

**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

UNIDAD QUERÉTARO

Síntesis, caracterización y simulación de clústers metálicos en
zeolita.

Tesis que presenta

M. en C. José Manuel Cortez Valadez

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de
Materiales

Directores de la tesis:

Dr. Rafael Ramírez Bon

Dr. Mario Flores Acosta

Santiago de Querétaro, Qro.

Febrero 2014

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

CLASIF..	CQ 00225
ADQUIS..	CQ-240-881
FECHA:	30-Enero-2015
PROCED..	30-2015
	\$ _____

ID: 21806B-1001

Agradecimientos

Agradezco a dios por acompañarme fielmente en todo momento, darme la fuerza hasta el día de hoy para seguir adelante en todas las adversidades y permitirme culminar este trabajo al lado de la gente que amo.

A mi esposa Karla, por apoyarme en todo momento mi amor, por la bendición de despertar y estar a tu lado cada día. Fuiste la fuerza que me hizo llegar y estudiar tanto, un día te prometí un doctorado y hoy después de varios años lo hemos logrado, este logro también es tuyo. Te amo.

A mi hijo Giovanni, “mi hermoso viejo” mi primer hijo desde la maestría acompañándome inseparable haciendo mis tareas a media noche. Te amo eres el orgullo de mi vida. Prométeme que algún día también tendrás un doctorado aunque no sea en “átomos” como dices.

A mi bebe Gianna, eres un ejemplo y bendición para mí. Me haces el papa más feliz del mundo, desde la primera vez que nos vimos a los ojos pesabas cerca de 600gr, sentí que me estaba viendo en un espejo. Verte así me ha dado fuerzas y espero siempre tener fuerzas para ti toda mi vida.

A mi hijo Gian Carlo[‡], por el breve instante que te dejó dios con nosotros. Dios te cuide, yo espero algún día poder abrazarte y estar juntos por siempre.

A mis padres Abraham y Amalia, por ser mi apoyo incondicional en las buenas y en las malas por decirme cuando era niño tantas veces “tienes que estudiar” que todavía lo sigo haciendo. Por estar ahí esas veces que me tropezaba cuando niño. Ahora sé que las veces que me he levantado después de un tropiezo, son tus manos las que me levantan madre.

Al principal culpable de que haya estudiado “las nanopartículas” mi maestro Mario Flores Acosta. No encuentro una palabra ni maestro, ni doctor reflejan lo que usted ha hecho por mí. Un día dios lo puso en mi camino y le agradezco infinitamente a dios por hacerlo. Por ser un ejemplo a seguir como persona, me siento orgulloso de ser su alumno y poder colaborar con usted y espero que colaboremos toda la vida.

Al Doctor Rafael Ramírez Bon, por el apoyo, la orientación y paciencia que me tuvo durante la dirección de este trabajo. Por creer en mí y darme libertad sobre el desarrollo de la investigación de este trabajo.

A los investigadores que nutrieron e hicieron crecer este trabajo: Dr. Francisco Espinoza, Dr. Martín Yáñez Limón, Dr. Yuri Vorovieb y Dr. Juan Francisco Román Zamorano.

Agradezco a mis amigos sin ellos hubiera sido más complicado terminar este proyecto: Adrian Navarro, Álvaro Vargas, Giovanni Mani, José Martín Pacheco, Víctor Corral, Roberto Andrew, Francisco Melgarejo, Ángel Hernández, Jacqueline Bocarando, Eleazar Urbina, Eleazar León.

Agradezco a mi hermano David Cortez por su apoyo, al igual que a todos mis sobrinos, primos, tíos y abuelos[‡].

Agradezco al consejo nacional de ciencia y tecnología (CONACYT) por el apoyo económico otorgado y sus finas atenciones.

Tabla de contenido

<i>Agradecimientos</i>	ii
<i>Tabla de contenido</i>	iii
Resumen.....	v
Abstract.....	vi
1. Introducción	1
Referencias.....	4
2. Objetivos	5
3. Antecedentes	6
Referencias.....	15
4. Materiales y métodos	16
4.1. Materiales	16
4.1.1 Síntesis de nanopartículas metálicas en zeolita sintética.....	16
4.1.2 Síntesis de nanopartículas metálicas en extracto de <i>Opuntia ficus-indica</i>	16
4.2 Métodos	17
4.2.1 Síntesis de nanopartículas metálicas en zeolita sintética.....	17
4.2.2 Síntesis de nanopartículas metálicas en <i>Opuntia ficus-indica</i>	17
4.2.3 Obtención de nanopartículas por molienda de alta energía.....	18
4.3 Técnicas Experimentales	18
Referencias.....	20
5. Resultados	21
5.1 Nanopartículas de plomo obtenidas en zeolita sintética	21
5.1.1 Espectroscopia de dispersión de rayos X, en zeolita A4 con nanopartículas de Plomo.....	22
5.1.2 Cálculos estructurales de mínima energía de la cavidad de la Zeolita A4 en interacción con clústers metálicos de Plomo.....	25
5.1.3 Raman experimental de nanopartículas de plomo en zeolita A4 y F9.....	27
5.1.4 Cálculos estructurales de clústers de Plomo por DFT.....	29
5.1.5. Cálculos vibracionales de clústers de Plomo por DFT.....	30
5.1.6. Cálculos estructurales y vibracionales de clústers de plata por DFT.....	31

5.2 Otras técnicas para la obtención de nanoestructuras	33
5.2.1 Obtención de nanopartículas metálicas empleando el extracto de la planta <i>Opuntia ficus-indica</i>	33
5.2.1.1 Nanopartículas de Cadmio obtenidas empleando el extracto de la planta <i>Opuntia ficus-indica</i>	33
5.2.1.2. Imagen FESEM de aglomerados de nanopartículas de Cadmio sintetizadas en el extracto de la planta.....	34
5.2.1.3. Espectro de Absorción óptica de nanopartículas de Cadmio sintetizadas en el extracto de la planta.....	35
5.2.1.4. Imagen TEM de nanopartículas de Cadmio sintetizadas en el extracto de la planta.....	37
5.2.1.5. Espectro Raman experimental de la muestra con nanopartículas de Cadmio sintetizadas en el extracto de la planta.....	37
5.2.1.6. Cálculos estructurales de clústers de Cadmio por DFT.....	38
5.2.1.7. Cálculos vibracionales de clústers de Cadmio por DFT.....	40
5.2.1.8 Nanopartículas de Plomo obtenidas empleando el extracto de la planta <i>Opuntia ficus-indica</i>	41
5.2.1.9. Imagen TEM de nanopartículas de Plomo sintetizadas en el extracto de la planta.....	41
5.2.1.10. Espectro Raman experimental de la muestra con nanopartículas de Plomo sintetizadas en el extracto de la planta.....	43
5.2.1.11. Espectro de Absorción óptica de nanopartículas de Plomo sintetizadas en el extracto de la planta.....	44
5.2.2 Obtención de nanoestructuras por molienda de alta energía.....	45
5.2.2.1. Cambios de fase cristalina del PbO inducida por molienda de alta energía.....	45
5.2.2.2. Cambios en la morfología y nanometrización del PbO.....	46
5.2.2.3. Espectroscopia Raman de nanohojuelas de PbO.....	47
5.2.2.4. Cálculos estructurales y vibracionales del α -PbO por DFT.....	48
6. Conclusiones	51
Referencias.....	53
Apéndice A1.....	57

Resumen

Las nanopartículas metálicas en los últimos años han tenido grandes aplicaciones en áreas como medicina, optoelectrónica, biotecnología, computación, etc. Estas aplicaciones presentan una fuerte dependencia a la morfología y los parámetros estructurales del material. En este trabajo de tesis se describe el proceso de síntesis para obtener nanopartículas metálicas de Plomo por intercambio iónico en zeolita sintética (F9 y A4). El tamaño de las partículas de plomo es cuantificado por Microscopia electrónica de transmisión y es aproximado a 20 nm. Nanopartículas de Plomo amorfas fueron obtenidas para bajas concentraciones de Plomo, en zeolita A4 con tamaño aproximado entre 5-10 nm. También se presentan procesos de “síntesis verde” desarrollados para obtención de nanopartículas metálicas de Cadmio y Plomo, empleando el extracto de Nopal (*Opuntia ficus-indica*). Las partículas de Plomo obtenidas por síntesis verde presentan un tamaño entre 5-10 nm, estas presentan una fase altamente cristalina, aun para bajas concentraciones. En el caso del Cadmio las nanopartículas obtenidas tienen un tamaño aproximado de 5 nm, de igual manera presentan fases cristalinas.

Las propiedades ópticas de las nanopartículas fueron estudiadas por absorción óptica (UV/Vis) encontrándose bandas características para ambos materiales acorde a los tamaños de partícula cuantificados. Adicionalmente, la espectroscopia Raman en las últimas décadas ha sido empleada para realizar una cuantificación del tamaño de partícula, cuando son consideradas estructuras del orden de decenas de nanómetros. Regularmente las bandas Raman en el caso de los metales se encuentran a bajos números de onda. Experimentalmente son analizadas las muestras por espectroscopia Raman antes y después de la estabilización de nanopartículas para la matriz de zeolita y el extracto de nopal, encontrándose bandas Raman a bajos números de onda asignados a nanopartículas metálicas. Por otro lado son obtenidos óxidos nanoestructurados por molienda de alta energía en molino de bolas, la morfología obtenida es de nanohojuelas con un espesor del orden de 20nm. Estas nanoestructuras fueron cuantificadas por espectroscopia Raman encontrándose dos bandas adicionales en 464 y 530 cm^{-1} . De manera complementaria es considerada la teoría funcional de la densidad (DFT), para realizar un estudio vibracional de pequeños clústers metálicos de Plomo, Cadmio y Oxido de plomo. Esto con la finalidad de encontrar una asignación a las bandas Raman obtenidas.

Abstract

Metallic nanoparticles in recent years have had large applications in areas such as medicine, optoelectronics, biotechnology, computing, etc. These applications have a dependency on the morphology and structural parameters of the material. This work describes the synthesis for metallic nanoparticles by ion exchange in synthetic zeolite (F9 and A4). The size of these particles is quantified by transmission electron microscopy and is approximately to 20 nm. Amorphous nanoparticles of lead were obtained for low concentrations of lead in zeolite A4 size approx 5-10 nm.

In addition is considered "green synthesis" for obtaining of metallic nanoparticles of cadmium and lead, using the extract of Nopal (*Opuntia ficus - indica*). Lead particles obtained by the Green synthesis have a size between 5-10 nm; these have a highly crystalline phase, even for low concentrations. In the case of cadmium obtained nanoparticles have a size approx to 5 nm, in the same way present crystalline phases.

Optical properties are considered by optical absorption (UV/Vis) being characteristic bands for both materials according to quantified particle sizes. In addition, in recent decades Raman spectroscopy has been used to perform a quantification of particle size, when they are considered to be structures in the order of tens of nanometers. Regularly in the case of metals Raman bands are low wave numbers. Samples are experimentally analyzed by Raman spectroscopy entities and after stabilization of nanoparticles for zeolite matrix and nopal extract, finding bands Raman to low wave numbers assigned to metallic nanoparticles. On the other hand they are obtained nanostructured oxides by high energy ball milling; the morphology obtained is nanohojuelas with a thickness of the order of 20nm. These nanostructures were quantified by Raman spectroscopy with two additional bands in 530 and 464 cm^{-1} .

In a complementary manner is considered the density functional theory, for a vibrational study of small metal clusters of lead, cadmium and lead oxide. This, with the purpose of finding an assignment to the obtained Raman bands.

1. Introducción

Mucho se ha hablado acerca de la revolución industrial de estos tiempos, debido al descubrimiento de las nanopartículas y sus propiedades físicas. Lo que es un hecho es que estos nuevos materiales han venido a revolucionar y dar solución a ciertas problemáticas en diversas áreas como: energía, medicina, alimentos, electrónica, telecomunicaciones etc. La búsqueda por métodos más efectivos, sencillos y económicos representa una búsqueda para los científicos incesable diariamente. El empleo de recursos naturales para la obtención de nanopartículas como: zeolitas, microorganismos, extractos de plantas y frutas [1-4], es atractivo hoy en día, debido al bajo costo que representa, facilidad del método y el efecto que produce en el medio ambiente, al reducir la posibilidad de mayores daños ambientales y reducir el uso de químicos peligrosos. Uno de los principales métodos de obtención de nanopartículas que hemos considerado en este trabajo es uno que emplea zeolitas sintéticas.

Las zeolitas son materiales cristalinos cuya composición química se base en átomos de Al-O-Si acomodados en arreglos tetraédricos SiO_4 y AlO_4 formando una estructura cristalina con cavidades o jaulas interconectadas por canales, teniendo ambas dimensiones nanométricas. La zeolita A4 reconocida principalmente por ser una de las zeolitas que posee una estructura sencilla, se muestra en la siguiente figura:

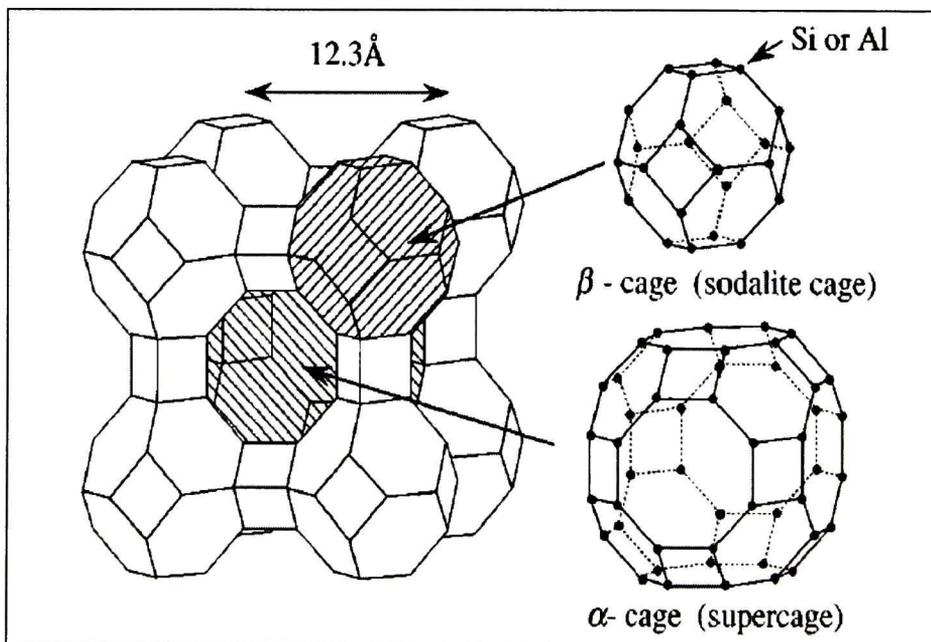


Figura 1.1. Estructura esquelética de la zeolita A4.

Hoy en día las zeolitas tienen diversas aplicaciones entre las que destacan su aplicación en la descomposición fotocatalítica de H_2S (gas inflamable incoloro y altamente contaminante) en H_2 . [5]

Al emplear zeolitas como anfitrión, estas proporcionan poros bien definidos y ordenados para confinar grupos de nanoestructuras metálicas o diversos óxidos nanoestructurados. Por lo tanto, el tamaño y la configuración de las nanoestructuras se pueden adaptar usando diferentes tipos de zeolitas. Por otro lado, diversos óxidos nanoestructurados encapsulados en las zeolitas muestran una actividad catalítica para algunas reacciones. [6] Otra de las propiedades intrínsecas de las zeolitas es la capacidad de intercambio iónico. El intercambio iónico es la capacidad que tiene la zeolita para desprenderse de iones propios y captar iones generalmente, disueltos en agua aunque también se ha observado el fenómeno sin la presencia de un líquido. La capacidad de intercambio iónico está ligada a la relación Si/Al , en el caso de la zeolita sintética A4 esta ha mostrado generalmente la mayor capacidad de intercambio iónico. Utilizando esta propiedad de la zeolita, hemos obtenido nanopartículas de plomo en este trabajo.

Existen varias aproximaciones que han sido usadas para estudios teóricos de la zeolita. Su complejidad estructural ha llevado a estudiar pequeños clústers de su estructura o considerar sistemas semejantes a menor escala, para entender propiedades electrónicas y estructurales. [7]

Diversos métodos como mecánica cuántica – mecánica molecular (QM/MM) permiten realizar estudios tratando sitios activos de la zeolita al nivel de la mecánica cuántica, el resto de la zeolita por un sistema de funciones de energía potencial (nivel más bajo de aproximación) o lo que se conoce como “campo de fuerza molecular”. La calidad de este método depende de la parametrización sobre el campo de fuerza y la manera en que las partes QM y MM están ligadas. Sobre lo anterior, existen diversos métodos y niveles de aproximación que permiten realizar un estudio comparativo sobre qué tipo de pseudopotenciales resultan más convenientes para el sistema en cuestión. Recientemente la adsorción de moléculas en zeolitas ha sido estudiada por aproximaciones periódicas, la limitante es que para este tipo de cálculos es necesario un equipo con gran número de procesadores, para obtener resultados en un tiempo conveniente.

En este trabajo consideramos la representación de la unidad sodalita deshidratada para estudiar el comportamiento del papel de anfitrión de la zeolita sintética A4 en interacción con clústers metálicos de Pb, al nivel de la DFT (la descripción teórica se encuentra en el

apéndice A1). Esta teoría consiste básicamente en considerar al sistema como un funcional de la densidad electrónica en vez de considerar las funciones de onda de cada electrón. Una ventaja es que la densidad es una magnitud mucho más simple que la función de onda y por lo tanto más fácil de calcular. La función de onda de un sistema de N electrones depende de $3N$ variables, mientras que la densidad electrónica sólo depende de 3 variables. La DFT reformula el problema para ser capaz de obtener, la energía y la distribución electrónica del estado basal, trabajando con el funcional de la densidad electrónica y de esta manera obtener parámetros estructurales y vibracionales de las estructuras a estudiar, en un equipo computacional modesto. Una desventaja de la DFT es que, salvo los casos más simples, no se conoce de manera exacta el funcional que relaciona esta densidad con la energía del sistema. En la práctica, se usan funcionales (o niveles de aproximación) que se ha comprobado dan resultados muy aproximados a los obtenidos experimentalmente. En este trabajo se emplearon funcionales LSDA, PBE y B3LYP. Para describir a los átomos empleando este nivel de teoría es necesario utilizar lo que se conoce como conjuntos base. Los conjuntos base son conjuntos de funciones los cuales se encuentran en combinación lineal para crear orbitales moleculares. Por conveniencia estas funciones son comúnmente orbitales atómicos representados por funciones de tipo: gaussianas, exponenciales, tipo Slater, etc. En este trabajo se emplean los conjuntos base SDD y LANL2DZ para describir a los átomos estudiados. (Una descripción detallada se encuentra en el apéndice A1)

Esta herramienta computacional permite predecir parámetros estructurales y vibracionales, así como espectroscopias Raman e IR de clústers metálicos de decenas de átomos con gran aproximación. Resultado que nos permite predecir el comportamiento estructural de pequeñas nanopartículas metálicas. Además de predecir las bandas Raman en pequeños clústers metálicos y dar un significado si es posible a las bandas raman encontradas en nuestros sistemas experimentales.

Adicionalmente, el estudio y obtención de nanopartículas empleando recursos naturales es de gran interés para nuestro grupo. Debido a esto son analizados métodos alternativos para la obtención de nanoestructuras, como lo es empleando el extracto de la planta del Nopal (*opuntia ficus-indica*). Esta planta se caracteriza por tener gran presencia en el mundo entero en más de 300 países. En diferentes continentes los productos de esta planta tienen varias funciones como lo son: alimentos, energía, medicina, cosméticos y tratamiento de aguas, recientemente.

De hecho, es difícil encontrar una planta más amplia y mejor utilizada, sobre todo en la subsistencia económica en zonas áridas y semiáridas, donde los agricultores debido a la falta de recursos naturales y productivos, presentan grandes carencias. Estas plantas se han convertido en una fuente inagotable de productos y funciones, inicialmente como una planta silvestre y más tarde como un cultivo familiar hasta una agricultura orientada al mercado. Debido a su gran adaptación a las duras condiciones del desierto y sus diferentes aplicaciones, la planta de *Opuntia ficus-indica*, es una materia prima potencial importante y grande en México. En este proyecto se ha promovido la aplicación de este recurso abundante aprovechando su composición química. Los minerales que contiene esta planta son: fósforo (P), potasio (K), calcio (Ca), magnesio (Mg), sodio (Na), nitrógeno (N) y azufre (S) en diferentes proporciones evaluadas por Hernández-Urbiola [8]. Adicionalmente, esta planta presenta propiedades reductoras y estabilizadoras de nanopartículas metálicas a un costo muy bajo. Aunado a esto el método de síntesis es muy sencillo y conveniente.

REFERENCIAS.

- [1] J. F. Román-Zamorano, M. Flores-Acosta, H. Arizpe-Chávez, F. F. Castellón-Barraza, M. H. Farías, R. Ramírez-Bon, J. Mater. Sci. 2009, 44, 4781.
- [2] Deendayal Mandal, Mark E. Bolander, Debabrata Mukhopadhyay, Gobinda Sarkar, Priyabrata Mukherjee, Appl. Microbiol. Biotechnol. 2006, 69, 485–492
- [3] Alain Manceau, Kathryn L. Nagy, Matthew A. Marcus, Martine Lanson, Nicolas Geoffroy, Thierry Jacquet and Tatiana Kirpichtchikova Environ. Sci. Technol. 2008, 42, 1766–1772
- [4] Devendra Jain, Hemant Kumar Daima, Sumita Kachhwaha, S. L. Kotharia, Digest J. of Nanomat. and Biostruc. 2009, 4, 723 – 727
- [5] Sena Yasyerli, Irfan Ar, Gulsen Dogu, Timur Dogu, Chem. Eng. and Proc. 2002, 41, 785-792
- [6] Santosh S. Katkar, Pravinkumar H. Mohite, Lakshman S. Gadekar, Kaluram N. Vidhate, Machhindra K. Lande, Chin. Chem. Lett. 2010, 21, 421–425
- [7] Peter Bornhauser and Gion Calzaferri, J. Phys. Chem. 1996, 100, 2035-2044
- [8] Margarita I. Hernández-Urbiola, Esther Pérez-Torrero, and Mario E. Rodríguez-García, Int. J. Environ. Res. Pub. H. 2011, 8, 1287.

2. Objetivos

2.1 Objetivo general

Sintetizar clústers metálicos de tamaño variable en zeolita sintética, así como por otros métodos ecológico-amigables y emplear modelos teóricos para simular sus propiedades.

2.2 Objetivos particulares

- i.) Obtener nanopartículas metálicas de Plomo empleando zeolita sintética.
- ii.) Obtener nanopartículas metálicas de Plomo y Cadmio empleando la síntesis verde considerando el extracto de Nopal (*ofi*).
- iii.) Obtener nanoestructuras por molienda de alta energía en molino de bolas.
- iv.) Determinar propiedades ópticas, estructurales y vibracionales de las nanopartículas y nanoestructuras por técnicas de caracterización como absorción óptica, difracción de rayos x y espectroscopia Raman.
- v.) Predecir parámetros estructurales y vibracionales empleando la teoría funcional de la densidad.
- vi.) Determinar el tamaño y estructura cristalina de los clústers metálicos mediante microscopia electrónica de barrido y microscopia electrónica de transmisión.

