

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

PROPIEDADES ÓPTICAS, ESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES DE DIFERENTES ESPECIES DE PLATA

Tesis para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

Presenta

LIC. YOLEIVYS DELGADO BELEÑO

Hermosillo, Sonora, México

Agosto de (2015)

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



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



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

UNIVERSIDAD DE SONORA

División de Ciencias Exactas y Naturales

Departamento de Investigación en Física



"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"

PROPIEDADES ÓPTICAS, ESTRUCTURALES Y VIBRACIONALES DE DIFERENTES ESPECIES DE PLATA

Tesis para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Física)

Presenta

LIC. YOLEIVYS DELGADO BELEÑO

Director: Dr. Mario Flores Acosta

Codirector: Dr. José Manuel Cortez Valadez

Hermosillo, Sonora, México

Agosto de (2015)

*Dedico este trabajo a Dios como creador de todas
las cosas y guiador de cada uno de mis acciones.*

*A mi esposo por su infinito amor,
comprensión y apoyo.*

*A mi madre por apoyarme para salir
Adelante y a quien debo lo que soy.*

AGRADECIMIENTO

Agradezco a *Dios* como motor y guiador de mi vida.

A mi esposo *Carlos E. Martinez*, quien en todo momento me recuerda lo maravillosa que es la vida y quien ha estado a mi lado en cada etapa de este proyecto.

A mi *mamá* y *hermanos* quienes siempre me han brindado su apoyo incondicionalmente.

Al *Dr. Mario Flores Acosta* y al *Dr. Jose Manuel Cortez* por la dirección de este trabajo de tesis, por su atención y paciencia durante el desarrollo del mismo. y mucho más importante aún, quienes me han honrado con su generosa amistad y confianza.

A mis profesores de física en la licenciatura *M.C Jose Rafael carrasquilla* y *M.C Elio Fabio Mejia* quienes siempre me apoyaron y creyeron en mí como persona y estudiante.

A mis compañeros de ruta *Osnaider Rocha*, *Ramon Alvarez* y *Ricardo Brito*, con quien siempre compartí estos años construyendo amistades que nos enorgullecen.

A CONACYT por la beca que me asignó durante el programa de maestría, apoyo éste sin el cual no hubiera sido posible sacar adelante este proyecto.

Al Departamento de Investigación en Física de la Universidad de Sonora por abrirme las puertas y dejarme ser parte de su cuerpo estudiantil, así como, brindarme su apoyo incondicional en cada uno de los procesos que lleve a cabo en esta carrera profesional.

Si quizás he dejado de nombrar a alguien, ofrezco mis disculpas, con todo mi corazón. A todos mil gracias.

CONTENIDO

	Pág.
1. PREELIMINARES.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Antecedentes.....	4
1.3. Objetivos.....	6
2. FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA.....	7
2.1. Semiconductores.....	7
2.2. Teoría de bandas.....	8
2.3. Confinamiento cuántico.....	10
2.4. Zeolitas.....	11
2.5. Técnicas de caracterización.....	13
2.6. Difracción de Rayos X (DRX).....	13
2.7. Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV/VIS).....	15
2.8. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	16
2.9. Espectroscopia Raman.....	19
2.10. Microscopia electrónico de barrido (SEM).....	21
2.11. Química Cuántica Computacional.....	22
2.12. Teoría de los funcionales de la densidad (DFT).....	23
2.13. La aproximación de la densidad de spin local (LSDA).....	28
2.14. Funcionales híbridos.....	29
3. MATERIALES Y MÉTODOS.....	30
3.1. Materiales.....	30
3.2. Síntesis de nanopartículas.....	31
3.3. Clústers de mínima energía de Ag ₂ S.....	34
4. RESULTADOS Y ANÁLISIS EXPERIMENTAL.....	36
4.1. Microscopía Electrónica de Barrido.....	36
4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión.....	39
4.3. Espectroscopia de Rayos X.....	47
4.4. Absorción Óptica por Reflectancia Difusa.....	51

4.5. Espectroscopia Raman.....	60
5. RESULTADOS Y ANÁLISIS TEÓRICOS.....	63
5.1. Parámetros de estabilidad, estructurales y vibracionales de clúster de (AgS) _n	63
6. CONCLUSIONES, APORTACIONES Y TRABAJO FUTURO.....	74
6.1. Conclusiones.....	74
6.2. Aportaciones.....	76
6.3. Trabajo futuro.....	76
Referentes bibliográficos.....	77

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Fig. 1.2.1. Vaso de Lycurgos. Compuesto de vidrio con nanopartículas de oro. Vista con a) luz transmitida, y b) luz reflejada.....	5
Fig. 2.1.1. a) Sólido cristalino que presenta un arreglo periódico de átomos, b) sólido amorfo que no presenta orden en los átomos.....	8
Fig. 2.2.1. Esquema de bandas de un material: a) conductor b) semiconductor y c) aislante.....	9
Fig. 2.4.1. Armazón estructural de zeolitas sintéticas: a) A4 y b) F9-NaX....	12
Fig. 2.4.2. Estructura tetraédrica de un silicato.....	12
Fig. 2.6.1. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material.....	15
Fig. 2.7.1. Esquema de interacción de la luz con la materia.....	16
Fig. 2.8.1. Esquema de la interacción de haz electrones con la muestra en el TEM.....	17
Fig. 2.8.2. Esquema del microscopio electrónico de transmisión.....	18
Fig. 2.8.3. Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM2010F. Del Departamento de Física de la Universidad de Sonora.....	19
Fig. 2.10.1. Diagrama esquemático de un equipo SEM, mostrando la columna y las partes principales.....	21
Fig. 3.2.1. Baño químico, filtro Buchner y matraz Kitazato.....	33
Fig. 3.2.2. Equipo de recuperación de muestra por filtración.....	33
Fig. 3.3.1. Esquema de la secuencia metodológica seguida en el proceso de simulación	35
Fig. 4.1.1. Imagen SEM de Zeolita F9-NaX.....	37
Fig. 4.1.2. Imagen SEM de Zeolita F9-NaX alojando Ag.....	38
Fig. 4.1.3. Imagen SEM de Zeolita F9-NaX alojando Ag ₂ S.....	38
Fig. 4.2.1. NPs de Ag alojadas en un cristal de zeolita F9-NaX.....	40
Fig. 4.2.2. Histogramas de tamaños de NPs de Ag sintetizadas en zeolita F9-NaX.....	40
Fig. 4.2.3. Imágenes TEM de la estructura cristalina de nanopartículas de Ag en zeolita F9-NaX.....	41
Fig. 4.2.4. Composición química de NPs de Ag en zeolita F9-NaX.....	42
Fig. 4.2.5. Imagen TEM de zeolita F9-NaX alojando NPs de Ag ₂ S.....	42
Fig. 4.2.6. Histogramas de tamaños de NPs de Ag ₂ S en zeolita F9-NaX.....	43
Fig. 4.2.7. Imágenes TEM de la estructura cristalina de NPs de Ag ₂ S en zeolita F9-NaX.....	44
Fig. 4.2.8. Composición química de la zeolita F9-NaX alojando nanopartículas de Ag ₂ S	44

Fig. 4.2.9.	Imagen TEM de zeolita A4 alojando NPs de Ag ₂ S al 0.02M.....	45
Fig. 4.2.10.	Imágenes TEM de la estructura cristalina de nanopartículas de Ag ₂ S en zeolita A4.....	46
Fig. 4.2.11.	Composición química de la zeolita A4 alojando NPs de Ag ₂ S.....	46
Fig. 4.3.1.	Difractograma de la muestras de zeolita F9-NaX, zeolita F9 -NaX alojando en sus cavidades NPs de Ag y Ag ₂ S a mayor molaridad..	48
Fig. 4.3.2.	Difractograma de las muestras de zeolita F9-NaX, zeolita F9-NaX con NPs de Ag y Ag ₂ S con diferentes molaridades.....	48
Fig. 4.3.3.	Difractograma de las muestras de a) zeolita F9-NaX b) F9+Ag; 0.001 M c) F9+Ag ₂ S; 0.001 M d) F9+Ag; 0.02 M e) F9+Ag ₂ S; 0.02M	49
Fig. 4.3.4.	Difractograma de de zeolita A4 con NPs de Ag y Ag ₂ S con diferentes molaridades.....	50
Fig. 4.3.5.	Difractograma de a) A4 b) A4+Ag; 0.001 M c) A4+Ag ₂ S; 0.001 M d) A4+Ag; 0.02 M e) A4+Ag ₂ S; 0.02 M.....	51
Fig. 4.4.1.	Espectro de absorción óptica de NPs de Ag soportadas en zeolita sintética F9-NaX con diferentes molaridades.....	53
Fig. 4.4.2.	Espectro de absorción óptica de NPs de Ag ₂ S alojados en zeolita sintética F9-NaX con diferentes molaridades.....	54
Fig. 4.4.3.	Espectros de absorción óptica de NPs Ag y Ag ₂ S alojados en zeolita F9-NaX a) 0.0005 M b) 0.02 M.....	56
Fig. 4.4.4.	Espectros de absorción de NPs Ag ₂ S en zeolita F9-NaX al 0.02 M	56
Fig. 4.4.5.	Espectros de absorción óptica de NPs de Ag alojados en zeolita A4 con diferentes molaridades.....	57
Fig. 4.4.6.	Espectro de absorción óptica de NPs de Ag ₂ S alojados en zeolita A4 con diferentes molaridades.....	58
Fig. 4.4.7.	Espectros de absorción óptica de NPs Ag (a) y NPsAg ₂ S (b) en las cavidades de la zeolita A4 a las molaridades de a) 0.0005 M b) 0.02 M	60
Fig. 4.5.1.	Espectro Raman de a) zeolita F9-NaX b) NPs Ag sintetizadas en zeolita F9- NaX c) NPsAg ₂ S sintetizadas en zeolita F9-NaX al 0.075M.....	62
Fig. 4.5.2.	Espectro Raman de la zeolita F9-NaX alojando en sus cavidades NPs Ag y Ag ₂ S a la molaridad de 0.001M.....	62
Fig. 5.1.1.	Clústers de (AgS) _n de mínima energía al nivel de aproximación a) LSDA/LAN2DZ b) B3LYP/LAN2DZ.....	64
Fig. 5.1.2.	a) Average Binding Energies (ABEs) b) Segunda Diferencia de Energías Totales (Δ_2E) y c) Gap de los clústers de (AgS) _n obtenidos a los niveles de aproximación B3LYP y LSDA.....	67

Fig.5.1.3.	Energías de fragmentación para los valores más representativos (máximos y mínimos en cada caso) de los clústers de $(\text{AgS})_n$ obtenidos a los niveles de aproximación a) LSDA/LAN2DZ b) B3LYP/LAN2DZ.....	70
Fig. 5.1.4.	Dependencia del RBM con el tamaño de clúster para los niveles de aproximación LSDA y B3LYP.....	73
Fig. 5.1.5.	Espectroscopia Raman de: a) experimental de NPs de Ag_2Se n zeolita F9-NaX y b) RBM predichos en $(\text{AgS})_n$ clústers al nivel B3LYP.....	73

LISTA DE TABLAS

		Pág.
Tabla 3.1.1.	Reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas de Ag_2S	30
Tabla 3.1.2.	Molaridades y cantidades de los precursores para la síntesis de nanopartículas de Ag_2S	31
Tabla 5.1.1.	RBM y MMR de los clústers de $(\text{AgS})_n$ a los niveles de aproximación LSDA y B3LYP.....	72

RESUMEN

Esta tesis combina un aspecto de desarrollo experimental y otro relacionado con el estudio de propiedades vibracionales y parámetros de estabilidad de clústers de $(\text{AgS})_n$, utilizando métodos de la química cuántica computacional; con el fin de complementar, fortalecer y enriquecer los resultados obtenidos.

En el desarrollo experimental se reportan las propiedades ópticas, vibracionales y estructurales del semiconductor Ag_2S sintetizados en matrices de zeolitas F9-NaX y A4. La síntesis se realiza con diferentes molaridades de nitrato de plata y sulfuro de sodio y controlando las temperaturas y tiempo de las reacciones. La formación del semiconductor se lleva a cabo en dos etapas; la primera, aprovechando la propiedad intrínseca de las zeolitas de intercambiar cationes por otros de igual o diferente tamaño y carga. La plata es incorporada en la zeolitas, usando como fuente del ion Ag el AgNO_3 , obteniendo así el sistema zeolita- Ag^+ . En la segunda etapa, la formación del semiconductor se logra al poner en contacto a la zeolita- Ag^+ con una solución de Na_2S , el cual proporciona el ion S^{2-} . Los compuestos obtenidos son caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM, por sus siglas en inglés), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Ultravioleta-Visible (UV/VIS) y Espectroscopia Raman.

En el Aspecto relacionado con el estudio de propiedades vibracionales y parámetros de estabilidad, se simularon clústers de $(\text{AgS})_n$, ($n=1-9$) la simulación se llevó a cabo en el marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad utilizando los modelos químicos LSDA/LAN2DZ (Local Spin Density Approximation) y B3LYP/LAN2DZ (Becke, 3-parameter, Lee-Yang-Parr), incorporados en el paquetes computacional Gaussian 09W y apoyados en la interfaz gráfica GaussView 5.0.8.

Por último, se realizó un estudio comparativos de los resultados obtenidos experimentalmente, con los clústers simulados, encontrando que la frecuencia de los modos de respiración radial (RBM; Radial Breathing Mode) obtenidos con B3LYP/ LAN2DZ se encontraron

ubicados entre $227\text{-}295\text{ cm}^{-1}$. El espectro vibracional experimental muestra una banda Raman a bajos números de onda después de la síntesis de nanopartículas de Ag_2S , centrada en 250 cm^{-1} . En este trabajo intentamos brindar una hipótesis teórica con evidencia experimental, de la existencia de RBM en pequeñas nanopartículas de Ag_2S mediante la espectroscopia Raman.

CAPÍTULO 1.

PRELIMINARES

1.1. Introducción

Durante las últimas dos décadas, términos como nanotecnología, nanociencia, nanopartículas, nanomateriales o nanoestructuras han cobrado una más que notable relevancia, esto se debe a que la nanotecnología, la biotecnología y la tecnología de la información, se han convertido en áreas prioritarias en el desarrollo científico y tecnológico actual. Nanociencia y nanotecnología, ciencias básicas y ciencias aplicadas respectivamente, tienen su fundamento en el estudio de los fenómenos ocurridos a escala nanométrica y en los llamados nanomateriales, constituyendo un nuevo dominio científico que ha surgido para el diseño, fabricación y aplicación de nuevas estructuras o materiales. Mediante esta nueva ciencia se puede comprender desde un punto de vista fundamental la relación entre las propiedades física y/o químicas de los materiales, sus dimensiones y formas de los mismos [1].

Hoy en día se sabe que la materia en escala nanométrica presenta propiedades ópticas, eléctricas y catalíticas muy diferentes a las que poseen en estado macroscópico, [2-3] el estudio de dichas propiedades se ha convertido de interés para diferentes campos de investigación, en especial el estudio de nanopartículas semiconductoras se ha incrementado considerablemente, debido a las propiedades que presentan estos materiales a escala nanométrica; particularmente cuando las dimensiones físicas son reducidas a un espacio característico conocido como el diámetro del excitón Bohr [4]. En la mayor parte de los semiconductores este radio es de unos cuantos nanómetros.

Las nanopartículas semiconductoras (también llamadas puntos cuánticos) son interesantes debido a sus aspectos básicos, así como, sus aplicaciones en dispositivos. Las nanopartículas semiconductoras han sido intensamente estudiadas a causa de sus características únicas, que las hacen que sea atractivo para su aplicación en la industria electrónica y en la medicina, [5-7] también exhiben propiedades inusuales como la alta eficiencia de luminiscencia y la transferencia de un único electrón debido al confinamiento cuántico [8].

Entre estos semiconductores, el Ag_2S es uno de los más versátiles debido a su estrecho y directo band gap de 1.1 eV [9], buena estabilidad química, alto coeficiente de absorción y excelentes propiedades ópticas, además de su diversas aplicaciones como la fabricación de celdas foto electroquímicas, celdas fotovoltaicas, fotoconductores, detectores infrarrojos y conductores superionicos [10-12]. Por ejemplo Películas de sulfuro de plata con un exceso de plata pueden ser usados como detectores en la región infrarroja, así como clústers de sulfuro de plata son usados en la sensibilidad fotográfica [13].

Nanopartículas de Ag_2S se han sintetizado usando métodos como de precipitación acuosa simple, síntesis hidrotermal, suspensiones coloidales, polímeros, así como zeolitas [14-16], este último debido a sus propiedades de transparencia en el ultravioleta-visible y alta capacidad de intercambio iónico.

Hoy en día una forma de producir nanoestructuras semiconductoras que resulta bastante económica y sencilla consiste en aprovechar las cavidades o espacios vacíos de materiales porosos para incrustar allí partículas del material semiconductor, como es el caso de utilizar zeolitas como matrices para la síntesis de materiales. En la actualidad se han utilizado varios métodos de síntesis con zeolitas, entre ellos: impregnación [17-18], e intercambio iónico [19].

Paralelamente a los avances experimentales se han desarrollado métodos de cálculo teórico, programas y modelos computacionales, los cuales se han convertido, debido al gran auge y avance (aumento en la potencia) de las computadoras, en una herramienta indispensable en el estudio teórico de estructuras electrónicas de sistemas moleculares complejos. De esta forma, los métodos desarrollados por la Química Cuántica Computacional hoy en día constituyen un complemento necesario de los métodos experimentales ya que proporcionan una descripción detallada de aspectos estructurales (geométricos), energéticos y vibracionales de sistemas moleculares, así como, para

representar situaciones químicas concretas que no resultan de fácil acceso a una metodología experimental.

El propósito del presente trabajo es realizar un estudio experimental de las propiedades ópticas, vibracionales y estructurales de nanopartículas de Ag_2S sintetizadas en matrices de zeolita F9-NaX y A4, así, como un estudio de parámetros de estabilidad y propiedades vibracionales de clústers de $(\text{AgS})_n$ (con $n=1-9$) utilizando los modelos químicos LSDA/ LAN2DZ y B3LYP/ LAN2DZ ambos enmarcados en el enfoque teórico de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés). Para ello se utilizará algunos algoritmos computacionales incluidos en el paquete de programas Gaussian 09W y la interfaz gráfica GaussView 5.0.8. En el desarrollo del trabajo se pueden distinguirse seis capítulos que le dan estructura al proceso seguido para su realización:

En el capítulo uno se expone criterios como el resumen, antecedentes, introducción y objetivos que son los lineamientos que sirven como orientación en el desarrollo de esta investigación. En el capítulo dos, se examinan los aspectos teóricos involucrados que se requiere para hacer un estudio en la caracterización de nanopartículas de sulfuro de plata, de tal forma que, este capítulo se destacan conceptos fundamentales como: semiconductores, confinamiento cuántico, zeolitas; matriz utilizada en la síntesis de nuestro material, técnicas de caracterización y aspectos relacionados con la química cuántica computacional y los métodos teóricos empleados en el trabajo. En el capítulo tres, se describe los materiales y el método para la elaboración de las muestras obtenidas, así como el proceso seguido para el cálculo de los clústers de $(\text{AgS})_n$. Seguidamente en el capítulo cuatro se muestran los resultados obtenidos de la caracterización realizada, así como el análisis de los mismos. La descripción y análisis de los clústers $(\text{AgS})_n$ es realizada en el capítulo cinco. Finalmente, en el capítulo seis se exponen las conclusiones, las aportaciones realizadas durante la investigación y el trabajo futuro a realizar para fortalecer este trabajo.

1.2. Antecedentes

Aunque el interés por el estudio de los nanomateriales ha ganado mucha importancia en las últimas décadas, éstos ya existían desde hace varios siglos [20]. Las nanopartículas, específicamente, han existido en el planeta durante siglos. Algunos ejemplos son las partículas de negro de humo y la coloración del vidrio de las ventanas de las catedrales [21]. Los diferentes tonos se obtenían calentando y enfriando el vidrio de forma controlada. Lo que los medievales desconocían es que mediante ese proceso lo que se consigue es cambiar el tamaño de los cristales a nivel manométrico y por tanto su color. Más adelante, en algunas civilizaciones antiguas, ya se utilizaban, aprovechando sus propiedades ópticas y medicinales.

Las nanopartículas semiconductoras, en particular, poseen interesantes propiedades en diversas aplicaciones de áreas tecnológicas, respecto a sus primeros usos puede citarse el caso de la cultura egipcia, que en el año 4000 a.C, empleaba nanopartículas de PbS como tintes para el cabello. También usaban nanopartículas de oro como coloides medicinales para conservar la juventud y mantener buena salud (actualmente se siguen utilizando para tratamiento de artritis) y la civilización china, que además de utilizarlas con fines curativos, también las empleaban como colorantes inorgánicos en porcelana. Un caso especial curioso es el vaso de Lycurgos, creado por los romanos en el siglo IV d.C. Este vaso aún se muestra en exhibición en el museo Británico y tiene una característica muy interesante; su color es verde si la luz con la que se observa es reflejada y cambia rojo si la luz es transmitida a través de él (Fig. 1.2.1). Los análisis que se muestran de este vaso es que está compuesto de una matriz de vidrio que contiene una pequeña cantidad de nanopartículas metálicas (de $\sim 70\text{nm}$) de oro y plata en una relación molar de 14:1 (que quizás fueron incorporadas al vidrio por accidente) y estas son las responsables de este fenómeno óptico.

Aun cuando se tiene antecedentes de la utilización de nanopartículas, no es hasta 1857 cuando Faraday realiza el primer estudio sistemático de nanopartículas, presentando un estudio de la síntesis y propiedades de coloides de oro. Desde esa época hasta la fecha se ha logrado un avance de nanopartículas tanto metálicas como semiconductoras. Así, se han desarrollado diversos métodos de síntesis químicos y físicos, con la finalidad de poder diseñar sus dimensiones, forma, composición, y su superficie, y así controlar su comportamiento frente a diversos estímulos

(radiación electromagnética o reactividad química, entre otros). Asimismo, se ha profundizado en el conocimiento de su estructura electrónica basándose en el número de átomos que las conforma, y su efecto en las propiedades del material.

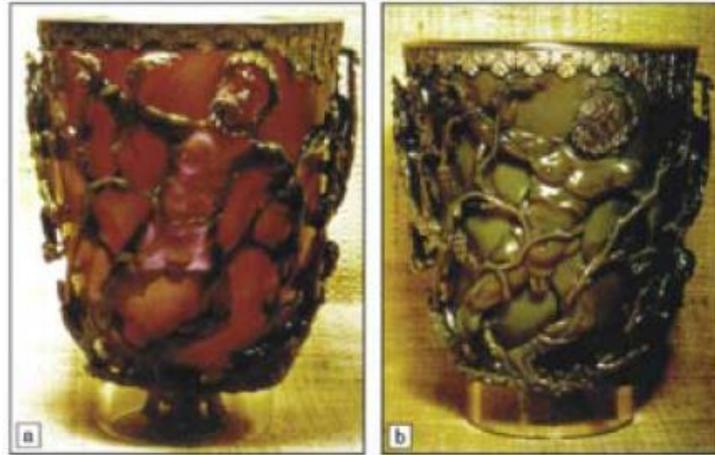


Fig. 1.2.1. Vaso de Lycurgos. Compuesto de vidrio con nanopartículas de oro. Vista con a) luz transmitida, y b) luz reflejada

Ya para la década de 1950, los dispositivos semiconductores conocidos también como *dispositivos de estado sólido* reemplazaron los tubos electrónicos de la industria tradicional. Por la enorme reducción de tamaño, consumo de energía y costo, acompañada de una mucha mayor durabilidad y confiabilidad, los dispositivos semiconductores significaron un cambio revolucionario en las telecomunicaciones, la computación, el almacenamiento de información, etc. Para la década de los 70s, empieza una investigación intensa de sistemas nanoestructurados, pero no fue hasta la década de los 80s, que los avances de la tecnología hicieron posible la creación de sistemas con confinamiento adicional como son: los alambres y los puntos cuánticos (1 y 0 dimensiones).

En la actualidad el conocimiento de sus propiedades y características ha hecho posible aplicar nanopartículas en diversas tecnologías, en áreas como la electrónica, medicina y catálisis, y aunque se ha marcado la aplicación de nanopartículas como línea prioritaria en un futuro (de metales y semiconductores, principalmente), en áreas de almacenamiento, producción y conversión de energía, se encuentran ya formando parte de productos, equipos y sistemas de uso común para la población.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo General.

Obtener nanopartículas de plata (Ag) y sulfuro de plata (Ag₂S) en zeolitas sintéticas F9-NaX y A4, así como realizar un estudio de parámetro de estabilidad y propiedades vibracionales de clústers de (AgS)_n utilizando métodos de la química cuántica computacional.

