U. Reveles, A. M. Koster, S. N. Khanna, C. Quintanar, *J. Phys. Chem. C* **114**, 12265 (2010)
- [63] A. Y. Zamora, J. U. Reveles, R. Mejia-Olvera, T. Baruah, R. R. Zope, *Chem. Phys. Lett.* **612**, 117

ANEXO A**Tabla I:** Energías relativas (en eV) para los cúmulos de Fe_3O_4 , Fe_3O_4^+ , Fe_3O_4^-

	NEUTROS				CATIONES				ANIONES			
	Singlete	Triplete	Quintete	Septete	Doblete	Quartete	Sextete	Octete	Doblete	Quartete	Sextete	Octete
A ₁	3.88	0.71	0.00	0.60	0.87	0.28	0.00	0.73	1.21	0.32	0.00	1.01
B ₁	3.91	0.64	0.25	0.59	0.91	0.06	0.11	0.73	0.89	0.19	0.10	1.01
C ₁	3.61	1.25	0.31	0.80	0.95	0.06	0.79	1.22	0.90	0.57	0.57	0.57

Tabla II: Energías relativas (en eV) para los cúmulos de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_2$, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_2^+$, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_2^-$

	NEUTROS				CATIONES				ANIONES			
	Singlete	Triplete	Quintete	Septete	Doblete	Quartete	Sextete	Octete	Doblete	Quartete	Sextete	Octete
A ₂	4.03	0.00	0.84	0.94	0.58	0.00	0.24	1.05	0.00	0.87	1.41	0.50

Tabla III: Energías relativas (en eV) para los cúmulos de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3$, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3^+$, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_3^-$

	NEUTROS				CATIONES				ANIONES			
	Singlete	Triplete	Quintete	Septete	Doblete	Quartete	Sextete	Octete	Doblete	Quartete	Sextete	Octete
A ₃	7.08	0.00	0.83	1.76	1.48	0.00	1.27	0.36	0.62	0.00	0.93	0.96

Tabla IV: Energías relativas (en eV) para los cúmulos de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_4$, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_4^+$, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_4^-$

	NEUTROS				CATIONES				ANIONES			
	Singlete	Triplete	Quintete	Septete	Doblete	Quartete	Sextete	Octete	Doblete	Quartete	Sextete	Octete
A ₄	11.38	1.18	0.52	0.95	1.50	1.96	1.83	0.92	1.62	1.89	1.74	1.28
B ₄	10.66	1.16	0.24	0.27	1.22	1.11	0.76	0.40	0.19	0.49	0.35	0.55
C ₄	10.04	0.19	0.33	0.00	0.00	1.26	1.15	0.74	0.00	0.94	0.76	0.19
D ₄	10.68	0.35	1.40	0.12	1.22	1.98	1.43	1.31	0.20	0.68	1.97	0.79

Tabla V: Energías relativas (en eV) para los cúmulos de $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_5$, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_5^+$, $(\text{Fe}_3\text{O}_4)_5^-$

	NEUTROS				CATIONES				ANIONES			
	Singlete	Triplete	Quintete	Septete	Doblete	Quartete	Sextete	Octete	Doblete	Quartete	Sextete	Octete
A ₅	15.47	2.58	0.32	0.74	2.45	1.66	1.44	0.43	1.32	1.89	1.54	1.30
B ₅	11.23	1.57	0.00	0.24	1.96	0.68	0.93	0.00	1.58	1.26	1.33	0.00