3. Antecedentes

Nuestro grupo se ha conformado principalmente por investigadores experimentales. En la búsqueda por resolver diversas interrogantes durante o después de la síntesis de nanopartículas empleando zeolita como matriz, es necesaria la incorporación de herramientas teóricas que nos ayuden a predecir dichos comportamientos, de manera objetiva y apegada a la realidad. Al emplear diversos métodos teóricos nos percatamos de que el tamaño del sistema a estudiar representa una problemática muy crítica, aumentando exponencialmente el tiempo de cálculo y los requerimientos físicos del equipo computacional. Desde esta perspectiva se plantea la tarea de sintetizar clústers metálicos en zeolita sintética con dimensiones del orden de pocos nanómetros, para que sean fácilmente reproducibles teóricamente y que permitan ser caracterizados experimentalmente por las diferentes técnicas. Al emplear herramientas teóricas podemos predecir parámetros estructurales y vibracionales y buscar una relación teórico-experimental, de la información que se obtiene por técnicas de caracterización como: difracción de rayos x, absorción óptica y espectroscopia Raman. Por otro lado, la cantidad de propiedades que presentan los materiales con dimensiones nanométricas son incontables. Metales como la plata y el oro en forma nanométrica presentan propiedades medicinales contra el VIH y el cáncer respectivamente [1], además de propiedades catalíticas [2], solo por mencionar dos casos. En las caracterizaciones de los nanomateriales obtenidos por nuestro grupo de trabajo en el transcurso de los últimos 15 años, CdS [3], PbS [4], PbS₂ [5], PbSe [6], etc. se han observado fenómenos inexplicables que pueden interpretarse como la existencia de una interacción entre la zeolita como anfitrión y los clúster como huésped, incluso, es muy probable que exista una influencia de la zeolita en la estructura del semiconductor. Estas observaciones despiertan nuestro interés por entender específicamente qué es lo que pasa en el interior de esta estructura esquelética de la zeolita en la formación del clúster metálico, nanopartículas metálicas y en la síntesis del semiconductor. Otro resultado inesperado en estudios recientes del grupo, ha sido el hecho de que la composición química de la muestra no corresponde con la del semiconductor, es decir; por EDS se observó que en la muestra aparece el plomo y el azufre en proporción de aproximadamente 10:1, mientras que por difracción de electrones identificamos a las nanopartículas obtenidas y corresponden a PbS (proporción es 1:1) y PbS₂ (proporción es 1:2). Este resultado muestra de manera contundente que no todo el plomo está enlazado al azufre o al selenio. Este

fenómeno se muestra en la figura 3.1, donde para las muestras 1, 2, 3, 4, 5 y 6 se utilizaron molaridades de 0.01, 0.03, 0.05, 0.077, 0.1 y 0.2, respectivamente. Ahora sabemos que la zeolita actúa como un reductor y la mayor parte del ion metálico de la solución que se pone en contacto con la zeolita, se reduce pasando a formar, generalmente clústers metálicos. Se observó que para soluciones de baja molaridad (0.001M) se obtienen nanopartículas con estructura amorfa y para soluciones de mayor concentración, se obtienen nanopartículas altamente cristalinas.

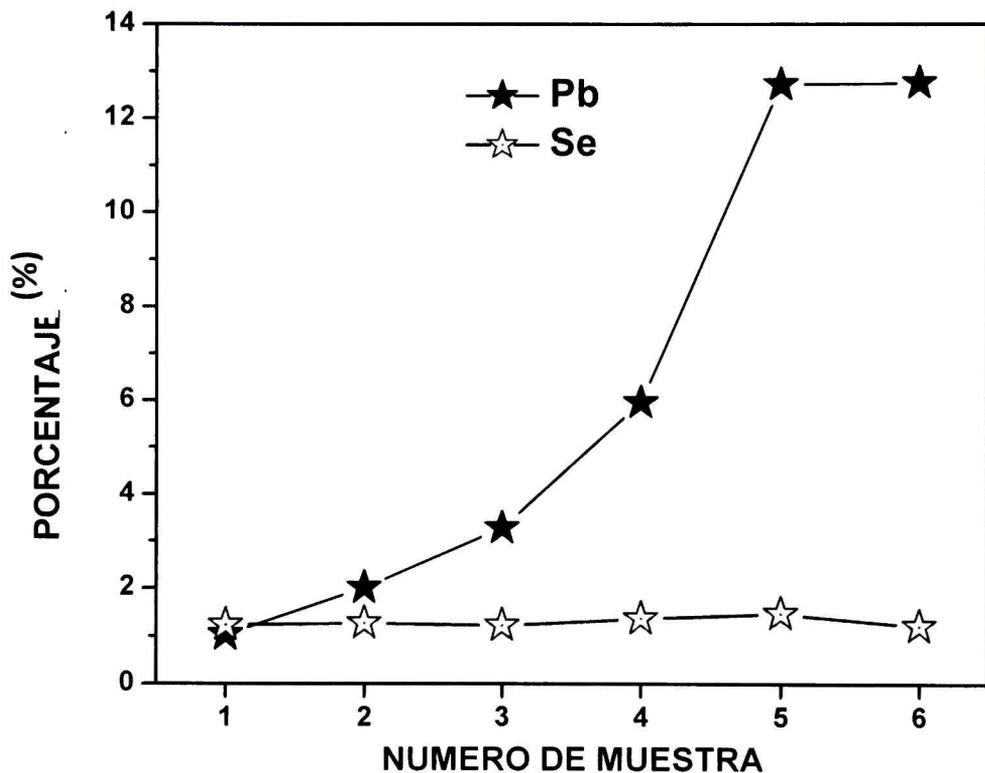


Figura 3.1. Concentración de plomo y selenio presentes en la zeolita [7].

En estudios previos de grupo se han observado espectros de absorción asignados al semiconductor y al ion metálico, revelando la coexistencia de ambas especies, como se muestra en la figura 3.2. Hoy sabemos que existe una contribución asignada a la nanopartícula metálica cuya respuesta depende de su tamaño y además de la forma de esta partícula.

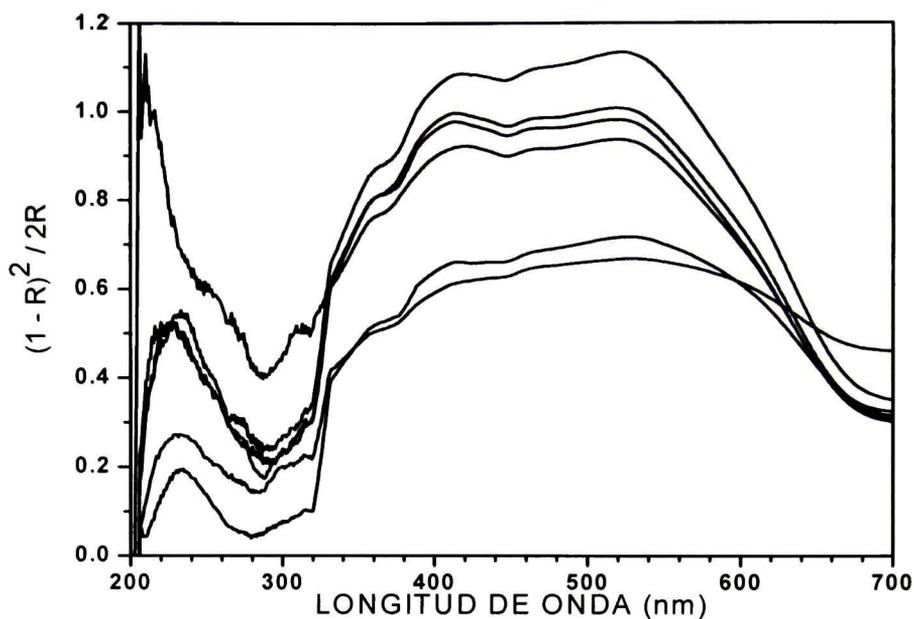


Figura 3.2. Absorción óptica de nanopartículas de $PbSe_2$ en zeolita natural [4]

Por otro lado en la caracterización por XPS, como se observa en la figura 3.3, se observan varias señales correspondientes al plomo, solamente la señal que está en el intervalo de aproximadamente 130 a 150 eV ha sido explicada y atribuida a; Pb^0 , Pb^{2+} y Pb^{4+} . [8]

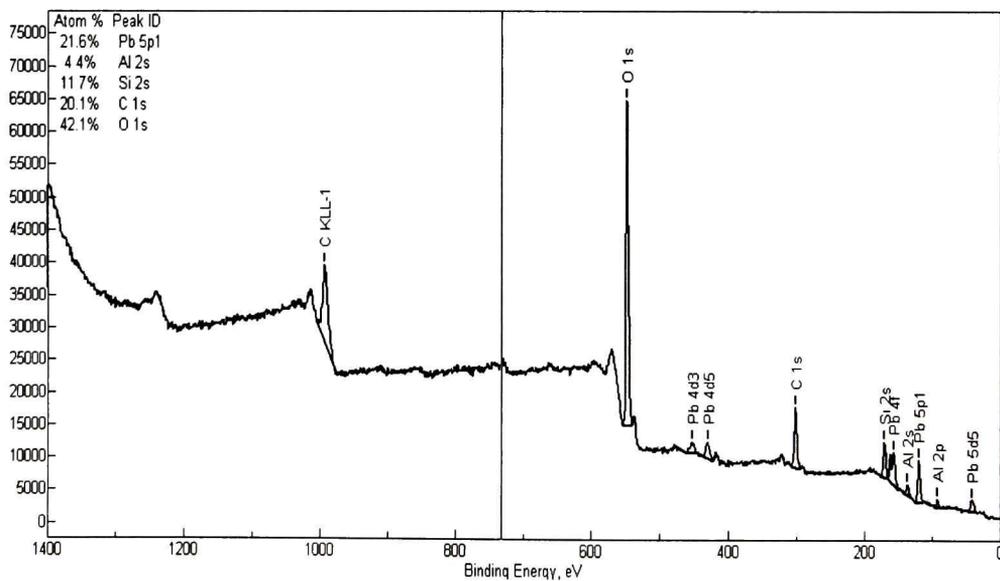


Figura 3.3. Espectro XPS de baja resolución de zeolita alojando plomo. [8]

En las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión, de una muestra de zeolita alojando plomo, se observan con absoluta claridad los clúster metálicos, mostrados en la figura 3.4, sin embargo, no ha sido posible obtener un patrón de Laue de estos clústers. [8]. Tampoco ha sido posible observar planos cristalinos correspondiente al plomo en los difractogramas de la zeolita, aun cuando por EDS sabemos que el plomo está presente en concentraciones de aproximadamente 20%. [8], [7], suficiente para ser detectado por difracción de rayos X.

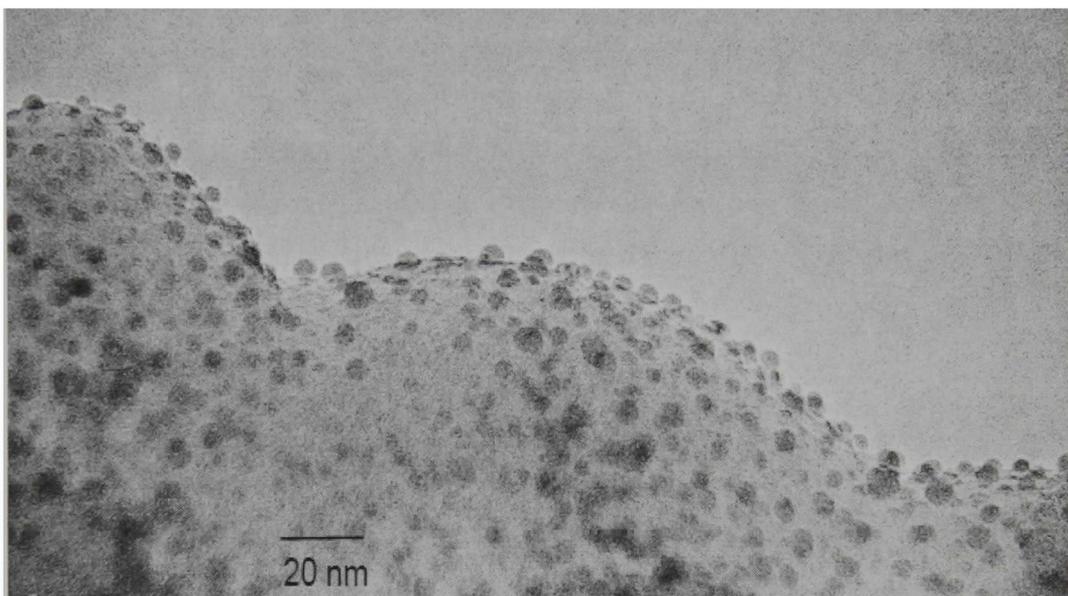


Figura 3.4. Imagen TEM de clúster de plomo alojado en la zeolita. [8]

Dada nuestra necesidad por entender específicamente qué es lo que pasa dentro de la cavidad de la zeolita en la formación del clúster metálico y en la síntesis del semiconductor, consideramos en nuestro trabajo una herramienta invaluable que nos permitirá comprender, complementar y correlacionar la parte experimental de la cual se han obtenido gran cantidad de resultados.

Hoy en día existe una gran variedad de software especializado en estructuras moleculares, estados de mínima energía, etc. Nosotros nos enfocaremos básicamente a uno llamado "Gaussian" que ha demostrado resultados muy acertados, además de ser accesible dadas nuestras posibilidades. Este software contiene diversos métodos como: Mecánicos, semi-empíricos, Hartree Fock, DFT, etc.

En los últimos años la DFT es una de las teorías más usadas para investigar la estructura electrónica (principalmente en el estado base) de sistemas de muchos cuerpos en particular átomos, moléculas y cristales para calcular propiedades electrónicas, estructurales y vibracionales de clústers y estructuras moleculares. La DFT en 1927 fue representada por Llewellyn Thomas y Fermi al hacer consideraciones estadísticas para aproximar la distribución de los electrones en los átomos. Calcularon la energía de un átomo, representando la energía cinética de éste como su densidad electrónica. Dividieron el espacio en pequeños cubos o celdas de lado ℓ , donde cada cubo se considera independiente del resto, por lo tanto cada cubo tiene un volumen:

$$\Delta V = \ell^3 \dots\dots\dots(3.1)$$

Y cada cubo contiene una cantidad fija de electrones Δn , que puede ser diferente para cada cubo, entonces la densidad electrónica se define como:

$$\rho = \frac{\Delta n}{\Delta V} \dots\dots\dots(3.2)$$

Y tiene que cumplir con:

$$n = \int \rho(r) dr \dots\dots\dots(3.3)$$

Sumando las contribuciones de todas las celdas, la energía cinética total en unidades atómicas será:

$$T_{TF}[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(r) dr \quad \text{donde} \quad C_F = \frac{3}{10} (3\pi)^{2/3} = 2.871 \dots\dots\dots(3.4)$$

A este nivel de aproximación se le conoce comúnmente como LDA (Local-density approximation) o LSDA en Gaussian 09.

Años después precisamente en 1964 Hohenberg y Kohn demostraron que la energía E y otras propiedades de cualquier sistema químico están unívocamente definidos por la densidad electrónica. Posteriormente Hohenberg y Kohn utilizaron el principio variacional

y multiplicadores de Lagrange para minimizar el funcional de la energía $E[\rho]$ y encontrar a la que se conoce como la ecuación fundamental de la DFT.

$$E_{TF}[\rho] = T[\rho] - \int \rho(r)v(r)dr + V_{ee}[\rho] \dots \dots \dots (3.5)$$

Sin embargo, la DFT no se consideró lo suficientemente precisa para los cálculos de química cuántica hasta cerca de la década de los 90's, cuando las aproximaciones utilizadas en la teoría se perfeccionaron en gran medida a un mejor modelo, incorporando lo que se conoce como interacciones de intercambio y correlación. Aportaciones de Becke en 1988, contribuyen considerablemente a esta teoría, incluyendo este tipo de interacciones, además de la incorporación del gradiente de la densidad electrónica. Tiempo después Becke en colaboración con Lee, Yang y Parr formalizó esta aproximación incluyendo tres parámetros empíricos a lo que se conoce como la aproximación más referenciada hoy en la actualidad la B3LYP. Este nivel de aproximación se le conoce del tipo Híbrido, debido a que maneja un porcentaje de ambas contribuciones (densidad local y gradiente generalizado) definido por los tres parámetros. No fue hasta después de los 90's cuando la aproximación de gradiente generalizado realizado por John P. Perdew, tuvo una aplicación bastante acertada para sistemas grandes. Años más tarde la colaboración de Perdew, Burke y Ernzerhof dio resultado al obtener una aproximación de gradiente generalizado simple, logrando mejores resultados al calcular propiedades estructurales, energías de atomización, constantes de red, etc. Esta aproximación de una de las más populares de la DFT conocida como la aproximación PBE e implementada en Gaussian 09 como PBE/PBE. (Los detalles de estos niveles de aproximación se encuentran en el apéndice A1)

Hoy en día existe gran cantidad de estudios teóricos enfocados a clústers metálicos en propiedades electrónicas y sus estados de mínima energía. Pero muy pocos han considerado una dependencia de las propiedades vibracionales respecto al tamaño de clúster, aun cuando se han desarrollado alternamente teorías como la PCM que encuentran una dependencia de los modos Raman con el tamaño de nanopartícula.

Una de las características físicas notables de las nanopartículas metálicas es el llamado "Plasmón de superficie". En un material metálico en volumen, los electrones (cuasilibres) pueden oscilar colectivamente con respecto a los iones fijos a la frecuencia de plasma, ω_p y los paquetes de energía asociados se llaman "plasmones". Estos plasmones absorben un

valor de energía característico para cada clase de metal, y cuando el material se encuentra en forma de nanopartícula, este valor de absorción se desplaza hacia menores longitudes de onda [9]. Dichas propiedades se manifiestan como bandas de absorción en el espectro UV/Vis. Este resultado ha permitido en las últimas décadas detectar materiales nanometrizados previo a una microscopia (FESEM, TEM, etc.) de manera rápida y a un costo muy bajo.

Adicionalmente esta cualidad en el espectro de absorción óptica ha permitido desarrollar biosensores ópticos [10], etc. La espectroscopia UV/Vis se caracteriza por ser una técnica no destructiva, económica y altamente descriptiva de las propiedades dimensionales de las nanopartículas. La espectrometría ultravioleta-visible o espectrofotometría UV-Vis involucra la espectroscopia de fotones en la región de radiación ultravioleta-visible. Utiliza la luz en los rangos visible y adyacentes (el ultravioleta (UV) cercano y el infrarrojo (IR) cercano. En esta región del espectro electromagnético, las moléculas se someten a transiciones electrónicas. Esta técnica es complementaria de la espectrometría de fluorescencia, que trata con transiciones desde el estado excitado al estado basal, mientras que la espectrometría de absorción mide transiciones desde el estado basal al estado excitado. La espectrometría UV/Vis se utiliza habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos muy conjugados. Las soluciones de iones metálicos de transición pueden ser coloreadas (es decir, absorben la luz visible) debido a que los electrones en los átomos de metal se pueden excitar desde un estado electrónico a otro. El color de las soluciones de iones metálicos se ve muy afectado por la presencia de otras especies, como algunos aniones o ligandos. Por ejemplo, el color de una solución diluida de sulfato de cobre es muy azul; agregando amoníaco se intensifica el color y cambia la longitud de onda de absorción máxima. Los compuestos orgánicos, especialmente aquellos con un alto grado de conjugación, también absorben luz en las regiones del espectro electromagnético visible o ultravioleta. Los disolventes para estas determinaciones son a menudo el agua para los compuestos solubles en ésta, o el etanol para compuestos orgánicos solubles. Los disolventes orgánicos pueden tener una significativa absorción de UV, por lo que no todos los disolventes son adecuados para su uso en espectrometría UV. El etanol absorbe muy débilmente en la mayoría de longitudes de onda. La polaridad y el pH del disolvente pueden afectar la absorción del espectro de un compuesto orgánico. La tirosina, por ejemplo, aumenta su máximo de absorción y su coeficiente de extinción molar cuando aumenta el pH de 6 a 13, o cuando

disminuye la polaridad de los disolventes. Aunque los complejos de transferencia de carga también dan lugar a colores, éstos son a menudo demasiado intensos para ser usados en mediciones cuantitativas. La ley de Beer-Lambert establece que la absorbancia de una solución es directamente proporcional a la concentración de la solución. Por tanto, la espectrometría UV/VIS puede usarse para determinar la concentración de una solución. Es necesario saber con qué rapidez cambia la absorbancia con la concentración. Esto puede ser obtenido a partir de referencias (las tablas de coeficientes de extinción molar) o, con más exactitud, determinándolo a partir de una curva de calibración. Los nanomateriales presentan un corrimiento en las bandas de absorción en el espectro UV/Vis, fácilmente detectable. Es común determinar el tamaño de partícula por la tonalidad en el color de la muestra cuando estas son nanopartículas coloidales. Las muestras que presentan este comportamiento se dice que absorben en el espectro visible.

La presencia de bandas Raman en baja frecuencia al realizar mediciones experimentales en las muestras de zeolita con plomo, nos dieron indicios de las propiedades vibracionales de las nanopartículas. Los materiales nanoestructurados presentan cambios ópticos sensibles a diversas espectroscopias. La espectroscopia Raman es considerada para el estudio de dichos materiales. En el efecto Raman, la luz incidente es inelásticamente dispersada de una muestra y desplazada en la frecuencia de la energía de sus vibraciones moleculares características. Desde su descubrimiento en 1927, el efecto ha atraído la atención desde un punto de vista de la investigación básica, así como una potente técnica espectroscópica con muchas aplicaciones prácticas. La aparición de fuentes de luz láser con fotones monocromáticos a altas densidades de flujo fue un hito en la historia de la espectroscopia Raman y dio lugar a la dispersión mejorando considerablemente las señales. El desarrollo de los láseres también abrió el campo de espectroscopias Raman estimuladas o coherentes, en el cual las vibraciones moleculares son excitadas coherentemente. La dispersión Raman depende linealmente del número de moléculas analizadas. Técnicas Raman coherentes pueden proporcionar nuevas oportunidades como imágenes vibracionales de muestras biológicas interesantes, pero todavía no se ha avanzado en el campo de la detección de trazas ultrasensible. Hoy en día, los fotones del láser son usados sobre una amplia gama de frecuencias de la región cercana al ultravioleta a la región infrarroja cercano, se utilizan en estudios de dispersión Raman, permitiendo una selección de las condiciones de excitación óptima para cada muestra. Seleccionando las longitudes de onda que excitan las transiciones electrónicas apropiadas, los estudios de componentes

seleccionados de una muestra o partes de una molécula pueden obtenerse. En los últimos años, la gama de longitudes de onda de excitación se ha extendido a la región del infrarrojo cercano (NIR), en el cual la señal de fondo (background) de la fluorescencia se reduce y disminuye la degradación fotoquímica de la muestra. Láseres de diodo de alta intensidad NIR se encuentran fácilmente disponibles, haciendo de ésta una región atractiva para la instrumentación Raman, a un bajo costo. Al igual que en la espectroscopia óptica, el efecto Raman puede ser aplicado no destructivamente en condiciones ambientales. La medición de un espectro Raman no requiere técnicas especiales de preparación de muestras, en contraste con la espectroscopia de absorción infrarroja. Recientemente, la espectroscopia Raman se ha realizado mediante microscopia óptica de campo cercano. Tales técnicas sobrepasan el límite de difracción y permiten volúmenes significativamente más pequeños que el cubo de la longitud de onda en cuestión.

En este trabajo son obtenidas nanopartículas metálicas por intercambio iónico en zeolita sintética y extracto de nopal, además de óxidos nanoestructurados por molienda de alta energía. Las propiedades ópticas y vibracionales son estudiadas experimentalmente por absorción óptica y espectroscopia Raman, adicionalmente se consideran cálculos teóricos predictivos estructurales y vibracionales de las nanoestructuras.

No obstante, la búsqueda continua por encontrar métodos de fácil síntesis, económicos y amigables con el medio ambiente, nos ha llevado a la incorporación de la síntesis verde. Esto es utilizando plantas desérticas de nuestra región, las denominadas cactáceas. Específicamente nos referimos a la planta comúnmente llamada Nopal (*Opuntia ficus-indica*) presente en todos los estados en nuestro país. La incorporación de dicha planta reduce el costo de obtención de nanopartículas a menos de 5% del costo que otras técnicas. Brindando así la posibilidad de obtener un producto final comerciable de bajo costo, que incluya este tipo de tecnologías. Existen en la literatura pocos resultados sobre el empleo de plantas, vegetales o frutos, para la obtención de nanopartículas.

Otros métodos como la molienda de alta energía usada desde hace algunas décadas, resultan en ocasiones convenientes para la obtención de materiales nanoestructurados. Usada principalmente con la finalidad de obtener aleaciones, que en algunos casos son imposibles de alcanzar por métodos químicos. La molienda de alta energía ha tenido notables aportes, debido a que puede cambiar de fase cristalina de ciertos polvos con gran facilidad y modificar por lo tanto las propiedades vibracionales del material. Adicionalmente, resultados experimentales muestran diversas morfologías del mismo

material nanometrizado (con la misma fase cristalina), generando bandas Raman a diferente número de onda [11]. Esto como una aplicación de la espectroscopia Raman para cuantificar morfológica y dimensionalmente un material. Esto, sumado a lo que se puede obtener por absorción óptica, hace una caracterización del material más completa.