1.3.2. Objetivos específicos.

- ✓ Obtener Ag⁺ y nanopartículas de Ag en Zeolitas; A4 y F9-NaX
- ✓ Sintetizar nanopartículas de Ag₂S en Zeolitas sintéticas; A4 y F9-NaX.
- ✓ Caracterizar experimentalmente nanopartículas de Ag y Ag₂S.
- ✓ Determinar parámetros de estabilidad de clústers de (AgS)_n a nivel de aproximación de B3LYP/LAN2DZ y LSDA/LAN2DZ.
- ✓ Realizar un estudio comparativo entre el espectro Raman obtenido experimentalmente de las nanopartículas de Ag₂S y los modos de respiración radial de los clústers simulados.

CAPÍTULO 2.

FUNDAMENTACIÓN TEÓRICA

En este capítulo se examinan los conceptos generales involucrados que se requieren para hacer una caracterización adecuada del semiconductor sulfuro de plata, a través de sus propiedades ópticas, morfológica, y vibracionales, así como el estudio de parámetros de estabilidad de clústers de $(\text{AgS})_n$, llevado a cabo a través de modelos teóricos. De forma, que en una primera sección se hacen mención sobre que es un semiconductor, haciendo énfasis en la estructura de bandas y efecto de confinamiento cuántico, importante para comprender la importancia de los mismos en la industria electrónica; seguidamente se trata conceptos básicos relacionados con las zeolitas, matriz utilizada para la síntesis de nuestro compuesto. Luego se describen las técnicas de caracterización utilizadas en el presente trabajo de investigación y finalmente se hace una revisión de la química cuántica computacional, del paquete computacional empleado para realizar los cálculos, el Gaussian 09W, el enfoque teórico utilizado en el trabajo (DFT) así como los modelos químicos empleados (formado por el modelo teórico de B3LYP y LSDA ambos con conjunto de funciones base LAN2DZ).

2.1 Semiconductores

Los semiconductores son materiales que se comportan como un conductor o como un aislante dependiendo de diversos factores, como por ejemplo, el campo eléctrico o magnético, la presión, la radiación que le incide, o la temperatura a la que se encuentra y cuya conductibilidad eléctrica está entre 10^4 y $10^{-10}(\Omega\text{cm})^{-1}$ [22].

Estos materiales se comportan como aislante a bajas temperaturas pero a temperatura más alta se comportan como conductores. La razón de esto, es que los electrones de valencia están ligeramente ligados a sus respectivos núcleos atómicos, pero no lo suficiente, porque al añadir energía elevando la temperatura en el rango de estabilidad térmica del material, son capaces de abandonar el átomo para circular por la red cristalina. En cuanto un electrón abandona un átomo, en su lugar deja un hueco que puede ser ocupado por otro electrón que estaba circulando en la red [23]. Los semiconductores pueden ser materiales amorfos o cristalinos. Un semiconductor cristalino (se presenta en la Fig. 2.1.1.a) es aquel que presenta un arreglo estructural de átomos ordenados en el espacio de acuerdo con un determinado patrón geométrico, mientras que uno amorfo (Fig. 2.1.1.b) lo presenta de manera desordenado. Un sólido cristalino está formado por un conjunto de átomos enlazados entre sí, este hecho hace que los electrones de la última capa sufran la interacción de los átomos vecinos, lo que ocasiona que los niveles energéticos de cada átomo se vean afectados, resultando en un traslape de orbitales en forma de bandas de energía.

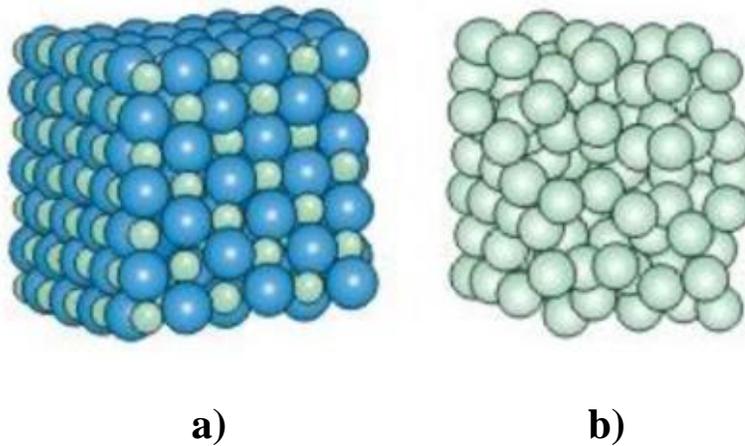


Fig. 2.1.1. a) sólido cristalino que presenta un arreglo periódico de átomos, b) sólido amorfo que no presenta orden en los átomos.

2.2 Teoría de bandas

La teoría de bandas constituye una explicación alternativa del comportamiento de los materiales semiconductores. Las bandas de energía (o bandas permitidas) se encuentran separadas por brechas denominadas bandas prohibidas o gap (E_g) [24], a la banda llena más energética se le llama banda de valencia (BV), aquí los electrones permanecen fuertemente enlazados a sus átomos

respectivos, tienen una menor energía potencial y tienden a permanecer en ella, por lo que no son capaces de participar en la conducción eléctrica, mientras que a la banda desocupada menos energética se le llama banda de conducción (BC), cuando se encuentran electrones en esta pueden moverse libremente en el sólido y pueden, por lo tanto conducir corriente cuando se le aplica un campo eléctrico.

En un conductor la posición en la energía del borde superior de la banda de valencia es mayor que la de los electrones de la banda de conducción, así las bandas se superponen como se muestra en la Fig. 2.2.1.a y muchos electrones de valencia se sitúan sobre la de conducción con suma facilidad y por lo tanto circulan por el medio sin necesidad de excitación adicional.

En un semiconductor sigue existiendo separación entre las bandas de conducción y de valencia, pero la brecha es más pequeña que en los aislantes como se muestra en la Fig. 2.2.1.b, de modo que, con un pequeño incremento en la energía, los electrones de valencia saltan a la de conducción y pueden circular por el medio. Cuando un electrón salta de la banda de valencia a la de conducción deja un hueco en la banda de valencia que también se le considera portador de carga.

En un aislante la posición en la energía del mínimo de la banda de conducción está mucho más arriba que la energía del mínimo de la banda de valencia, como se esquematiza en la Fig.2.2.1.c, en este caso, los electrones de valencia no pueden acceder a la de conducción y es por ellos que los aislantes no conducen.

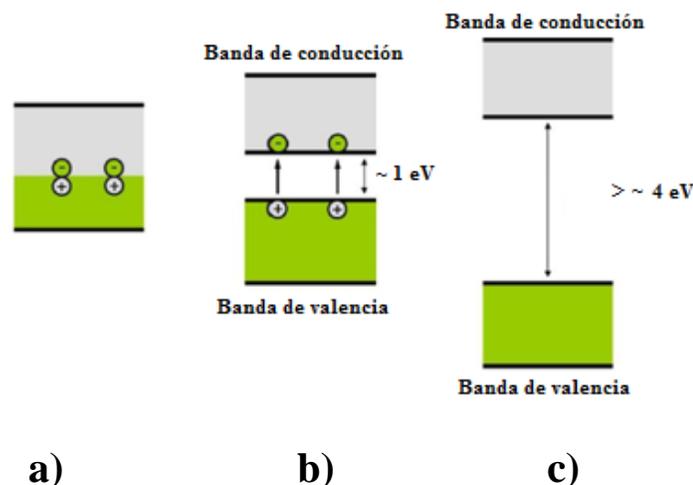


Fig. 2.2.1. Esquema de bandas de un material: a) conductor, b) semiconductor y c) aislante

Cuantitativamente se considera que un material es semiconductor cuando el ancho de su banda prohibida o band gap esta entre 0 y 4 eV. [25]. Materiales con anchos de bandas prohibidas mayores a este valor se consideran aislante.

2.3. Confinamiento Cuántico

Un sistema cuántico confinado, también llamado sistema de baja dimensionalidad, es cualquier sistema cuántico, en el cual los portadores son libres de moverse solamente es dos, una o ninguna de las tres direcciones espaciales. Estos sistemas pueden ser reales o ideales, y en la dirección del confinamiento las dimensiones son del orden de la longitud de onda asociada al electrón (llamada longitud de De Broglie) de los portadores cuyo movimiento esta cuantizado [26].

A pesar de que el fenómeno del confinamiento cuántico es una idea implícita en el principio de incertidumbre de Heisenberg, no se le dio la debida importancia, hasta en diciembre de 1959 cuando R. Feynman dicto su famosa conferencia “There’s Plenty of Room at the Bottom” [27]. Sin embargo, fue hasta el año de 1982 que aparece el primer modelo teórico [28] que relaciona el ancho de banda prohibida en función del tamaño de partícula y por lo tanto la posibilidad de modificar sus propiedades intrínsecas en función del tamaño de grano. Este modelo, aunque es el menos preciso, tiene su valor histórico y nos permite hacer una estimación sobre el tamaño de las nanopartículas en función del ancho de banda prohibida. Posterior a este modelo aparecen otros, más precisos y más complejos, entre ellos; Kayanuma [29] y J. L. Marín [30].

En la actualidad existen diversos métodos experimentales para obtener sistemas cuánticos confinados. Estos están relacionados con la aplicación de algún tipo de campo o por limitar las fronteras en la síntesis de materiales, algunos utilizados para producir estas “nanoestructuras” son la deposición química y el crecimiento epitaxial en atmósfera controlada. Sin embargo, ciertos problemas como el creciente costo de fabricación, han sido insuperables en algunos casos, cuando las dimensiones del dispositivo se reducen a lo que se denomina un “*punto cuántico*” (nanoestructuras confinadas en tres dimensiones). La búsqueda de alternativas de fabricación ha llevado en los últimos años al desarrollo de técnicas de preparación como el Sol-Gel y el crecimiento en las cavidades de la zeolita. Este último es el utilizado en esta investigación debido

a su bajo costo y transparencia de la zeolita en la región del ultravioleta-visible, permitiendo así el estudio del comportamiento electrónico del material estudiado.

2.4. Zeolitas

Las zeolitas pertenecen a la familia de los tectosilicatos y son aluminosilicatos cristalinos hidratados, con elementos de los grupos I y II como cationes, estas pueden encontrarse de forma natural o sintéticamente. Consisten en un armazón de tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$ conectados el uno al otro por los vértices mediante átomos de oxígeno, cuya principal característica es la gran capacidad de adsorción selectiva de los iones y moléculas polarizadas. En 1756 Axel Frededrik Cronstedt, un mineralogo sueco, descubrió la primera zeolita. Les dio este nombre de origen griego que significa *pedra que hierve*, debido a la emisión de vapor de agua cuando la piedra se calienta, Las zeolitas constituyen un vasto grupo de aluminosilicatos hidratados, con componentes de Na y Ca principalmente, y cuya fórmula general es:



Donde “M” son los cationes de valencia “n” o un metal alcalino (Na, K) o bien alcalinotérreo (Mg, Ca), los cuales neutralizan la carga negativa del esqueleto estructural, “w” es el número de moléculas de agua presente en la estructura, “y” número de moléculas tetraédricas de dióxido de aluminio “x” número de moléculas tetraédricas de dióxido de silicio. La relación Si/Al revela una característica importante de las zeolitas, es un número entre 1 y 500, cuyo valor nos revela la capacidad de intercambio iónico y la resistencia a la acidez. Valores pequeños cercanos a uno, indica alta capacidad de intercambio iónico y valores altos, la resistencia a valores bajos de PH. El arreglo molecular de estos materiales incluye cavidades microestructuradas, que junto con la clase de átomos que componen la estructura, permiten sintetizar en estas cavidades algunos materiales de tamaño nanométrico, como metales y semiconductores, factor importante para nuestro trabajo de tesis.

La Fig. 2.4.1 presenta el armazón estructural de dos tipos de zeolitas naturales. Las cuales han sido utilizadas en la síntesis de nuestro compuesto. Donde podemos apreciar como las unidades

sodalitas o jaulas β pueden unirse por la cara de 4 (zeolita A4) o la de 6 (zeolita F9-NaX) lados, la unión puede darse mediante un prisma o sin él, para dar lugar a una superjaula o jaula α . Los anillos de la unidad sodalita están formados por átomos de aluminio o silicio.

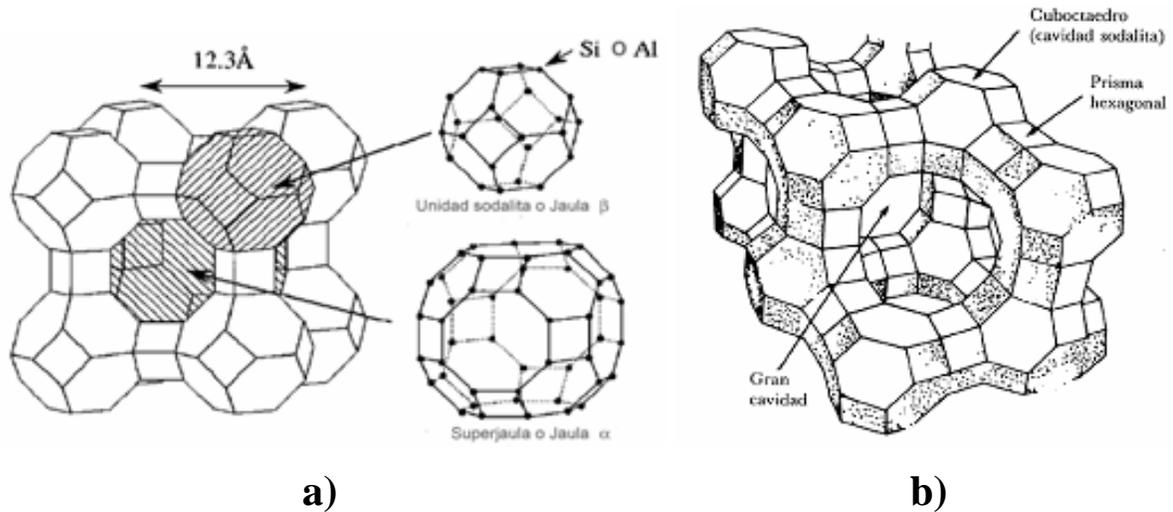


Fig. 2.4.1. Almacén estructural de zeolitas sintéticas: a) A4 y b) F9-NaX

Las zeolitas naturales presentan como características relevantes, una estructura microporosa la cual les da propiedades adsorbentes, así como, una gran capacidad de intercambio catiónico debido a un desequilibrio de cargas que depende de la relación Si/Al. Puede decirse que las zeolitas se constituyen de dos componentes principalmente, con Al-O-Si, formando moléculas tetraédricas de SiO_2 (ver Fig. 2.4.2) para formar una estructura cristalina la cual da lugar a la formación de cavidades o jaulas interconectadas por canales, ambos son de dimensiones nanométricas.

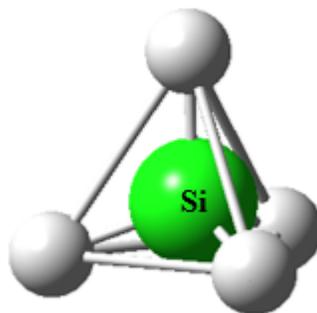


Fig. 2.4.2. Estructura tetraédrica de un silicato

La unidad constructora básica de la zeolita es el tetraedro TO_4 (donde $T = Si, Al$) cuya unión tridimensional a través de los átomos de oxígeno da lugar a la estructura poliédrica típica de las zeolitas. Esta estructura tridimensional presenta pequeños poros, canales jaulas y superjaulas en los que se alojan los iones intercambiables y donde tiene lugar la reacción de intercambio iónico. El armazón estructural está constituido por tetraedros de $Si-O$, $(SiO_4)^{4-}$ y $Al-O$, $(AlO_4)^{5-}$ que se unen por los vértices. Dado que el silicio presenta típicamente valencia 4-, $(Si)^{4-}$, y el aluminio valencia 3+, $(Al)^{3-}$, las zeolitas se encuentran descompensadas eléctricamente por lo que necesitan incorporar cationes para mantener la neutralidad, de ahí sus propiedades de intercambio, dichos cationes, agua u otras moléculas se acomodan en las estructuras tipo túnel.

2.5. Técnicas de caracterización

La caracterización de un sólido mediante distintos métodos, tiene como finalidad conocer cualitativa y cuantitativamente cómo está constituido tanto en el volumen como en la superficie. Algunos métodos de caracterización se utilizan para estudiar los tamaños, formas, morfología de la estructura, y composición química, mientras que otros se utilizan para obtener una información estructural detallada, incluyendo la estructura cristalina, microestructura, la estructura a nivel atómico, así como su estructura electrónica. De mediciones se deducen tanto posibles aplicaciones, como mejoras en la secuencia de fabricación. Tres son los tipos o clases de caracterización importantes en este caso: estructurales, ópticas, y vibracionales aunque unas y otras son fuertemente dependientes.

A continuación se describen los fundamentos de las técnicas empleadas en la presente investigación.

2.6. Difracción de Rayos X (DRX)

La historia de los Rayos X se remonta a los experimentos del científico británico William Crookes, que investigó en el Siglo XIX los efectos de ciertos gases al aplicarles descargas de energía. Posteriormente el físico alemán de nombre Wilhelm Conrad Roentgen descubrió una

extraña radiación que por ser desconocida fue llamada radiación X. Pero fue el físico alemán Max Von Laue a quien se le ocurrió por primera vez que un sólido cristalino podría formar una red de difracción de rayos X. Desde su descubrimiento en 1912 por Max Von Laue, la difracción de rayos X ha proporcionado un medio adecuado y práctico para la identificación cualitativa y semicuantitativa de compuestos cristalinos y sobre el ordenamiento y espaciado de los átomos en materiales cristalinos. El método de difracción de rayos X en general y en particular de polvo cristalino es el único método analítico capaz de suministrar información cualitativa y cuantitativa sobre los compuestos cristalinos presentes en un sólido, basándose en el hecho de que cada sustancia cristalina presenta un patrón de difracción único. Así, pueden compararse un patrón de una muestra desconocida y el de una muestra patrón, y determinar su identidad [31].

Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de elevada energía o por transiciones de electrones que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de onda de los rayos X comprende desde aproximadamente 10^{-6} nm hasta 10 nm, sin embargo la espectroscopia de rayos X convencional se limita, en su mayor parte, a la región de aproximadamente 0,01 nm a 2,5 nm.

La técnica de DRX consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el sólido sujeto a estudio. La interacción entre la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa dan lugar a una difracción. Al producirse la difracción tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos difractados, ya que las distancias entre los centros de difracción son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El efecto acumulativo de esta difracción producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz. En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales, como se muestra en la Fig. 2.6.1.

La ley de Bragg establece una relación entre el ángulo de difracción y las distancias interplanares en un cristal:

$$2d\sin\theta = m\lambda$$

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

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

Los requisitos para la difracción de rayos X son: (1) que el espaciado entre las capas de átomos sea del orden de la longitud de onda de la radiación y (2) que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

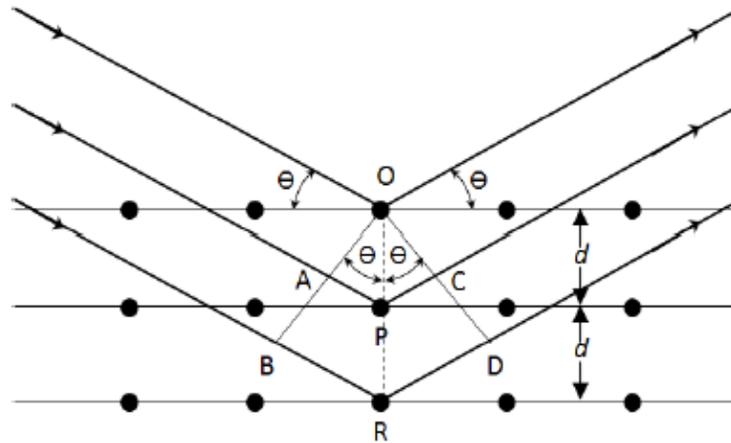


Fig. 2.6.1. Interacción entre los rayos X y la estructura cristalina de un material

2.7. Espectroscopia de Ultravioleta Visible (UV/VIS)

La espectroscopia de UV/VIS es una técnica de caracterización en la que la absorbancia del material se estudia como función de la longitud de onda. La región visible del espectro se encuentra en el rango de longitud de onda de 380 nm (violeta) a 740 nm (rojo) y la región cercana al ultravioleta se extiende a longitudes de aproximadamente 200 nm.

La espectroscopia UV/VIS se basa en el análisis de la cantidad de radiación electromagnética que puede absorber una muestra en función de la cantidad de sustancia presente. Todas las técnicas de absorción suponen que cuando una radiación incide sobre una muestra se produce una absorción parcial de esta radiación, lo que hace que se produzca una transición entre los niveles energéticos de la sustancia: átomo, molécula o ion, pasando ésta al estado excitado, el

resto de radiación es transmitida. Así analizando una u otra podemos relacionar la cantidad de especie activa presente en la muestra.

Esta técnica es muy importante ya que uno de los criterios para definir si el material que se está sintetizando tiene la configuración de nanopartícula, es la absorción óptica. En nuestro caso se midió absorción óptica por reflectancia difusa, de acuerdo al modelo de Kubelka-Munk [32-34].

Este modelo considera que la muestra es opaca y está formada por un material homogéneo. Al ir penetrando la luz en el material, parte de la luz es absorbida, otra parte es dispersada por la superficie, de manera aleatoria en todas direcciones como se observa en la Fig. 2.7.1.

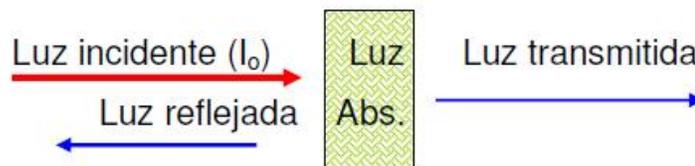


Fig. 2.7.1. Esquema de interacción de la luz con la materia

2.8. Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía Electrónica de Transmisión (TEM; “Transmission Electron Microscopy”) [35,36] consiste en irradiar una fina película de muestra (no más de 100 nm de grosor, para que ésta sea transparente a los electrones) con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, con una energía elevada de 100 keV o superior. Como se muestra en la Fig. 2.8.1, parte de estos electrones son transmitidos, otra parte son dispersados y otra parte da lugar a interacciones que producen distintos fenómenos como emisión de luz, electrones secundarios, electrones retrodispersos, electrones Auger y rayos X. Todas estas señales se pueden emplear para obtener información sobre la naturaleza de la muestra (morfología, composición, estructura cristalina y estructura electrónica, etc.). El TEM emplea la transición/ dispersión de los electrones para formar imágenes, la difracción de los electrones para obtener información de la estructura cristalina y emisión de rayos X característicos para conocer la composición elemental de la muestra.

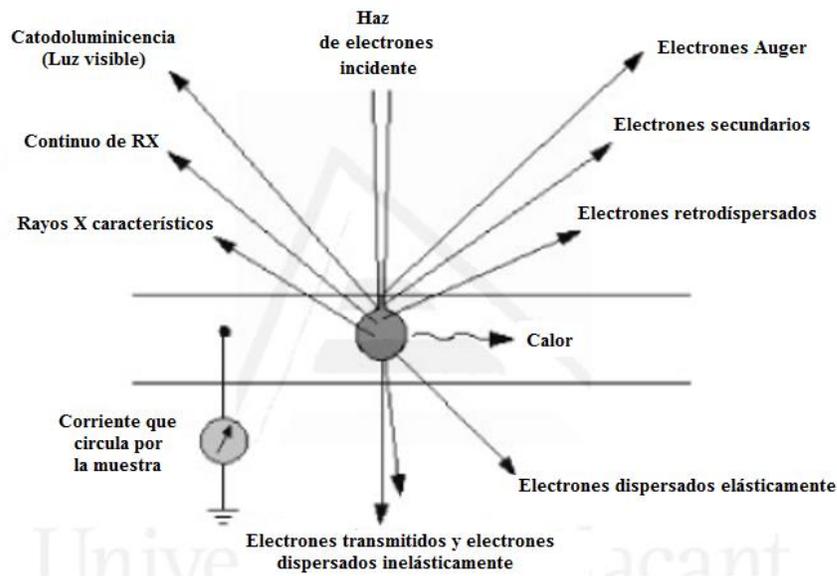


Fig. 2.8.1. Esquema de la interacción de haz electrones con la muestra en el TEM

Así, los electrones que se emplean en TEM para el análisis de la muestra son aquellos que la atraviesan. Los electrones que atraviesan la muestra pueden sufrir dispersión al interactuar con ésta (elástica o inelástica) o no experimentar cambio alguno en su trayectoria. De estos tres tipos de electrones, los dispersados elásticamente son los responsables de la formación de imágenes de difracción, los no dispersados forman imágenes directas del material y los dispersados de forma inelástica son los responsables del ruido de fondo presente en toda la imagen de microscopía electrónica.

Un microscopio electrónico de transmisión, cuyo esquema se muestra en la Fig. 2.8.2 nos proporciona dos tipos de información complementaria:

- ✓ Obtención de la imagen directa del material por análisis de electrones transmitidos no dispersados.
- ✓ Obtención del llamado *diagrama de difracción* a partir del análisis de la distribución espacial de los electrones dispersados elásticamente. A partir de este diagrama se puede obtener una gran cantidad de información acerca de la disposición de los átomos en el sólido. Dependiendo de la cristalinidad del material, se pueden obtener distintos tipos de diagramas de difracción: un material amorfo o de tamaño de cristal muy pequeño (incluso

para los electrones) aparece como una serie de anillos difusos. Si la muestra consiste en varios cristales con distintas orientaciones, el diagrama presenta el aspecto de varios anillos concéntricos. Cuando se trata de un monocristal, el diagrama consta de puntos regularmente distribuidos. A partir de la medida de la distancia, bien entre los puntos, bien entre los anillos del diagrama, se obtiene información de las distancia interplanares de cada material.