REFERENCIAS

- [1] J.R. Morones, J.L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt J.B. Kouri, J.T. Ramírez and M.J. Yacaman, *Nanotec.* 2005, 16,1.
- [2] E. Smolentseva, N. Bogdanchikova, A. Simakov, A. Pestryakov, M. Avalos, M.H. Farias, A. Tompos and V. Gurin, *J. Nanosci. and Nanotechnol.* 7 (2007) 1882.
- [3] Mérida Sotelo Lerma, Tesis Doctoral, CICESE (1998).
- [4] R. Ochoa Landín, M. Flores-Acosta, R. Ramírez-Bon, H. Arizpe-Chávez, M. Sotelo-Lerma, F.F. Castellón-Barraza., *J. Phys. Chem. Solids.*, 64 (2003) 2245.
- [5] Mario Flores Acosta, Tesis Doctoral, CINVESTAV (2005)
- [6] J.F. Román Zamorano, Tesis Maestría, UNISON (2006)
- [7] J.M. Cortez Valadez, Tesis Maestría, UNISON (2009)
- [8] J. F. Román-Zamorano, M. Flores-Acosta, H. Arizpe-Chávez, F. F. Castellón-Barraza, M. H. Farías, R. Ramírez-Bon. *J. Mater. Sci.* , 44 (2009) 4781-4788 .
- [9] Stephan Link and Mostafa A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B.* 103 (1999) 4212-4217
- [10] N. Nath and A. Chilkoti, *J. Fluores.*, 14 (2004) 377.
- [11] Khan Aurangzeb, *J. of Pak. Mat. Soc.*, 4 (2010) 1.

4. Materiales y Métodos

4.1. Materiales

4.1.1 Síntesis de nanopartículas metálicas en zeolita sintética.

De la gran variedad de zeolitas que existen han sido empleadas las zeolitas sintéticas A4 y F9 cuyas fórmulas químicas son $\text{Na}_{12}[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{Al O}_2)_{12}]_{27}\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$ respectivamente. Debido a la sencillez estructural que presentan, para fines de modelado son altamente atractivas respecto a las zeolitas naturales que presentan una estructura muy compleja.

Como agente precursor ha sido empleado el acetato de plomo cuya fórmula química es $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OOC})_2$.

4.1.2 Síntesis de nanopartículas metálicas en extracto de *Opuntia ficus-indica*.

Se seleccionó una hoja joven (1-2 semanas) de la planta *Opuntia ficus-indica* silvestre de la región norte de Querétaro, Qro para preparar el extracto. Dicho planta contiene comúnmente potasio (K), calcio (Ca), magnesio (Mg), sodio (Na) y nitrógeno (N). [1].

Como precursor para las nanopartículas metálicas se emplearon diferentes nitratos como el nitrato de plomo, nitrato de cobre y nitrato de cadmio.

En la tabla 4.1 se enlistan las especificaciones de los reactivos utilizados para el desarrollo de la síntesis de nanopartículas metálicas en zeolita sintética y *Opuntia ficus-indica*.

Tabla 4.1 Reactivos utilizados para la síntesis de nanopartículas.

	Nombre	CAS	Marca
$\text{Pb}(\text{CH}_3\text{OOC})_2$	Acetato de Plomo	301-04-2	Prod. Quím. Monterrey
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de Plomo	6080-56-4	Prod. Quím. Monterrey
$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$	Nitrato de Cadmio	10325-94-7	Sigma-Aldrich
$\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 2.5\text{SiO}_2$	Zeolita Sintética F9	62-56--6	Wako Pure Chemical Industries, LTD.
$\text{Na}_{12}[(\text{SiO}_2)_{12}(\text{Al O}_2)_{12}]_{27}$	Zeolita Sintética A4	27610-45-3	Wako Pure Chemical Industries, LTD.

4.2. Métodos

4.2.1 Síntesis de nanopartículas metálicas en zeolita sintética.

La síntesis de nanopartículas metálicas en zeolita sintética se realiza por intercambio iónico en solución acuosa. En el caso de la zeolita A4, ésta posee en sus cavidades el ion Na^+ . Al emplear un nitrato de plomo disuelto en agua, el ion Pb^{2+} se intercambia por el ion Na^+ esto se consigue aprovechando la propiedad intrínseca de las zeolitas de intercambiar cationes por otros de igual o diferente tamaño y carga. Para esto se coloca la zeolita en una solución de 20 ml de acetato de plomo con la molaridad deseada (0.001 - 0.1 M) durante 30 minutos con agitación magnética. La zeolita en la solución se calienta a 50°C, posteriormente el sistema se lava con agua desionizada para eliminar el plomo residual fuera de las cavidades de la zeolita. Suponemos que para una etapa inicial de formación de nanopartículas el Pb^{2+} se encuentra enlazado con el oxígeno de la estructura de la zeolita y con el oxígeno del agua coordinada en la zeolita. Después de esto la estabilidad de las nanopartículas suponemos se debe al equilibrio entre la reducción por interacción de cationes con la superficie de la zeolita y la cantidad de cationes sin reducirse. Este proceso es similar en la zeolita sintética F9.

4.2.2 Síntesis de nanopartículas metálicas en *Opuntia ficus-indica*.

La hoja de *Opuntia ficus-indica* fue lavada y picada en pequeños trozos. Posteriormente 25 gr de nopal picado fueron agregados en 50 ml de agua hirviendo y agitado magnéticamente por 30 min. Después el extracto es filtrado. Una solución acuosa de nitrato de Cadmio (Plomo) comercial al 1mM fue preparada como precursor de las nanopartículas metálicas. 3 ml del extracto de *Opuntia ficus-indica* fue agregado en 25 ml de la solución del precursor para reducción de los iones de Pb^+ . El sistema se mantuvo a 333K por 1h.

El mecanismo exacto de formación de nanopartículas es materia de debate aun en la literatura. Sin embargo, el ácido ascórbico es bien conocido como agente reductor, este se encuentra comúnmente en varios vegetales y plantas como la *Opuntia ficus-indica* [2].

Debido a que el ácido ascórbico es rico en grupos carboxilos, esto sugiere que las interacciones electrostáticas entre el ion metálico y los grupos carboxilos sean la causa

principal de la estabilización de las nanopartículas metálicas. Estudios teóricos soportan fuertemente esta suposición. [3]

4.2.3 Obtención de nanopartículas por molienda de alta energía.

La molienda de alta energía es una técnica conveniente para obtener materiales nanoestructurados de varios tipos. En esta técnica las repetidas colisiones de las bolas, permiten una fractura continua del material en polvo para obtener pequeñas partículas. Dependiendo del tipo de material para tiempos específicos de molienda las partículas alcanzan el orden de nanómetros.

La molienda de alta energía permite obtener polvos con distribución y tamaño uniforme y en algunos casos con composiciones químicas inalcanzables con otras técnicas de procesamiento. La principal ventaja de esta técnica de obtención de materiales nanometrizados es la sencillez y el bajo costo que representa. Debido a la alta energía cinética de las bolas durante el proceso, la temperatura de molienda se incrementa entre 100-200 °C. Estas temperaturas afectan críticamente el material nanoestructurado y pueden presentar nuevas fases cristalinas. En este trabajo empleamos PbO comercial, molido a 0.5, 1 y 5 h por molienda de alta energía. Empleando una relación 10:1.

4.3 Técnicas experimentales.

El proceso de molienda mecánica consiste en continuos impactos de alta energía a las que son sometidas las partículas por parte de los cuerpos moledores, causando repetidas microforjas (donde las bolas adhieren, unen y fracturan partículas de polvo) con el objetivo de producir partículas de polvo de menor tamaño. El impacto entre partículas modifica la morfología de los polvos, dando lugar a la aparición de uniones frías cuando las partículas del material están siendo aplastadas, y se forman partículas nuevas por combinación de constituyentes o materia prima inicial. La soldadura en frío lleva consigo la deformación plástica y la aglomeración de partículas; por otro lado, la fractura equilibra una reducción de los tamaños de partículas y la iteración de los dos fenómenos conducen a un refinamiento y homogeneización de los constituyentes.

VARIABLES DEL PROCESO

Las variables que influyen en el proceso de molienda mecánica de alta energía son muy diversas, tales como:

Tipo de bolas:

El tamaño de las bolas utilizadas debe ser el adecuado para el molino empleado, ya que la energía cinética que se crea depende de la masa y velocidad que se marcan. Por ello, la utilización de bolas de materiales densos como el acero es mejor, aunque se debe tener en cuenta que una densidad elevada puede reducir la frecuencia de los choques e impedir un continuo movimiento. La relación bola/carga es uno de los parámetros más importantes en molienda mecánica, suele oscilar normalmente entre 10:1 y 20:1 pero depende del tipo de molino.

Temperatura:

Los incrementos de temperatura macroscópica con los que se trabaja en este proceso son de 100°C-200°C (normalmente por debajo de la temperatura de recristalización) y se producen por la energía cinética del medio de molienda. En los casos donde dentro del molino tengan lugar reacciones exotérmicas los incrementos de temperaturas se disparan, dando lugar a procesos de fusión y reacción en estado sólido, pudiendo ser controlados mediante refrigeración. Estas temperaturas afectan de manera crítica a la microestructura final y a la cinética de formación de fases; las temperaturas que se miden en el proceso son dos: la temperatura macroscópica y la temperatura local.

La temperatura macroscópica se origina de las condiciones externas (fricciones o motor del molino) y de condiciones internas (intercambios energéticos entre los elementos). Y es posible controlarla mediante el uso de sistemas de circulación de agua, temporizadores o baños térmicos. La temperatura local procede de las colisiones que provocan deformaciones y calentamientos fuertes y localizados. Se puede medir aproximadamente estudiando la microestructura del producto final. El molino de bolas empleado fue el SPEX 8000. Considerando una relación en peso de 10:1, bolas : muestra y un diámetro de 10 mm en bolas de Zirconia.

La difracción de rayos X de los polvos molidos fue caracterizada con el equipo (Dmax2100) Rigaku con target de Cobalto (Co), con un longitud de onda de 1.7889Å.

La espectroscopia Raman de las muestras en polvo fue obtenida a temperatura ambiente con el Micro espectrómetro Raman (Dilor modelo LabRaman II) con resolución de 1.5 cm^{-1} y una longitud de onda de 514 nm barrido en el rango de 50 – 700 cm^{-1} , 15 mw.

El espectro de absorción óptica fue medido con el equipo Perkin Elmer Lambda II spectrometer con un rango de longitud de onda entre 190 - 1100 nm, cuenta con una velocidad de escaneo de 7.5 nm/min a 2880 nm/min y una resolución de 1 nm.

La morfología y composición química de las muestras fue obtenida por el Microscopio de electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) en el equipo Jeol JXA-8530F.

La distribución de tamaños y la estructura cristalina de los cristales fue determinada por el microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HR-TEM) en el equipo JEM-ARM200F.

REFERENCIAS.

- [1] Margarita I. Hernández-Urbiola, Esther Pérez-Torrero, and Mario E. Rodríguez-García, *Int. J. Environ. Res. Pub. H.* 2011, 8, 1287.
- [2] J. Osorio-Córdoba, C. Pelayo-Zaldívar, J.R. Verde-Calvo, M. Ponce-Valadez, F. Díaz de León-Sánchez, E. Bosquez-Molina y Ma. E. Rodríguez-Huezo. *Rev. Mex. de Ing. Q.* 2011, 10, 93-104.
- [3] Karuvath Yoosaf, Binil Itty Ipe, Cherumuttathu H. Suresh, and K. George Thomas, *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 12839-12847

5. Resultados

5.1 Nanopartículas de plomo obtenidas en zeolita sintética.

Nanopartículas de Pb han sido obtenidas por intercambio iónico en zeolita sintética F9. Hemos encontrado después del intercambio iónico que algunas zeolitas pueden reducir iones a temperatura ambiente. El tipo de nanoestructuras de plomo, así como la distribución presentan una dependencia a los parámetros macroscópicos como la temperatura y la concentración, en este caso la concentración del acetato de plomo. Al emplear bajas concentraciones de acetato de plomo (0.053 M), nanopartículas de plomo con estructura amorfa fueron obtenidas, con un diámetro estimado entre los 2-11 nm aproximadamente en zeolita sintética F9, como se observa en la figura 5.1. El histograma de distribución de tamaños (figura 5.1 b), muestra que las partículas de 5 y 7 nm predominan en la imagen.

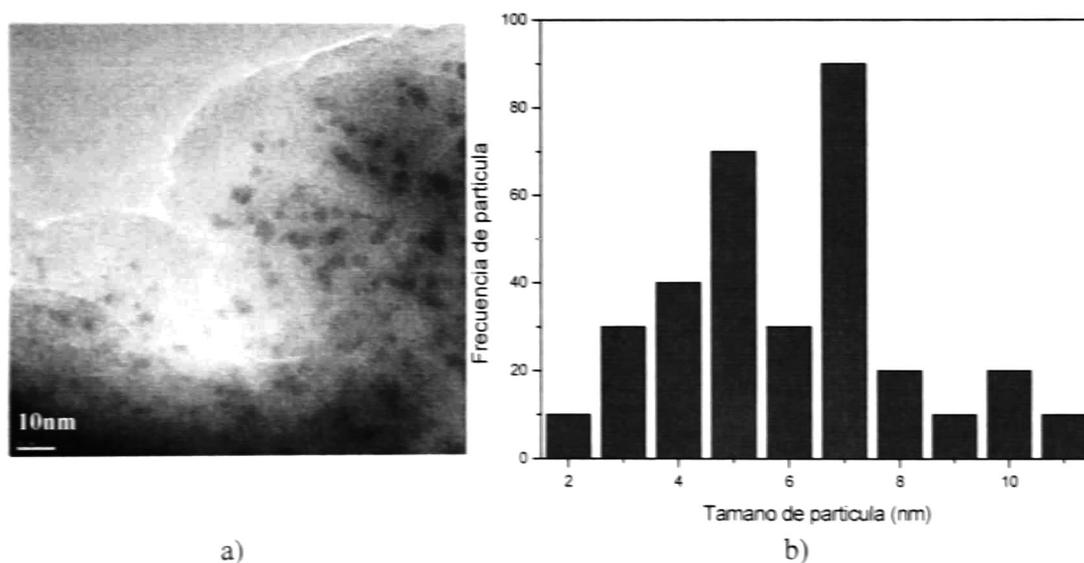


Figura 5.1. a) Imagen TEM de Nanopartículas de Pb sintetizadas en zeolita sintética F9 y b) Histograma del tamaño de partícula.

De manera similar empleamos la técnica mencionada para estabilizar nanopartículas metálicas en zeolita A4, donde se obtuvieron nanopartículas con diámetro aproximado entre 20-25 nm. En este caso con simetría cristalina bien definida y una morfología del tipo hexagonal. Como se muestra en la imagen TEM (figura 5.2).

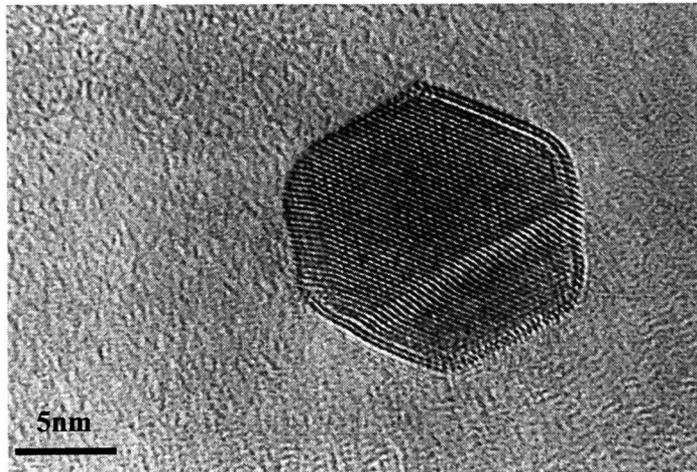
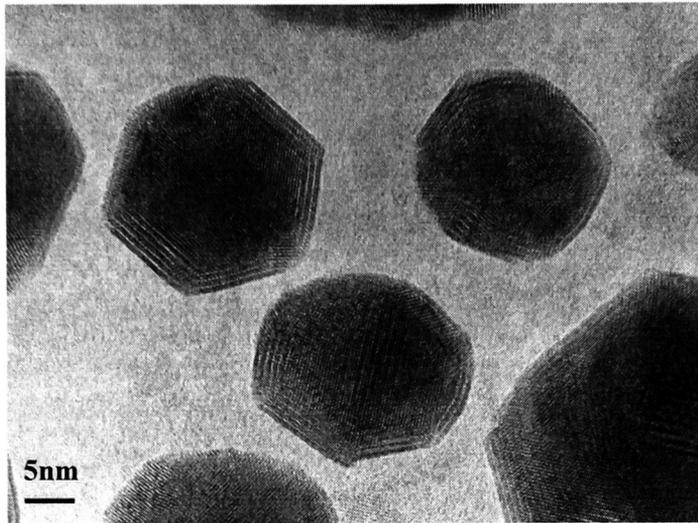
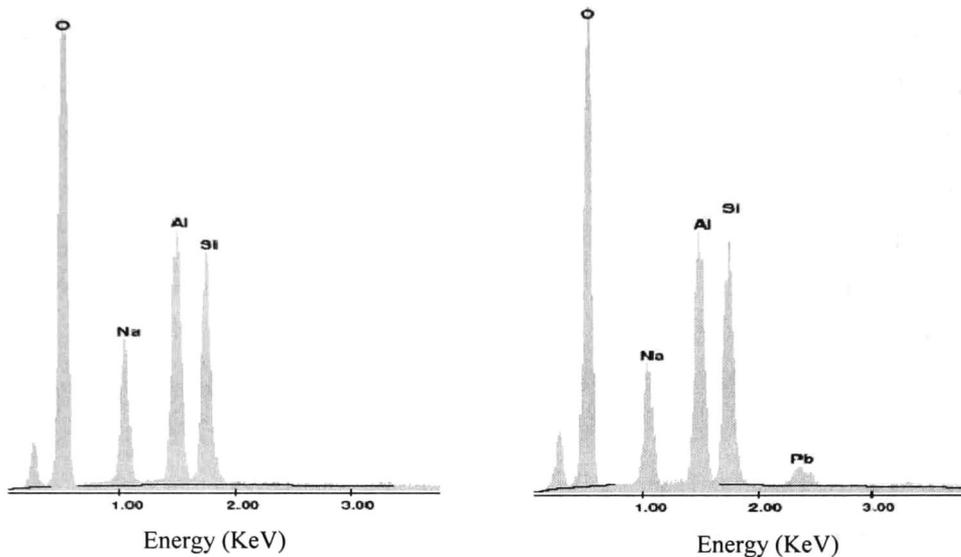


Figura 5.2. Imágenes TEM de Nanopartículas de Pb sintetizadas en zeolita sintética A4.

5.1.1 Espectroscopia de dispersión de rayos X, en zeolita A4 con nanopartículas de Plomo.

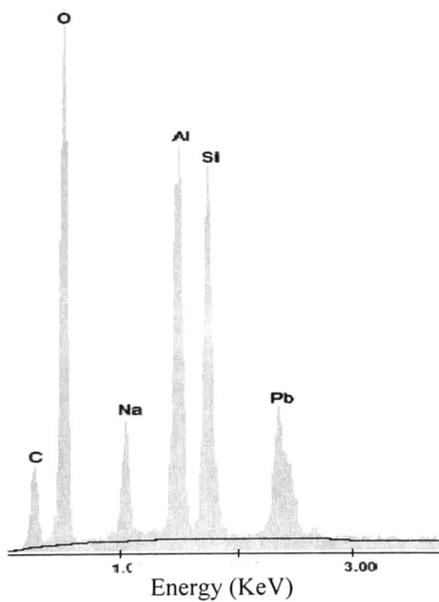
La espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) además de corroborar la presencia de plomo en las nanopartículas, reafirma las suposiciones del intercambio iónico (sodio por plomo) en las cavidades que se lleva a cabo en el proceso de síntesis. Como resultado del intercambio iónico se observa el pico correspondiente al Plomo en 2.3 KeV, así como una disminución de la intensidad relativa del pico característico del sodio ubicado aproximadamente en 1.1 KeV, respecto al pico del plomo, al aumentar la concentración del

acetato de plomo en la figura 5.3. La presencia de oxígeno, aluminio y silicio se debe a los elementos que conforman la estructura de la zeolita.

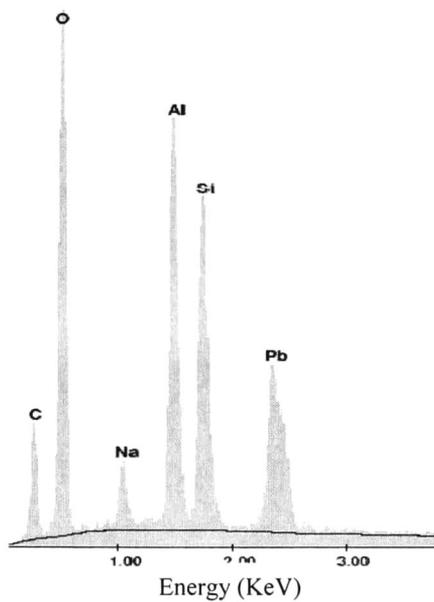


a)

b)



c)



d)

Figura 5.3. Espectroscopia EDX. Intercambio iónico de Na por Pb en zeolita sintética A4 a) 0.001 M, b) 0.030 M c) 0.077M y d) 0.100M.

Las cantidades porcentuales en peso de cada elemento cuantificadas por la espectroscopia EDX muestran claramente la disminución del ion Na^+ , al ser reemplazado por el ion Pb^+ , en el proceso de intercambio iónico efectuado en la matriz de zeolita A4. Otro detalle importante es lo que se observa en el inciso a) de la figura 5.3, donde no se detecta plomo en molaridades del 0.001 M donde es comúnmente detectable por EDX. Suponemos que el intercambio iónico en una primera etapa se inicia en el interior de la cavidad, es decir el plomo reemplaza al sodio y se aloja en la cavidad. Esto se lleva a cabo en cada cavidad permitiendo inicialmente el intercambio iónico entre el ion sodio por el ion plomo. La figura 5.4 muestra claramente este comportamiento al variar las concentraciones del acetato de plomo en las muestras 1, 2, 3, 4 con molaridades de 0.001, 0.030, 0.077 y 0.100, respectivamente.

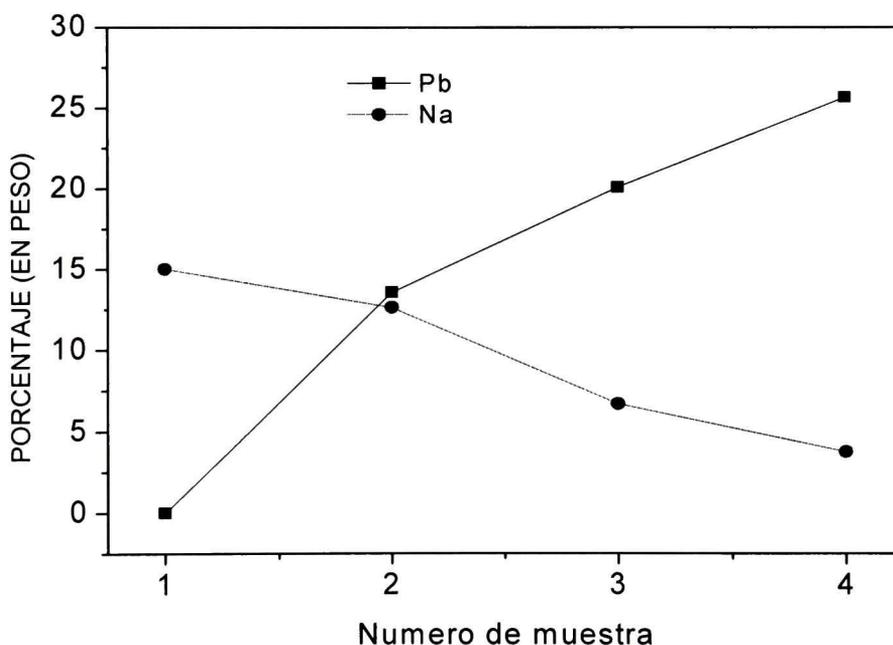
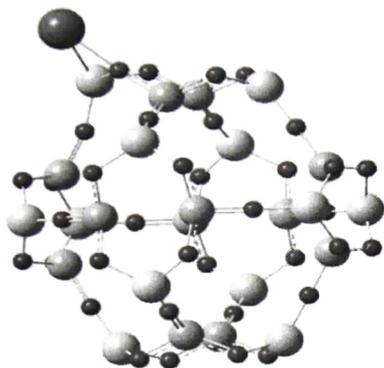


Figura 5.4. Cuantificación del intercambio iónico de Na por Pb en zeolita sintética A4 a) 0.001 M, b) 0.030 M c) 0.077M y d) 0.100M.

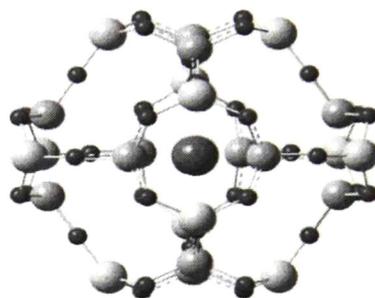
Fue empleada una concentración de acetato de plomo del 0.001, 0.030, 0.077 y 0.100 M, para cada muestra respectivamente.

5.1.2 Cálculos estructurales de mínima energía de la cavidad de la Zeolita A4 en interacción con clústers metálicos de Plomo.

Modelamos la cavidad más pequeña de la zeolita A4, comúnmente llamada unidad sodalita con una relación Si/Al =1, en interacción con pequeños clústers de plomo (n= 1-4) en el interior y exterior de la cavidad. En todos los casos obtenemos la energía del sistema en el estado basal al nivel de aproximación B3LYP en combinación con el conjunto base LANL2DZ. Al comparar la energía para cada sistema, observamos que la energía mínima entre cada caso se obtiene cuando los átomos de plomo se encuentran dentro de la cavidad.

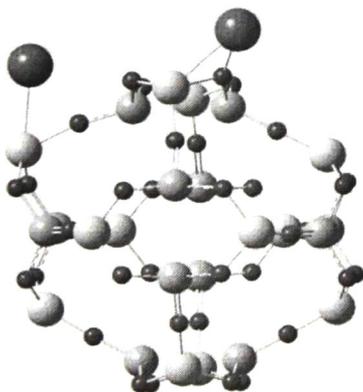


-2768.957598

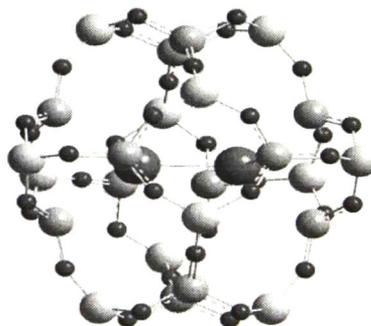


a)

-2769.032048

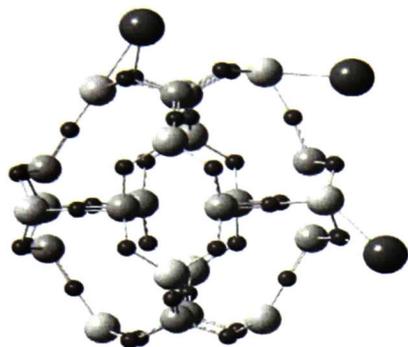


-2772.316462



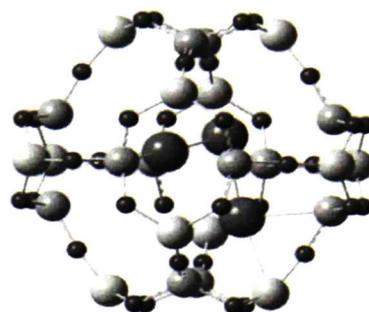
b)

-2772.748396

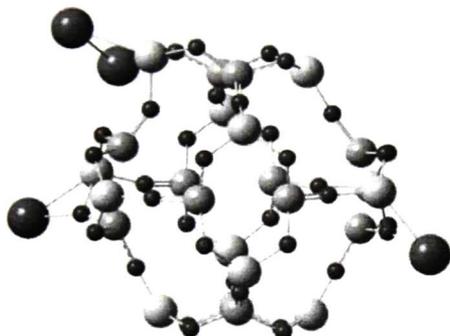


-2775.695325

c)



-2776.464744



-2779.254189

d)



-2779.350289

Figura 5.4. Mínima energía estructural para la unidad sodalita deshidratada de la A4 ($\text{Si}_{12}\text{O}_{36}\text{Al}_{12}$) por B3LYP/LANL2DZ en presencia de: a) 1, b) 2, c) 3 y d) 4 átomos de plomo.

Estos resultados sugieren que para pequeños clústers de Pb_n con $n \leq 4$, su formación se lleva a cabo en el interior de la cavidad con mayor probabilidad. Para las estructuras Pb_2 y Pb_3 en el interior de la cavidad su grupo de simetría ($D_{\infty h}$ y D_{3h} , respectivamente) corresponde al mismo grupo de simetría obtenido al estudiar teóricamente estas estructuras en el vacío por otros autores [1]. Para el caso de la estructura Pb_4 la estructura pasó del grupo de simetría T_d (figura 5.7) al C_s en el interior de la zeolita esto debido probablemente a que el tamaño de esta estructura origina más interacciones electrónicas con las paredes de la zeolita, provocando una deformación del Pb_4 .

Esto nos puede mostrar el comportamiento de una etapa temprana de crecimiento de nanopartículas metálicas de plomo en zeolita sintética A4. Evidentemente para altas concentraciones suponemos que los clústers de plomo emergen de la cavidad formando nanopartículas metálicas del orden de pocos nanómetros como se observa en la figura 5.1, 5.2.

5.1.3. Raman experimental de nanopartículas de plomo en zeolita A4 y F9.

En las últimas décadas la aparición de bandas Raman o corrimientos de bandas en algunos materiales se ha utilizado como indicador de existencia de nanopartículas. [2-4] Estas bandas aparecen incluso en nanopartículas o estructuras moleculares metálicas. [5,6] Debido a que las bandas Raman presentes en nanoestructuras metálicas se encuentran en baja frecuencia, es importante tener una matriz que no presente bandas Raman a bajos números de onda. Las zeolitas sintéticas a diferencia de las naturales no presentan bandas Raman en baja frecuencia, de hecho la A4 presenta una banda Raman aprox. en 490 cm^{-1} . En el caso de la F9 la banda característica se encuentra aprox. en 507 cm^{-1} , dichas bandas son asignadas a vibraciones del tipo Si-O-Al y presentan una dependencia a la relación entre Si/Al para cada zeolita. Por lo tanto las zeolitas sintéticas son atractivas para estudiar propiedades vibracionales en pequeñas nanopartículas o clústers metálicos.

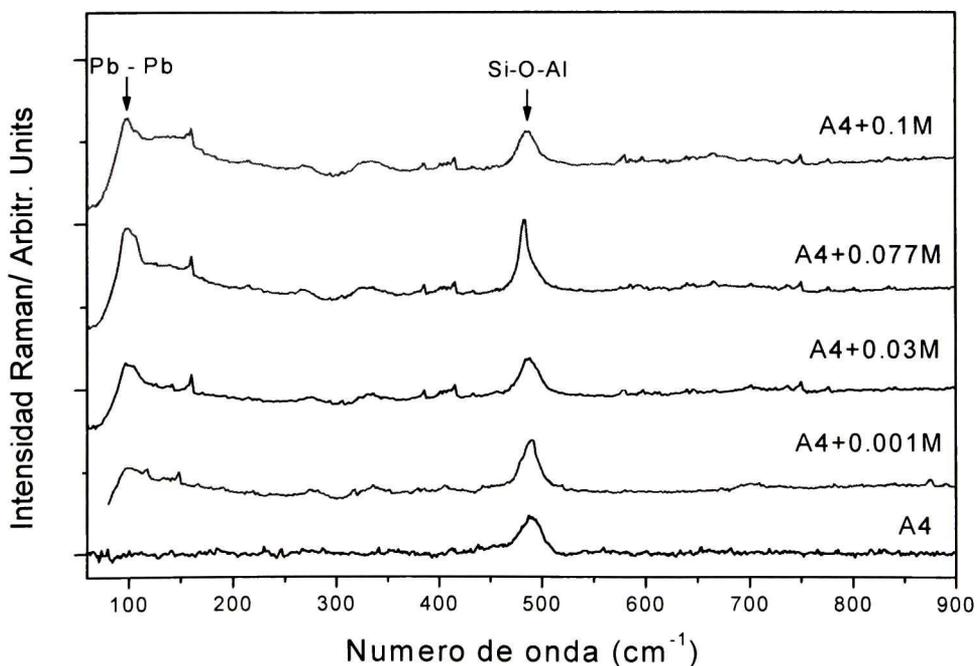


Figura 5.5. Espectro Raman de las muestras con nanopartículas de Plomo para diferentes concentraciones de acetato de plomo en zeolita A4.

En la zeolita A4 después de la reducción de plomo encontramos una banda Raman centrada aprox. en 103 cm^{-1} , dicha banda presenta una intensidad proporcional a la concentración de plomo. Para concentraciones de 0.001, 0.03 y 0.077 M, la intensidad relativa de la banda Raman en 103 cm^{-1} es menor que la que presenta la banda centrada en 490 cm^{-1} . Para la muestra con una concentración de 0.1 M la intensidad en la banda centrada en 103 cm^{-1} es ahora mayor que la banda en 409 cm^{-1} .

La banda centrada en 103 cm^{-1} en el espectro Raman de la figura 5.5, suponemos es originada por modos vibracionales presentes en las nanopartículas de plomo.

En el caso de la zeolita F9 la espectroscopia Raman presenta una banda centrada en 112 cm^{-1} , después de la reducción de plomo para bajas concentraciones (0.03 M). Además se observa claramente la banda característica de la zeolita F9 ubicada en 507 cm^{-1} . Esto nos muestra información adicional acerca de la estructura cristalina de la zeolita, donde se observa que su estructura no es destruida para bajas concentraciones de plomo. Suponemos que la banda centrada en 112 cm^{-1} , es asignada a modos vibracionales en nanopartículas amorfas de Pb como se muestra en el espectro Raman de la figura 5.6.

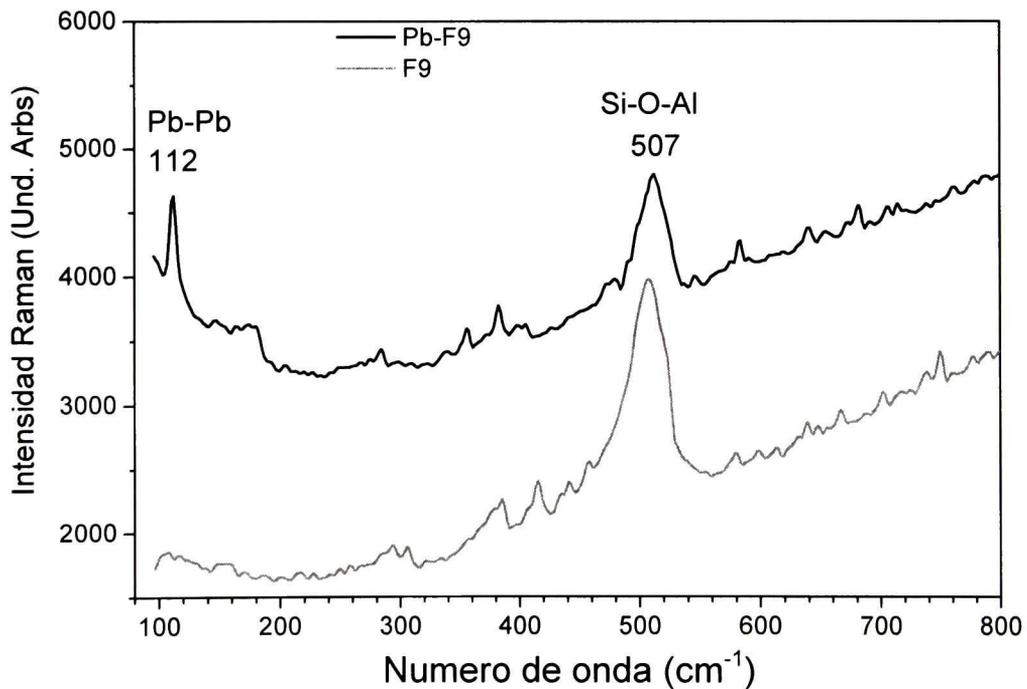


Figura 5.6. Espectro Raman de las muestras con nanopartículas de Plomo para bajas concentraciones 0.03 M en zeolita F9.

5.1.4. Cálculos estructurales de clústers de Plomo por DFT.

Si bien existe gran cantidad de estudios teóricos sobre densidad de estados y parámetros estructurales en clústers metálicos, poco se ha hablado de las propiedades vibracionales que estos posean. La teoría funcional de la densidad (DFT) en sus diversos niveles de aproximación representa una herramienta predictiva con buen acercamiento a los resultados experimentales en espectroscopia Raman. Existen estudios vibracionales teóricos a estos niveles de aproximación comúnmente sobre dímeros de diversos metales [7,8]. La DFT ha sido empleada para proveer una asignación a las bandas Raman encontradas después de la reducción de plomo en la zeolita. Son analizados teóricamente clústers metálicos de Pb de tamaño aproximado a 1-2 nm (Pb_n con $2 \leq n \leq 30$).

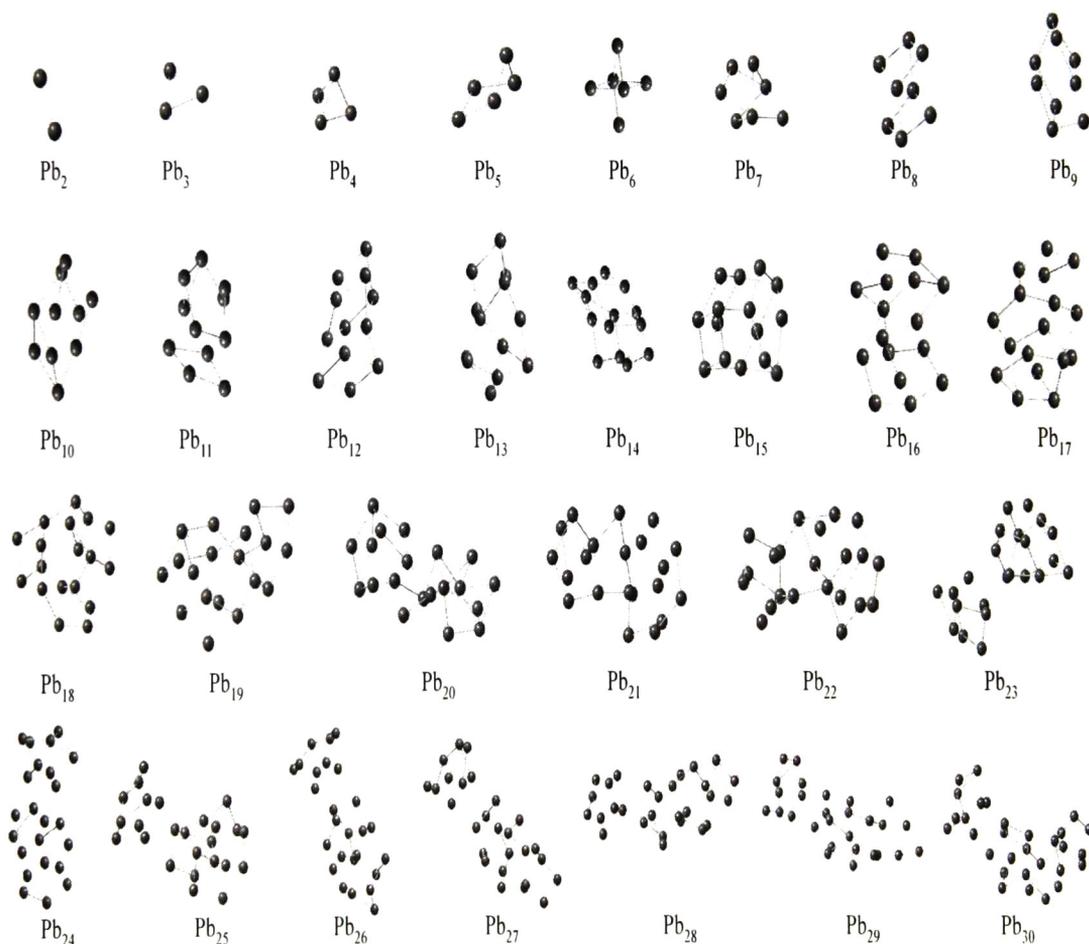


Figura 5.7. Clústers de Pb con $n=2$ hasta $n=30$ obtenidos al nivel de aproximación B3LYP/LANL2DZ

Las estructuras son estudiadas al nivel de aproximación B3LYP con el conjunto base LANL2DZ (B3LYP/LANL2DZ) obteniendo un mínimo local en cada caso como se confirma el obtener vibraciones positivas para los espectros vibracionales en cada clúster. Para el caso del dímero Pb_2 , la longitud de enlace y frecuencia obtenida son 2.952 Å y 124.7 cm^{-1} respectivamente. Estos valores presentan buena aproximación a los obtenidos por otros niveles de aproximación por Li [1]. Por otro lado los grupos de simetría obtenidos para los casos Pb_3 y Pb_4 son D_{3h} y T_d respectivamente. Los mismos resultados son obtenidos por Doye [9]. Para clústers de mayor tamaño se observa un comportamiento amorfo fácilmente alcanzable teóricamente aun con configuraciones de alta convergencia para este nivel de teoría, como se observa en la figura 5.7.

5.1.5. Cálculos vibracionales de clústers de Plomo por DFT.

El modo vibracional con mayor intensidad relativa en cada caso ha sido considerado, se estudia la evolución de este modo o dependencia con el tamaño del clúster.

Posiblemente debido a su estructura amorfa los modos más intensos detectados fueron los modos de estiramiento. Modos esqueléticos de menor intensidad fueron encontrados para frecuencias inferiores a 80 cm^{-1} .

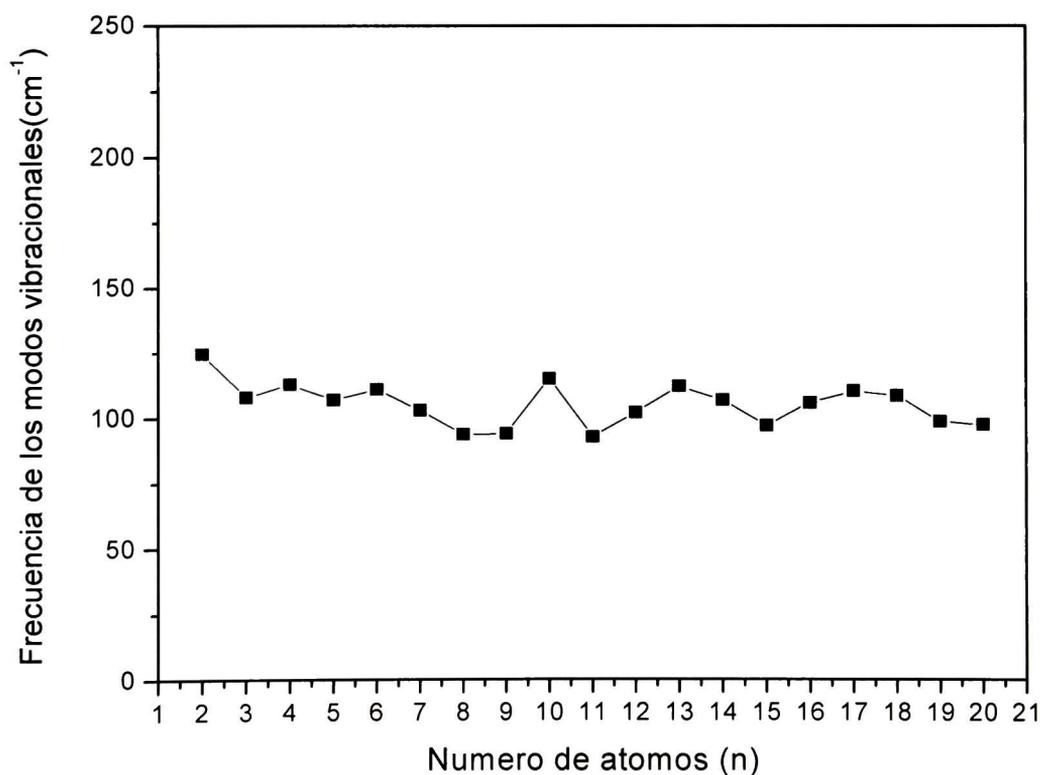


Figura 5.8. Modos de estiramiento presentes en clústers de Pb por B3LYP/LANL2DZ

La figura 5.8 muestra la posición de los modos de estiramiento de mayor intensidad predichos al nivel de aproximación B3LYP para cada cluster de Pb estudiado.

5.1.6. Cálculos estructurales y vibracionales de clústers de plata por DFT.

Al igual que el plomo la plata es uno de los metales más estudiados por la DFT, obteniéndose densidad de estados y propiedades estructurales principalmente. Aunque en la literatura existen gran cantidad de resultados experimentales en espectroscopia Raman para nanoestructuras de plata, cálculos vibracionales para clústers de plata no han sido considerados. Hemos estudiado nanoestructuras de plata Ag_n que se muestran en la figura 5.9, solo para los casos con $2 \leq n \leq 9$, debido al costo computacional que representa la predicción estructural y vibracional de clústers de plata por DFT.

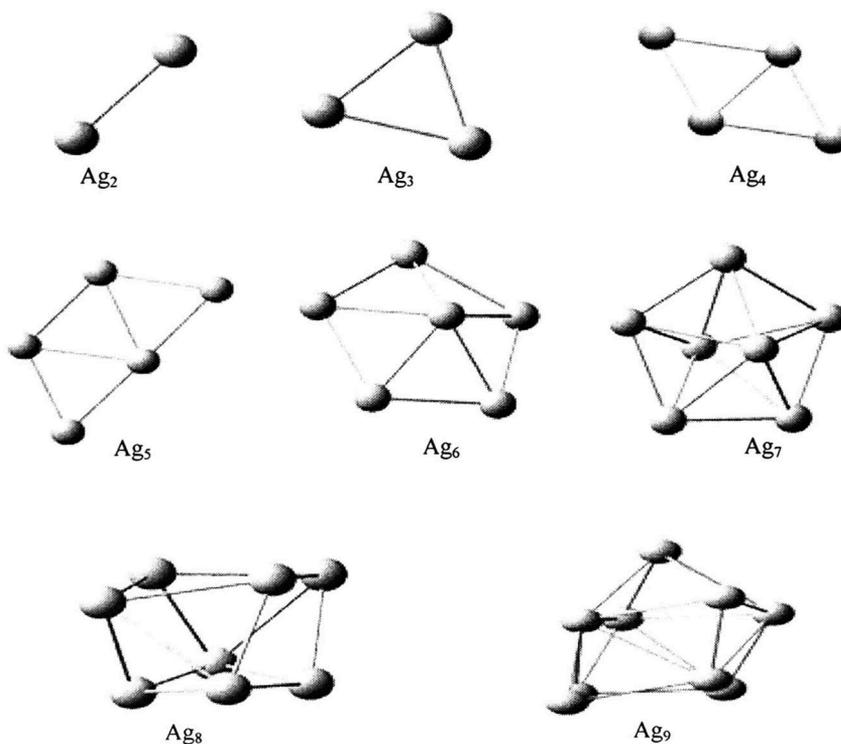


Figura 5.9. Clústers de Ag obtenidos por DFT al nivel de aproximación PBE/SDD

Todas las geometrías (Ag_n , $n=2-9$) obtenidas corresponden a las obtenidas por otros métodos de aproximación como CASSCF [8] y otros niveles del tipo gradiente generalizado [10]. En el caso del dímero Ag_2 , una longitud de enlace de 2.574 Å ha sido obtenida, este resultado es muy similar al obtenido experimentalmente 2.533 Å. [11] Para

el caso del Ag_3 , las longitudes de enlaces calculadas fueron 2.639 y 3.040 Å; estos valores son consistentes con los valores teóricos obtenidos por Banocic [8] 2.687 y 3.046 Å respectivamente. Para la estructura Ag_5 (trapezoide plano) estudios experimentales en matriz aislada de Argón [12] muestran bandas Raman en 68, 80, 100, 126, 136, 162 y 174 cm^{-1} .