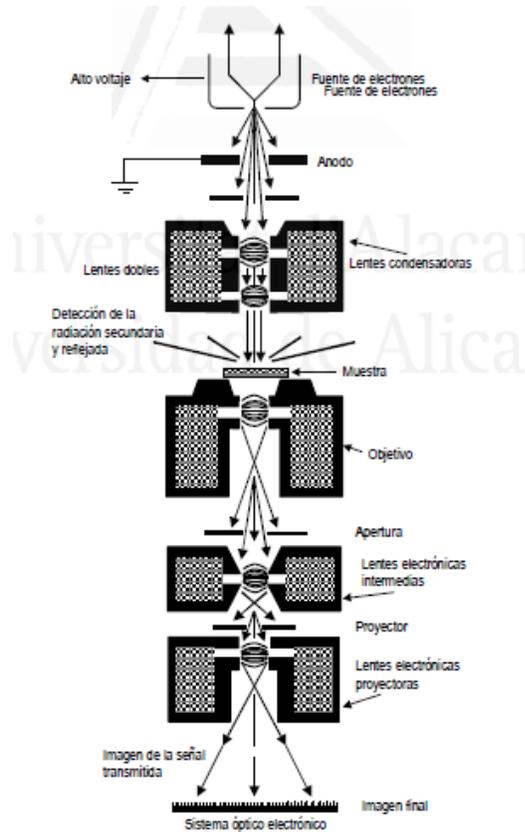


Fig. 2.8.2. Esquema del microscopio electrónico de transmisión

El bombardeo de la muestra con electrones produce la emisión de Rayos X característicos cuya energía depende del elemento presente. Los electrones considerados como partículas son un tipo de radiación ionizante, es decir, son capaces de quitar electrones de las capas más internas de los átomos con los que interactúan lo que produce la ionización de éstos. En este estado un electrón de una capa más externa salta inmediatamente a la capa deficitaria, y rellena el hueco producido. Este salto implica liberación de energía, cuyo valor es igual a la diferencia entre las energías que tenía cada electrón en su orbital correspondiente, esta energía se manifiesta de dos formas: electrones Auger y Rayos X y es característica de cada elemento. Cuando se representa la

intensidad de esta radiación electromagnética frente a su energía se obtiene un espectro de rayos X, constituidos por una serie de picos, designados como líneas, de intensidad variable, a los que se denominan rayos X característicos, que está superpuesto a un fondo continuo de menor intensidad (Rayos X continuos).

El microscopio electrónico de transmisión que se ha empleado en el presente trabajo de investigación es de la Marca: JEOL, modelo JEM-2010F del Departamento de Física de la Universidad de Sonora (ver Fig. 2.8.3).



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

2.9. Espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico o inorgánico permitiendo así su identificación.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es

dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar y examinar mediante la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio frecuencial, resultando de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como efecto Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$ son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencias observadas en el fenómeno de dispersión Raman, son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones se realizan a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que interviene y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de la energía molecular. Cuando los fotones del haz de la luz incidente, con energía $h\nu_0$ mucho mayor a la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesa pero una pequeña fracción son dispersados (del orden de 1 fotón dispersado por cada 10^{11} incidentes). Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado este fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

2.10. Microscopia electrónico de barrido (SEM)

SEM “Scanning electron microscope” por sus siglas en inglés, es un tipo de microscopio electrónico que produce imágenes mediante el enfoque de un flujo de electrones de alta energía sobre la superficie de una muestra. Tales imágenes se crean por la interacción de los electrones incidentes con los átomos de la superficie. El tipo de señales es variado, y puede incluir electrones secundarios, rayos X característicos del material, y electrones “retrodispersados”. Estas imágenes nos permiten caracterizar tridimensionalmente la forma de la superficie. La resolución espacial de estas imágenes depende del tamaño del punto focal de los electrones incidentes. A su vez, el área de enfoque, junto con el volumen de interacción es grandes en comparación con las distancias interatómicas, por lo que la resolución final de la imagen SEM no es suficiente para observar átomos individuales.

En un SEM típico, los electrones son termoiónicamente emitidos desde un cátodo de tungsteno, o de hexaboruro de lantano, y son acelerados hacia el ánodo. La energía de estos electrones anda entre 100 eV hasta 100 keV. Dichos electrones se enfocan mediante uno o dos lentes (condensadores) en un punto de 0.4 a 5 nm de extensión. Una columna de electrones constituye la parte principal de un microscopio electrónico de barrido, como se observa en la Fig. 2.10.1.

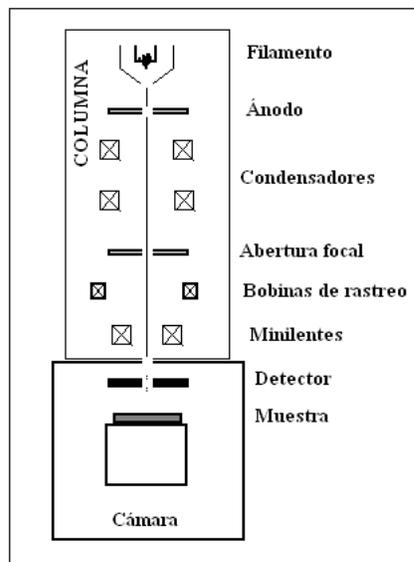


Fig. 2.10.1. Diagrama esquemático de un equipo SEM, mostrando la columna y las partes principales

2.11. Química Cuántica Computacional

Cuando a principios del siglo XX se desarrolla la mecánica cuántica especialmente para describir el comportamiento de átomos y moléculas, esta fue incorporada con la química y se desarrolla la Química Cuántica, la cual a partir de las leyes de la Mecánica Cuántica obtiene información teórica (sin medidas experimentales) de sistemas químicos moleculares para la descripción de propiedades. Para dichos cálculos se desarrollaron métodos matemáticos complicados entre los que se destacan los llamados “Métodos Semiempíricos”, los “Métodos Ab Initio” y el “Método de la Teoría de los Funcionales de la Densidad”. Sin embargo, la complejidad y el gran número de ecuaciones a resolver en un estudio teórico de sistemas moleculares complejos hace que el cálculo mecano-cuántico de las mismas, a través de los métodos anteriormente mencionados, sea extremadamente difícil y extendido por lo que se hace necesario el uso de los métodos computacionales, de ahí el nombre de “Química Cuántica Computacional”. Con el nacimiento de la Química Cuántica Computacional, la cual al utilizar los resultados de la química teórica incorporados en algún software, permitió realizar estudios teóricos de estas estructuras moleculares de una manera eficiente y eficaz, logrando éstos convertirse en un complemento importante para los resultados experimentales, además de llegar a predecir propiedades de sistemas moleculares que hasta esa fecha (mediados del siglo XX) no había sido posible conocer, por ser estudios de muy difícil acceso a una metodología experimental.

Más concretamente la química computacional es una disciplina que permite la investigación teórica de átomos, moléculas y macromoléculas mediante un sistema de ordenadores o actualmente incluso con ordenadores personales, cuando la investigación de laboratorio se hace inapropiada, impracticable o peligrosa.

Debido al gran auge y avance (aumento en la potencia) de las computadoras se han desarrollado métodos computacionales para el estudio de estructuras moleculares, los cuales se han convertido en una herramienta indispensable en el estudio teórico de estructuras electrónicas de sistemas moleculares complejos.

En la actualidad existen en el mercado una gran variedad de paquetes computacionales tanto comerciales como académicos que permiten la implementación de la Química Cuántica

Computacional. Entre estos se encuentra el Gaussian 09W [37], paquete computacional utilizado en esta investigación, programa que permite hacer cálculos mecano-cuánticos y semiempíricos de estructuras electrónicas de tipos DFT, HF, MP2, cálculos configuracionales, etc., permitiendo modelar sistemas químicos, ya sea en estado fundamental y/o excitados tanto en fase gaseosa como en soluciones. Gaussian 09W predice las energías, estructuras moleculares y frecuencias vibracionales de estos sistemas, junto con numerosas propiedades físicas. Se puede utilizar para estudiar moléculas y reacciones bajo una amplia gama de condiciones, incluyendo ambas especies estables y otros compuestos que son difíciles o imposibles de observar experimentalmente como productos intermedios de corta vida y estructuras de transición. Este paquete computacional fue publicado inicialmente en 1970 por John Pople y su grupo de investigación en la Universidad Carnegie-Mellon University como Gaussiano 70.

Gaussian se convirtió rápidamente en un programa de estructura electrónica popular y ampliamente utilizado. Una de las principales ventajas que presenta el paquete computacional Gaussian 09W es que puede utilizar una interfase gráfica (el GaussView o el Chem3D) con la cual se puede construir y visualizar las moléculas en estudio así como facilitar la introducción de los datos de entrada para darle la orden al programa de realizar los respectivos cálculos. Además, a nivel mundial es uno de los paquetes más completos y utilizados para realizar este tipo de trabajos.

Los métodos utilizados por este paquete computacional buscan una solución bastante aproximada de la ecuación de Schrödinger y entre estos se encuentran los métodos “Métodos Semiempíricos”, los “Métodos Ab Initio”. El Método de la Teoría de los Funcionales de la Densidad es el utilizado en nuestra investigación debido a que nos proporciona soluciones más aproximadas de las estructuras a simular.

2.12. Teoría de los funcionales de la densidad (DFT).

El método de Teoría de los funcionales de la densidad (DFT: Density Functional Theory), establece que la energía electrónica del estado fundamental, la función de onda y todas las demás propiedades electrónicas, están determinadas completamente por la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$ [38], y que depende sólo de tres variables x , y y z , independientemente del número de electrones del sistema y sin necesidad de recurrir a la función de onda del sistema, lo cual la hace mucho más

fácil de calcular. Esto ha hecho posible que DFT pueda aplicarse a sistemas mucho más grandes, cientos o incluso miles de átomos. En parte por esta razón, DFT se ha convertido en el enfoque de estructura electrónica más utilizado hoy en día, especialmente en la comunidad de la física de la materia condensada.

Este método es hoy en día uno de los más utilizados en el campo del estudio de estructuras electrónicas no sólo por su mayor simplicidad, sino por la precisión que ofrece en los resultados. Su principal ventaja radica en que debido a la reducción en el número de variables de la función que se maneja en el procedimiento de cálculo, disminuye considerablemente la complejidad de las integrales lo cual tiene su consecuencia en una disminución del tiempo de cálculo, en comparación con respecto a la teoría de Hartree-Fock. La idea básica detrás de DFT es que la energía de un sistema electrónico puede ser escrita en término de la densidad de probabilidad del electrón $\rho(\mathbf{r})$. Para sistemas de n electrones $\rho(\mathbf{r})$, denota la densidad electrónica total en un punto particular del espacio (\mathbf{r}). La energía electrónica E se dice que es un funcional de la densidad del electrón, denotada por $E[\rho]$, en este sentido, para una función dada $\rho(\mathbf{r})$, hay una única energía.

La idea de la utilización de la densidad de electrones en lugar de la función de onda comienza con los primeros trabajos de Thomas y Fermi [39-40]. Donde define la densidad electrónica como:

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\psi(X_1, X_2, \dots, X_N)|^2 ds_1 X_2 \dots X_N \quad (2.12.1)$$

Donde $\rho(\mathbf{r})$ determina la probabilidad de encontrar cualquiera de los N electrones dentro del volumen \mathbf{r} , pero con spin arbitrario, mientras que los $N-1$ electrones tienen posiciones y spin arbitrarios. Esta es una función simple no negativo de tres variables, x , y , y z , integrando al número total de electrones, se tiene:

$$\int \rho(\mathbf{r}) dr = N \quad (2.12.2)$$

En la teoría de Thomas- Fermi, la energía cinética de los electrones se deriva de una teoría estadística cuántica basada en la de un gas de electrones uniforme, pero la interacción entre

electrón- núcleos y electrón - electrón son tratados clásicamente. Dentro de este modelo, la energía cinética de los electrones está definida como:

$$T[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (2.12.3)$$

Con

$$C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} = 2.871$$

De la ecuación de arriba, la aproximación se base en que la energía cinética del electrón depende exclusivamente de la densidad electrónica. Añadiendo la interacción entre electrón-núcleos y electrón-electrón en la ecuación 2.12.3, una energía total en término de la densidad electrónica es obtenida:

$$E[\rho] = C_F \int \rho^{5/3}(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} - Z \int \frac{\rho(\mathbf{r})}{r} \, d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \quad (2.12.4)$$

El segundo y tercer término son las interacciones electrón-núcleo y electrón-electrón respectivamente. La importancia de este modelo de Thomas-Fermi, no es lo bien que funciona en el cálculo de la energía del estado fundamental y la densidad, sino más bien, como una ilustración de que la energía se puede determinar puramente, usando la densidad de electrones.

La moderna teoría de los funcionales de la densidad nació en 1964 cuando Pierre Hohenberg y Walter Kohn sientan las bases de la Teoría de los Funcionales de la Densidad al demostrar dos teoremas, uno de existencia y otro de unicidad que validan el método.

En el teorema 1, Hohenberg y Kohn demostraron [41], que para moléculas con un estado fundamental no degenerado, la energía molecular del estado fundamental, la función de onda y otras propiedades electrónicas están determinadas unívocamente por la densidad de probabilidad electrónica del estado fundamental $\rho_0(x, y, z)$, es decir, demuestran la existencia de un mapeo uno a uno entre la densidad electrónica del estado fundamental y la función de onda del estado fundamental de un sistema de muchas partículas.

El segundo teorema de Hohenberg y Kohn establece que la densidad electrónica del estado fundamental corresponde a un mínimo de la energía electrónica del sistema, la cual puede obtenerse mediante un procedimiento de minimización similar al desarrollado en el método Hartree-Fock. Así, para una función de onda y un hamiltoniano de prueba, se puede evaluar un valor de energía que será mayor o igual al de la energía del estado fundamental real E_0 .

Del primer teorema establece una relación entre un potencial externo y la densidad electrónica y demuestra que no hay dos diferentes potenciales externos que pueden dar la misma $\rho(\mathbf{r})$. Así, $\rho(\mathbf{r})$ únicamente determina $v(\mathbf{r})$ y todas las propiedades en estado fundamental. Con esto se puede escribir E explícitamente como una función de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$.

$$\begin{aligned} E[\rho] &= T[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \end{aligned} \quad (2.12.5)$$

Donde

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.12.6)$$

Como $F_{HK}[\rho]$ solo depende de ρ y es independiente de cualquier potencial externo $v(\mathbf{r})$. Entonces $F_{HK}[\rho]$ es una función universal de ρ .

El segundo teorema se desprende directamente del anterior, y se puede formular del siguiente modo:

$$\text{Dado } \rho'(\mathbf{r}) \text{ tal que } \int \rho'(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N \text{ y } \rho'(\mathbf{r}) \geq 0; \rightarrow E(\rho') \geq E_0 \quad (2.12.7)$$

Esto equivale a decir que ρ_0 minimiza el funcional de la energía $E(\rho)$

Aunque el teorema de Hohenberg-Kohn proporcionado una prueba, definiendo que en principio, la energía total podría obtenerse a partir de la densidad de estado fundamental, aunque todavía no se conocía como obtener $\rho(\mathbf{r})$ o $F_{HK}[\rho(\mathbf{r})]$. No es hasta 1965, cuando Kohn y Sham [42] publican un artículo el cual transforma la teoría de los funcionales de la densidad en una teoría de estructura electrónica. Kohn y Sham reconocieron que el fracaso de la teoría de Thomas-Fermi se debió principalmente a la mala descripción de la energía cinética. Para abordar este problema se

decidió volver a introducir la idea de uno orbitales de electrones y la aproximación de la energía cinética del sistema por la energía cinética de los electrones no interactúan. Esto condujo a la ecuación central en Kohn-Sham de la DFT. La cual es expresada así:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right) \phi_i = \epsilon \phi_i \quad (2.12.8)$$

Aquí ϕ_i son los orbitales de Kohn-Sham y la densidad electrónica es expresada por:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i|^2 \quad (2.12.9)$$

Los términos al lado izquierdo de la ecuación 2.12.8 son: la energía cinética de los sistemas de referencia no interactuante, el potencial externo, el potencial de Hartree y el potencial de intercambio de correlación, respectivamente. ϵ , es la energía de orbital de Kohn-Sham. El potencial de intercambio y correlación es dado por:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (2.12.10)$$

Donde $E_{xc}[\rho]$ es el funcional de intercambio y correlación. Además se define un potencial efectivo v_{eff} , el cual es:

$$v_{eff} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.12.11)$$

Por consiguiente la ecuación 2.12.8 la podemos reescribir en forma más compacta como:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff} \right) \phi_i = \epsilon \phi_i \quad (2.12.12)$$

Finalmente, la energía total puede determinarse a partir de la densidad resultante de la siguiente forma:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \iint \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (2.12.13)$$

Las ecuaciones 2.12.9 y 2.12.10 y 2.12.12 son las célebres ecuaciones de Kohn- Sham.

Por último, la energía total se calcula a partir de la ecuación 2.12.13 con la densidad de electrones final.

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

Generalmente se busca E_{xc} , y para encontrar el valor más exacto posible de dicha cantidad se emplean diferentes propuestas conocidas como “Funcionales de Intercambio y Correlación”. Es importante notar que la existencia de E_{xc} , permite evaluar sistemas extendidos, incluyendo la correlación, y de allí la importancia del esfuerzo en encontrar el valor exacto. Una de las primeras propuestas se conoce como la “Aproximación de la Densidad Local” (LDA: Local Density Approximation), le siguen la “Aproximación de la Densidad de Spin Local” (LSDA: Local Spin Density Approximation), “Aproximación de Gradiente Generalizado” (GGA: Generalised Gradient Approximation) y los llamados “Funcionales Híbridos”, entre las más importantes.

A continuación se describir las aproximaciones de LSDA y los funcionales Híbridos los cuales son las que se utilizan en este trabajo de investigación en particular el funcional híbrido B3LYP.

2.13. La aproximación de la densidad de spin local (LSDA)

La aproximación de LSDA (Local Spin Density Approximation) se caracteriza porque permite diferentes orbitales espaciales para electrones con spins diferentes, por lo que da mejores resultados para configuraciones de capa abierta y geometrías moleculares próximas a la disociación. La energía de correlación-intercambio se determina para un gas de electrones de spin polarizado con densidades de spin ρ_α y ρ_β . Esta aproximación, obtiene buenos resultados en

cálculos de geometrías de equilibrio molecular, así como de frecuencias vibracionales y momentos dipolares [43]. Sin embargo, produce resultados imprecisos de las energías de atomización.

2.14. Funcionales híbridos

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

En la última década, el funcional más utilizado en cálculos DFT es el híbrido B3LYP (o Becke3LYP), donde se incluye un término para el funcional de intercambio corregido (E_x^{GGA}) ideado por Becke y un término para el funcional de correlación corregido (E_c^{GGA}) ideado por Lee, Yang y Parr; el 3 indica que contiene tres parámetros empíricos cuyos valores se eligieron para optimizar su rendimiento. Este funcional es ampliamente utilizado con buena aproximación para los cálculos precisos de clústers de estructuras metálicas y óxidos[44-45]

CAPÍTULO 3.

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se describen los diferentes materiales utilizados en la síntesis del semiconductor, así como el método seguido para la elaboración de las nanopartículas metálicas y semiconductoras. De igual forma se especifica la metodología realizada para el estudio de parámetros de estabilidad y propiedades vibracionales de los clústers de $(AgS)_n$.

3.1. Materiales.

Para la síntesis de las nanopartículas de Ag_2S se usaron las zeolitas sintéticas F9-NaX y la A4 como matriz, cuyas formulas $Na_2O Al_2O_3 2.5 SiO_2 27 H_2O$ y $Na_{12} [(SiO_2)_{12} (AlO_2)_{12}] 27 H_2O$ respectivamente, estas zeolitas tienen un tamaño de cavidad sodalita de 0.6 nm y 0.66 nm con un tamaño de ventana de 0.4 nm y tamaño de superjaula de 1.13 y 1.25 nm respectivamente.

En la tabla 3.1.1 se enlistan los reactivos utilizados en los diferentes procesos desarrollados para la síntesis de nanopartículas de Ag_2S en los dos tipos de zeolita.

Tabla 3.1.1. Reactivos utilizados en la síntesis de nanopartículas de Ag_2S

Formula material	Nombre	CAS	Marca
$Na_2O Al_2O_3 2.5 SiO_2 27 H_2O$	Zeolita F9-NaX		Wako Chemicals
$Na_{12} [(SiO_2)_{12} (AlO_2)_{12}] 27H_2O$	Zeolita A4		Wako Chemicals
$AgNO_3$	Nitrato de plata	7761-88-8	Sigma-Aldrich
$Na_2S \cdot 9H_2O$	Sulfuro de sodio	1313-84-4	Prod. Quím. Monterrey

3.2. Síntesis de nanopartículas

La obtención de las nanopartículas de sulfuro de plata se hace por el método de síntesis en solución acuosa, controlando: temperatura, molaridad y tiempo de reacción. En esta investigación fueron preparadas nanopartículas con diferentes molaridades de AgNO_3 y Na_2S (precursores utilizados en la síntesis de nuestros materiales). La tabla 3.1.2 se especifica las diferentes molaridades utilizadas en ambos precursores, así como, la cantidad de Na_2S utilizadas en la preparación de las muestras.

Tabla 3.1.2. Molaridades y cantidades de los precursores para la síntesis de nanopartículas de Ag_2S

Molaridad de AgNO_3 (mol/L)	Volumen de AgNO_3 (mL)	Molaridad del Na_2S (mol/L)	Volumen de Na_2S (mL)
0.075	30	0.1	30
0.02	25	0.001	20
0.01			10
0.005			5
0.001			1
0.0005			0.5

La síntesis de las nanopartículas dentro de la zeolita se realiza en dos etapas principales. Pero para esto es necesario hidratar la zeolita con el fin de liberar espacio dentro de las cavidades de las misma y crear el medio propicio para el transporte de iones platas a las cavidades de este, para ello se hidrataron las zeolitas con 50 y 10 ml (diferentes cantidades por las diferentes molaridades empleadas) de agua desionizada por 24 horas y luego se pone a una temperatura de 50°C por 0.25 horas con agitación magnética.

Las dos etapas mencionadas anteriormente en el proceso de síntesis son las siguientes:

Etapa I. Intercambio del ion Ag^+ : Una vez que tenemos la zeolita hidratada y a una temperatura de $50^{\circ}C$ se lleva a cabo el intercambio iónico entre el Na (que se encuentran como ion intercambiable) y la Ag^+ , 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 pone la zeolita en contacto con soluciones de 25 ml y 30 ml de nitrato de plata con la molaridad deseada, durante 25 minutos con agitación magnética. La zeolita en la solución se coloca en baño químico a $50^{\circ}C$, posteriormente se lava exhaustivamente con 100 ml de agua desionizada para eliminar la plata que pudiera estar localizada en forma residual fuera de las cavidades de la zeolita. En esta etapa obtenemos el sistema zeolita- Ag^+ donde el Ag^+ se encuentra formando enlaces con el oxígeno de una molécula de AlO_2 de la estructura de la zeolita o con el oxígeno del agua coordinada en la zeolita.

Etapa II. Reacción del ion S^{2-} con el ion Ag^+ : Se coloca la muestra de zeolita- Ag^+ en una solución 30 ml y 25 ml (dependiendo de la molaridad) de Na_2S al 0.1 y 0.001 M a una temperatura constante de $50^{\circ}C$ durante 25 minutos con agitación magnética, la temperatura constante se logra mediante el uso de un baño químico al que se le ha agregado un aditamento que hace posible que la mezcla de la zeolita y la solución fuente del ion S^{2-} se realice a la misma temperatura. Este aditamento también hace posible la agitación magnética durante el tiempo que la muestra está en reacción a temperatura constante. Después del tiempo de síntesis, la muestra se lava exhaustivamente con agua desionizada para eliminar residuos que pudieran localizarse fuera de las cavidades de la zeolita. Finalmente la muestra es colectada y colocada a una temperatura de $50^{\circ}C$ aproximadamente en el interior de una campana de vacío. Para esta tarea se utilizaron los dispositivos mostrados en las Figs. 3.2.1 y 3.2.2.



Fig. 3.2.1. Baño químico, filtro Buchner y matraz Kitazato



Fig. 3.2.2. Equipo de recuperación de muestra por filtración

3.3. Clústers de mínima energía de Ag₂S

Para los cálculos de los clústers de (AgS)_n se adoptó el método de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT), utilizando el modelo teórico basado en las aproximaciones de LSDA y B3LYP, ambos extendidos al conjunto de funciones base LAND2DZ.

Los cálculos se realizaron utilizando el programa Gaussian 09W, el cual permite calcular la energía del estado fundamental y de los estados excitados, los orbitales moleculares, optimizar la geometría, frecuencia vibracionales etc. Un esquema de la metodología seguido en esta parte de la investigación se muestra en la Fig. 3.3.1, la cual se explica o lleva a cabo es dos fases.

Fase I: Consistió en el diseño y construcción de las estructuras moleculares objetos de estudio utilizando para ello la interfaz gráfica del Gaussian 09W, el GaussView 5.0.8. Una vez diseñadas las diferentes estructuras moleculares y al guardarlas el GaussView 5.0.8 proporciona un archivo de entrada (Input) que contiene información importante.

La importancia del archivo de entrada proporcionado por el GaussView radica en que, a partir de él, se puede empezar a correr el cálculo simplificando en gran medida el proceso, ya que si se hace directamente desde el Gaussian habría que introducir a mano todos los datos de la estructura a calcular, lo que generaría un proceso de investigación adicional.

Fase II: Una vez diseñadas las diferentes estructuras moleculares, se procedió a realizar un cálculo de optimización más frecuencia, incluyendo en este un cálculo de frecuencia Raman y utilizando como herramienta de cálculo los algoritmos computacionales que se tienen a disposición en el paquete de programas Gaussian 09W, a través del modelo químico LSDA/LAND2DZ. Cuando la estructura ya está optimizada con LSDA/LAND2DZ, se procede a realizar un cálculo igual con ella, pero esta vez utilizando el modelo químicos B3LYP/LAND2DZ. En este proceso Gaussian intenta hallar la configuración espacial de los núcleos que garanticen la mínima energía del sistema molecular. Partiendo de la geometría inicial incluida en el archivo de entrada, procede a encontrar una geometría de menor energía, para ello varía las posiciones de los núcleos realizando sucesivos cálculos Single Point (S.P o de punto único) donde en cada punto se calcula la fuerza sobre cada átomo evaluando el gradiente (primera derivada) de la energía con respecto a las coordenadas de las posiciones atómicas ayudando al programa a decidir sobre la próxima geometría a tratar. El

procedimiento se repite hasta que la magnitud del gradiente es muy cercana a cero indicando que se ha encontrado un “mínimo local de la energía”.

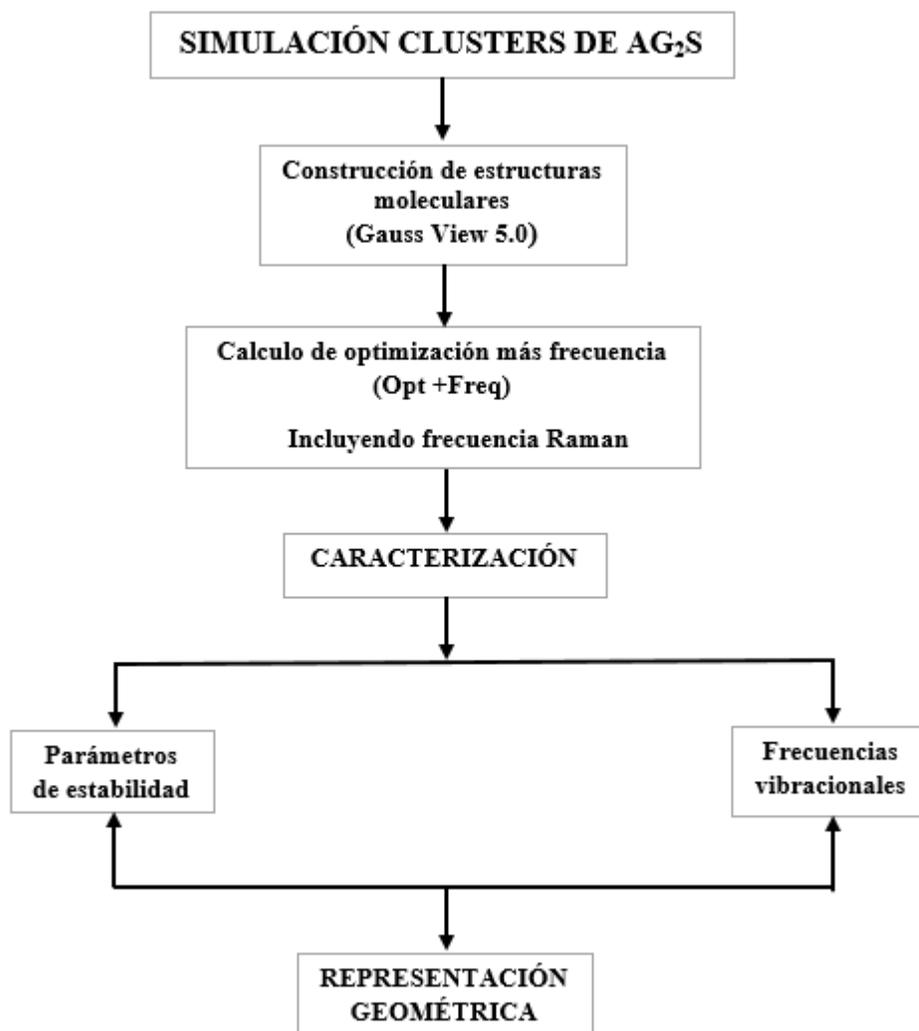


Fig. 3.3.1. Esquema de la secuencia metodológica seguida en el proceso de simulación

CAPÍTULO 4.

RESULTADOS Y ANÁLISIS EXPERIMENTAL

En este capítulo se analizan los resultados obtenidos en cada una de las etapas realizadas en el proceso de caracterización experimental del metal y el semiconductor. Para dicha caracterización se utilizaron técnicas como: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM), Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia de Ultravioleta-Visible y Espectroscopia Raman. Las Muestras fueron preparadas para su análisis de acuerdo con la técnica de caracterización a usarse. Los datos recabados para cada técnica son almacenados y los espectros obtenidos con esta información son analizados y contrastados posteriormente. Los resultados para las técnicas DRX, Raman y Absorción Óptica son presentadas en forma gráfica, para lo cual se utilizó el programa ORIGIN 9.1.

4.1. Microscopía Electrónica de Barrido

Para la obtención de las imágenes mostradas se utilizó el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*), marca Phillips, modelo XL-30 ESEM, equipado con espectrómetro de energía dispersiva de rayos X marca EDAX del CINVESTAV-Unidad Querétaro. Las muestras fueron preparadas dispersando el polvo (obtenido de la síntesis) en agua desionizada y luego dispersadas sobre un placa de silicio cristalino y posteriormente fueron recubiertas con carbono, tratamiento especial para la caracterización en este equipo.

En la Fig. 4.1.1 se exhibe una imagen obtenida por microscopía electrónica de barrido, correspondientes a cristales de zeolita sintética F9-NaX pura. En ella se pueden visualizar que los cristales de la zeolitas tienen geometría irregular y un tamaño de aproximadamente 4 μ m.

La Fig. 4.1.2 muestra imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido correspondientes a cristales de nuestra zeolita sintética F9-NaX alojando plata en sus cavidades. En ella no se pueden observar los clústers de plata ya que la resolución del equipo no es suficiente (es de aproximadamente 200 nm). En ella se pueden visualizar solo los cristales de zeolitas con geometría irregular y un tamaño del orden de los 4 μ m.

La Fig. 4.1.3 muestra imágenes SEM correspondientes a cristales de zeolita sintética F9-NaX alojando sulfuro de plata en sus cavidades. En esta se observa una situación muy similar a la figura anterior.

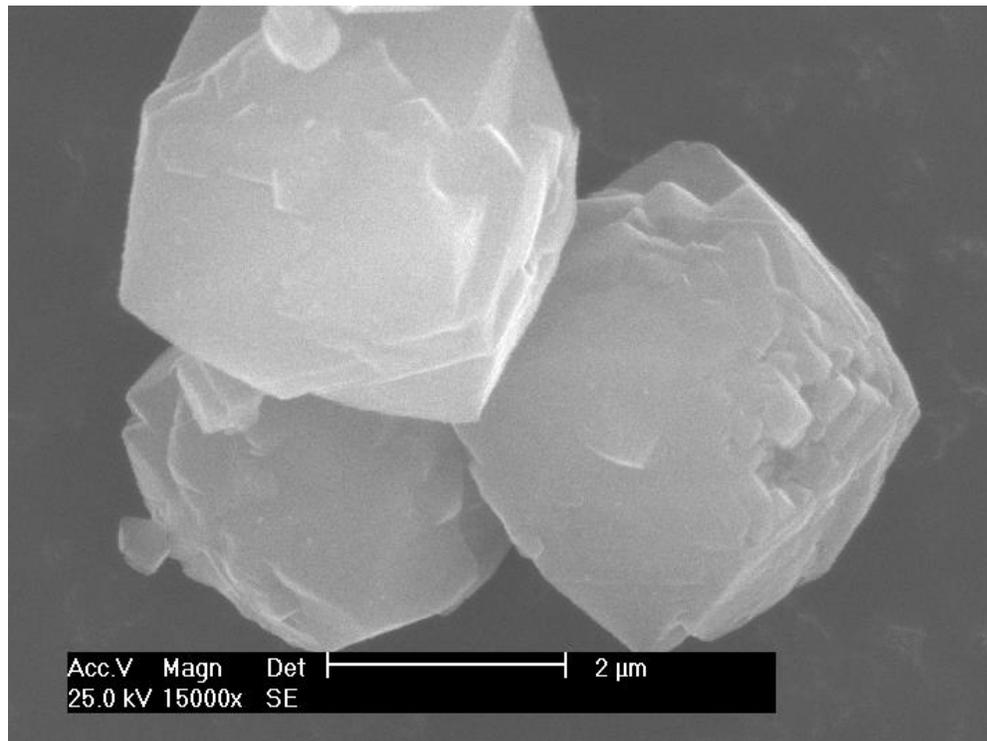


Fig. 4.1.1. Imagen SEM de Zeolita F9-NaX

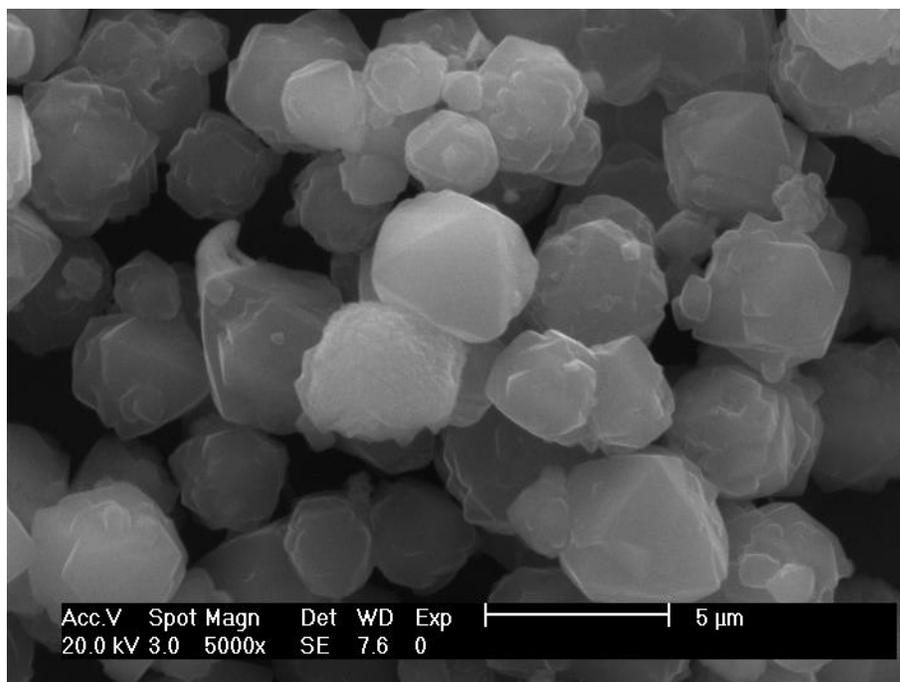


Fig. 4.1.2. Imagen SEM de Zeolita F9-NaX alojando Ag

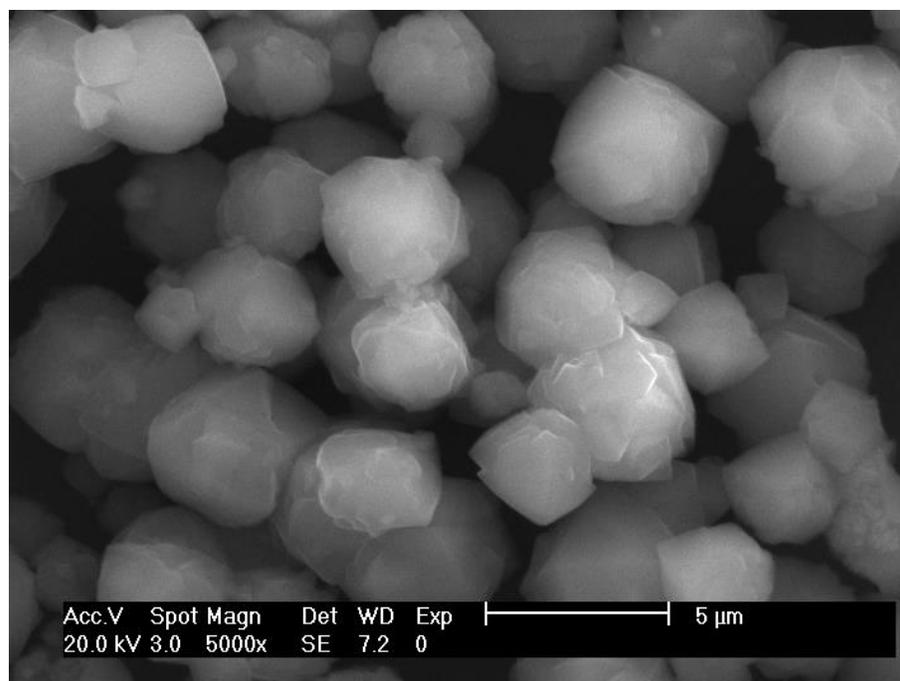


Fig. 4.1.3. Imagen SEM de Zeolita F9-NaX alojando Ag₂S

4.2. Microscopía Electrónica de Transmisión

Las imágenes recopiladas en esta sección del trabajo experimental fueron obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión de la marca; JEOL, modelo JEM-2010F del Departamento de Física de la Universidad de Sonora, usando un voltaje de aceleración de 200 keV, y con una resolución espacial estructural de 2.31 Å. La composición química de las muestras se obtuvo por EDS. Este equipo de microanálisis de la compañía Bruker Nano GmbH modelo XFlash 5030 que se encuentra acoplado al TEM. Para la medición de las muestras, primeramente se les realizó una molienda mecánica en un mortero de ágata, con el fin de reducir el tamaño de grano de la zeolita y seguidamente fueron disueltas en agua desionizada y dispersadas por ultrasonidos, para posteriormente ser depositada en una rejilla de cobre. Finalmente las muestras son secadas al vacío.

En la Fig. 4.2.1 se exhibe una imagen TEM correspondiente a un cristal de zeolita F9-NaX alojando Ag (la zeolita fue tratada con AgNO_3 a la molaridad de 0.02 M), en la imagen podemos apreciar claramente nanopartículas emergiendo y sobre la superficie del cristal de zeolita, así como una distribución en forma regular sobre la superficie del mismo, en ella también podemos observar que las nanopartículas tienen forma aproximadamente esférica y bien definida.

Realizando un histograma de tamaño (ver Fig. 4.2.2.) de las nanopartículas mostradas en la figura anterior, se encontró que el mayor número de las nanopartículas así sintetizadas tiene un tamaño entre 3 y 5 nm, siendo el tamaño promedio de estas de aproximadamente 4 nm.

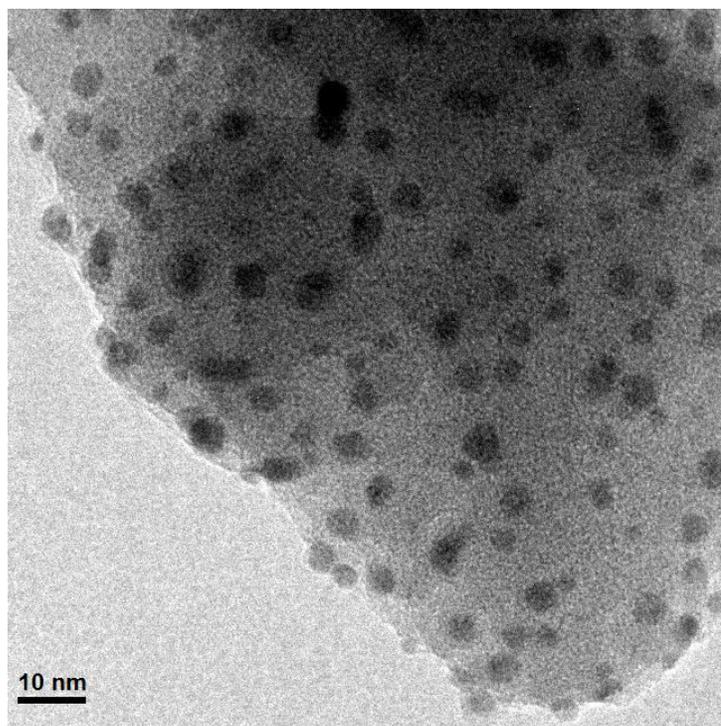


Fig. 4.2.1. NPs de Ag alojadas en un cristal de zeolita F9-NaX

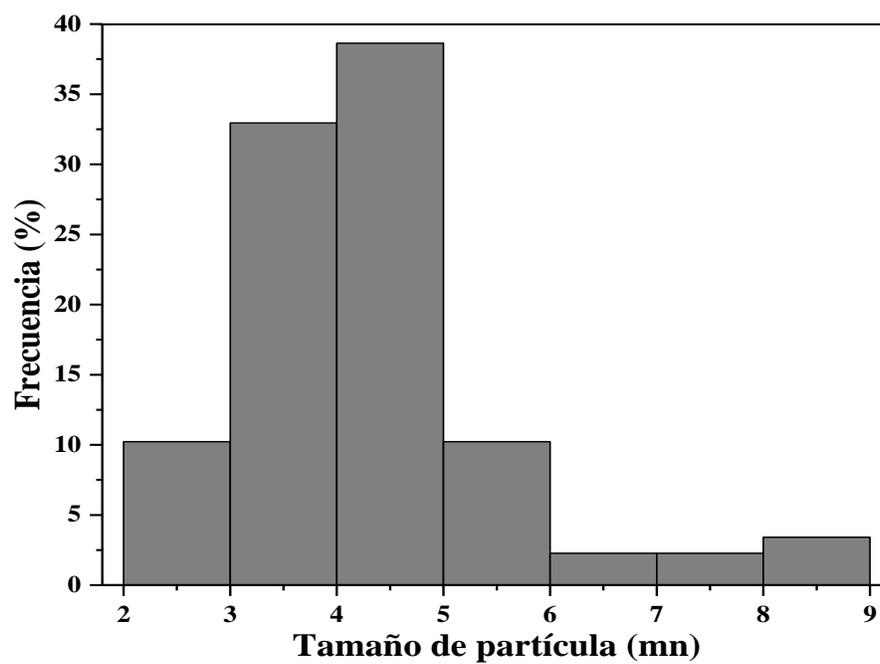


Fig. 4.2.2. Histogramas de tamaños de NPs de Ag sintetizadas en zeolita F9-NaX

En otra región de la muestra se observaron nanopartículas individuales de aproximadamente 7 nm. Debido a la resolución del microscopio electrónico pueden observarse individualmente las posiciones atómicas, resultando una estructura cristalina en las nanopartículas de Ag. En la Fig. 4.2.3 se muestra una nanopartículas de Ag, en ella se puede observar una buena distribución atómica, así como, la definición de dos planos cristalinicos, las distancias medidas entre estos planos fueron de 2.383 y 2.058 Å los cuales corresponde a la estructura cubica de nanoestructuras de Ag de los planos (1 1 1) y (2 0 0) respectivamente, con lo que podemos concluir que las nanopartículas que se han obtenido corresponden a nanopartículas de Ag con una estructura cubica.

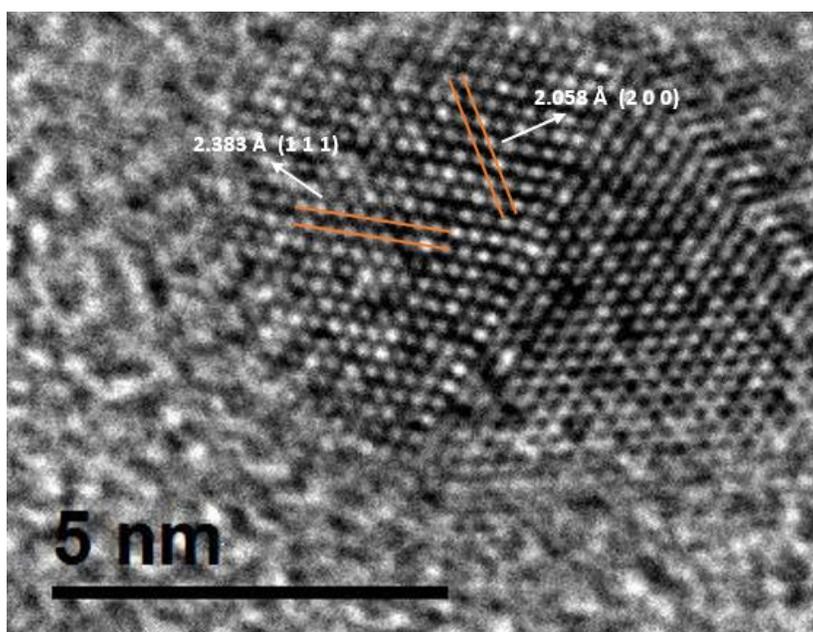


Fig. 4.2.3. Imágenes TEM de la estructura cristalina de nanopartículas de Ag en zeolita F9-NaX

Un estudio de composición química es presentado en la Fig. 4.2.4, en ésta se presenta una imagen de EDS en la cual se visualiza los diferentes elementos químicos que conforman la muestra, donde el Al, Si, O son elementos presentes en la estructura cristalina de la zeolita, el Cu y el C se deben a la rejilla utilizada, la cual es de cobre con recubrimientos de carbono y la Ag de nuestro material sintetizado, el pico en aproximadamente 1keV que no se etiqueta en la figura se debe a las transiciones del Na compuesto también presente en la estructura de la zeolita.

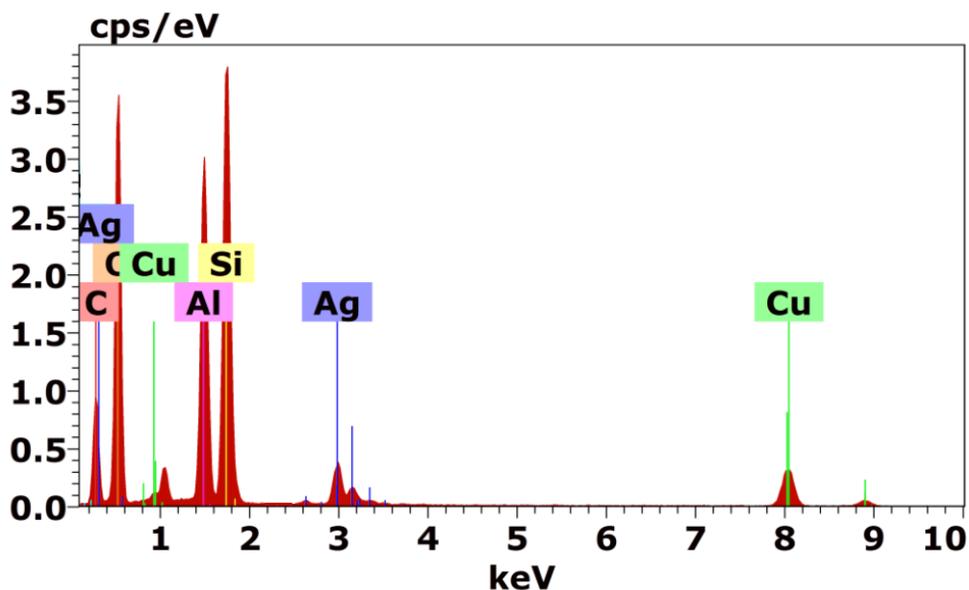


Fig. 4.2.4. Composición química de NPs de Ag en zeolita F9-NaX

En la Fig. 4.2.5.a se exhibe una imagen TEM correspondiente a un cristal de zeolita F9-NaX alojando partículas de sulfuro de plata, en ella se aprecian partículas de sulfuros de plata a la más alta molaridad trabajada (0.075 M) distribuidos en forma irregular sobre la superficie del cristal de zeolita, considerando partículas individuales se observó una distribución de tamaño de partícula bastante uniforme, con morfologías de tipo esféricas, como se muestra en Fig. 4.2.5.b.