Para el nivel de aproximación PBE, obtenemos valores similares para la estructura Ag_5 en: 73.2, 79.4, 99.4, 118.1, 147.1, 154.5 y 184.6 cm^{-1} , resaltando modos con mayor intensidad relativa en 79.4, 99.4 y 154.5 cm^{-1} . Haslett [12] encontró bandas Raman más intensas en 80, 126 y 162 cm^{-1} para la estructura Ag_5 . Desafortunadamente la estructura de mayor tamaño reportada experimentalmente para el caso de la plata es la Ag_5 . Para el caso de la estructura Ag_6 el grupo de simetría obtenido es el C_{5v} , resultando una estructura del tipo pentagonal con un átomo en el centro fuera del plano. Para el caso de la estructura Ag_7 , se obtiene una estructura de igual manera hexagonal pero con dos átomos en el centro fuera del plano, con forma del tipo estrella. Para el caso de la estructura Ag_8 se obtiene de una combinación de dos estructuras Ag_4 acomodadas una sobre la otra, giradas un ángulo relativo de 90 °, el grupo de simetría obtenido para esta estructura es el C_2 . Para la Ag_9 la estructura fue obtenida de la combinación de la Ag_6 y la Ag_3 , resultando un grupo de simetría C_1 .

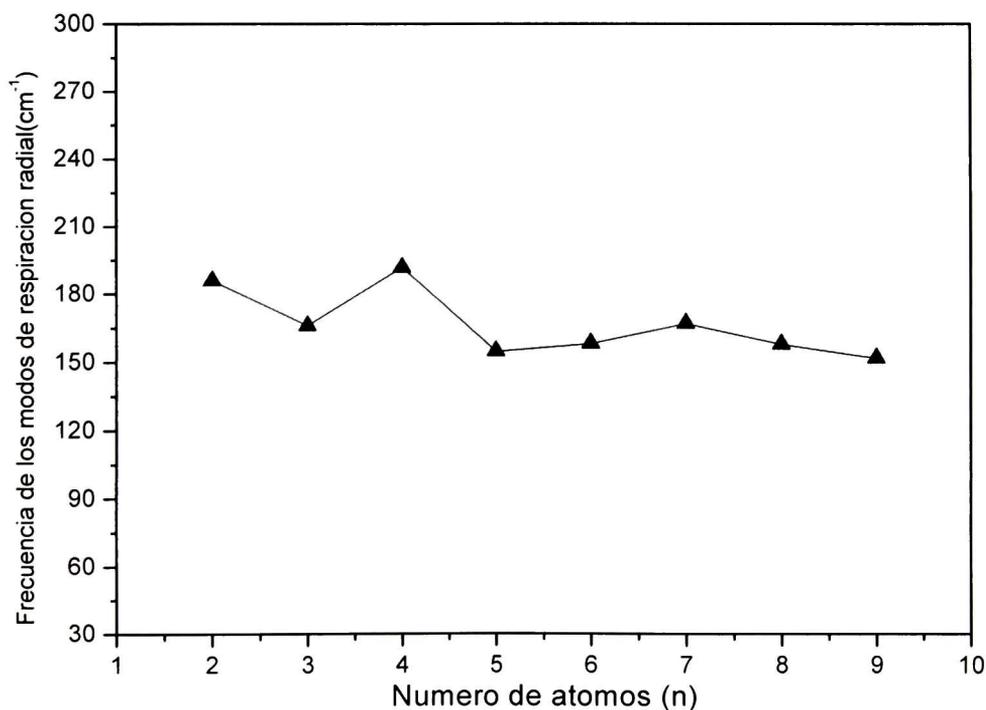


Figura 5.10. Modo de respiración radial presente en pequeños clústers de Ag por PBE/SDD.

Los espectros vibracionales obtenidos para cada clúster muestran modos de respiración radial presentes en la mayoría de las pequeñas estructuras de plata analizadas. Dichos modos se encuentran ubicados entre $154\text{-}163\text{ cm}^{-1}$ según la dependencia con el tamaño de cada clúster. Estos poseen una intensidad relativa superior a los demás modos vibracionales presentes en cada estructura. La dependencia de la posición de los modos de respiración radial con el tamaño de clúster, se muestra en la figura 5.10.

En resultados experimentales se ha reportado una banda Raman en baja frecuencia ubicada aproximadamente en 160 cm^{-1} , [13] asignada de manera muy general a pequeños agregados de plata. Al emplear la DFT en Gaussian 09 [14] nos permite realizar una asignación más específica de las bandas Raman presentes en pequeñas nanoestructuras metálicas, en resultados propios y publicados previamente por otros autores. Como en este caso la banda en 160 cm^{-1} , con la ayuda de la DFT puede ser asignada a modos de respiración radial en pequeños clústers metálicos de plata.

5.2 Otras técnicas para la obtención de nanoestructuras.

5.2.1 Obtención de nanopartículas metálicas empleando el extracto de la planta *Opuntia ficus-indica*.

5.2.1.1 Nanopartículas de Cadmio obtenidas empleando el extracto de la planta *Opuntia ficus-indica*.

La obtención de nanopartículas por métodos simples y económicos, representa siempre una alternativa viable para la reducción de costos en las diversas aplicaciones de los nanomateriales. En adición a esto consideramos métodos químicos ecológico-amigables como lo es la síntesis verde, reducimos la posibilidad de mayores riesgos ambientales y el uso de químicos peligrosos. Al no presentar bandas Raman a bajos números de onda el extracto de la planta, representa una alternativa sencilla y de bajo costo para efectuar un análisis vibracional y determinar previamente si el material cuenta con partículas metálicas nanométricas.

5.2.1.2. Imagen FESEM de aglomerados de nanopartículas de Cadmio sintetizadas en el extracto de la planta.

La Figura 5.11 muestra aglomerados con buena distribución y un tamaño uniforme, con diámetro de aglomerado inferior a 100 nm aproximadamente obtenida por FESEM. Esto demuestra la capacidad del extracto de *Opuntia ficus-indica* para sintetizar nanopartículas metálicas de cadmio.

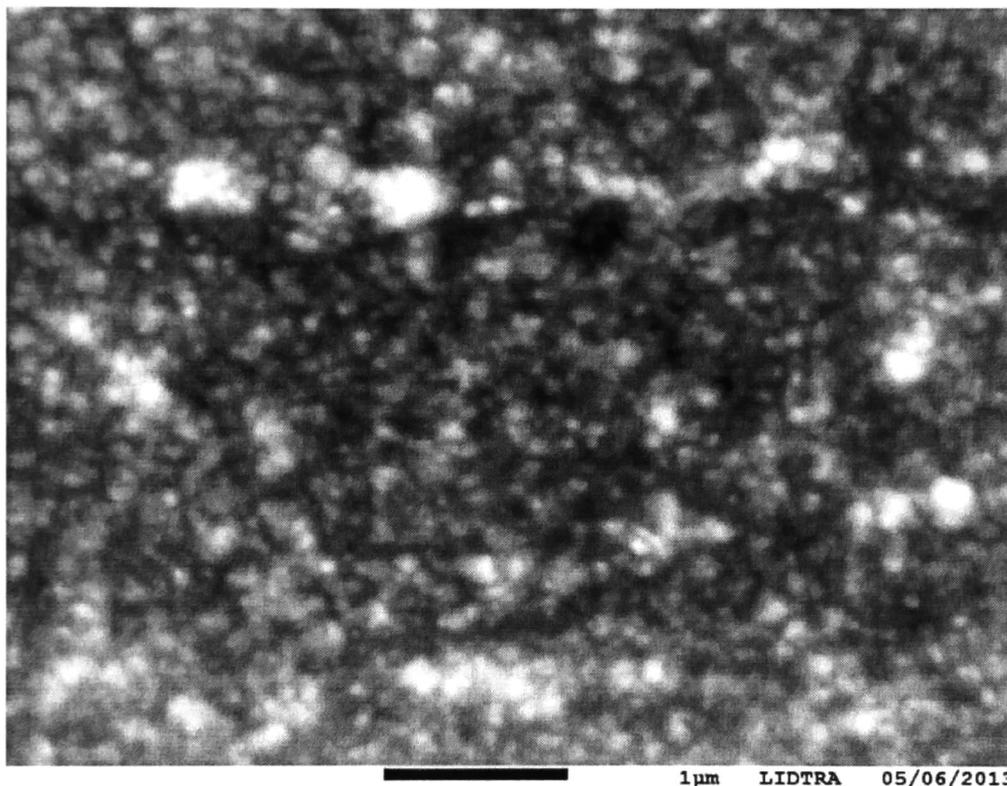


Figura 5.11. Imagen FESEM de agregados de Nanopartículas de Cd sintetizados en el extracto de la planta *Opuntia ficus-indica*.

Debido al contenido de proteínas, almidones y ácidos en los extractos de diversas plantas y frutos, es difícil realizar una asignación particular acerca de la molécula responsable de la estabilización de nanopartículas en este extracto. Estudios teóricos acerca de la cinética de la reacción en la síntesis de nanopartículas de plata y oro, en ácidos similares sugieren a los grupos carboxilos presentes en estos, como la parte estabilizadora de nanopartículas metálicas. El extracto de la planta *Opuntia ficus-indica* tiene alto contenido de ácido ascórbico. La espectroscopia de difracción de rayos X (EDX) confirma la presencia de

Cadmio en las partículas. No se observa presencia de los elementos P, K, Ca, Na, N y S comunes en el extracto de esta planta, se confirma la presencia de O y C por EDX (figura 5.12). Lo que pudiera reafirmar la suposición propuesta por Yoosaf [15], siendo este grupo carboxilo en el ácido ascórbico uno de los principales responsables de la estabilización de nanopartículas en este extracto.

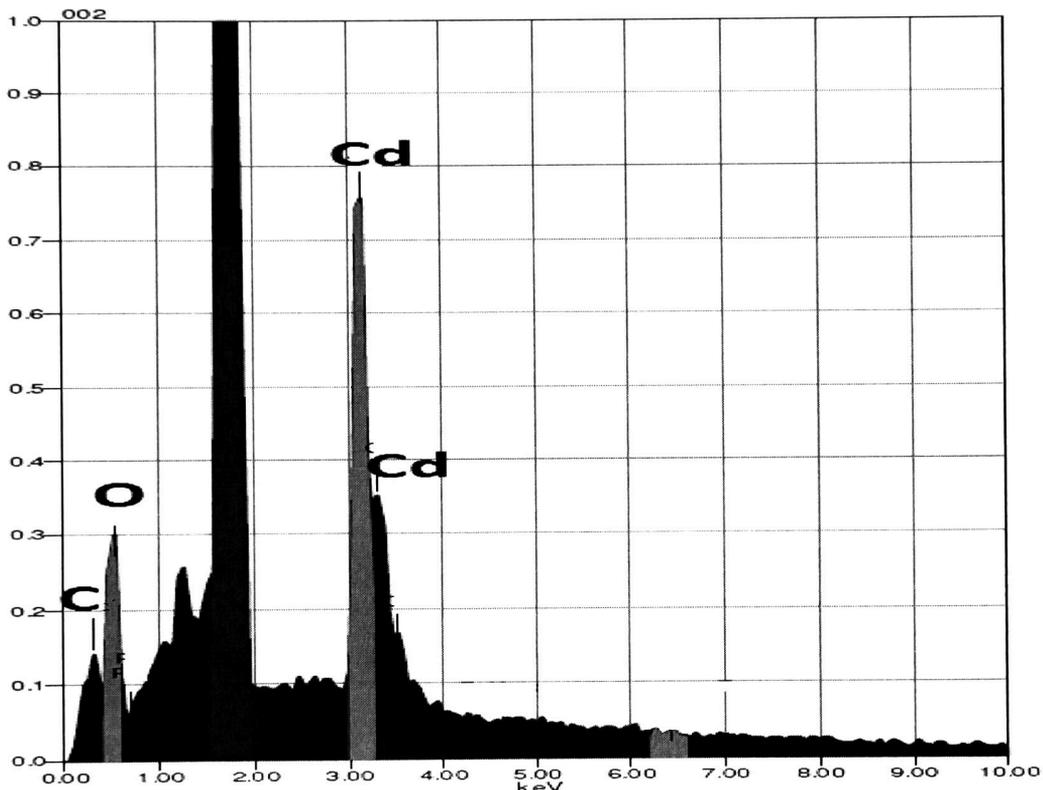


Figura 5.12. Espectro EDX de las nanopartículas de Cadmio.

5.2.1.3. Espectro de Absorción óptica de nanopartículas de Cadmio sintetizadas en el extracto de la planta.

Resultados de absorción óptica (Figura 5.13) indican la presencia de nanopartículas metálicas de Cadmio. Una banda de absorción se observa claramente en 270 nm, la cual es asignada en términos generales al extracto de la planta. La banda de absorción con alta intensidad centrada aproximadamente en 236 nm es evidencia de la presencia de pequeñas nanoestructuras de cadmio. Esta banda se observa más claramente al sustraer el espectro de absorción correspondiente al extracto del nopal, al espectro de absorción que contiene

nanopartículas de cadmio en extracto de nopal (a-b en la figura 5.12) como se muestra en el recuerdo superior derecho de la figura 5.13.

En resultados similares al sintetizar nanopartículas metálicas coloidales de cadmio empleando ácido oleico, se ha encontrado una banda de absorción en 235 nm asignada a nanopartículas de 2-3 nm de diámetro [16]. Estos resultados soportan nuestra suposición de que la banda centrada alrededor de 236 nm es originada por pequeñas nanoestructuras de cadmio que conforman a los aglomerados presentes en la Figura 5.11 de FESEM.

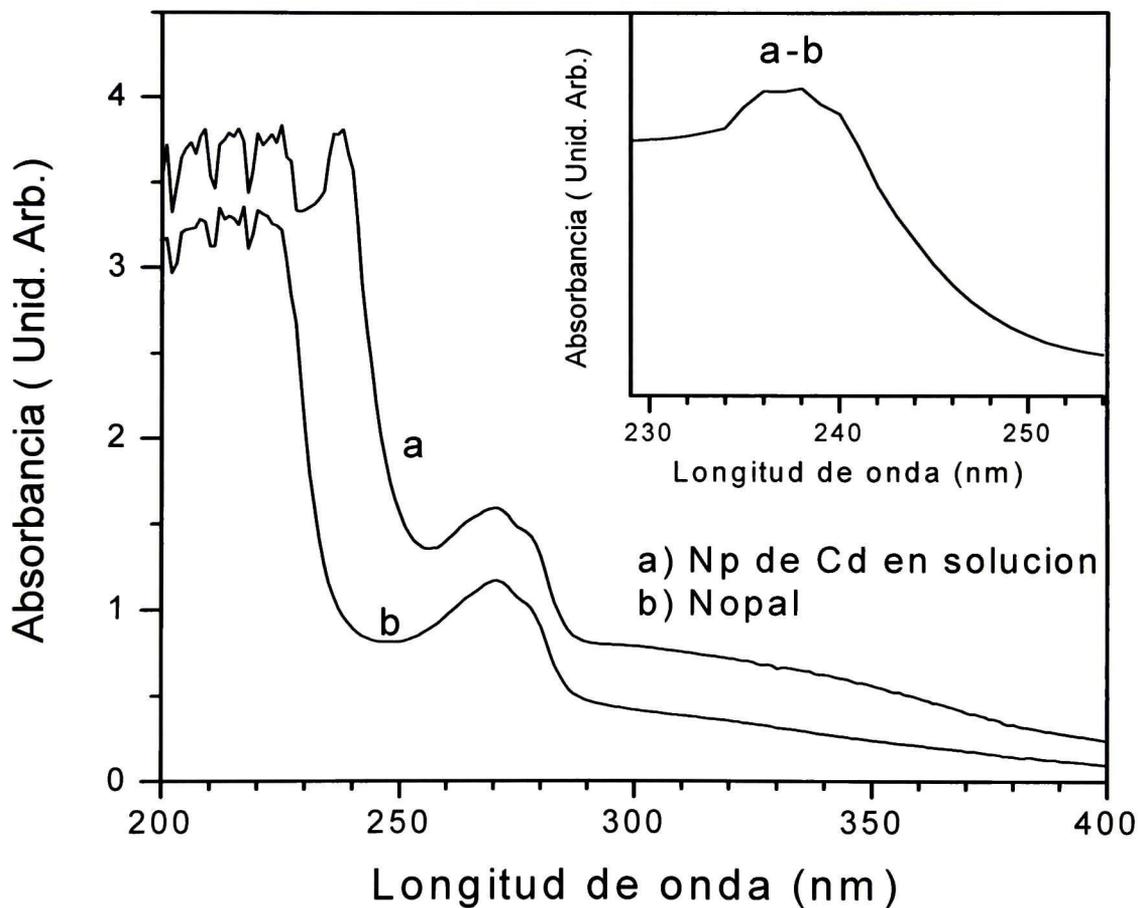


Figura 5.13. Espectro de absorción óptica de Nanopartículas de Cd coloidales sintetizadas en el extracto de la planta *Opuntia ficus-indica*.

5.2.1.4. Imagen TEM de nanopartículas de Cadmio sintetizadas en el extracto de la planta.

La figura 5.14 muestra una imagen TEM de nanopartículas cristalinas de cadmio. Las nanopartículas se observan como puntos negros aislados con tamaño aproximado a los 5 nm. Estos resultados corroboran la asignación de la banda de absorción centrada en 236 nm a nanopartículas de Cd de 5nm de diámetro aprox. Las partículas tienen morfología del tipo hexagonal.

La distancia interplanar de 2.924 Å corresponde con buena aproximación al plano cristalino (2 0 0). La distancia interplanar de 2.439 Å corresponde con buen orden a los planos cristalinos (1 0 1).

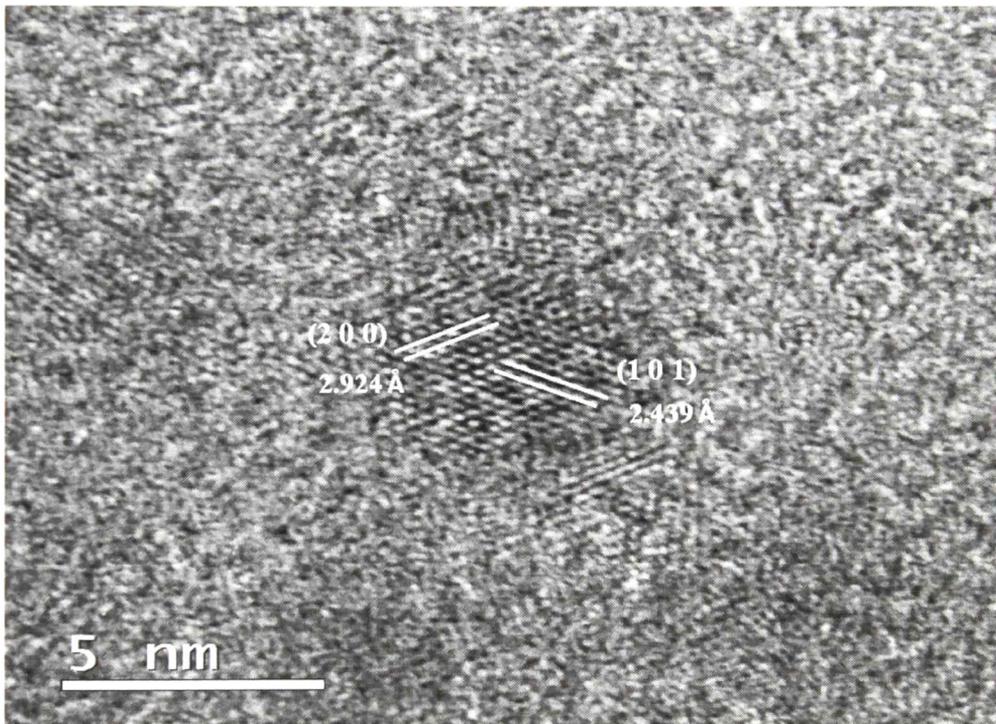


Figura 5.14. Imagen TEM de Nanopartículas de Cd sintetizados en el extracto de la planta *Opuntia ficus-indica*.

5.2.1.5. Espectro Raman experimental de la muestra con nanopartículas de Cadmio sintetizadas en el extracto de la planta.

Las principales bandas Raman características de la planta *Opuntia ficus-indica* se encuentran en la región de 500 - 3900 cm^{-1} . Debido a nuestro interés en los modos vibracionales en clústers metálicos, este estudio se realizó en la región de baja frecuencia 100 - 500 cm^{-1} . El espectro Raman de las muestras se analizó antes y después del proceso

de reducción de cadmio, donde reafirmamos que el espectro Raman del extracto de la planta *Opuntia ficus-indica* no presenta bandas Raman características en la región de 100 - 500 cm^{-1} . Esto facilita el estudio de las propiedades vibracionales de pequeños clústers metálicos de cualquier tipo en el extracto de esta planta.

En la muestra después de la reducción de cadmio, encontramos una banda Raman situada a bajos en números de onda alrededor de 114 cm^{-1} asignada a pequeños clústers de Cadmio. [17] Podemos suponer que el ancho de la banda en el espectro Raman de la figura 5.15 representa la contribución vibracional de una variedad de tamaños de nanopartículas de cadmio, presentes en la muestra.

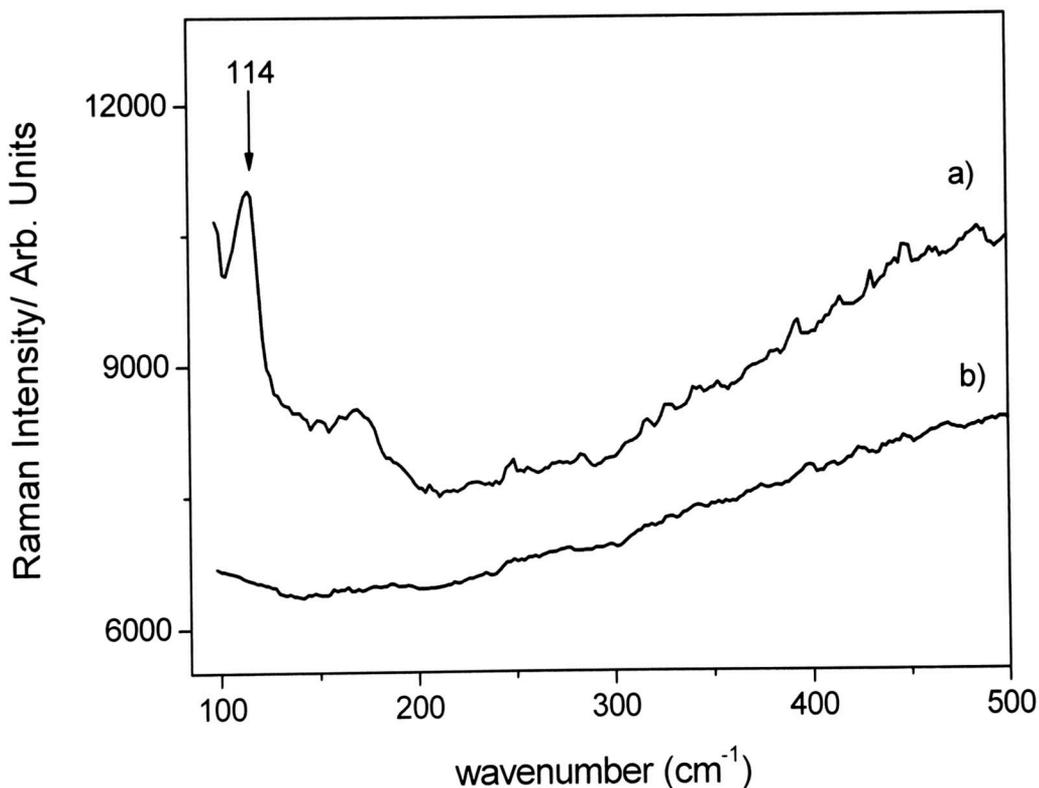


Figura 5. 15. Espectro Raman de las muestras: a) Cd-*Opuntia ficus-indica* y b) extracto de la planta *Opuntia-ficus indica*.

5.2.1.6. Cálculos estructurales de clústers de Cadmio por DFT.

La formación de nanopartículas de cadmio en zeolita sintética ha sido reportada previamente por Goldbach [17]. Al analizar los espectros Raman el encontró bandas en

baja frecuencia centradas en 114 cm^{-1} , dichas bandas han sido asignadas a pequeños clústers de Cd formados en el interior de la cavidad, específicamente se refiere al clúster catiónico Cd_4^{2+} . Dicha banda es similar a la obtenida por nosotros en el extracto del nopal después de la reducción de Cadmio.

Para buscar una correlación y realizar una acertada asignación de las bandas Raman presentes en nanopartículas de Cd, analizamos teóricamente pequeños clústers de Cd por DFT al nivel de aproximación LSDA en combinación con el conjunto base SDD. Actualmente existen pocos estudios estructurales teóricos acerca de clústers de Cd. [18,19]. En este trabajo estudiamos los Cd_n clústers con, $n=2-10$. Para el caso del dimero Cd_2 obtenemos una longitud de enlace de 3.089 \AA , con buena aproximación a la obtenida por [18] de 3.29 \AA . Para el trímero Cd_3 esta teoría predice un triángulo equilátero con longitud de enlace de 3.005 \AA . El Cd_4 es una estructura tetraédrica con longitud de enlace de 2.945 \AA , valor subestimado al obtenido por el gradiente generalizado [18]. Para las estructuras Cd_5 , Cd_6 , Cd_7 , Cd_8 , Cd_9 y Cd_{10} los grupos de simetría obtenidos son: D_{3h} , D_{2h} , C_{5h} , T_d , C_{3h} y C_3 , este resultado corrobora que las estructuras obtenidas representan un mínimo global, al igual que las obtenidas por Zhao[18] a otros niveles de aproximación.

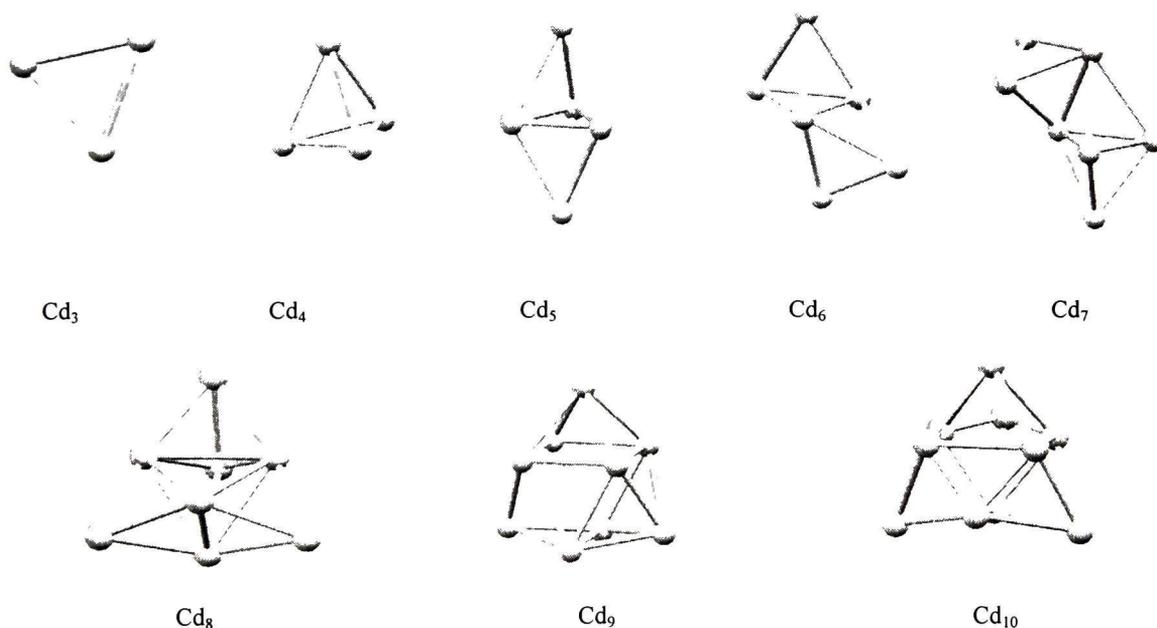


Figura 5.16. Clústers de Cd obtenidos al nivel de aproximación LSDA/SDD

Al emplear DFT encontramos una asignación más específica a dicha banda. Pequeños clústers de Cd fueron calculados al nivel de aproximación LSDA con el conjunto base SDD. Las estructuras presentan los mismos grupos de simetría reportados por Zhao [18] y se muestran a continuación en la figura 5.16.

5.2.1.7. Cálculos vibracionales de clústers de Cadmio por DFT.

Al igual que en otros metales, el estudio de las propiedades vibracionales en clústers de cadmio no ha sido estudiada por métodos teóricos. Al emplear la DFT encontramos un modo de respiración radial presente en todas las estructuras calculadas oscilando en 115 cm^{-1} , este modo presenta la mayor intensidad relativa en cada espectro al igual que el obtenido experimentalmente por Goldbach [17] en 114 cm^{-1} . Nuestros resultados sugieren que el modo obtenido experimentalmente por ellos en zeolita sintética es originado por modos de respiración radial presentes en pequeños clústers de Cd. La dependencia de la posición del modo de respiración radial respecto al tamaño del clúster se muestra en la figura 5.17.

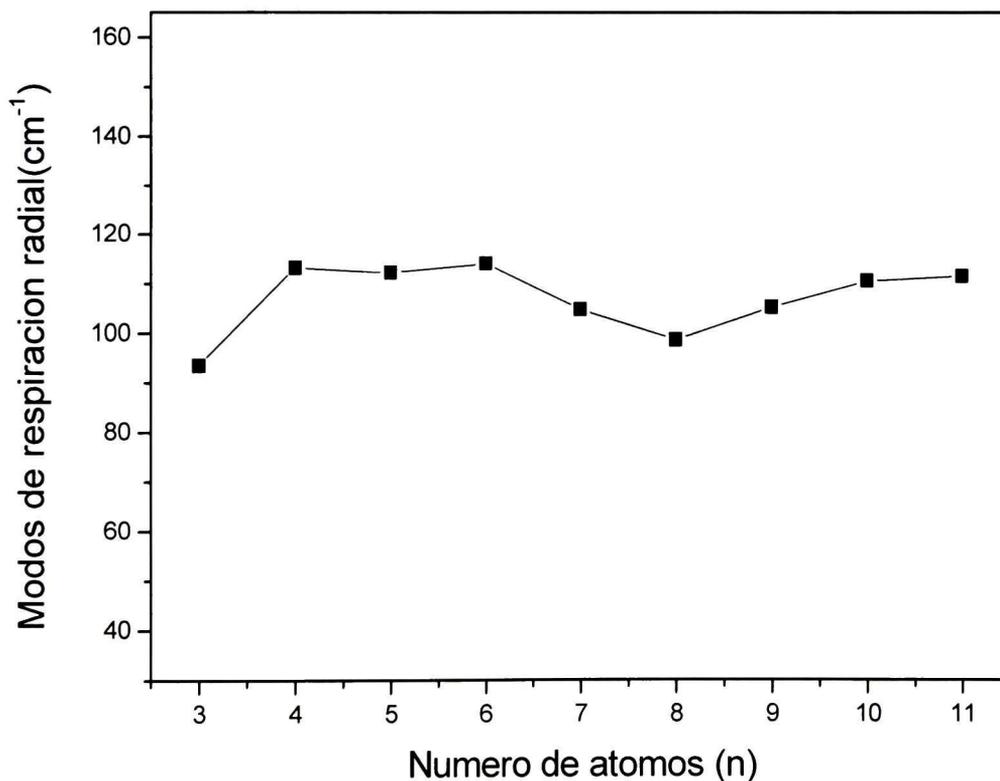


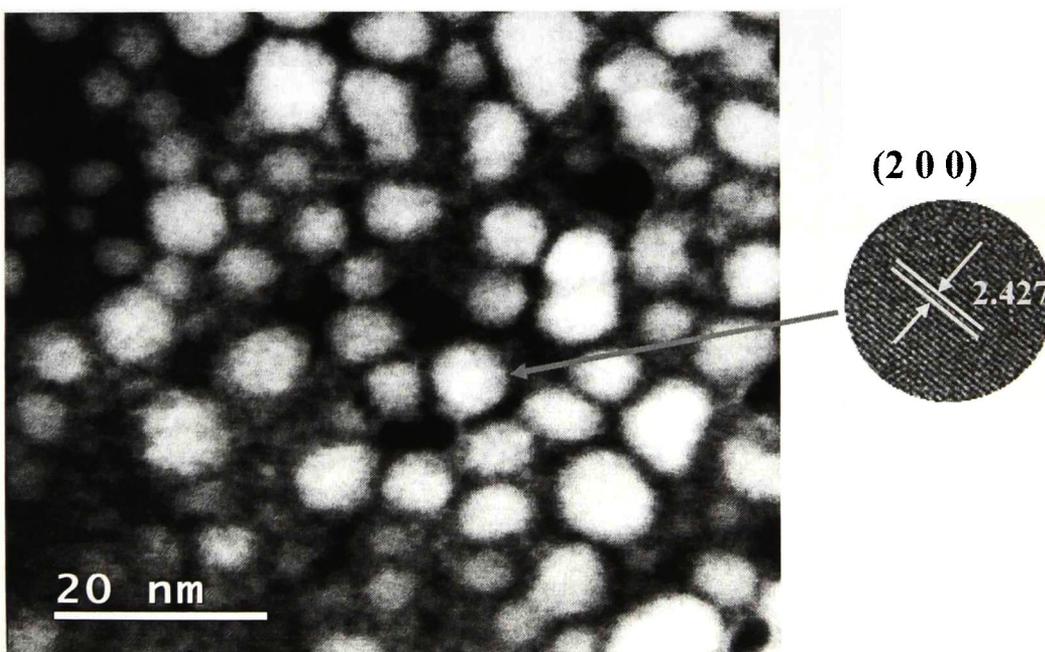
Figure 5.17. Modo de respiración radial presente en pequeños clústers de Cd por LSDA/SDD.

5.2.1.8 Nanopartículas de Plomo obtenidas empleando el extracto de la planta *Opuntia ficus-indica*.

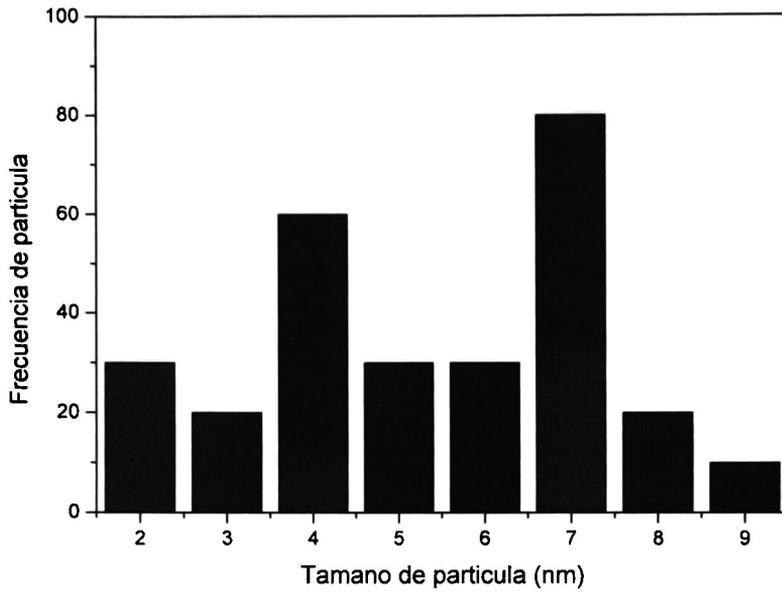
Nanopartículas muy similares a las obtenidas en la figura 5.1 por intercambio iónico en zeolita sintética, fueron obtenidas empleando la síntesis verde al utilizar el extracto de la planta desértica *Opuntia ficus-indica*. Cabe mencionar que la obtención de nanopartículas por esta técnica es considerablemente más barata y accesible debido a la gran presencia de esta planta en todo el país.

5.2.1.9. Imagen TEM de nanopartículas de Plomo sintetizadas en el extracto de la planta.

La imagen TEM en la figura 5.18 a), muestra nanopartículas de Pb del orden de 2-9 nm, estabilizadas en el extracto de la planta *Opuntia ficus-indica*. Se observa la formación de partículas duales que superan los 10 nm. El histograma de tamaños de partícula en la figura 5.18 b), muestra la presencia predominante de partículas de 4 y 7nm de la imagen 5.18. Las imágenes de TEM fueron obtenidas después de 30 días de haber sido sintetizadas las partículas en el laboratorio, lo que demuestra la capacidad del extracto de esta planta, para estabilizar nanopartículas de Plomo. Información complementaria de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDX) en la figura 5.19 corrobora la presencia de plomo en las partículas.



a)



b)

Figura 5.18. a) Imagen TEM de Nanopartículas de Pb sintetizados en el extracto de la planta *Opuntia ficus-indica* y b) Histograma de tamaño de partícula.

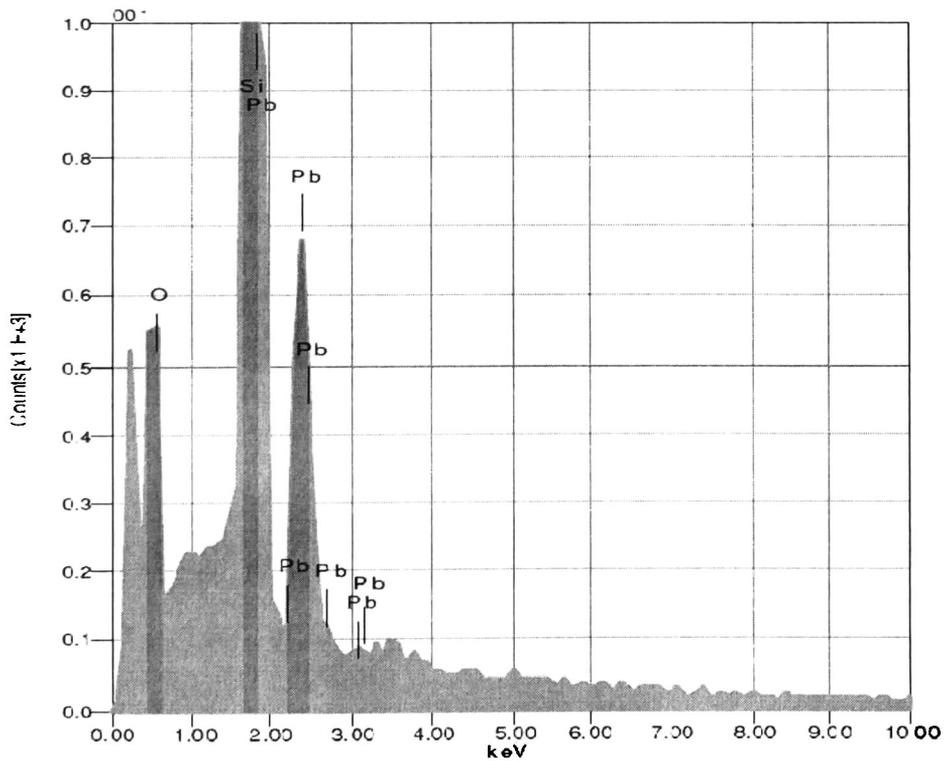
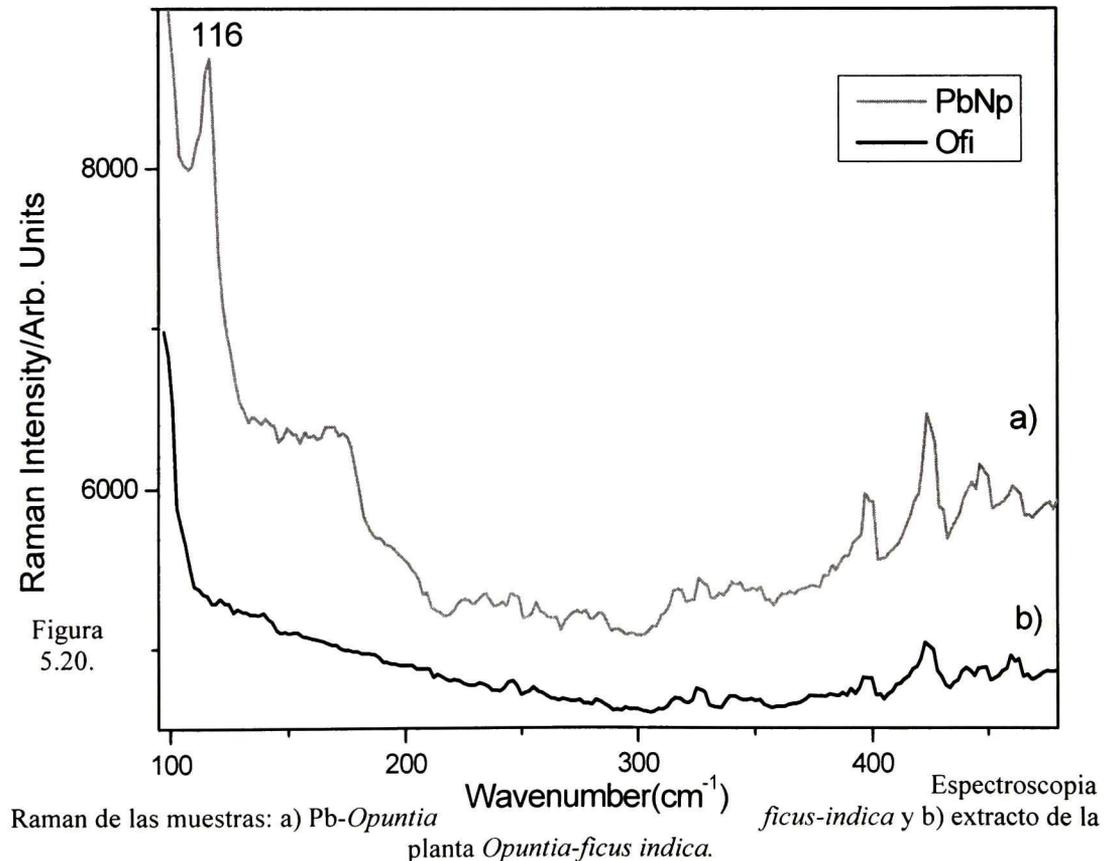


Figura 5.19. Espectro EDX de las nanopartículas de Plomo.

La distancia interplanar fue calculada de un promedio de distancias mediante la Transformada Fraccional de Fourier, posterior a un tratamiento de la imagen obtenida por TEM. La distancia interplanar obtenida de 2.427 Å corresponde con buena aproximación a la asignada a los planos cristalinos del plomo (2 0 0).

5.2.1.10. Espectro Raman experimental de la muestra con nanopartículas de Plomo sintetizadas en el extracto de la planta.

El espectro Raman del extracto antes y después de la reducción de plomo fue analizado (figura 5.20), donde encontramos un modo Raman adicional a bajos números de onda, en la muestra con contenido de plomo. Modos Raman similares han sido asignados por nuestro grupo a nanopartículas amorfas de Pb. Ahora en este caso las nanopartículas presentan una alta simetría cristalina, como se observa en la Fig. 5.18. Estudios teóricos son considerados para encontrar una asignación a la banda Raman presente.



La banda ubicada alrededor de 170 cm⁻¹, es probable se deba a algún tipo de especies de

óxidos de plomo formados después de la reducción de este en el extracto. Una mayor intensidad relativa se observa en la muestra con contenido de plomo, en las bandas que aparecen en ambos espectros en la región de $400\text{-}550\text{ cm}^{-1}$, este tipo de detalles serán abordados por nuestro grupo posteriormente.

5.2.1.11. Espectro de Absorción óptica de nanopartículas de Plomo sintetizadas en el extracto de la planta.

En la Fig. 5.21 se muestra el espectro de absorción óptica producido por nanopartículas coloidales de Pb en solución acuosa. Si sustraemos el espectro de absorción correspondiente al extracto de la planta (b), del espectro de absorción que contiene nanopartículas de plomo y extracto de planta (a) de la figura 5.21, nos resulta el espectro de absorción correspondiente a las nanopartículas de Plomo. El espectro de absorción experimental fue ajustado con dos bandas gaussianas, los picos que contribuyen a la señal de absorción, están centrados aprox. en 229 y 296 nm.

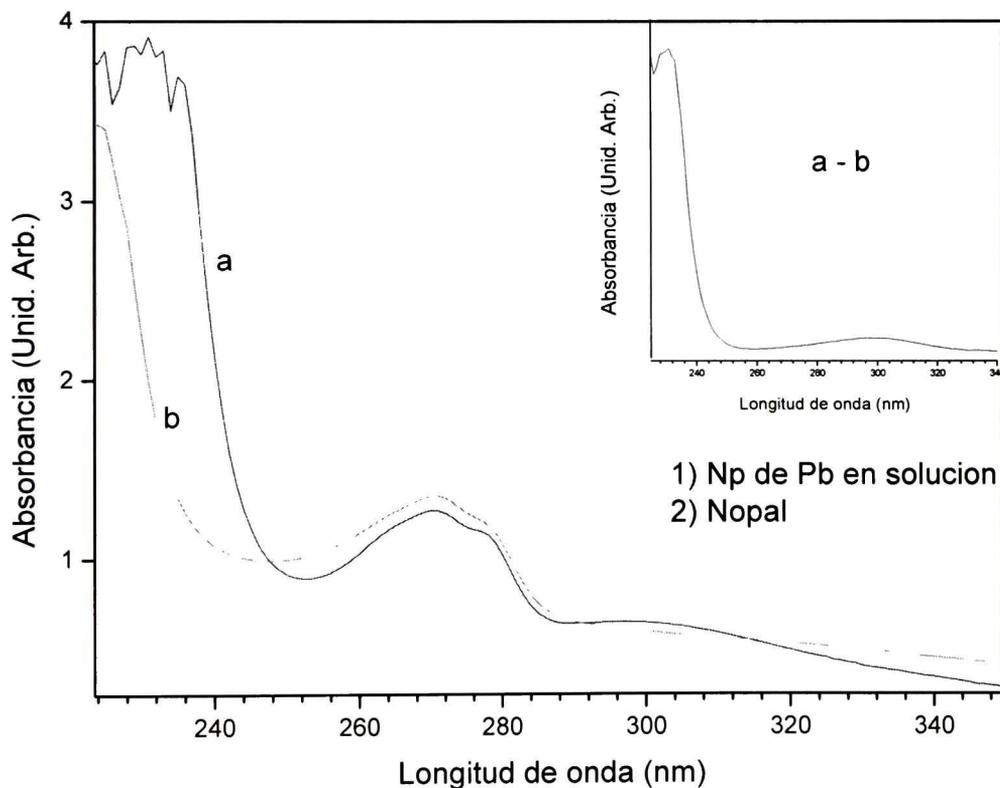


Figura 5.21. Espectro de absorción óptica de: a) Nanopartículas de Pb coloidales sintetizadas en el extracto de la planta *Opuntia ficus-indica* y b) Extracto de la planta *Opuntia ficus-indica*.

En otros resultados por nuestro grupo se reporta una banda de absorción centrada en 218 nm debido al plasmon de superficie en nanopartículas de plomo de 10 nm, en polvos. [31] Por otro lado resultados teóricos predicen la existencia de una banda de absorción ubicada en 290 nm, asignada a nanopartículas de plomo coloidales. [38] Es bien conocido que las bandas de absorción en la región UV presentes en nanoestructuras, muestran un corrimiento originado por el tamaño de partícula.

5.2.2 Obtención de nanoestructuras por molienda de alta energía

En la búsqueda por encontrar técnicas económicas y simples para la obtención de materiales nanoestructurados hemos empleado la molienda de alta energía para reducir las dimensiones del óxido de plomo (PbO) al orden de pocas decenas de nanómetros en el espesor. Obteniéndose una morfología similar a hojuelas y un espesor inferior a los 30 nm como se observa en la figura 5.23.