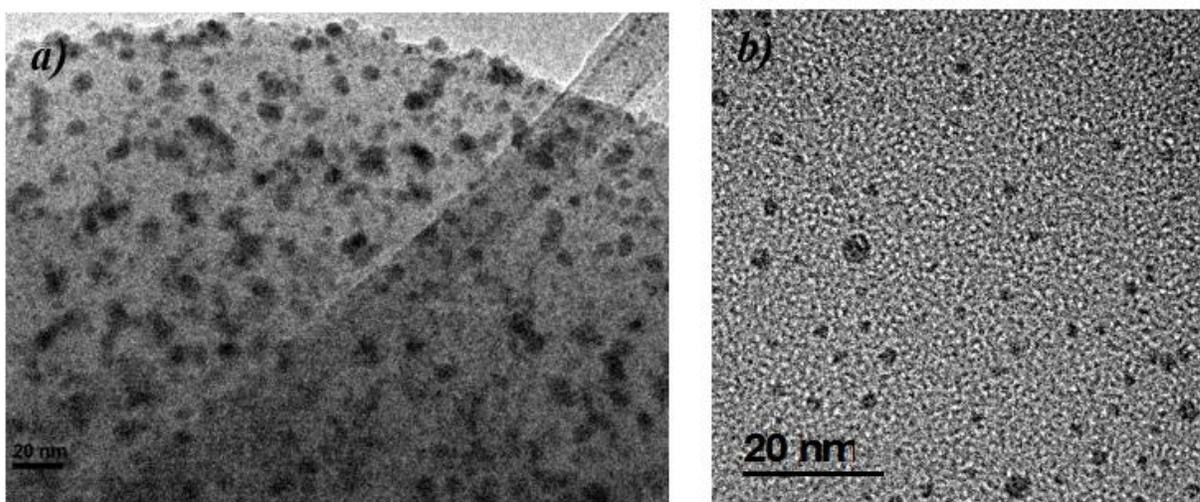


Fig. 4.2.5. Imagen TEM de zeolita F9-NaX alojando NPs de Ag₂S

Un histograma de tamaño de las nanopartículas mostradas en la Fig. 4.2.5.b es presentado en la Fig. 4.2.6, donde se aprecia que el tamaño de las nanopartículas oscilan entre 1 y 5 nm y siendo el tamaño predominante en 2 y 3 nm.

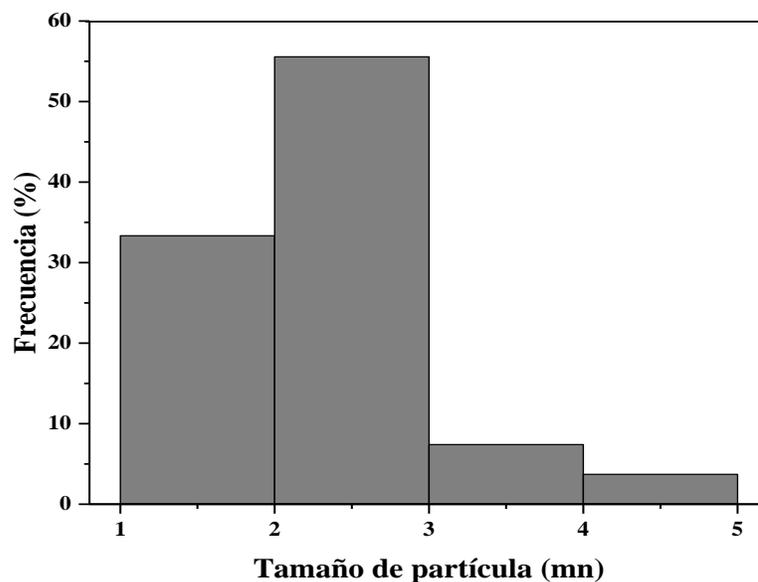


Fig. 4.2.6. Histogramas de tamaños de NPs de Ag₂S en zeolita F9-NaX

Algunas nanopartículas han sido identificadas mediante un software que a partir de una imagen, se obtienen las características cristalinas del material (el GATAN). De esta forma fue identificado el material como se exhibe en la Fig. 4.2.7, en ella fueron identificado tres planos cristalinos con distancias interplanares de 2.358, 2.639 y 1.97 Å, los cuales corresponden a las distancias interplanares entre los planos (-1 0 3), (-1 2 1) y (-1 2 3), de la estructura monoclinica del sulfuro de plata, concluyendo así, que las nanopartículas sintetizadas son de Ag₂S con una estructura monoclinica.

Para los tamaños inferiores de las partículas obtenidas en la Fig. 4.2.5.b suponemos que un confinamiento cuántico del material es el responsable de la amortización de este, originando un comportamiento clúster/molécula de una etapa temprana del crecimiento en las nanopartículas de sulfuro de plata.

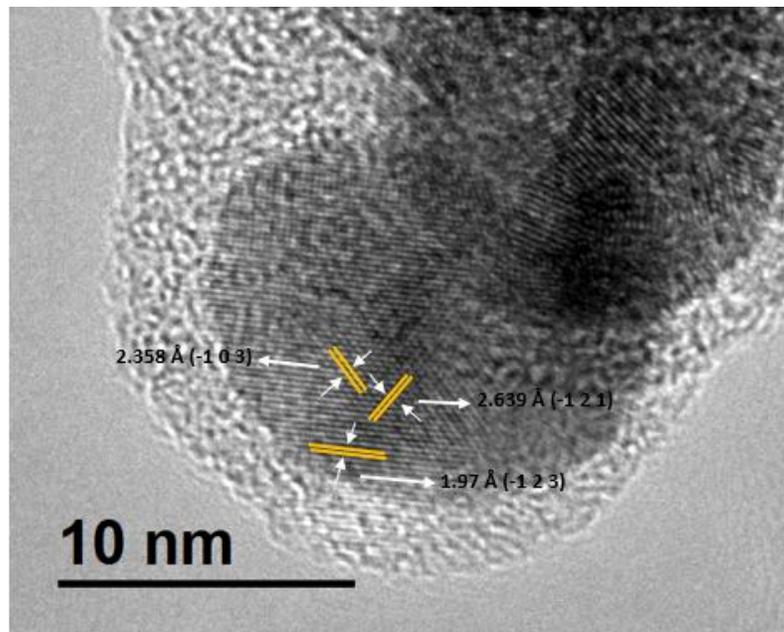


Fig. 4.2.7. Imágenes TEM de la estructura cristalina de NPs de Ag₂S en zeolita F9-NaX

Un estudio puntual de composición química es presentado en la Fig.4.2.8, en ésta se presentan una imagen de EDS, donde se visualiza los diferentes elementos químicos que conforman la muestra, en ella se puede apreciar el Ag y S de nuestro compuesto sintetizado, también se observan elementos como el Al, Si, O, Cu y C que como ya se mencionó los tres primeros son elementos que pertenecen a la estructura cristalina de la zeolita y los dos últimos pertenecen a la rejilla, que es de cobre con recubrimiento de carbono.

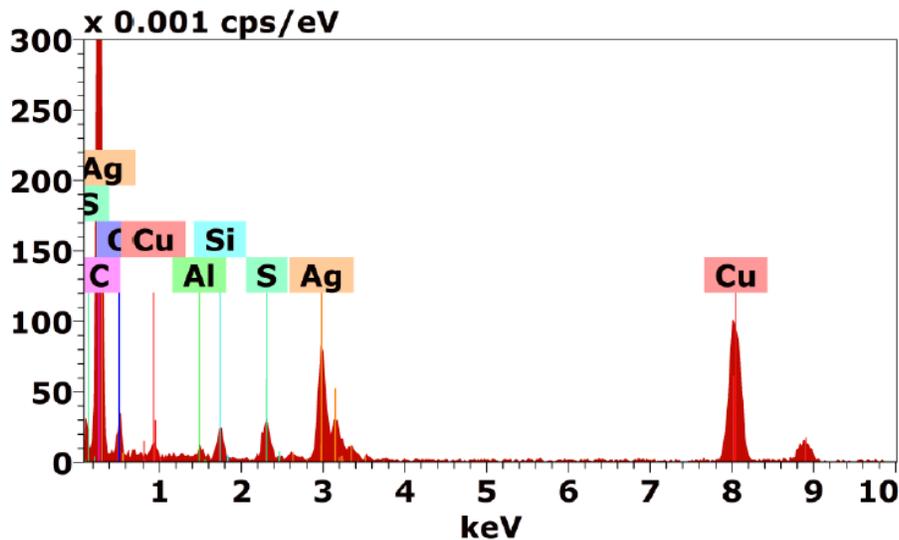


Fig. 4.2.8. Composición química de la zeolita F9-NaX alojando nanopartículas de Ag₂S

En la Fig. 4.2.9 se exhibe una imagen TEM correspondiente a un cristal de zeolita A4, en la que se aprecian partículas de sulfuros de plata a la molaridad 0.02 M distribuidos en forma regular sobre la superficie del cristal de zeolita, en la imagen se pueden observar los planos cristalinos de la zeolita, y nanopartículas que van de aproximadamente 2 nm hasta casi los 10 nm con formas aproximadamente esféricas.

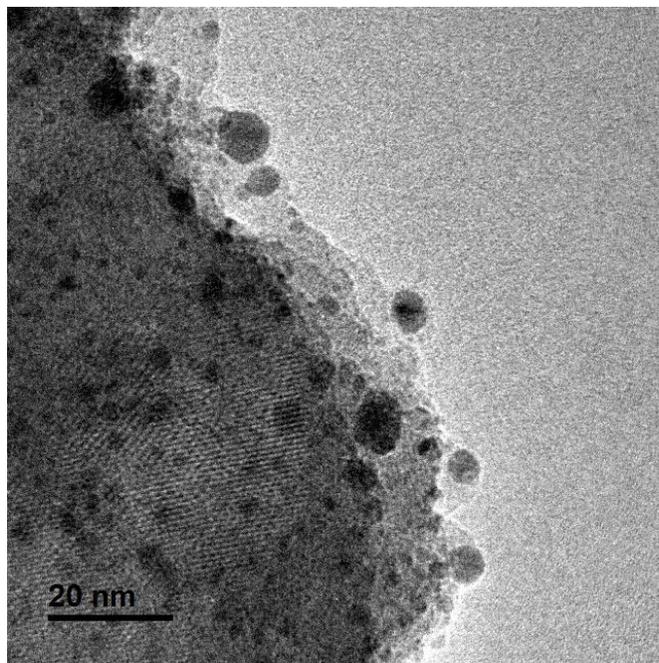


Fig. 4.2.9. Imagen TEM de zeolita A4 alojando NPs de Ag_2S al 0.02M

A una mayor magnificación son observados los planos cristalinos de las nanopartículas individuales sintetizadas en la matriz de zeolita A4, en ella se aprecian dos planos cristalinos con aproximadamente la misma distancia interplanar de 2.213 Å, el cual corresponde a la distancia interplanar del sulfuro de plata con una estructura monoclinica en los planos (0 3 1), por lo que podemos suponer que las nanopartículas son de sulfuro de plata con una estructura de acantita, lo que podría esperarse ya que el sulfuro de plata a bajas temperaturas (como es nuestro caso), posee estructura monoclinica, la cual es estable hasta los 177°C [46].

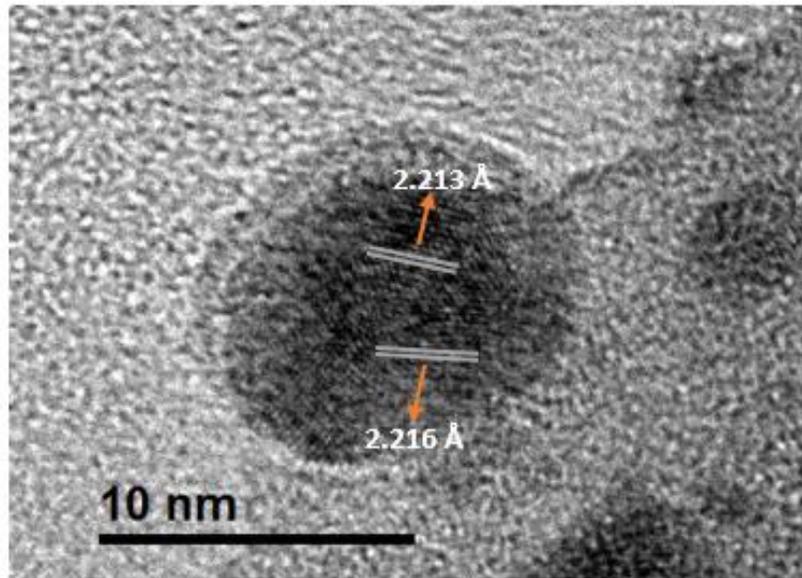


Fig. 4.2.10. Imágenes TEM de la estructura cristalina de nanopartículas de Ag_2S en zeolita A4

Un estudio de composición química es presentado en la Fig. 4.2.11, donde se visualiza los diferentes elementos químicos que conforman la muestra, en ella podemos confirmar la presencia de Ag y S en las nanopartículas sintetizadas.

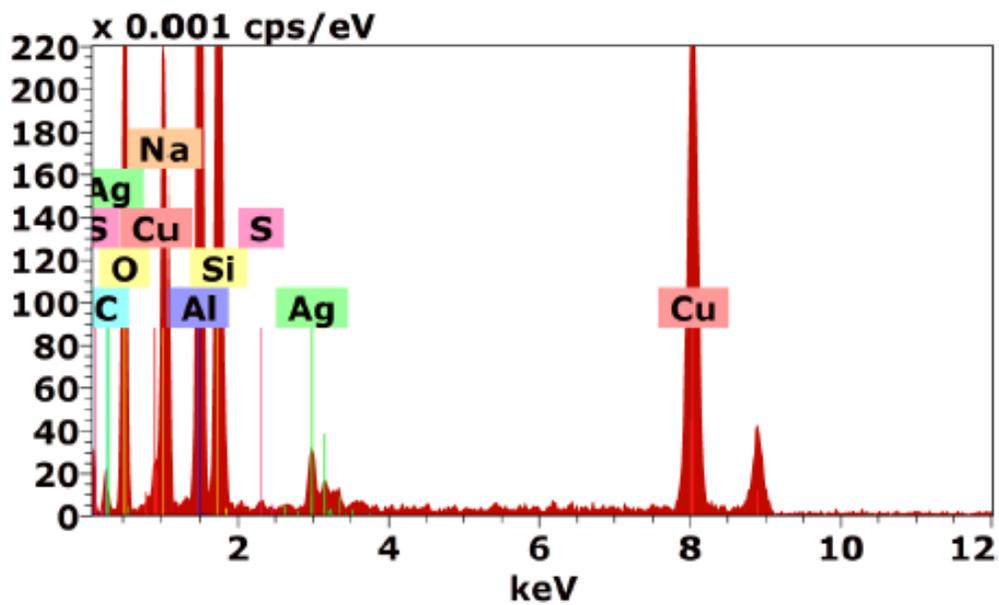


Fig. 4.2.11. Composición química de la zeolita A4 alojando NPs de Ag_2S

4.3. Difracción de Rayos X (DRX)

Los diferentes difractogramas presentados en este trabajo, fueron obtenidos en el Departamento de Geología de la Universidad de Sonora, en un difractómetro marca BRUKER AXS modelo D8 ADVANCE operado a 35 kV y 25 mA, con velocidad de barrido 0.02° por segundo.

En La Fig. 4.3.1 se exhibe los espectro de difracción de rayos X, correspondiente a la muestras de zeolita F9-NaX alojando en sus cavidades Ag y Ag_2S con la mayor molaridad empleada para la Ag (0.075M), en el eje horizontal tenemos la variación de 2θ en grados, barrido de $2\theta=8^\circ$ hasta $2\theta=45^\circ$ y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical. En estos espectrogramas se aprecia la reducción en algunos casos y aumento en otros de algunos picos con respecto a la zeolita pura, en ella no se observa la aparición de nuevos picos que sean propios del metal, del semiconductor o de algún otro compuesto que pudiera haberse formado en el proceso de síntesis, lo que nos da a entender que no se ha destruido la cristalinidad de la zeolita cuando se pone en contacto con la fuente del ion metálico y del semiconductor. El efecto de aumento o reducción de los diferentes picos probablemente sea ocasionado por la tensión producida por la interacción del ion metálico (Ag^+) con la estructura cristalina de la zeolita, al unirse a uno de los oxígenos de dos moléculas de AlO_2 . Se ha reportado que el ion metálico, al interactuar con la estructura de la zeolita, puede deformar sus anillos [47] y como consecuencia modificar sus planos cristalinos.

En la Fig. 4.3.2 se presentan los espectro de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras de zeolita F9-NaX alojando en sus cavidades nanopartículas de Ag y Ag_2S , en el eje horizontal tenemos la variación de 2θ en grados barrido de $2\theta=8^\circ$ hasta $2\theta=45^\circ$ y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical. En la gráfica se observa que la cristalinidad de la zeolita F9-NaX no se ha destruido como consecuencia del proceso de síntesis y no aparecen picos de difracción correspondientes al Ag o Ag_2S , ni a otro material que pudiera haberse formado como consecuencia del proceso, en esta solo se observa una variación en los

picos de difracción, como consecuencia de la interacción de Ag y Ag₂S con la estructura esquelética de la zeolita.

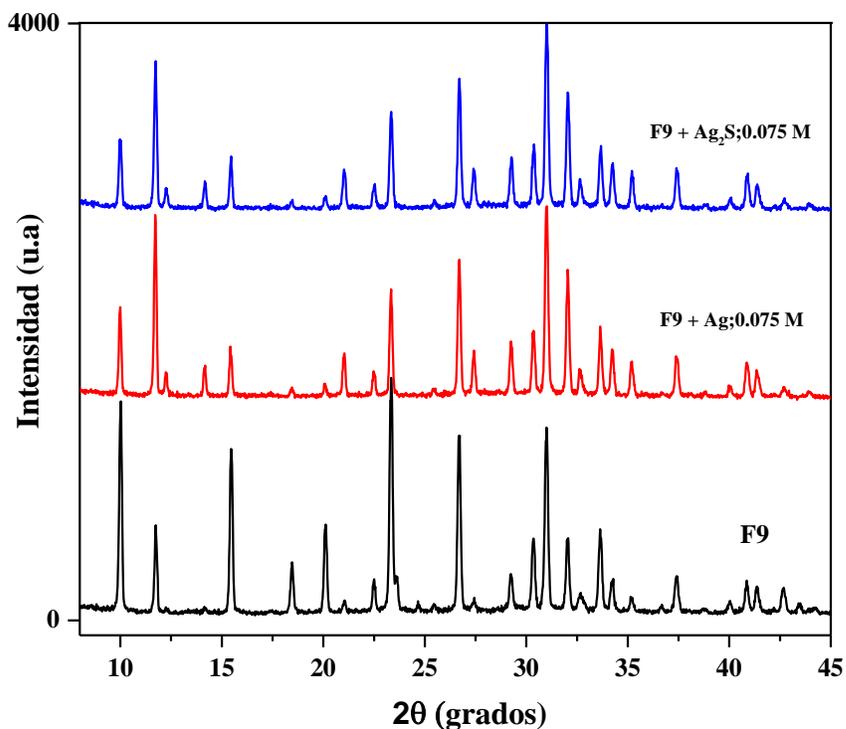


Fig. 4.3.1. Difractograma de la muestras de zeolita F9-NaX, zeolita F9-NaX alojando en sus cavidades NPs de Ag y Ag₂S a mayor molaridad

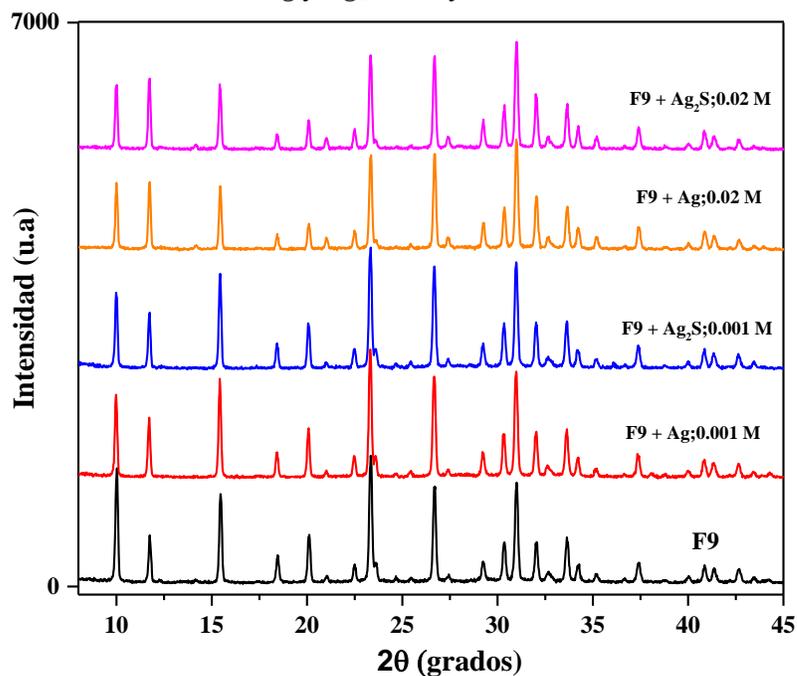


Fig. 4.3.2. Difractograma de las muestras de zeolita F9-NaX, zeolita F9-NaX con NPs de Ag y Ag₂S con diferentes molaridades

La Fig. 4.3.3 muestra unos de los picos principales del espectro de difracción de rayos X correspondiente a la Fig. 4.3.2, en el eje horizontal tenemos la variación de 2θ en grados barrido de $2\theta=9.7^\circ$ a $2\theta=10.3^\circ$ y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas, arbitrariamente en sentido vertical. En ella podemos observar un ligero corrimiento hacia ángulos menores, probablemente como consecuencia de la presencia de iones plata alojados en la zeolita, siendo ligeramente mayor este corrimiento en la muestra de menor concentración y en aquellas que contiene solo Ag, quizás se debe a que en la muestra de menor molaridad existe mayor concentración de iones plata que tienden a deformar o estresar más la red cristalina de la misma. En el caso de las muestra con Ag_2S se observa menos este corrimiento, posiblemente se debe, a que al formarse el semiconductor se ha desestresado la red cristalina de la zeolita.

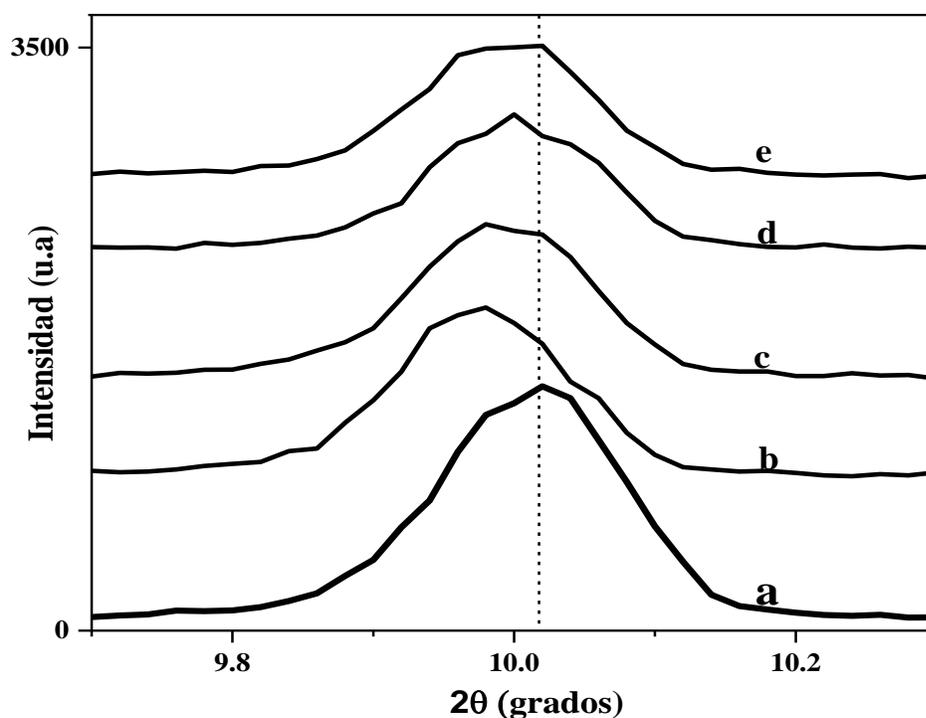


Fig. 4.3.3. Difractograma de las muestras de a) zeolita F9-NaX b) F9+Ag; 0.001 M c) F9+Ag₂S; 0.001 M d) F9+Ag; 0.02 M e) F9+Ag₂S; 0.02M

La Fig. 4.3.4 muestra los espectros de difracción de rayos X, correspondiente a una serie de muestras de zeolita A4 alojando en sus cavidades nanopartículas de Ag y Ag_2S . En el eje horizontal

tenemos la variación de 2θ en grados barrido de $2\theta=6^\circ$ hasta $2\theta=35^\circ$ y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. Para mayor claridad, en la figura se han desplazado las gráficas arbitrariamente en sentido vertical. En los espectros se observa una situación muy similar a la descrita para la zeolita F9-NaX, es decir, para este caso tampoco aparecen picos diferentes a los de la zeolita cuando tiene nanopartículas de Ag o Ag_2S y solo se observa variaciones en la intensidad de los mismos.