El PbO nanoestructurado ha llamado la atención de recientes investigaciones debido a que tiene una amplia variedad de aplicaciones como sensores [20], fotodetectores [21], materiales fotónicos [22], capas de celdas de combustible [23], etc. Dichas aplicaciones presentan una dependencia a los parámetros estructurales como: tamaño, forma y distribución. La capacidad de controlar dichos parámetros con cantidades macroscópicas o factores químicos representa siempre un gran reto para la ingeniería de materiales. El PbO nanoestructurado se puede obtener por diferentes técnicas como son: síntesis en seco [24], descomposición térmica [25], métodos sonoquímicos [26] y otros [27-29]. Además de las técnicas mencionadas la molienda de alta energía nos permite obtener nanopartículas de algunos materiales, en la cual las partículas se deforman y fracturan hasta alcanzar tamaños del orden de nanómetros.

5.2.2.1. Cambios de fase cristalina del PbO inducida por molienda de alta energía.

EL PbO comercial empleado presenta dos fases cristalinas Masicote y Litargirio, siendo la fase masicote la que se encuentra con mayor predominancia, a temperatura ambiente. Al emplear la molienda en los tiempos 0.5, 1 y 5 h se observa la disminución de la fase Masicote. El tiempo necesario para obtener la fase predominante litargirio es estimado en 5hrs, previo tamizado. Los polvos comerciales de PbO inicialmente fueron tamizados en

malla 400 para posteriormente someterlo al proceso de molienda de alta energía por molino de bolas con una relación de 10:1 con tiempos de molienda de 0.5hr, 1hr y 5hrs.

5.2.2.2. Cambios en la morfología y nanometrización del PbO.

Al reducir las dimensiones estructurales en algunos materiales al orden de pocas decenas de nanómetros se pueden presentar varios cambios en sus propiedades físicas [30], comúnmente detectables por técnicas de caracterización como absorción Óptica [31, 32] y recientemente por espectroscopia Raman. En esta última se ha encontrado la aparición de nuevas bandas Raman para ZnO, TiO₂ y grafeno [33-35] con una dependencia directa al número de capas presentes en el material, en el último caso, esto como una consecuencia del confinamiento cuántico unidireccional. Dando como resultado bandas Raman atribuibles a materiales nanoestructurados. Para el caso de nanoestructuras esféricas, teorías como PCM [36] permiten predecir con muy buena aproximación modos Raman activos, generando una relación directa entre el tamaño de la nanoestructura y la posición de dichas bandas.

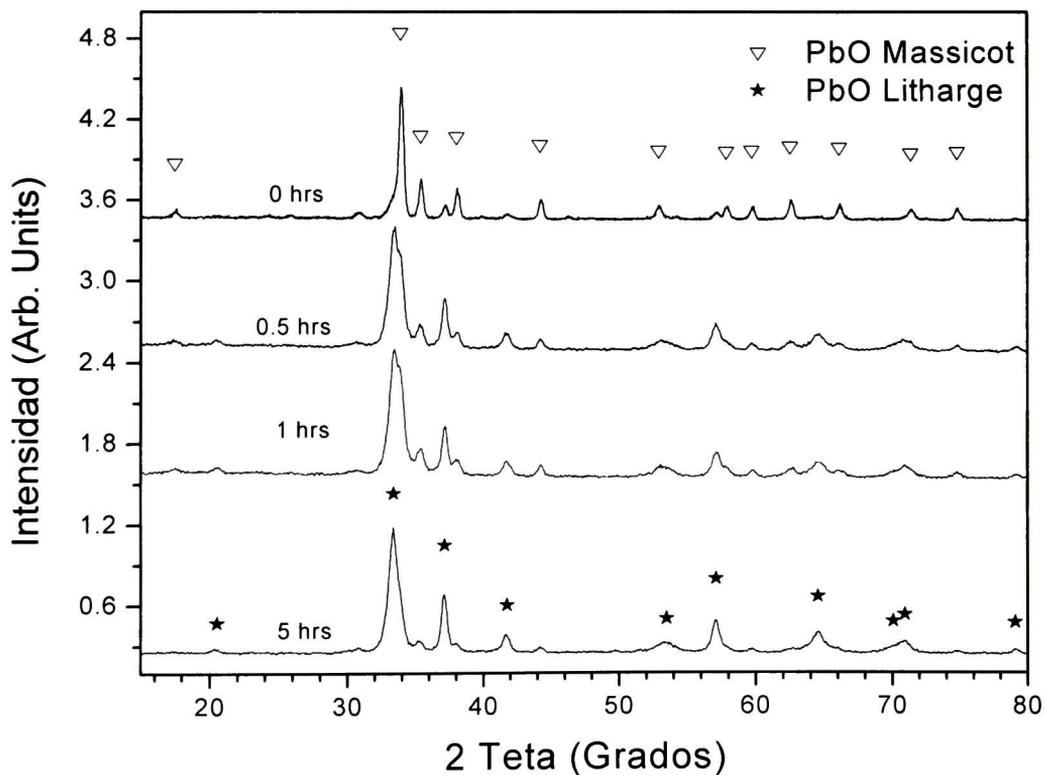


Figura 5.22. Patrón de difracción de rayos X del PbO precursor y las muestras molidas a 0.5, 1 y 5h.

En el caso del PbO después de ser sometido al proceso de molienda por 5 h presenta cambios morfológicos cuantificables por FESEM. La figura 5.23 muestra el PbO comercial a) con un tamaño de partícula del orden de las decenas de micras y nanohojuelas con un espesor de 19 nm en el menor de los casos, para el tiempo de molienda de 5 h.

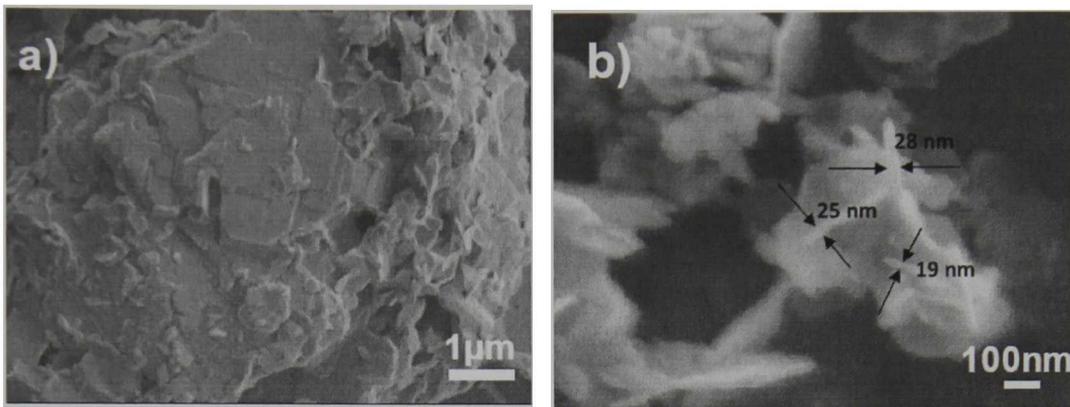


Figura 5.23. Imagen FE-SEM de (a) PbO precursor y (b) muestra molida por 5h.

5.2.2.3. Espectroscopia Raman de nanohojuelas de PbO.

El espectro Raman en la figura 5.24 después de la molienda de 5h presento dos bandas adicionales en 464 y 530 cm^{-1} , no relacionadas con modos vibracionales del PbO en Bulto. Debido a que la fase predominante es la litargirio, atribuimos dichas bandas a esta fase ahora con dimensiones nanométricas.

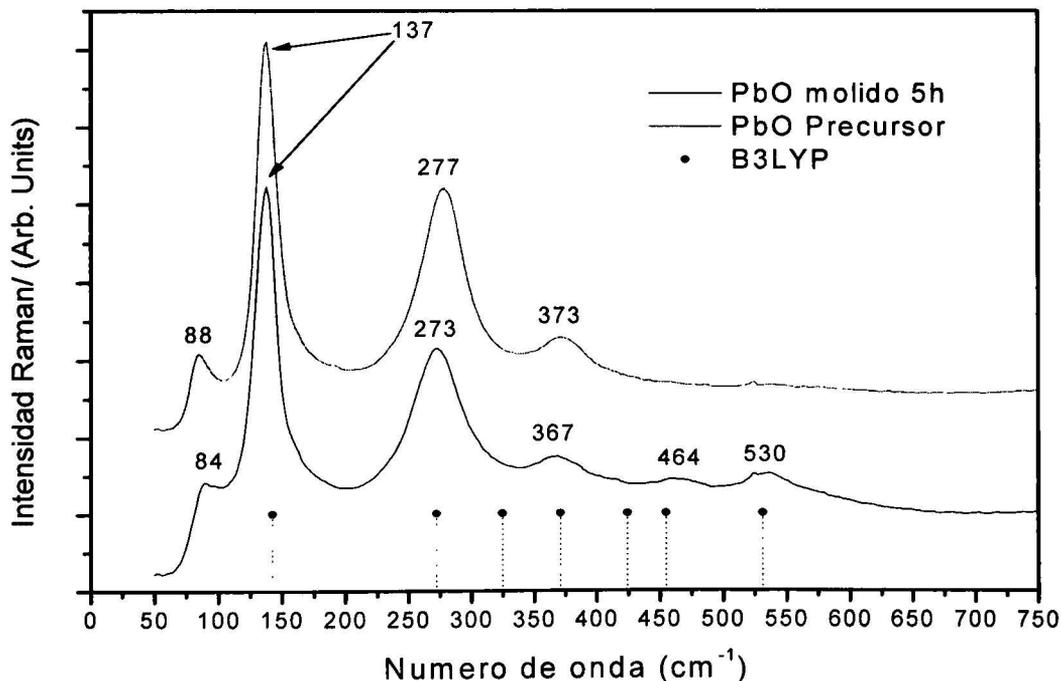


Figura 5.24. Espectro Raman del PbO precursor y la muestra molida por 5h.

Modos vibracionales han sido observados en otro tipo de óxido procesado por molienda de alta energía. Por ejemplo una banda Raman adicional fue observada en ZnO nanoestructurado después de la molienda en 570 cm^{-1} y fue asignada a defectos creados en las nanoestructuras.

5.2.2.4. Cálculos estructurales y vibracionales del α -PbO por DFT.

Al calcular el espectro vibracional por DFT del clúster de la figura 5.25, los principales modos Raman del PbO en bulto fueron obtenidos y modos adicionales en 455 y 531 cm^{-1} para el nivel de aproximación B3LYP son originados por modos esqueléticos que involucran a los átomos de las bordes de la estructura.

Empleamos la teoría funcional de la densidad para representar un pequeño clúster de PbO en su fase litargirio, con el objetivo de obtener parámetros estructurales y vibracionales comparables con los obtenidos experimentalmente. Cálculos estructurales y vibracionales son incluidos de manera predictiva por la DFT a los niveles de aproximación B3LYP, B3PW91 y PBE con el conjunto base LANL2DZ y LANL2MB. En la tabla 5.1 se muestran las principales longitudes interatómicas para la fase Litargirio comparadas con las reportadas experimentalmente por Donaldson [37]. La estructura completamente optimizada para el estado base al nivel de aproximación B3LYP/LANL2DZ se muestra en la figura 5.25. La estructura de α -PbO en la figura 5.25 representa una sección de 6 planos compuesta específicamente de 34 átomos de Plomo y 36 átomos de Oxígeno, la cual es analizada en el marco teórico de la DFT por la aproximación B3LYP, B3PW91 y PBE. Las longitudes de enlace obtenidas por B3LYP entre vecinos cercanos para los casos Pb-O, O-O y Pb-Pb son 2.31048 , 2.72258 y 3.6116 \AA para la celda unitaria respectivamente. Las longitudes de enlace entre segundos vecinos cercanos para los casos Pb-O, O-O y Pb-Pb son 4.37555 , 5.76296 y 3.88435 \AA respectivamente. Al comparar estos resultados con los obtenidos experimentalmente [37] nos da una diferencia de 0.08 \AA para el caso menos aproximado.

Tabla 5.1. Distancias interatómicas obtenidas por los niveles de aproximación B3LYP, B3PW91 y PBE con los conjuntos base LANL2DZ y LANL2MB.

	LANL2DZ			LANL2MB			Exp. [*]
	B3LYP	B3PW91	PBE	B3LYP	B3PW91	PBE	
Distancia entre vecinos cercanos							
Pb-O	2.31048	2.31048	2.33458	2.21957	2.21966	2.24072	2.33 Å
O-O	2.72258	2.72258	2.75891	2.63577	2.61936	2.6833	2.81 Å
Pb-Pb	3.6116	3.6116	3.64983	3.61586	3.60824	3.66974	3.57 Å
Distancia entre segundos vecinos cercanos							
Pb-O	4.37555	4.37555	4.39047	4.27713	4.32846	4.36639	4.32 Å
O-O	5.76296	5.76296	5.79271	6.00353	5.90893	6.01902	5.76 Å
Pb-Pb	3.88435	3.88435	3.70663	3.88975	3.87869	3.75324	3.84 Å

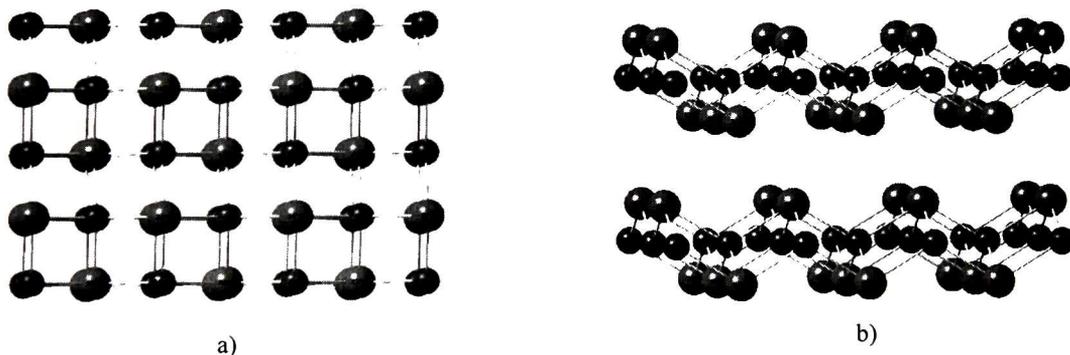


Figura 5.25. Estructura en su mínima energía obtenida para el clúster de PbO litargirio obtenido al nivel de aproximación B3LYP/LANL2DZ a) Vista superior, b) Vista lateral. Esfera roja=oxígeno, esfera gris= plomo.

A manera de comparativo se muestran en la tabla 5.2 las posiciones de los modos Raman calculados para los niveles de aproximación empleados de la DFT en combinación con el conjunto base LANL2DZ. Otros conjuntos base fueron empleados pero este conjunto mostró los resultados con una mejor aproximación a los obtenidos experimentalmente. Obteniendo mejores resultados el nivel de aproximación B3LYP.

Tabla 5.2. Comparativo entre bandas Raman obtenidas experimentalmente y las calculadas por la DFT en sus 3 principales niveles de aproximación con el conjunto base LANL2DZ.

LANL2DZ	Teórico	Experimental*
Aproximación	Modo Raman/cm ⁻¹ e intensidad relativa	
B3LYP	142w, 272vs, 324m, 371vs, 424vs, 455vs, 531s	86vw, 137vs, 273s, 367w, 464w, 530w.
B3PW91	142w, 276vs, 341m, 379vs, 433vs, 458vs, 536s	
PBE	142w, 277vs, 324m, 364s, 403s, 428vs, 506s	

Nomenclatura: vw=very weak, w= weak, m=medium, s= strong, vs=very strong.

*Experimental: PbO molido por 5h.

6. Conclusiones

Las síntesis de nanopartículas metálicas por intercambio iónico en zeolita sintética y por síntesis verde empleando el extracto de nopal brindan resultados muy similares. En cuanto a propiedades estructurales de las nanopartículas y morfología, los tamaños de partícula para el caso del plomo obtenido en zeolita F9 y extracto de nopal oscilan entre 5-10 nm. Destacamos que en zeolita sintética las nanopartículas se encuentran estabilizadas en la matriz, por lo tanto son polvos nanométricos. Para el caso del Nopal las nanopartículas son obtenidas en un medio coloidal. Al emplear la zeolita sintética A4, el tamaño de las partículas de plomo se encuentra entre 15-25 nm para la misma concentración empleada en los sistemas anteriores. Adicionalmente la síntesis verde empleada disminuye el uso de productos contaminantes que pueden presentar un riesgo a la salud, además de un costo de obtención de nanopartículas significativamente menor.

Por otro lado, ambos sistemas resultan atractivos para el estudio de propiedades ópticas y vibracionales de clústers metálicos, debido a que el tamaño de partícula obtenido en ambos casos es del orden de decenas de nanómetros o inferior. Además tanto las zeolitas sintéticas (F9 y A4) como el extracto de nopal, no presentan bandas Raman a bajos números de onda, que se interpongan a las bandas asociadas a las nanopartículas. Estos resultados en las mediciones Raman, son comparables a los obtenidos en sistemas con condiciones más complejas como evaporación de los metales a temperaturas del orden de 1000 K, condensación de estos a temperaturas muy bajas (del orden de pocos grados kelvin) y ultra alto vacío, etc. Estos sistemas representan un medio alternativo para la medición de propiedades vibracionales en baja frecuencia en condiciones ambientales normales que puede extenderse al estudio de otros metales. Adicionalmente la presencia de bandas raman en baja frecuencia en algunos casos pudiera asignarse a nanopartículas metálicas (Pb, Cd, Ag, etc.), previo a un análisis de microscopía electrónica de transmisión (TEM), determinando si el material cuenta con estructuras nanométricas.

La posición de las bandas encontradas en espectroscopia de absorción óptica permite una correlación de la dimensión y estructura de las nanopartículas obtenidas. Estas bandas presentan un corrimiento originado por el tamaño de partícula y morfología, resultado que concuerda con el obtenido por otros autores.

La teoría funcional de la densidad presentó resultados muy similares a los obtenidos experimentalmente, específicamente se destaca el nivel de aproximación B3LYP en

combinación con el conjunto base LANL2DZ, para el estudio de propiedades estructurales y vibracionales de clústers metálicos de Plomo y nanoestructuras metálicas de óxido de plomo. Dicho nivel de aproximación puede ser generalizado con gran capacidad para describir sistemas sólidos de plomo. En general en este estudio la teoría funcional de la densidad (en sus diversos niveles de aproximación) dio un mejor acercamiento a los resultados obtenidos experimentalmente, que los calculados por otros métodos como Hartree Fock y MP2. Cabe mencionar que estudios vibracionales de clústers metálicos son muy escasos en la literatura. Comúnmente se encuentran estudios teóricos acerca de dímeros de diferentes metales. Cálculos teóricos vibracionales acerca de clústers de más de dos átomos no se encuentran en la literatura. Los resultados calculados teóricamente muestran una relación entre la posición de las bandas Raman y el tamaño del clúster. Además de proveer un significado a las bandas Raman obtenidas por nosotros y previamente por otros autores en nanopartículas metálicas experimentales.

El empleo de recursos naturales como lo es la zeolita promueve el uso de este material con fines industriales en la producción de materiales nanoestructurados, como sólidos amorfos, semiconductores, materiales optoelectrónicos etc. a un costo muy accesible.

La incorporación de la planta del nopal en la síntesis verde trae consigo una aplicación más amplia de ésta, posicionándose seguramente como la planta más atractiva para la obtención y estudio de nanopartículas, debido a la gran presencia de ésta en el resto del mundo.

REFERENCIAS:

- [1] Xiao-Ping Li, Wen-Cai Lu, Qing-Jun Zang, Guang-Ju Chen, C. Z. Wang, and K. M. Ho. *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 6217–6221
- [2] P Unifantowicz, S Vaucher, M Lewandowska and K J Kurzydłowski, *J. Phys.: Condens. Matter*. 20 (2008) 1-5.
- [3] M. H. Frey and D. A. Payne, *Phys. Rev. B*, 54 (1996) 3158-3168.
- [4] P. Zhang, T. Haage, H.U. Habermeier, T. Ruf, and M. Cardona, *J. Appl. Phys.* **80** (1996) 2935-2938.
- [5] W. Harbich , S. Fedrigo , F. Meyer , D. M. Lindsay , J. Lignieres , J. C. Rivoal and D. Kreisle. *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 8535-8543.
- [6] Jiang, Ken Bosnick, Mathieu Maillard , and Louis Brus, *Am. Chem. Soc.* **107** (2003) 9964-9972.
- [7] Alfredo Tlahuice Flores, Eduardo Pérez Tijerina, Sergio Mejía Rosales. *C. UANL*, **9** (2008) 36-43
- [8] V. Bonačić Koutecký, L. Češpiva, P. Fantucci and J. Koutecký, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 7981-7994.
- [9] J. P. K. Doye, S. C. Hendy, *Eur. Phys. J. D*, 22 (2003) 99.
- [10] Dongxu Tian, Hualei Zhang, Jijun Zhao, *Sol. St. Comm.* **144** (2007) 174–179.
- [11] Benoit Simard, Peter A. Hackett, Andrew M. James and Patrick R.R Langridge-Smith, *Chem. Phys. Lett.* 186 (1991) 415
- [12] T. L. Haslett, K. A. Bosnick, and M. Moskovits, *J. Chem. Phys.* **108** (1998) 3453.
- [13] W. Akemann, A. Otto and H. Schober, *J. Braz. Chem. Soc.* 7 (1996) 443-451
- [14] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand. et. al. *Gaussian 09*, Revision B.01.
- [15] Karuvath Yoosaf, Binil Itty Ipe, Cheru-muttathu H. Suresh, and K. George Thomas. *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 12839.

- [16] Laura L. A. Adams, William R. Sweeney, and Heinrich M. Jaeger *J. Phys. Chem. C*, 114 (2010) 6304–6310.
- [17] A. Goldbach, P.D. Barker, P.A. Anderson, P.P. Edwards, *Chem. Phys. Lett.* 292 (1998) 137–142.
- [18] Jijun Zhao, *Phys. Rev. A*, 64 (2001) 043204-1 – 043204-5
- [19] Mikael P. Johansson and Pekka Pyykko, *Phys. Chem. Chem. P.* 6 (2004) 2907
- [20] Tatsumi I. Shihara, Kazuhiro Kometani, Masayo Hashida, Yusaku Takita, *Chem. Lett.* 19 (1990) 1163.
- [21] J. vandenBroek, *Sol. St. Comm.* 4 (1966) 295.
- [22] K. Inoue, M. Wada, K. Sakoda, A. Yamanaka, M. Hayashi, J.W. Haus, *Jap. J. of Appl. Phys.* 33 (1994) L1463.
- [23] T. Matsumoto, J. Niikura, H. Ohara, M. Uchida, H. Gyoten, K. Hatoh, E. Yasumoto, T. Kanbara, K. Nishida, Y. Sugawara, European Patent EP1, 094, 535, 25 April 2001.
- [24] Tommy J. Wilkinson, Dale L. Perry, Erik Spiller, Paul Berdahl, Stephen E. Derenzo and Marvin J. Weber, *MRS. Proc.* (2001) 117.
- [25] M. Salavati-Niasari, F. Mohandes, F. Davar, *Polyh.* 28 (2009) 2263–2267.
- [26] Hasan Haddadian, Alireza Aslani, Ali Morsali, *In. Chim. Act.* 362 (2009) 1805.
- [27] G. Xi, Y. Peng, L. Xu, M. Zhang, W. Yu, Y. Qian, *In. Chem. Comm.* 7 (2004) 607.
- [28] Mohammad Mehdi Kashani-Motlagh, *J. of Sol–Gel Sci. and Tech.* 59 (2011) 106.
- [29] Kuang-Cai Chen, Chang-Wei Wang, Yong-Ill Lee, Hong-Guo Liu, *Coll. and Surf. A: Physicochemical and Eng. Asp.* 373 (2011) 124.
- [30] B.S. Zou, V. Volkov, *Chem. of Mat.* 11 (1999) 3037.
- [31] J.F. Román-Zamorano, M. Flores-Acosta, H. Arizpe-Chávez, F. F. Castellón-Barraza, M. H. Farías, R. Ramírez-Bon, *J. of Mat. Sci.* 44 (2009) 4781.
- [32] R. Ramírez-Bon, F. J. Espinoza-Beltrán, H. Arizpe-Chávez, O. Zelaya-Angel, F. Sánchez Sinencio, *J. of App. Phys.* 77 (1995) 546.
- [33] E. Barborini, I.N. Kholmanov, P. Piseri, C. Ducati, C.E. Bottani, P. Milani, *A. P. L.* 81 (16) (2002) 3052.
- [34] M.H. Frey, D.A. Payne, *Phys. Rev. B* 54 (1996) 3158.
- [35] A.C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and A. K. Geim., *PRL* 97 (2006) 187401.
- [36] H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley, *Sol. St. Comm.* 39 (1981) 625.