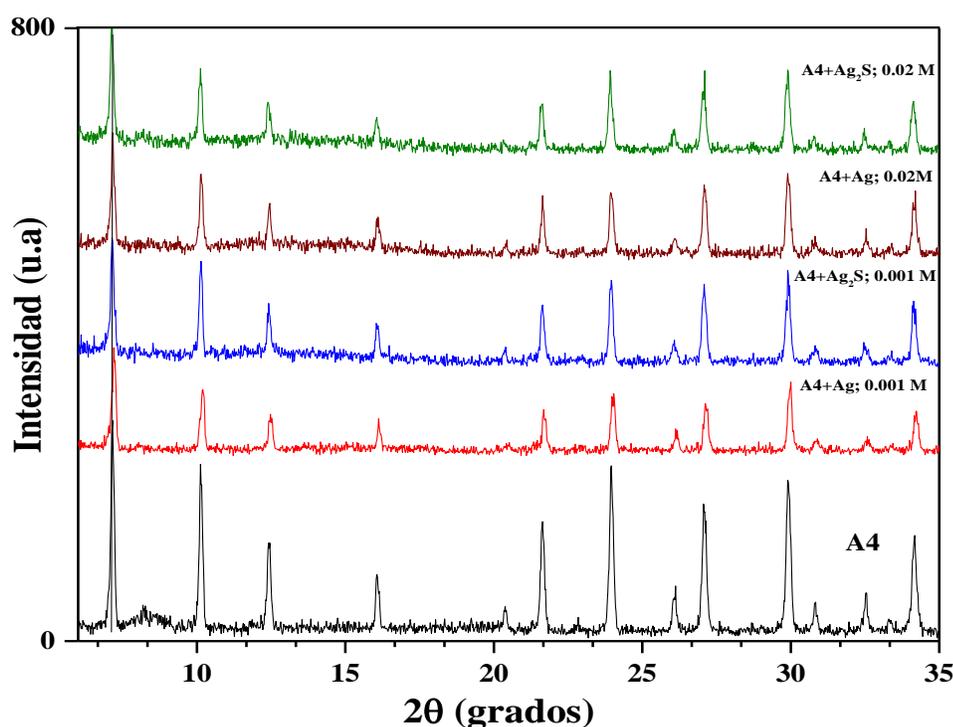


Fig. 4.3.4. Difractograma de zeolita A4 con NPs de Ag y Ag_2S con diferentes molaridades

La Fig. 4.3.5 muestra unos de los picos principales del espectro de difracción de rayos X correspondiente a la Fig. 4.3.4, en el eje horizontal tenemos la variación de 2θ en grados barrido de $2\theta=23.7^\circ$ hasta $2\theta=24.3^\circ$ y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitrarias. En ella podemos observar un ligero corrimiento de los picos hacia ángulos menores excepto para el espectro b, donde se aprecia hacia ángulos mayores, también podemos observar que dicho corrimiento es mayor en la muestra con menor concentración de Ag y solo con presencia de Ag (figura b), como mencionamos anteriormente posiblemente se debe a que en este la muestra posee mayor cantidad de iones Ag.

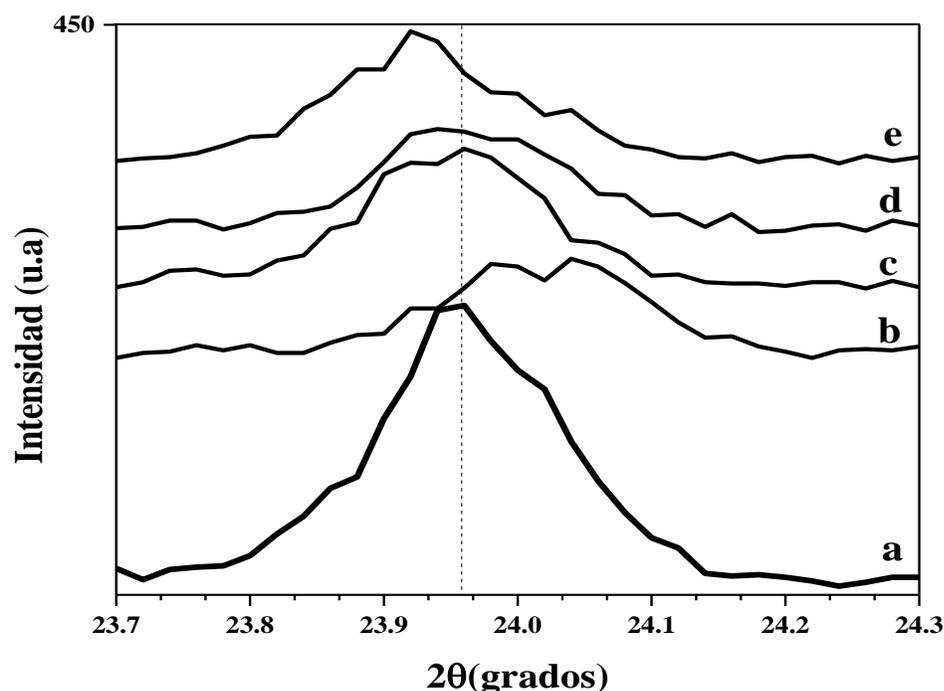


Fig. 4.3.5. *Difractograma de a) A4 b) A4+Ag; 0.001 M c) A4+Ag₂S; 0.001 M d) A4+Ag; 0.02 M e) A4+Ag₂S; 0.02 M*

4.4. Absorción Óptica

Las muestras obtenidas son polvos con un aspecto similar al de la zeolita pura, para las que poseen molaridades bajas, pero para las dos de mayores molaridades presentan un color gris, para su medición fueron colocadas en porta muestras de cuarzo y para ello se utilizó un espectrofotómetro, Pekin Elmer Lambda 19 UV/VIS /NIR de la Universidad de Sonora. En el eje horizontal de cada una de los espectros de absorción óptica tenemos la longitud de onda en nanómetros, barrida desde 200 a 800 y en el eje vertical tenemos $(1-R)^2/2R$, en unidades arbitrarias, que de acuerdo a la teoría de Kubelka-Munk la cual es una medida de la absorbancia del material [32-34].

Los espectros de absorción se muestran a continuación.

En la Fig. 4.4.1 se presentan los espectros de absorción óptica de nanopartículas de plata alojadas en las cavidades de zeolita sintética F9-NaX con diferentes concentraciones. En los espectros podemos apreciar bandas bien definidas, en la región de 200-350 nm, en algunos

intervalos de esta región se presentan señales negativas, creemos que esta situación se debe al proceso de medición pues al realizar la corrida de referencia, colocamos frente al equipo una muestra de zeolita pura. En esta muestra, podemos percibir la existencia de; la estructura esquelética de la zeolita, agua coordinada a la zeolita, agua atrapada por la zeolita en forma de humedad y aire. Al realizar la medición de la zeolita + Ag, estamos colocando frente al equipo una muestra que ahora contiene plata en sitios donde antes existía aire y/o agua, es decir, tenemos plata que ha desplazado aire y/o agua. Dado que en esa región, la zeolita pura está absorbiendo mayor radiación que la zeolita + Ag y como el equipo está restando la señal de referencia, esto hace que aparezca una “señal total” negativa, lo que indica que en partes de este espectro la zeolita pura está absorbiendo mayor cantidad de radiación que la zeolita + Ag (o que la Ag actúa como un anti-absorbente). Para nuestro estudio dividimos las señales correspondientes a la zeolita + Ag, mostradas en la Fig 4.4.1, en tres grupos:

En el primer grupo podemos considerar, la señal producida por la Ag en menor concentración presente en la zeolita, graficas (1, 2) de la Fig 4.4.1, podemos observar en las gráficas; una banda centrada en aproximadamente 300 nm, producida por la presencia de iones plata y nanopartículas metálicas de platas. La posición del plasmón correspondiente a la Ag en tamaño nanoestructurado, se encuentra en aproximadamente 400 nm [48], por lo tanto, en estos espectros observamos un fuerte corrimiento hacia mayores energías. Se ha reportado señales en posiciones muy diferentes a la antes mencionada, producidas por plasmones de nanopartículas de plata y se ha relacionado con la forma y tamaño de dichas nanopartículas [49-50]. Por lo tanto, estos resultados muestran que la Ag se encuentra en forma iónica y de nanopartículas en la matriz de zeolita. En el segundo grupo tenemos la plata presente en mediana concentración, espectro 3 de la Fig 4.4.1, en ella podemos observar señales en aproximadamente, 245, 275 y 335 nm. En esta muestra, se supone la presencia de Ag^+ y ha sido posible observar nanopartículas metálicas de Ag, las cuales se muestran en la Fig 4.2.3. En el tercer grupo, correspondiente a zeolita alojando plata en mayor concentración (espectro 4 de la Fig 4.4.1) podemos observar señales en aproximadamente 216, 285 nm y una banda muy amplia de 320 a 800nm. En esta muestra tenemos una situación muy similar al caso anterior.

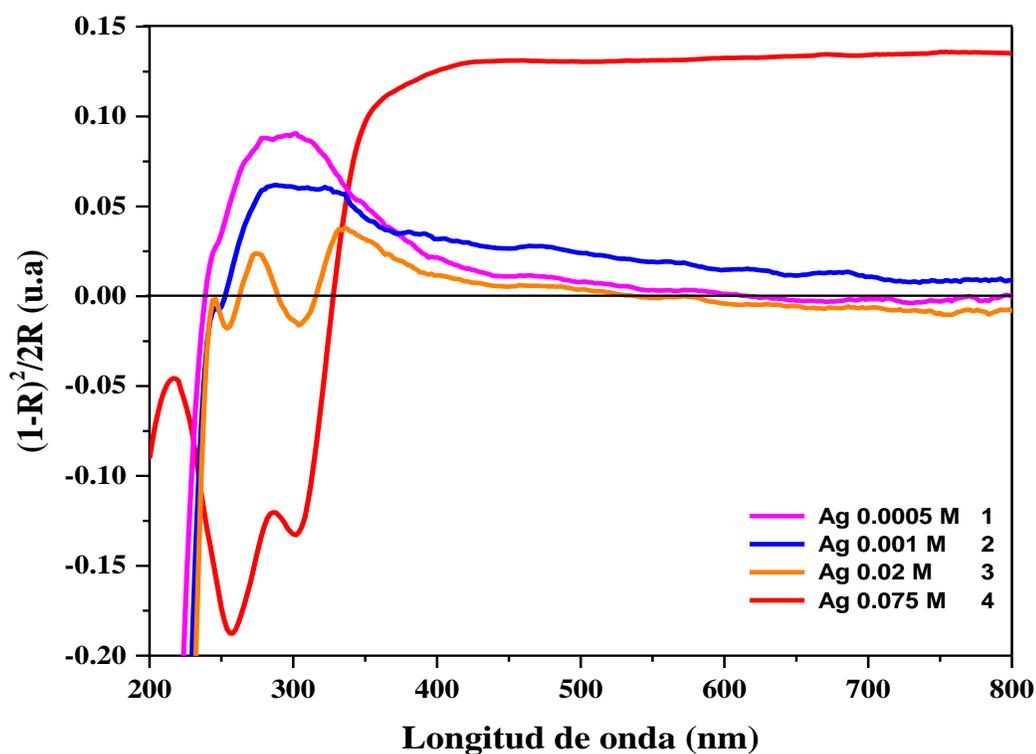


Fig. 4.4.1. Espectro de absorción óptica de NPs de Ag soportadas en zeolita sintética F9-NaX con diferentes molaridades

En la Fig. 4.4.2 se presentan los espectros de absorción óptica de nanopartículas de Ag_2S alojadas en las cavidades de la zeolita F9-NaX con diferentes concentraciones de plata. En éstas curvas se observan claramente una banda de absorción en valores de longitud de onda alrededor de 375 nm aproximadamente, con borde de absorción en 450 nm, para las muestras de mayores molaridades.

En estos espectros también se observa un corrimiento hacia regiones de menores energías en la banda de absorción a medida que se aumenta la concentración de la plata, estando centrada en aproximadamente 306 nm para las muestras 1 y 2 (muestras de menor concentración de plata) e incrementando a 377 nm y 390 nm para la muestras 3 y 4 (muestras de mayor concentración de plata). Este corrimiento hacia regiones de menor energía en la banda de absorción posiblemente se debe al incremento de tamaño en las nanopartículas Ag_2S a medida que aumentamos la concentración de plata para formar el semiconductor.

En la muestra de mayor molaridad (muestra 4) también se aprecia dos bandas bien definidas centradas en aproximadamente 286 y 217 nm y una pequeña banda alrededor de 246 nm para las demás muestras, las cuales aparecen en los espectros de absorción de las nanopartículas de Ag (ver Fig. 4.4.1) lo que quiere decir, que iones y Ag^0 pudieron haber quedado alojados en la matriz al formarse el Ag_2S . Por último las señales negativas que se observan en estas graficas se deben como ya mencionamos anteriormente a la forma de medición indicando que en el intervalo entre 200- 310 nm la zeolita con nanopartículas de Ag_2S absorbe mayor radiación que la zeolita pura. Como el borde de absorción fundamental del Ag_2S en volumen está en aproximadamente 1240 nm [16] y en estos espectros observamos un fuerte corrimiento hacia mayores energías en el borde de absorción del Ag_2S sintetizado en los cristales de la zeolita F9-NaX. Este fenómeno está relacionado con la disminución en el tamaño de grano del Ag_2S a dimensiones nanométricas. Por lo tanto, estos resultados muestran que el Ag_2S se encuentra en forma de nanopartículas en la matriz de zeolita.

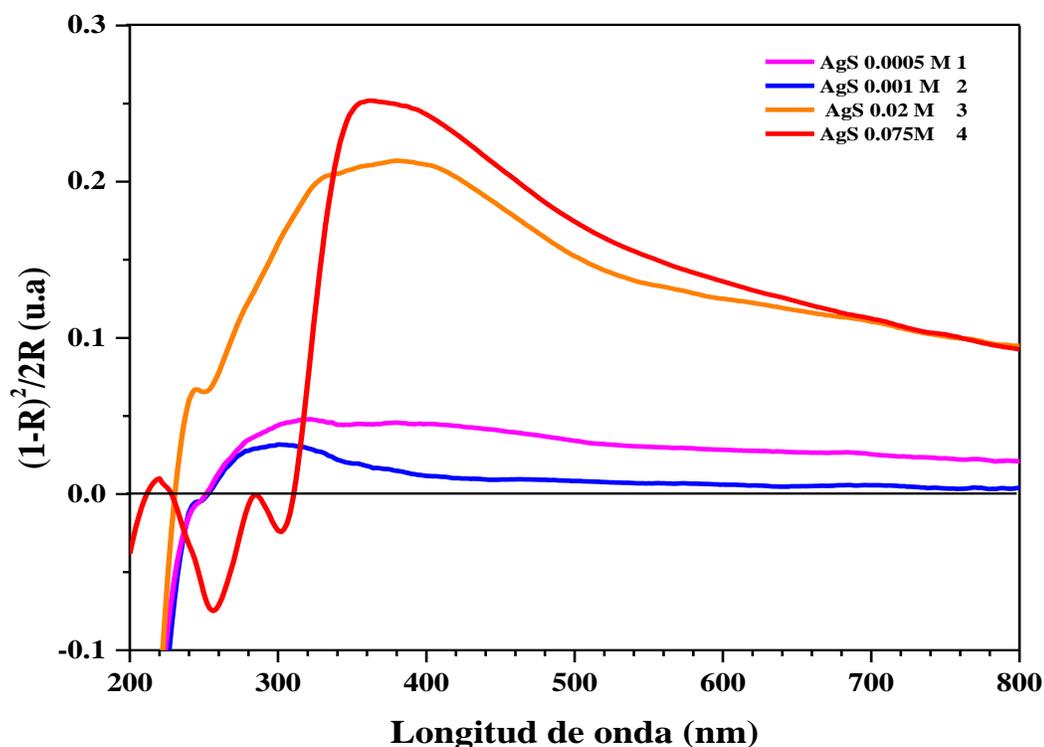


Fig. 4.4.2. Espectro de absorción óptica de NPs de Ag_2S alojados en zeolita sintética F9-NaX con diferentes molaridades

En la Fig.4.4.3 se presentan los espectros de absorción de nanopartículas de plata y sulfuro de plata alojados en las cavidades de la zeolita F9-NaX con menor (Fig. 4.4.3.a) y segunda mayor (Fig. 4.4.3.b) molaridades, En el espectro a) de la Fig. 4.4.3.a tenemos la absorción óptica producida por la plata alojada en la zeolita en baja concentración. Podemos observar una banda de absorción en el intervalo de 250 a 400 nm, con un máximo en 300 nm. Esta señal se puede asignar a Ag^+ que se han intercambiado por Na^+ que se encuentra como ion intercambiable en la zeolita. En el espectro b) de la Fig. 4.4.3.a corresponde a la zeolita+Ag (descrita en el párrafo previo) que se ha puesto en contacto con una solución fuente de S^{2-} (Na_2S), podemos observar una amplia banda de absorción, con un máximo en 318 nm y un borde en aproximadamente 450 nm. Esta señal puede asignarse a partículas de Ag_2S [51-52].

En la gráfica a) de la Fig. 4.4.3.b tenemos la absorción óptica producida por la plata alojada en la zeolita a la segunda mayor concentración, en ella podemos observar tres bandas de absorción en aproximadamente; 245, 275 y 335 nm. Muy probablemente, las señales observadas en 245 y 275 nm sean producidas por la presencia de iones solitarios o clústers de Ag y la señal en 335 nm sea producida por partículas metálicas. Las cuales han sido observadas en imágenes TEM. En la gráfica b) de la Fig. 4.4.3.b correspondiente a la zeolita + Ag descrita en el párrafo anterior, posteriormente puesta en contacto con una solución fuente de S^{2-} (Na_2S), podemos observar una amplia banda de absorción, con un máximo en 377 nm y un borde en aproximadamente 450 nm. Esta señal puede asignarse a partículas de Ag_2S . Dado que para el Ag_2S en volumen, la absorción óptica está en 1240 nm, tenemos un corrimiento a la región del visible como es el caso (450 nm) indica que la nanopartículas sintetizadas está dentro del régimen de confinamiento cuántico [53-54].

La curva experimental b) de Fig. 4.4.3.b fue ajustada a cuatro picos gaussianos representados por la línea sólida que está situada sobre la línea punteada como se aprecia en la Fig.4.4.4, las cuatro señales encontradas se ubican en 312, 366, 433 y 593 nm. Las diferentes señales posiblemente están relacionadas con diferentes tamaños de partículas de Ag_2S y algunas están relacionado con plasmones de nanopartículas de Ag, ya que hemos demostrado que al

momento de formar el semiconductor, nanopartículas de Ag también se encuentran presente en la muestra.

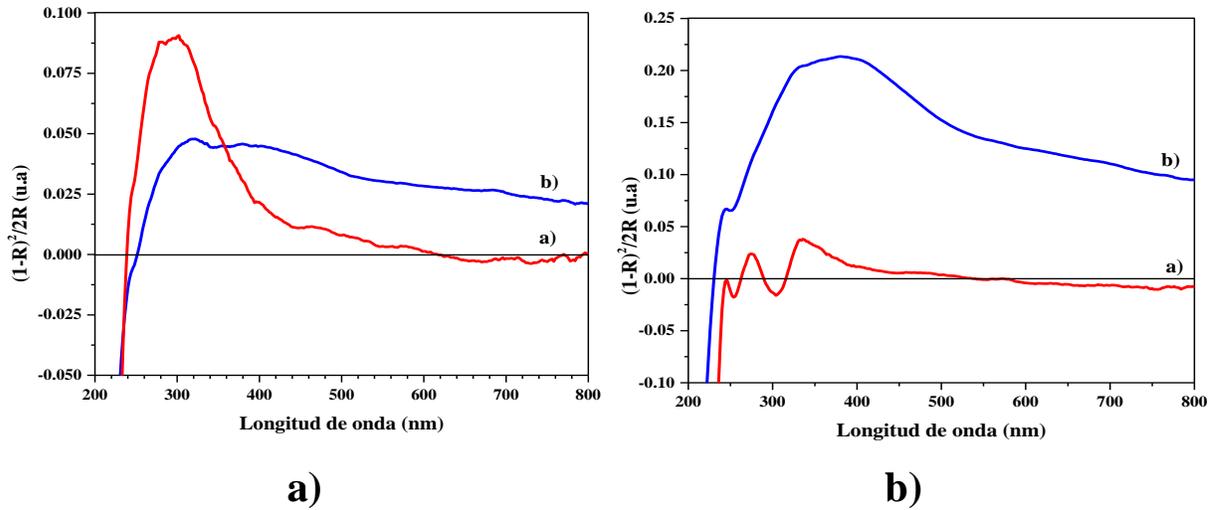


Fig. 4.4.3. Espectros de absorción óptica de NPs de Ag y Ag₂S alojados en zeolita F9-NaX a) 0.0005 M b) 0.02 M

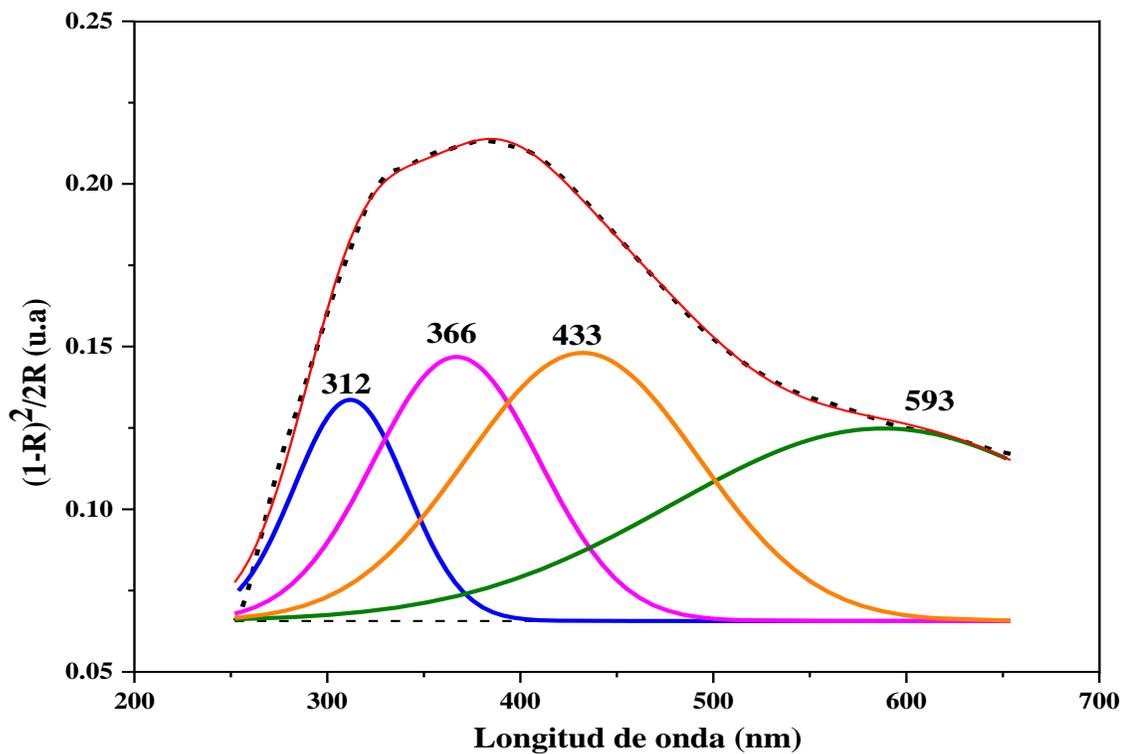


Fig. 4.4.4. Espectros de absorción de NPs Ag₂S en zeolita F9-NaX al 0.02M.

En la Fig. 4.4.5 se presentan los espectros de absorción de nanopartículas de plata alojadas en las cavidades de zeolita sintética A4 con diferentes molaridades. El eje vertical representa la absorbancia de la muestra medida de acuerdo al modelo de Kubelka-Munk y el eje horizontal representa la longitud de onda barrida en nanómetros desde 200 a 800. Al igual que en las gráficas anteriores la región negativa comprendida entre 200–265 nm, es debido al proceso de medición, ya explicado anteriormente. En todas los espectros de esta grafica se observa un hombro alrededor 230 nm con corrimiento hacia la izquierda a medida que se disminuye la molaridad y una pequeña banda en aproximadamente 276 nm, también es claro observar que a medida que se aumenta la concentración de la Ag se ve la formación de una banda alrededor de los 400 nm. La banda en 276 nm, así como el hombro alrededor de los 230 nm se debe a la absorción de cationes platas en la matriz de zeolita A4 [55]. La banda alrededor de 400 nm es debido a la resonancia de plasmones superficiales de nanopartículas de plata [56-57].

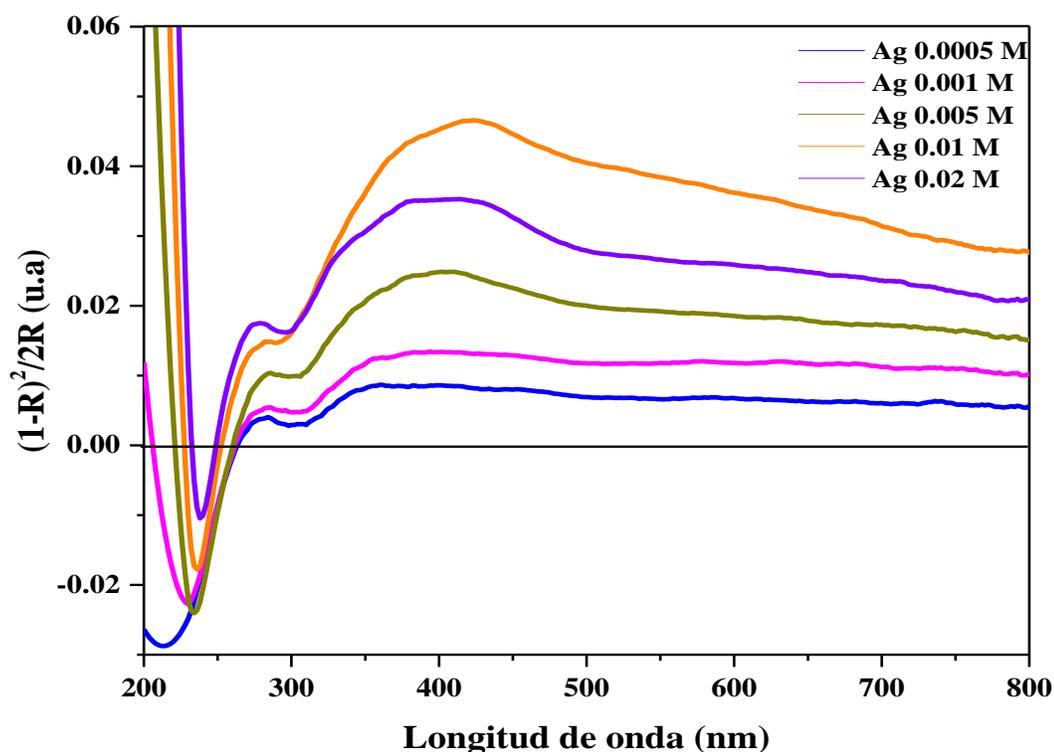


Fig. 4.4.5. Espectros de absorción óptica de NPs de Ag alojados en zeolita A4 con diferentes molaridades

En la Fig.4.4.6 se presenta los espectros de absorción de nanopartículas de Ag_2S sintetizadas en zeolita A4 a diferentes molaridades. En la gráfica se observa una banda bien definida centrada alrededor de 335 nm para tres muestras de mayor molaridad y una banda con un máximo en 370 nm para las de menor molaridad, con un borde bien extendido en aproximadamente 476 nm. Así como un hombro en 230 nm, este hombro como ya se mencionó se debe a la absorción de cationes plata alojados en la zeolitas. El borde ubicado en 476 nm se extiende a medida que aumenta la molaridad de la muestra y este aumento también provoca una mayor absorción de luz por parte de la misma. La formación de la banda alrededor de 335 nm es causada por la absorción del agua y la migración de pequeños clústers o iones plata, lo cual permite la formación de más grandes y energéticamente más favorables nanopartículas de sulfuro de plata [58].

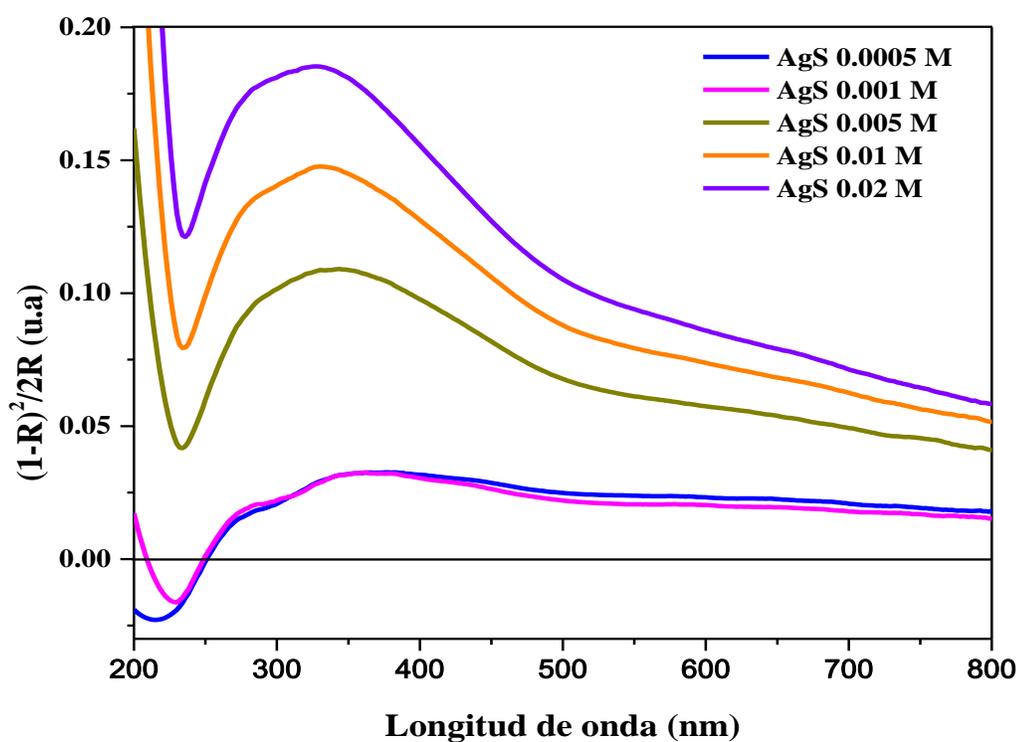


Fig. 4.4.6. Espectro de absorción óptica de NPs de Ag_2S alojados en zeolita A4 con diferentes molaridades

En la Figs. 4.4.7 se exhibe los espectros de absorción de nanopartículas de plata y sulfuro de plata alojados en las cavidades de la zeolita A4 con menor (Fig. 4.4.7.a) y mayor (Fig. 4.4.7.b) molaridad, en el espectro a) de la Fig. 4.4.7.a) tenemos la absorción óptica producida por la plata

alojada en la zeolita en baja concentración, en este espectro podemos observar un hombro y dos bandas de absorción; el primero de 200 a 260 nm, la primera banda de 260 a 300 nm con máximo en 280 nm y la segunda de 300 a 800 nm con máximo en aproximadamente 400 nm. Estas señales se pueden asignar a Ag^+ que se han intercambiado por Na^+ que se encuentra como ion intercambiable en la zeolita y nanopartículas de Ag. En el espectro b) de la fig. 4.4.7.a) tenemos a la zeolita+Ag (descrita en el párrafo previo) que se ha puesto en contacto con una solución fuente de S^{2-} (Na_2S), en este espectro observamos un hombro y una bandas, el primero de 200 a 240 nm y la segunda centrada en aproximadamente 370 nm. Esta última señal puede asignarse a la formación de nanopartículas de Ag_2S .

En el espectro a) de la Fig. 4.4.7.b) tenemos la absorción óptica producida por la plata alojada en la zeolita A4 en máxima concentración, en ella podemos observar un hombro y dos bandas de absorción; el primero de 200 a 240 nm, la primera banda de 240 a 250 nm y la segunda de 250 a 800 nm con máximo en aproximadamente 400 nm. Las primeras dos de estas señales, se pueden asignar a Ag^+ que se han intercambiado por Na^+ que se encuentra como ion intercambiable en la zeolita y muy probablemente la señal de 400 nm es producida por partículas metálicas de diferentes tamaños, las cuales han sido observadas en imágenes TEM. En la gráfica b) de la Fig. 4.4.7.b) correspondiente a la zeolita+Ag descrita en el párrafo anterior y posteriormente puesta en contacto con una solución fuente de S^{2-} (Na_2S), podemos observar una hombro y una banda, el primero de 200 a 240 nm y la segunda centrada en aproximadamente 326 nm, con un borde alrededor de los 476 nm. El hombro entre 200 a 240 nm puede asignarse a la absorción de Ag^+ coexistiendo con nanopartículas de Ag_2S . La señal en 326 nm es asignada a nanopartículas de Ag_2S , ya que se ha reportado que nanopartículas de Ag_2S en zeolita A presenten absorción alrededor de los 320 nm [58]. El corrimiento de esta banda de absorción a regiones del visible para el sulfuro de plata comparado con la posición del borde de absorción, ubicado en 1240 nm para este material en volumen, indica que las partículas sintetizadas están en el régimen de confinamiento cuántico [59]. En esta grafica también se observa el desvanecimiento de la banda alrededor de los 276 nm. El desvanecimiento de esta banda se debe a la disminución de iones plata presenten en las cavidades de la zeolita para formar enlace con el S presente en el Na_2S y así formar el semiconductor.

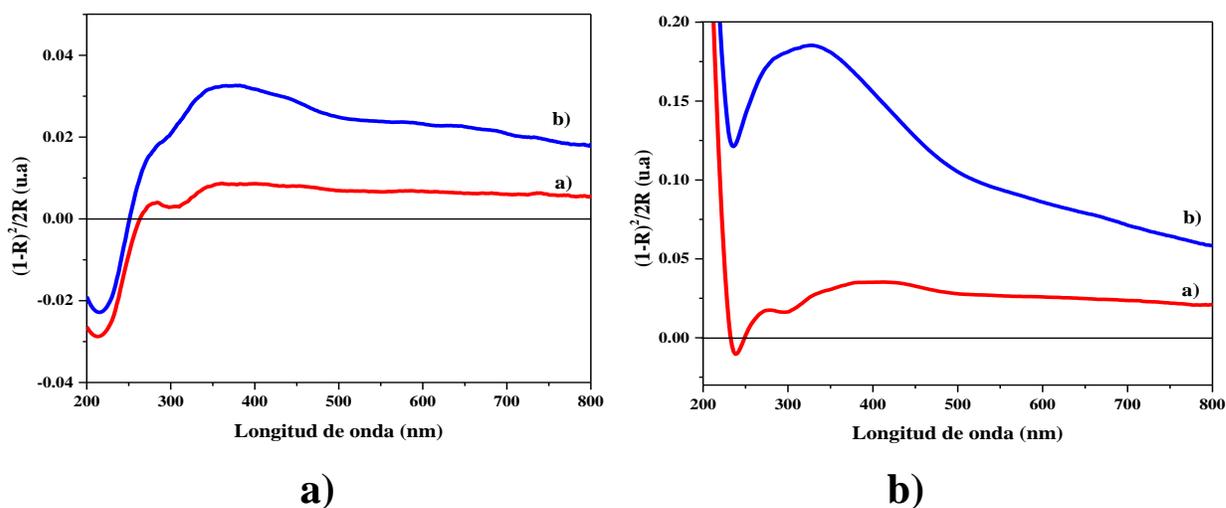


Fig. 4.4.7. Espectros de absorción óptica de NPs Ag (a) y NPsAg₂S (b) en las cavidades de la zeolita A4 a las molaridades de a) 0.0005 M b) 0.02 M

4.5. Espectroscopia Raman

Los espectros en esta sección fueron obtenidos en el equipo Micro Raman X0plora BX41TF OLYMPUS HORIBA Jobin IVON con un láser de argón clase 3B con 20 a 25 mW, a 532 nm del departamento de Física de la Universidad de Sonora. En el eje horizontal tenemos la longitud de onda en cm^{-1} y el vertical la intensidad Raman en unidades arbitrarias.

En la Fig. 4.5.1 se presenta los espectros Raman de la zeolita sintética F9-NaX y zeolita sintética F9-NaX con nanopartículas de plata (espectro c) y sulfuro de plata (espectro b), de la muestra preparada a la concentración de 0.075 M. Para su medición las muestras no necesitaron de preparación previa. En los tres espectros se observa una banda bien definida en 507 cm^{-1} , así, como un hombro entre 117 y 195 cm^{-1} , para la muestra de zeolita puesta en contacto con plata y para la muestra de zeolita con nanopartículas de sulfuro de plata se evidencia una amplia banda centrada en 250 cm^{-1} . La banda en 507 cm^{-1} es asignada a vibraciones de tipo Si-O-Al de la zeolita [60]. El hombro detectado entre 117 y 195 cm^{-1} para nanopartículas de Ag en la zeolita posiblemente se debe a los modos vibracionales de Ag-Ag, basándonos en que en estudios anteriores se han encontrado modos de este tipo a bajas números de ondas en nanopartículas de

plata [61], y el ancho de la banda representa contribuciones de vibraciones de varios tamaños de NPsAg presentes en la muestra [62]

En el espectro Raman de la zeolita F9-NaX con nanopartículas de sulfuro de plata se detectó una banda Raman adicional a bajos números de onda con anchura entre 190-300 cm^{-1} aproximadamente y centrada en 250 cm^{-1} como se mencionó anteriormente. Intentando describir la banda Raman centrada en 250 cm^{-1} son estudiados los modos vibracionales de clústers de $(\text{AgS})_n$ con dos niveles de aproximación de la teoría de los funcionales de la densidad DFT, como se discutirá en el siguiente capítulo. Aunque no existe mucha literatura sobre los modos vibracionales de nanoestructuras de Ag_2S , es de suponer que la banda Raman detectada experimentalmente después de la síntesis de nanopartículas centrada en 250 cm^{-1} puede ser asignada a modos vibracionales en las nanopartículas de sulfuro de plata de diferentes tamaños, este fenómeno también es posible evidenciar debido a que la zeolita F9-NaX no presente bandas ramas características a bajos números de onda.

Un estudio Raman también fue realizado a las muestras de molaridad 0.001 M de la zeolita F9-NaX alojando en sus cavidades plata, como sulfuro de plata. En estas muestras se aprecia el aumento en la intensidad de la banda Raman característica de la zeolita F9-NaX (507 cm^{-1}), siendo ligeramente mayor dicho aumento en la muestra que contiene nanopartículas de Ag_2S como se observa en la Fig. 4.5.2. Este efecto o incremento en las intensidades en los espectros Raman puede explicarse a través del efecto SERS (Surface-enhanced Raman scattering), producido por las nanopartículas de plata alojadas en la zeolita [63]. Recordemos que el efecto SERS es el aumento en la dispersión Raman de especies atómicas y moleculares en presencia o proximidad de ciertas superficies metálicas rugosas preparadas adecuadamente. Por consiguiente la explicación a este fenómeno puede partir al considerar el efecto producido por la presencia de nanopartículas esféricas de plata, como fueron identificadas en el análisis de TEM, que están generando el incremento en los modos vibracionales de la zeolita. Una posible explicación a este fenómeno quizás sea explicado por la teoría electromagnética, la cual establece que el aumento en la amplificación de la señal Raman es debido a un campo electromagnético amplificado causado por la excitación del plasmón de las nanopartículas de plata en las superficies de la zeolita por la incidencia del láser de argón del equipo Raman sobre dichas nanopartículas y ya se ha demostrado que sistemas zeolitas-Ag pueden proveer superficies SERS debido a su rugosidad de tal forma que generan clústers de Ag apropiados [64].

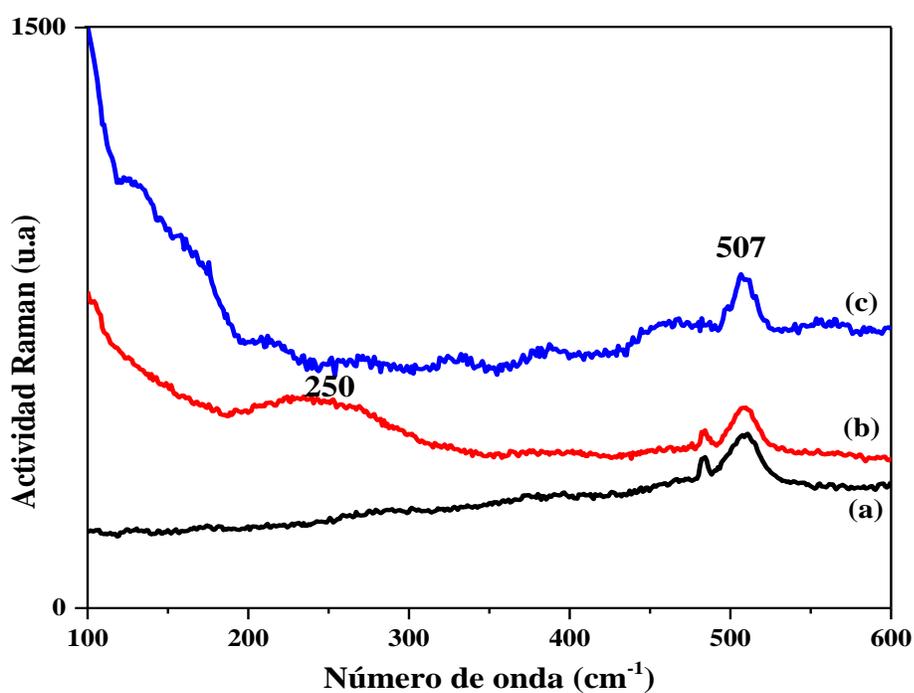


Fig. 4.5.1. Espectro Raman de a) zeolita F9-NaX b) NPs Ag₂S sintetizadas en zeolita F9- NaX c) NPs Ag sintetizadas en zeolita F9-NaX al 0.075M

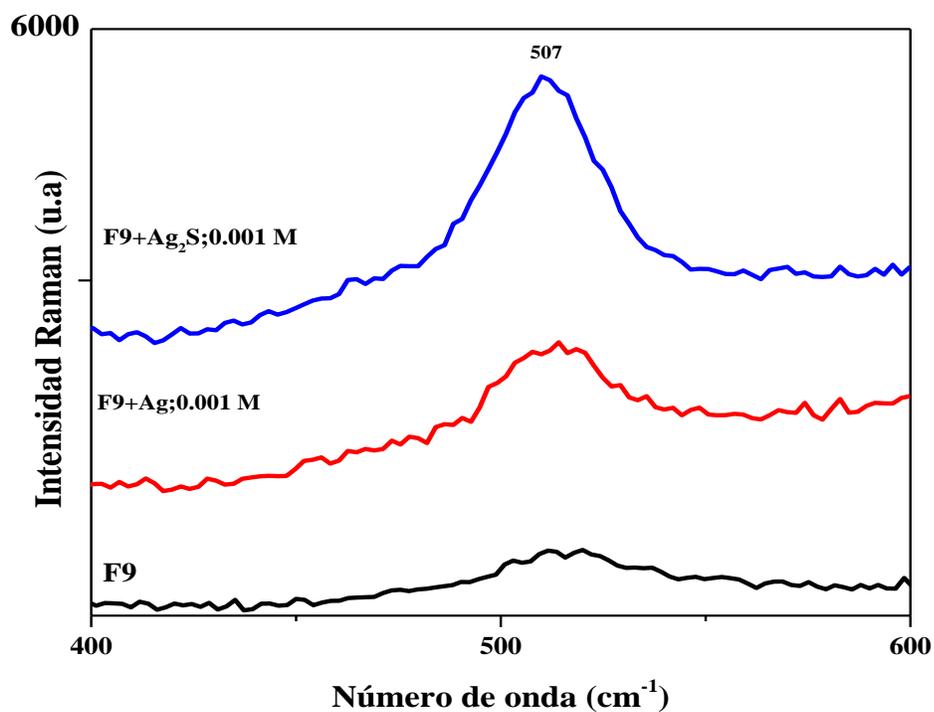


Fig. 4.5.2. Espectro Raman de la zeolita F9-NaX alojando en sus cavidades NPs Ag y Ag₂S a la molaridad de 0.001M.

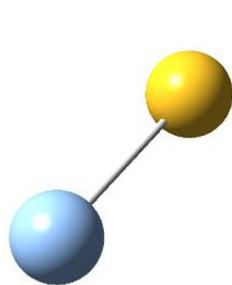
CAPÍTULO 5.

RESULTADOS Y ANÁLISIS TEÓRICO

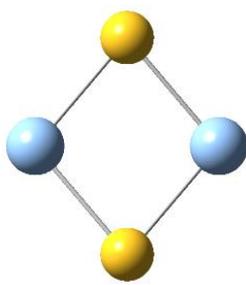
En este capítulo se analizan los resultados teóricos obtenidos de los cálculos de los clústers de $(\text{AgS})_n$, como son: las diferentes estructuras obtenidas, los parámetros de estabilidad estudiados, así como la comparación entre el modo de respiración radial encontrados en estos clúster y la banda Raman obtenida experimentalmente en las nanopartículas de Ag_2S en la matriz de zeolita. Para la simulación de los clúster se utilizó el paquete computacional Gaussian 09W, con ayuda de la interfaz gráfica GaussView. 5.0.8. Todos los cálculos fueron realizados con dos modelos de aproximación enmarcados en la Teoría de los Funcionales de la Densidad.

5.1. Parámetros estructurales, de estabilidad y vibracionales de clúster de $(\text{AgS})_n$

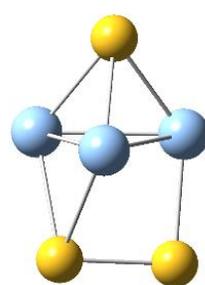
En la Fig. 5.1.1 se presentan las estructuras de mínima energía de los clústers de $(\text{AgS})_n$, (con, $n=1-9$) a los dos niveles de aproximación estudiados LSDA/LAN2DZ y B3LYP/LAN2DZ con sus respectivos grupos de simetría. Se determinó generalmente los mismos grupos de simetría para ambos niveles de aproximación. Al analizar el espectro vibracional se corrobora que se trata de un mínimo local y no de un estado de transición en cada caso, al obtener frecuencias positivas para cada espectro. En ambas gráficas se aprecia que la mayoría de las estructuras tienden a formar anillos y a conservar casi la misma forma estructural. Para el caso particular de B3LYP se aprecia un incremento en la distancia de los enlaces en cada estructura.



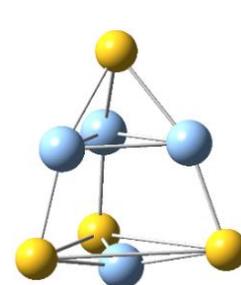
$(\text{AgS})_1, C_{\infty v}$



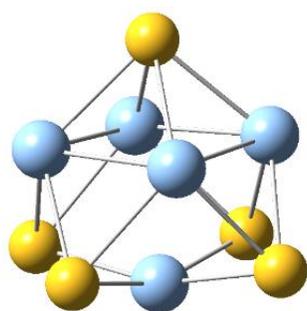
$(\text{AgS})_2, C_{2v}$



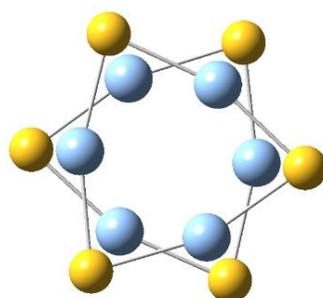
$(\text{AgS})_3, C_1$



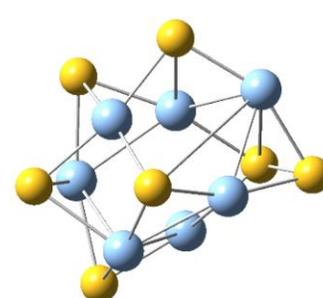
$(\text{AgS})_4, C_{3v}$



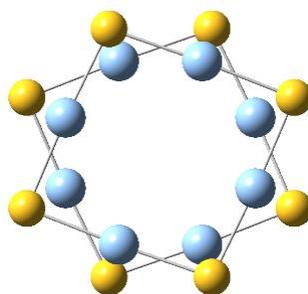
$(\text{AgS})_5, C_1$



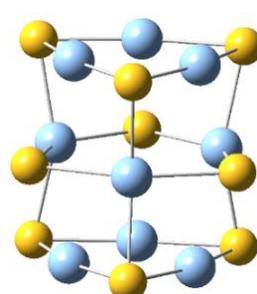
$(\text{AgS})_6, C_3$



$(\text{AgS})_7, C_1$

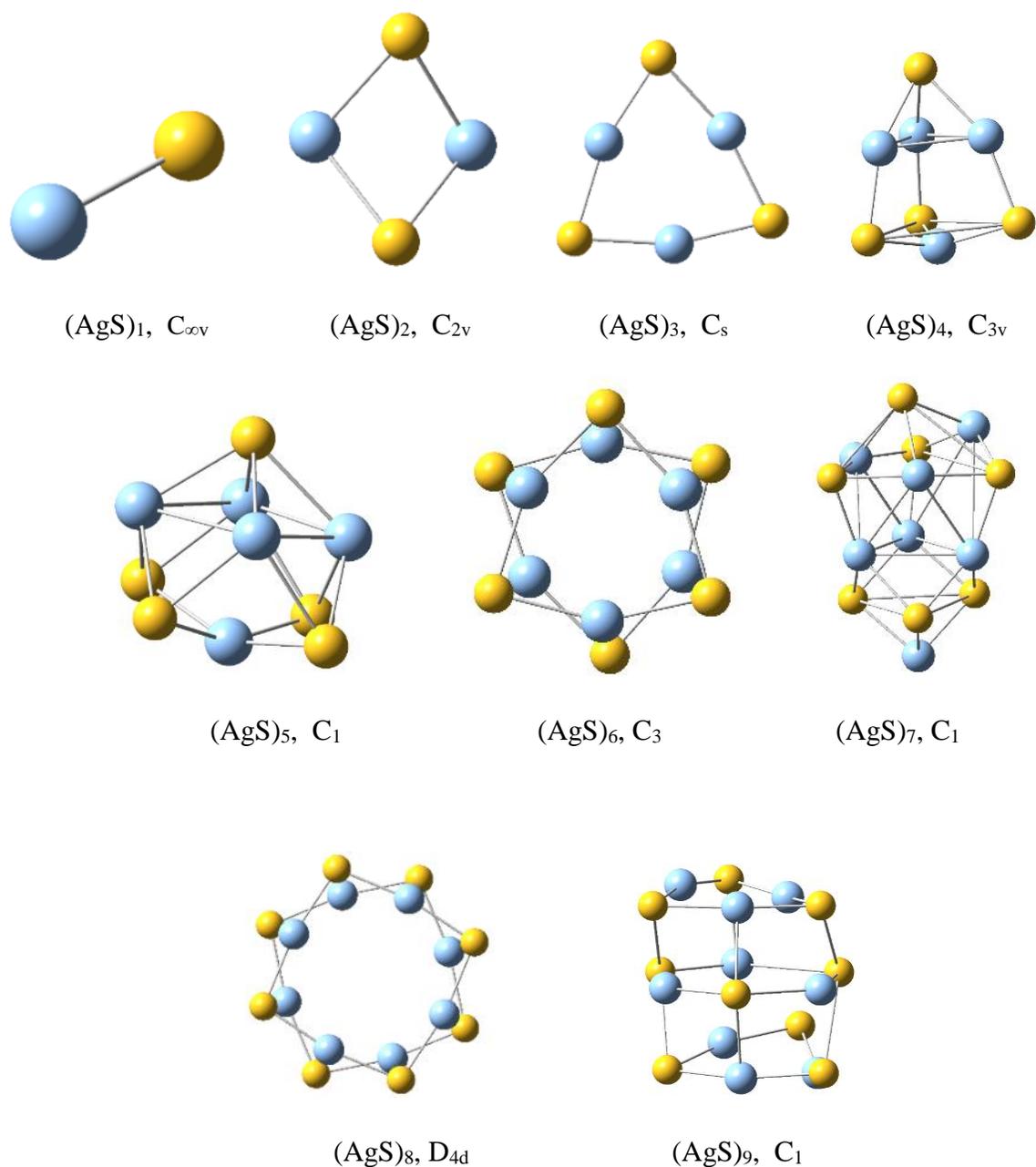


$(\text{AgS})_8, D_2$



$(\text{AgS})_9, C_{3h}$

a)



b)

**Fig. 5.1.1. Clústers de (AgS)_n de mínima energía al nivel de aproximación a) LSDA/LAN2DZ
b) B3LYP/LAN2DZ.**

Con el fin de estudiar la estabilidad de los clúster, fueron analizados parámetros que dependen de la mínima energía calculada para cada estructura a los niveles de aproximación

empleados como lo son: la energía de enlace media (ABE, Average binding energy), la segunda diferencia de energía ($\Delta_2 E$), el gap y las energías de fragmentación (E_f), todas como función del tamaño del clústers.