- [37] J. D. Donaldson, M. T. Donoghue and S.D. Ross. *Spectrochimica A.*, 30 (1974) 1967
- [38] Arnim Henglein, Eberhard Janata, and Anton Fojtik *J. Phys. Chem.* (1992) 96 4734.



Apéndice A1

La teoría del orbital molecular (Ab initio) se refiere a predecir las propiedades de sistemas atómicos y moleculares. Se basa en las leyes fundamentales de la mecánica cuántica y utiliza una variedad de transformación matemáticas y técnicas de aproximación para resolver las ecuaciones fundamentales. Este apéndice ofrece un Resumen introductorio de la teoría ab initio, métodos de estructura electrónica y métodos de la teoría del funcional de la densidad.

La ecuación de Schrodinger

La mecánica cuántica explica como entidades como electrones tienen características tanto de onda y partícula. La ecuación de Schrodinger describe la función de onda de una partícula

$$\left\{ \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \right\} \Psi(\vec{r}, t) = \frac{i\hbar}{2\pi} \frac{\partial \Psi(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (1)$$

En esta ecuación Ψ es la función de onda, m es la masa de la partícula, \hbar es la constante de Planck y V es el potencial donde la partícula se está moviendo. El producto de Ψ por el complejo conjugado ($\Psi^* \Psi$) es interpretado como la distribución de probabilidad de la particular.

La ecuación de Schrodinger para un conjunto de partículas es similar al de una molécula. En este caso Ψ puede ser una función de las coordenadas de las partículas en el sistema en un tiempo t .

La energía y muchas otras propiedades pueden ser obtenidas resolviendo la ecuación de Schrodinger por Ψ , sujeto a las apropiadas condiciones de frontera. Muchas funciones de onda son solución de esta ecuación, pero corresponden a diferentes estados estacionarios del sistema.

Si V no tiene dependencia en el tiempo, la ecuación de Schrodinger puede estar simplificada usando la técnica matemática conocida como separación de variables. Si escribimos la función de onda como un producto de una función espacial y una función temporal:

$$\Psi(\vec{r}, t) = \psi(\vec{r}) \tau(t) \quad (2)$$

Y sustituir estas nuevas ecuaciones en la ecuación 1, obtendremos dos ecuaciones, una de las cuales depende de la posición de la particular independiente del tiempo y la otra dependiente únicamente del tiempo. Para el problema en el cual estamos interesados, esta separación es válida y nos enfocaremos principalmente en la conocida ecuación de Schrodinger independiente del tiempo.

$$\mathbf{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (3)$$

donde E es la energía de la particular y \mathbf{H} es el *operador Hamiltoniano*, igual a:

$$\mathbf{H} = \frac{-\hbar^2}{8\pi^2 m} \nabla^2 + V \quad (4)$$

Las diferentes soluciones de la ecuación 3 corresponden a diferentes estados estacionarios de la partícula (molécula). Uno de los cuales tiene la energía más baja es llamado el *estado base*. La ecuación 3 es una descripción no relativista del sistema, la cual no es válida cuando las velocidades de las partículas se aproximan a la velocidad de la luz. Para estos casos la ecuación 3 no da una apropiada descripción de los electrones, para varios núcleos.

El Hamiltoniano Molecular

Para un sistema molecular, Ψ es una función de la posición de los electrones y los núcleos en la molécula, los cuales deben ser designados como \vec{r} y \mathbf{R} , respectivamente. Esos símbolos son manejados para un conjunto de componentes vectoriales que describen la posición de cada partícula. Para describir las posiciones cada electrón y núcleo empleamos \vec{r}_i y \vec{R}_j . Los electrones son tratados individualmente, mientras que cada núcleo es tratado como una agregado; los componentes de los núcleos no son tratados individualmente. El hamiltoniano está formado por la energía cinética y potencial:

$$\mathbf{H} = \mathbf{T} + \mathbf{V} \quad (5)$$

La energía cinética es sumatoria de ∇^2 sobre todas las partículas en la molécula:

$$\mathbf{T} = -\frac{\hbar^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{1}{m_k} \left(\frac{\partial^2}{\partial x_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_k^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_k^2} \right) \quad (6)$$

La energía potencial se compone del término de repulsión del tipo de Coulomb para cada par de entidades cargadas (tratando cada núcleo atómico como una única masa cargada):

$$\mathbf{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{e_j e_k}{\Delta r_{jk}} \quad (7)$$

Donde Δr_{jk} es la distancia entre las dos partículas, e_j y e_k son las cargas sobre las partículas j y k . Para un electrón, la carga es $-e$, mientras para los núcleos, la carga es Ze , donde Z es el número atómico de los átomos. Entonces,

$$\mathbf{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(- \sum_i \sum_l \left(\frac{Z_l e^2}{\Delta r_{il}} \right) + \sum_i \sum_{j < i} \left(\frac{e^2}{\Delta r_{ij}} \right) + \sum_l \sum_{j < l} \left(\frac{Z_l Z_j e^2}{\Delta R_{lj}} \right) \right) \quad (8)$$

El primer término corresponde a la atracción electrón-núcleo, el segundo a la repulsión electrón-electrón y el tercero a la repulsión núcleo-núcleo.

Teoría de Hartree-Fock

Una solución exacta de la ecuación de Schrödinger no es posible ni para los sistemas moleculares más triviales. Por tanto, un número de simplificaciones y suposiciones brindan una solución posible para moléculas grandes.

Orbitales moleculares

La primera aproximación será considerada desde la interpretación de $|\Psi|^2$ como la densidad de probabilidad para los electrones del sistema. La teoría de orbitales moleculares descompone Ψ en una combinación de orbitales moleculares: $\varphi_1, \varphi_2, \dots$ que deben cumplir con varias condiciones, como normalización y ortogonalidad:

$$\begin{aligned} \iiint \phi_i^* \phi_i dx dy dz &= 1 \\ \iiint \phi_i^* \phi_j dx dy dz &= 0; \quad i \neq j \end{aligned} \quad (9)$$

De una manera simplificada hacemos Ψ como una combinación de estos orbitales moleculares, que forman su *producto Hartree*:

$$\Psi(\vec{r}) = \phi_1(\vec{r}_1) \phi_2(\vec{r}_2) \dots \phi_n(\vec{r}_n) \quad (10)$$

Sin embargo cada función no es antisimétrica, desde el intercambio de dos de los \vec{r}_i 's – equivalente a intercambiar los orbitales de los electrones – no se obtiene un cambio de signo. Por lo tanto, este *producto Hartree* es una función de onda inadecuada.

Espín del electrón

La función antisimétrica simple que es una combinación de orbitales moleculares es un determinante. Antes de formularlo, necesitamos tomar en cuenta un factor que se ha despreciado: el espín del electrón. Los electrones pueden tener espín hacia arriba ($+\frac{1}{2}$) o hacia abajo ($-\frac{1}{2}$). La ecuación anterior asume que cada orbital molecular contiene solo un electrón. Por lo tanto los cálculos son considerados como capa cerrada, usando orbitales doblemente ocupados, consideramos dos electrones de espín opuesto, para este trabajo limitaremos la discusión a este caso.

Definimos dos funciones espín, α y β , como sigue:

$$\begin{aligned} \alpha(\uparrow) &= 1 & \alpha(\downarrow) &= 0 \\ \beta(\uparrow) &= 0 & \beta(\downarrow) &= 1 \end{aligned} \quad (11)$$

La función α es 1 para un espín hacia arriba, y la función β es 1 cuando el espín es hacia abajo. La notación $\alpha(i) = 1$ y $\beta(i) = 0$, designa los valores de α y β para el electrón i ; entonces $\alpha(1)$ es el valor de α para el electrón 1.

Multiplicando una función orbital molecular por α y β , incluirá la contribución del espín como parte de la función de onda general. El producto de los orbitales moleculares y una función espín es definido como un

orbital espín, una función de ambos posición de electrón y espín. Los orbitales eespines son ortonormales cuando la componente del orbital molecular lo es.

Podemos ahora construir una función de onda de capa cerrada definiendo $n/2$ orbitales moleculares para un sistema con n electrones, y asignar electrones en pares a esos orbitales de espín opuesto.

$$\psi(\hat{\mathbf{r}}) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\hat{\mathbf{r}}_1)\alpha(1) & \phi_1(\hat{\mathbf{r}}_1)\beta(1) & \phi_2(\hat{\mathbf{r}}_1)\alpha(1) & \phi_2(\hat{\mathbf{r}}_1)\beta(1) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\hat{\mathbf{r}}_1)\alpha(1) & \phi_{\frac{n}{2}}(\hat{\mathbf{r}}_1)\beta(1) \\ \phi_1(\hat{\mathbf{r}}_2)\alpha(2) & \phi_1(\hat{\mathbf{r}}_2)\beta(2) & \phi_2(\hat{\mathbf{r}}_2)\alpha(2) & \phi_2(\hat{\mathbf{r}}_2)\beta(2) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\hat{\mathbf{r}}_2)\alpha(2) & \phi_{\frac{n}{2}}(\hat{\mathbf{r}}_2)\beta(2) \\ \vdots & & & & & & \vdots \\ \phi_1(\hat{\mathbf{r}}_i)\alpha(i) & \phi_1(\hat{\mathbf{r}}_i)\beta(i) & \phi_2(\hat{\mathbf{r}}_i)\alpha(i) & \phi_2(\hat{\mathbf{r}}_i)\beta(i) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\hat{\mathbf{r}}_i)\alpha(i) & \phi_{\frac{n}{2}}(\hat{\mathbf{r}}_i)\beta(i) \\ \phi_1(\hat{\mathbf{r}}_j)\alpha(j) & \phi_1(\hat{\mathbf{r}}_j)\beta(j) & \phi_2(\hat{\mathbf{r}}_j)\alpha(j) & \phi_2(\hat{\mathbf{r}}_j)\beta(j) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\hat{\mathbf{r}}_j)\alpha(j) & \phi_{\frac{n}{2}}(\hat{\mathbf{r}}_j)\beta(j) \\ \vdots & & & & & & \vdots \\ \phi_1(\hat{\mathbf{r}}_n)\alpha(n) & \phi_1(\hat{\mathbf{r}}_n)\beta(n) & \phi_2(\hat{\mathbf{r}}_n)\alpha(n) & \phi_2(\hat{\mathbf{r}}_n)\beta(n) & \dots & \phi_{\frac{n}{2}}(\hat{\mathbf{r}}_n)\alpha(n) & \phi_{\frac{n}{2}}(\hat{\mathbf{r}}_n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (12)$$

Cada columna está formada por representación de todas las posibles asignaciones de electrón i para todas las combinaciones espín-orbital. El factor inicial es necesario para la normalización. Intercambiando dos electrones corresponde a intercambiar dos columnas del determinante, lo cual afectara como un cambio de signo.

Esta formulación no es solo un truco matemático para formar una función de onda anti simétrica. La mecánica cuántica especifica que la ubicación de un electrón no es determinista sino más bien consiste en una densidad de probabilidad en este sentido i; puede ser cualquiera. Este determinante mezcla todos los posibles orbitales de todos los electrones en sistema molecular para formar la función de onda.

Las funciones Base

La siguiente expresión involucra expresiones de orbitales moleculares como una combinación lineal de un pre-definido conjunto de funciones de un electrón, conocidas como funciones base. Estas funciones base son usualmente centrados sobre el núcleo atómico y tienen cierta semejanza a los orbitales atómicos. Por lo tanto un tratamiento matemático real es mas general que esto y cualquier conjunto de funciones definidas puede ser usado.

Un orbital molecular es definido como:

$$\phi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (13)$$

Donde los coeficientes $c_{\mu i}$ son conocidos como los coeficientes de expansión de los orbitales moleculares. Las funciones base $\chi_1 \dots \chi_N$ son elegidas para ser normalizadas. Entonces χ_{μ} se refiere a una función base en la misma manera que ϕ_i se refiere a un orbital molecular arbitrario.

Gaussian 09 y otros programas de cálculos estructurales electrónicos usan funciones del tipo gaussianas para funciones atómicas como funciones base. Las funciones gaussianas tienen la forma gral:

$$g(\alpha, \vec{r}) = c x^n y^m z^l e^{-\alpha r^2} \quad (14)$$

Donde \vec{r} esta compuesta de x, y y z. α es una constante que determina el tamaño de la función. En una función gaussiana, es multiplicada por potencias de x, y, z y una constante de normalización, entonces:

$$\int_{\text{todo el espacio}} g^2 = 1$$

Entonces, c depende de α , l, m y n.

Los tres tipos de funciones gaussianas más representativas (s, p_y y d_{xy}), respectivamente:

$$\begin{aligned} g_s(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2\alpha}{\pi}\right)^{3/4} e^{-\alpha r^2} \\ g_{p_y}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{128\alpha^5}{\pi^3}\right)^{1/4} y e^{-\alpha r^2} \\ g_{d_{xy}}(\alpha, \vec{r}) &= \left(\frac{2048\alpha^7}{\pi^3}\right)^{1/4} xy e^{-\alpha r^2} \end{aligned} \quad (15)$$

Las combinaciones lineales de gaussianas de tipo primitivas son usadas para formar las actuales funciones base; las últimas se llaman *gaussianas contraídas* tienen la forma:

$$\chi_\mu = \sum_p d_{\mu p} g_p \quad (16)$$

Donde las $d_{\mu p}$'s son constantes con un conjunto base dado. Las funciones contraídas son normalizadas comúnmente.

Todas estas funciones generan la expansión para orbitales moleculares:

$$\phi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \chi_\mu = \sum_\mu c_{\mu i} \left(\sum_p d_{\mu p} g_p \right) \quad (17)$$

Los tipos más usuales de funciones de base que aparecen en programas como Gaussian son:

GEN	4-31G	6-31G	6-311G	LP-31G	LP-41G
STO-NG	4-31G*	6-31G*	6-311G*	LP-31G*	LP-41G*
STO-NG*	4-31G**	6-31G**	6-311G**	LP-31G**	LP-41G**
	3-21G	3-21G*	3-21G**		
	3-21+G	3-21+G*	3-21+G**		

4-21G	4-21G*	4-21G**			
6-21G	6-21G*	4-21G**			
D95	D95*	D95**	D95V	D95V*	D95V**
SEC	SEC*	SEC**			
CEP-4G	CEP-31G	CEP-121G			
LANL1MB	LANL1DZ	LANL2MB	LANL2DZ		

Las bases 6-31G, 6-311G, D95, y CEP pueden llevar además funciones difusas (+ o' ++) y diversas funciones de polarización (f, 2d, 3d, 2df, 3df para átomos pesados, y d, 2p, 3p, 2pd, 3pd para el hidrógeno), 6-31+g(d,p) o 6-31++g(2d,p) o 6-311g(df,pd).

Las bases LANL están formadas por ECPS y bases mínimas o doble-zeta para Na-Bi (excepto lantánidos). Para H-Ne se usan las bases STO-3G y D95V.

Características de algunas Funciones de Base

STO-NG

Los exponentes y los coeficientes de la contracción para los sistemas de la base de STO-NG fueron obtenidos por ajustes de mínimos cuadrados a O.A. de tipo Slater, con factores de escala optimizados para diversas moléculas. Se obligó a que los exponentes de s y p para la capa de valencia fueran iguales.

3-21G

El conjunto de base 3-21G contiene el mismo número de gaussianas primitivas que la base de STO-3G, pero los electrones de la valencia se describen con dos funciones por OA, en vez de una. En la mayoría de los casos la base 3-21G da los resultados que son tan buenos como los de las bases más costosos 4-31G y 6-31G.

LANL2DZ

Esta familia de conjuntos de funciones de base es una colección de todos los electrones y conjuntos de ECP diseñados para mimetizar la familia de LANL2DZ en Gaussian 9x.

3-21G++

La base 3-21G++ agrega una capa difusa (s,p) a los elementos Li-Cl y un sola s difusa al hidrógeno. Estos exponentes fueron optimizados para 8 aniones pequeños usando la base 3-21G, a nivel del HF, por Clark et al.. Frisch, Pople y Binkley han reoptimizado los exponentes en el nivel MP4 para los sistemas neutros y los aniones.

3-21G*

La base 3-21G* agrega un solo conjunto de funciones d (6 términos) a los elementos

Na-Ar para considerar la participación de las funciones d en los enlaces de la segunda fila. Los autores sugieren que la base 3-21G* sea considerada una base polarizada completa.

SDD

La idea básica de los conjuntos de funciones de bases consistentes correlacionadas, es que las funciones que contribuyen aproximadamente con la misma cantidad de energía de la correlación deben ser agrupadas juntas. Para el hidrógeno los exponentes de polarización fueron determinados optimizándolos en el nivel CI-SD para la molécula de hidrógeno en su estado fundamental. Los exponentes (s,p) para el B-Ne fueron optimizados en cálculos atómicos Hartree-Fock para el estado fundamental. Los exponentes de polarización fueron optimizados en el nivel CI-SD. Los coeficientes de la contracción de p para el Li, Be, Na y Mg se han basado en cálculos de sus estados excitados 2-P.

La teoría funcional de la densidad

Esta teoría se basa en métodos derivados de la mecánica cuántica desde 1920's especialmente en los modelos de Thomas-Fermi-Dirac y del trabajo fundamental de Slater en química cuántica en 1950's. La aproximación DFT se basa en el modelo de la correlación electrónica via funcionales generales de la densidad del electrón.

Estos métodos tienen sus orígenes en el teorema de Hohenberg-Kohn, publicado en 1964, el cual demuestra la existencia de un único funcional el cual determina la energía del estado base y densidad exactamente. El teorema no provee la forma de este funcional.

Seguendo el trabajo de Khon y Sham, los funcionales aproximados empleados por la DFT actual, hacen una partición de la energía electrónica en varios términos.

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (18)$$

Donde E^T es la término de la energía cinética, E^V incluye términos que describen la energía potencial de la atracción electrón-núcleo y repulsión entre pares de núcleos, E^J es el término que describe la interacción electrón-electrón del tipo Coulomb y E^{XC} es el término de intercambio-correlación e incluye parte de los restos de interacciones electrón-electrón.

Todos los términos excepto la repulsión núcleo - núcleo son funciones de ρ , la densidad del electrón.

E^J es dado por la siguiente expresión:

$$E^J = \frac{1}{2} \iint \rho(\hat{\mathbf{r}}_1) (\Delta r_{12})^{-1} \rho(\hat{\mathbf{r}}_2) d\hat{\mathbf{r}}_1 d\hat{\mathbf{r}}_2 \quad (19)$$

$E^T + E^V + E^J$ Corresponde a la energía clásica de la distribución de carga ρ . El término E^{XC} representa términos restantes en la energía:

- La energía de intercambio que surge de la función de onda antisimétrica.
- Correlación dinámica de los movimientos de los electrones individuales.

Hohenberg y Kohn demostraron que E^{XC} es determinado completamente por la densidad electrónica. En la práctica E^{XC} es usualmente aproximado a una integral que contiene las densidades de espín y posiblemente sus gradientes.

$$E^{XC}(\rho) = \int f(\rho_\alpha(\hat{\mathbf{r}}), \rho_\beta(\hat{\mathbf{r}}), \nabla \rho_\alpha(\hat{\mathbf{r}}), \nabla \rho_\beta(\hat{\mathbf{r}})) d^3\hat{\mathbf{r}} \quad (20)$$

Usamos ρ_α para referirnos a la densidad del espín α , ρ_β para referirnos a la densidad del espín β y para referirnos a la densidad electrónica total ($\rho_\alpha + \rho_\beta$).

El término E^{XC} es comúnmente dividido en dos partes intercambio y correlación, pero actualmente corresponden a interacciones de espines iguales o espines mixtos, respectivamente:

$$E^{XC}(\rho) = E^X(\rho) + E^C(\rho) \quad (21)$$

Estos términos son funcionales de la densidad electrónica. Ambas partes pueden ser de dos tipos distintos:

- Local: funcionales que dependen únicamente de la densidad electrónica.
- Gradiente generalizado: funcionales que dependen de la densidad electrónica y su gradiente.

El funcional de intercambio local es comúnmente definido como:

$$E_{LDA}^X = -\frac{3}{2} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} d^3\mathbf{r} \quad (22)$$

Donde ρ es función de \vec{r} . Esta forma fue desarrollada para reproducir la energía de intercambio de un gas de electrones uniforme.

Becke formuló el funcional de corrección de gradiente de intercambio basado en el funcional de intercambio LDA 1988, el cual es usado ampliamente en nuestros días.

$$E_{Becke88}^X = E_{LDA}^X - \gamma \int \frac{\rho^{4/3} x^2}{(1 + 6\gamma \sinh^{-1} x)} d^3\mathbf{r} \quad (23)$$

Donde $X = \rho^{-4/3} |\nabla\rho|$. γ es un parámetro elegido para ajustar las energías conocidas de intercambio de los átomos de un gas inerte y Becke define este valor como 0.0042 Hartrees.

La teoría de Hartree-Fock incluye un término de intercambio como parte de su formulación. Recientemente, Becke ha formulado funcionales que incluyen una mezcla de Hartree-Fock e intercambios DFT con correlaciones, conceptualmente definiendo a E^{XC} como:

$$E_{\text{hybrid}}^{XC} = c_{\text{HF}} E_{\text{HF}}^X + c_{\text{DFT}} E_{\text{DFT}}^{XC} \quad (24)$$

Donde las C 's son constantes. Por ejemplo, Becke definió tres parámetros para obtener un funcional que se define como la siguiente expresión:

$$E_{\text{B3LYP}}^{XC} = E_{LDA}^X + c_0 (E_{\text{HF}}^X - E_{LDA}^X) + c_X \Delta E_{\text{B88}}^X + E_{\text{VWN3}}^C + c_C (E_{\text{LYP}}^C - E_{\text{VWN}}^C) \quad (25)$$

Aquí el parámetro C_0 permite agregar una contribución de Hartree-Fock y el funcional LDA. Adicionalmente la corrección de gradiente generalizado de Becke's es también incluida, escalada por el parámetro C_x . Similarmente el funcional VWN3 (funcional de correlación local) y es corregido por corregido por el funcional correlación vía el parámetro C_c . En el funcional B3LYP, los valores de los parámetros son especificados por Becke, los cuales son determinados por ajuste de la energía de atomización, potenciales de ionización, afinidades protónicas, etc. Quedando como $C_0 = 0.20$, $C_x = 0.72$ y $C_c = 0.81$. El hecho de que los mismos coeficientes trabajen bien para diferentes funcionales refleja la justificación física para usar una mezcla de Hartree-Fock y funcionales DFT. Posteriormente surgieron nuevos funcionales con muy buena aproximación en sistemas sólidos. Como el obtenido por Perdew, Burke y Ernzerhof en 1995, expresado de la manera siguiente:

$$E_X^{PBE}[\rho] = \int \rho \varepsilon_x(r_s, 0) F(s) d\mathbf{r} \quad (26)$$

Donde

$$F(s) = 1 + 0.804 - \frac{0.804}{1 - \frac{0.21051}{0.804} s^2} \quad (27)$$

y s es expresado por:

$$s = |\nabla \rho| / (2\rho k_F), \text{ con } k_F = (3\pi^2 \rho)^{1/3}. \quad (28)$$

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. JOSE MANUEL CORTEZ VALADEZ TITULADA: "SINTESIS, CARACTERIZACIÓN Y SIMULACIÓN DE CLUSTERS METALICOS EN ZEOLITA", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS SIETE DIAS DEL MES DE FEBRERO DEL AÑO DOS MIL CATORCE.

DR. RAFAEL RAMIREZ BON

DR. MARIO FLORES ACOSTA

DR. FRANCISCO JAVIER ESPINOZA BELTRAN

DR. JOSÉ MARTÍN YAÑEZ LIMÓN

DR. YURI VOROBIEV VASILIEVITCH

DR. JUAN FRANCISCO ROMAN ZAMORANO



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012389