La Average Binding Energy (ABE) se define como la energía necesaria promedio para separar un átomo de los clústers $(AgS)_n$. Su expresión se define en la ec. 5.1.1.

$$ABE = \frac{n(E(Ag)+E(S))-E((AgS)_n)}{n} \quad (\text{ec. 5.1.1})$$

Donde $E(Ag)$, $E(S)$ y $E((AgS)_n)$ son la energía; de un átomo aislado de Ag, un átomo aislado de S y del clúster $(AgS)_n$ respectivamente.

En la Fig. 5.1.2.a. se presentan la ABEs a los dos niveles de aproximación estudiados, en ella se aprecia para el caso estudiado a nivel de LSDA, un incremento notable desde $n=1$ a $n=3$ y permaneciendo alrededor de 7 eV para los clústers de mayor tamaño, en cambio al nivel de B3LYP la ABE tiende a permanecer alrededor de 5 eV para los clúster de mayor número de átomos. También es ligeramente notable que los clústers $(AgS)_3$, $(AgS)_7$ y $(AgS)_9$ son los de mayor ABE por lo que podemos decir; que son los más difíciles de arrancarle un átomo de su estructura, por tanto, serían los más estables y como es bien conocido la estabilidad relativa de los clústers es un problema vital en la física de clústers; porque las estructuras con alta estabilidad tiende a predominar en los productos experimentales.

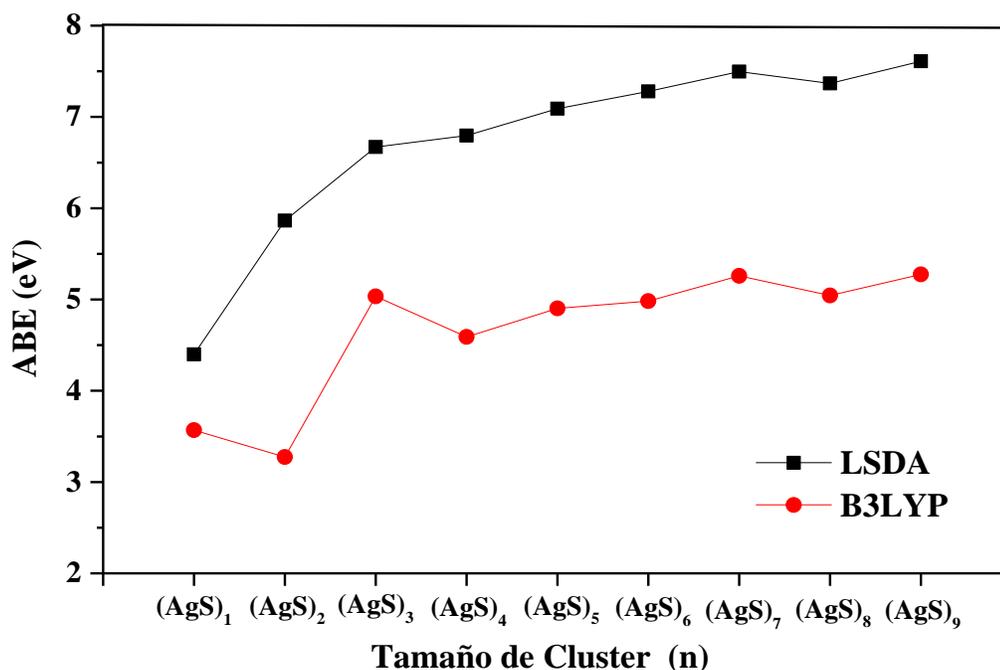
La segunda diferencia en la energía ($\Delta_2 E$) es un parámetro de estabilidad aplicable a los clústers de $(AgS)_n$, este nos brinda información entre las energías de los clústers vecinos. Este parámetro genera un gráfico de tipo “ZicZac”, donde los casos con picos positivos son comúnmente llamados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

$$\Delta_2 E = E((AgS)_{n+1}) + E((AgS)_{n-1}) - 2E((AgS)_n) \quad (\text{ec. 5.1.2})$$

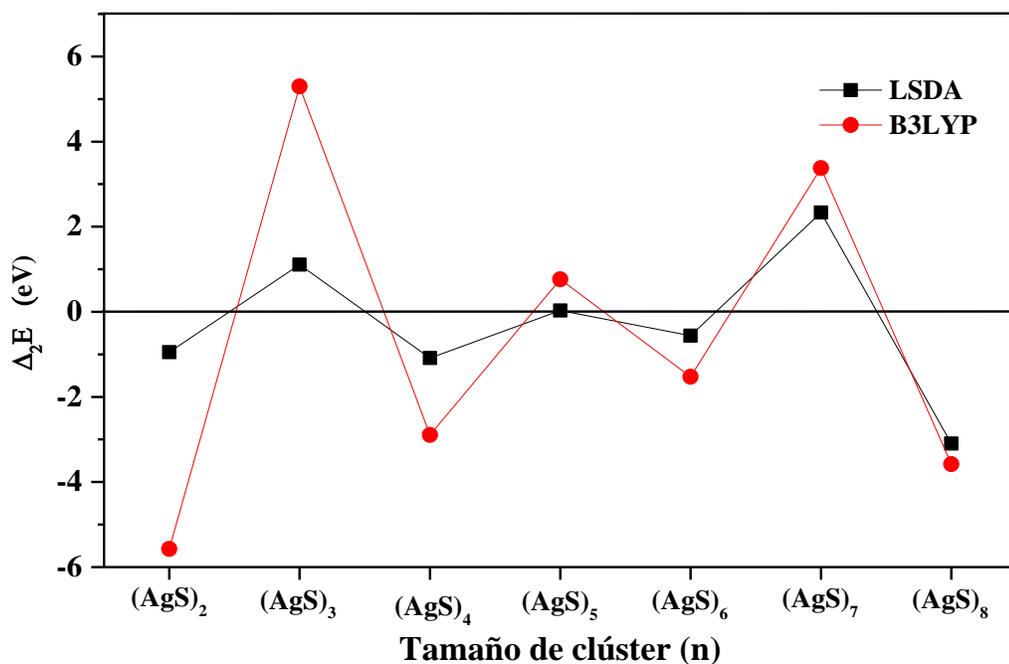
Los valores obtenidos para la segunda diferencia de energía ($\Delta_2 E$) a los niveles LSDA/LANZDZ y B3LYP/LAN2DZ se observan en la Fig. 5.1.2.b. En esta se aprecia que para los casos $n=3$, 5 y 7 los cuales tienen grandes picos positivos son los que presentan mayor

estabilidad con ambos niveles de aproximación, siendo el clúster $(\text{AgS})_5$ el menos estable porque es el que posee menor $\Delta_2 E$. También es claro observar que los clústers $(\text{AgS})_2$, $(\text{AgS})_4$, $(\text{AgS})_6$ y $(\text{AgS})_8$ son menos estables.

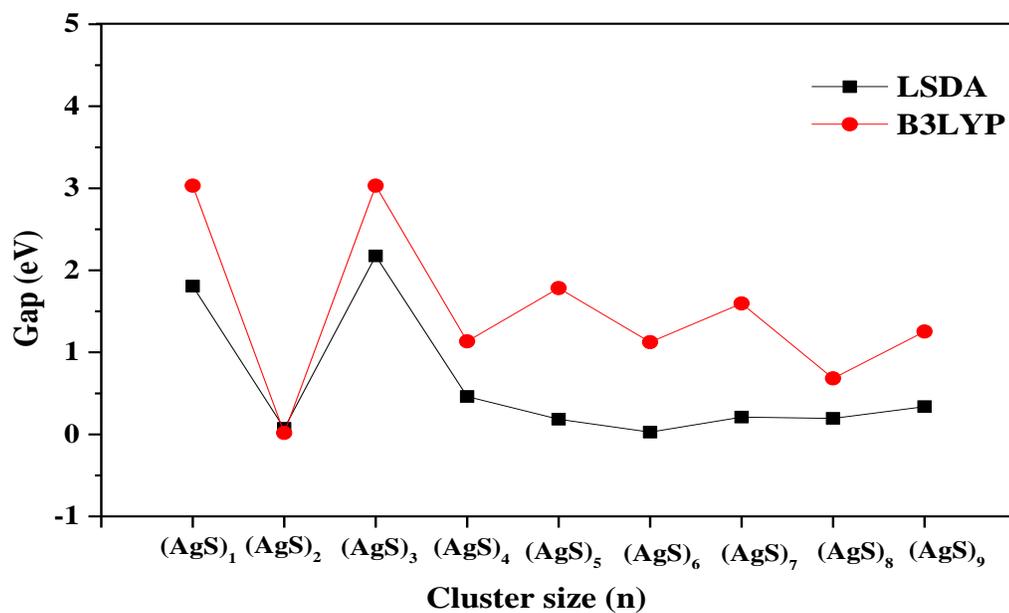
El Gap es también otro parámetro para evaluar la estabilidad electrónica de los clústers, se define como la diferencia energética entre los orbitales moleculares de frontera; HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) y LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) y está íntimamente ligado a la facilidad en la transferencia electrónica de una estructura, así, mientras mayor sea el Gap, más estable es una estructura y más difícil será reordenar su densidad electrónica bajo la presencia de un electrón externo, por tanto presentará menor admisión electrónica y posibilidad de conducción [65-66]. En la Fig. 5.1.2.c se exhibe el gap para los diferentes clústers simulados a los dos niveles de aproximación utilizados. En esta figura se observa que en general los clústers con $n=1, 3, 5, 7$ y 9 son los que tienen mayor gap, siendo más notable en los cálculos con BELYP; es evidente notar que todos los clúster con números mágicos y alto ABE también exhiben los mayores gap y para el caso de los clústers simulados con B3LYP en ciertos casos algunos valores del gap oscilan alrededor de 1.3 eV, muy cercano al band gap del sulfuro de plata en volumen que es de 1.1 eV



a)



b)



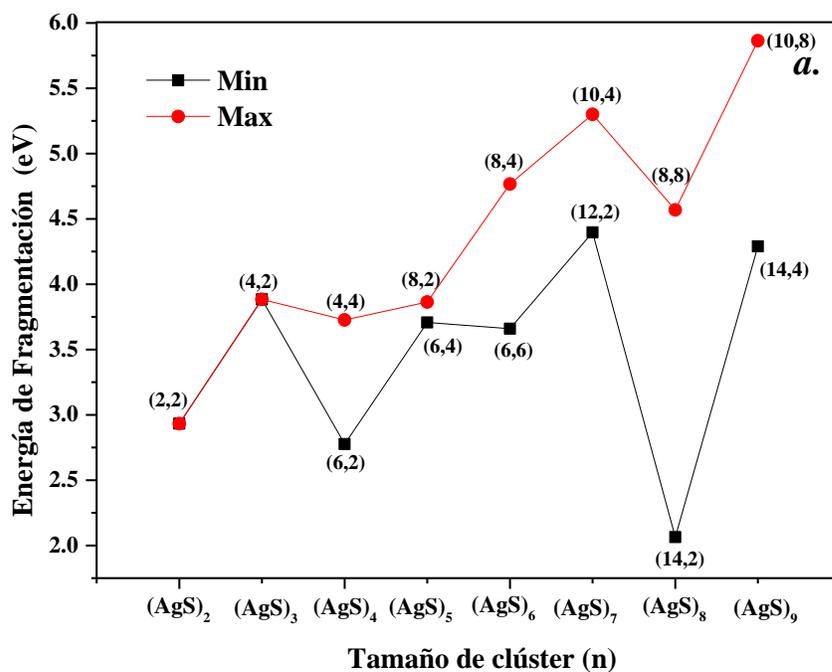
c)

Fig. 5.1.2. a) Average Binding Energies (ABEs) b) Segunda Diferencia de Energías Totales ($\Delta_2 E$) y c) Gap de los clústeres de $(AgS)_n$ obtenidos a los niveles de aproximación B3LYP y LSDA

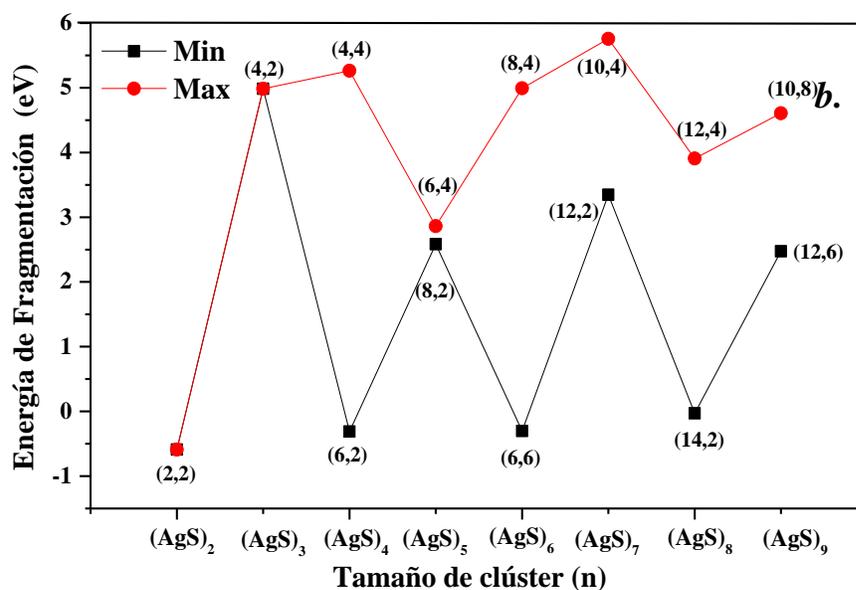
La energía de fragmentación es uno de los parámetros de estabilidad más importantes para el estudio estructural de pequeños clústers. Este parámetro describe la energía necesaria para fragmentar un clúster $(\text{AgS})_n$ en subproductos $(\text{AgS})_m$ y $(\text{AgS})_{n-m}$. Nos muestra que estructuras presentar mayor y menor habilidad para ser fragmentadas, información que revela implícitamente la estabilidad de cada clúster. Se define mediante la ec. 5.1.3

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

En el estudio todos los canales de fragmentación posibles para las estructuras fueron realizados, pero en la Fig 5.1.3 se presentan las energías de fragmentación para los valores más representativos (máximos y mínimos en cada caso) de los clústers obtenidos a los niveles de aproximación B3LYP/LAN2DZ y LSDA/LAN2DZ ambos en función del tamaño del clústers. Para el nivel de aproximación LSDA/LAN2DZ (Fig 5.1.3.a) se observa que los clústers $(\text{AgS})_7$ y $(\text{AgS})_9$ son los que presentan mayores energías para fragmentarlo en subproductos de $(\text{AgS})_5 + (\text{AgS})_2$ y $(\text{AgS})_5 + (\text{AgS})_4$ y los que presentan menores energías de fragmentación son los cluster $(\text{AgS})_4$ y $(\text{AgS})_8$, lo que da a entender que los clústers $(\text{AgS})_7$ y $(\text{AgS})_9$ son los más estables en comparación con sus vecinos. Para el nivel de aproximación B3LYP/LANL2DZ, se observa el valor más intenso en la E_f es para el caso de la fragmentación del $(\text{AgS})_7$ en $(\text{AgS})_5$ y $(\text{AgS})_2$ lo cual indica que se requiere de mayor energía para fragmentar esta estructura en los casos $(\text{AgSe})_5 + (\text{AgSe})_2$. Esto por primeros principios es una reacción con poca probabilidad de ocurrir. Lo cual indica que la estructura $(\text{AgS})_7$ presenta alta estabilidad para mantenerse propiamente en la geometría con grupo puntual C_1 . Estos datos confirman los resultados anteriores de los otros parámetros de estabilidad, corroborando que la estructura $(\text{AgS})_7$ es una estructura con mayor probabilidad energética para coexistir.



a)



b)

Fig.5.1.3. Energías de fragmentación para los valores más representativos (máximos y mínimos en cada caso) de los clústers de $(AgS)_n$ obtenidos a los niveles de aproximación a) LSDA/LAN2DZ b) B3LYP/LAN2DZ.

Intentando describir la banda Raman centrada en 250 cm^{-1} descrita en la Fig 4.5.1.c, son estudiados los modos vibracionales en los clústers de las Figs 5.1.1. En estos se encuentran diversos modos vibracionales simétricos y asimétricos de estiramiento, doblamiento, de tipo esquelético, etc. ubicados en baja frecuencia en el espectro Raman. Aunque resulta muy relevante la presencia de un modo de tipo respiración radial (RBM; Radial Breathing Mode) encontrado en todos los casos. Este modo presenta la mayor actividad Raman relativa en el espectro Raman predicho de cada clúster como se observa en la tabla 5.1.1, la cual muestra la frecuencia del RBM y el Máximo modo Raman encontrada (MMR).

La dependencia del RBM respecto al número de átomos en cada caso para los niveles de aproximación LSDA/LANL2DZ Y B3LYP/LANL2DZ se muestra en la Fig 5.1.4. En la figura se observa que las bandas Raman del tipo RBM al nivel de LSDA aparecen a mayores números de onda que las encontradas a B3LYP, esto se debe a la subestimación en la longitud de enlace interatómica que presenta el nivel de aproximación LSDA [67]. En las geometrías estudiadas al nivel de aproximación B3LYP, este modo se encuentra entre las números de onda $227\text{-}295\text{ cm}^{-1}$. Pero se observa una tendencia a permanecer ubicado aproximadamente a 250 cm^{-1} para los clústers $(\text{AgS})_{5-9}$ (formados por 10 o más átomos). Como el nivel de aproximación LSDA tiende a subestimar la longitud del enlace Ag-S, los modos de respiración en estructuras de mínima energía para este nivel de teoría presentan un comportamiento similar, pero con corrimiento hacia mayores números de onda ubicadas entre $291\text{-}349\text{ cm}^{-1}$.

Como los materiales nanoestructurados con tamaño del orden de pocas unidades de nanómetros generalmente pueden llegar a presentar propiedades cuánticas [68-69]. Dichas propiedades son originadas debido a su confinamiento dimensional, provocando en una etapa temprana de crecimiento, un reordenamiento estructural de los átomos que se rigen tal parece por principios de mínima energía. Esto ocasiona que se obtengan comúnmente pequeñas partículas sin un comportamiento periódico estructural en las primeras etapas de formación de nanoestructuras [45,70]. Dichas propiedades en partículas muy pequeñas pueden ser medidas por espectroscopia Raman [71].

Centrándonos en los espectros Raman experimental y teórico, los RBM obtenidos por B3LYP se ubican perfectamente en la región comprendida por la banda Raman experimental como

se aprecia en la Fig 5.1.5, en la cual podemos observar el espectro Raman de nanopartículas de sulfuro de plata en zeolita F9 y los RBM de los diferentes clústers simulados al nivel de aproximación B3LYP. Si suponemos que los RBM continúan presentes en nanopartículas de mayor tamaño, específicamente en nanopartículas con pocas decenas de nanómetros, podemos suponer que la banda detectada experimentalmente centrada en 250 cm^{-1} puede ser originada por RBM en pequeñas partículas de Sulfuro de plata.

Adicionalmente el estudio de los parámetros de estabilidad de los clúster ubica al clústers $(\text{AgS})_7$ como una de las estructuras más estables y este posee un RBM ubicado en 250.2 cm^{-1} para el nivel de aproximación B3LYP/LANL2DZ, concordando perfectamente con la banda obtenida experimentalmente en 250 cm^{-1} .

Tabla 5.1.1. RBM y MMR de los clústers de $(\text{AgS})_n$ a los niveles de aproximación LSDA y B3LYP

Clúster	LSDA		B3LYP	
	RBM (cm^{-1})	MMR (cm^{-1})	RBM (cm^{-1})	MMR (cm^{-1})
$(\text{AgS})_1$	349.43	349.43	295.54	295.54
$(\text{AgS})_2$	355.2	355.2	250.41	250.41
$(\text{AgS})_3$	342.54	342.54	227.01	448.2
$(\text{AgS})_4$	316.79	316.79	269.31	269.31
$(\text{AgS})_5$	313.8	313.8	254.2	254.2
$(\text{AgS})_6$	315.48	315.48	268.42	268.42
$(\text{AgS})_7$	291.87	291.87	250.2	250.2
$(\text{AgS})_8$	298.32	298.32	251.48	251.48
$(\text{AgS})_9$	311.03	311.03	251.2	294.12

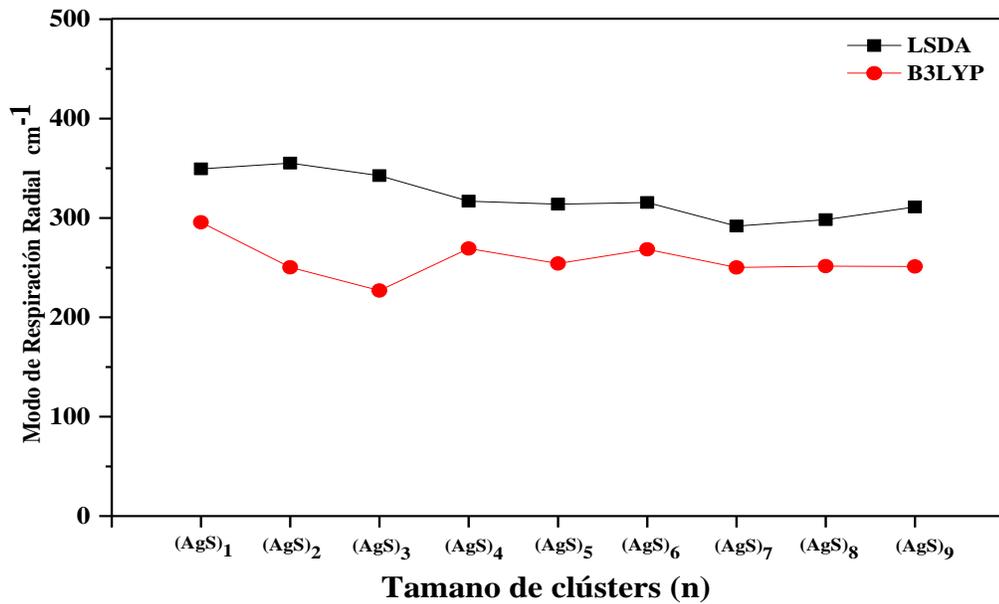


Fig. 5.1.4. Dependencia del RBM con el tamaño de clúster para los niveles de aproximación LSDA y B3LYP.

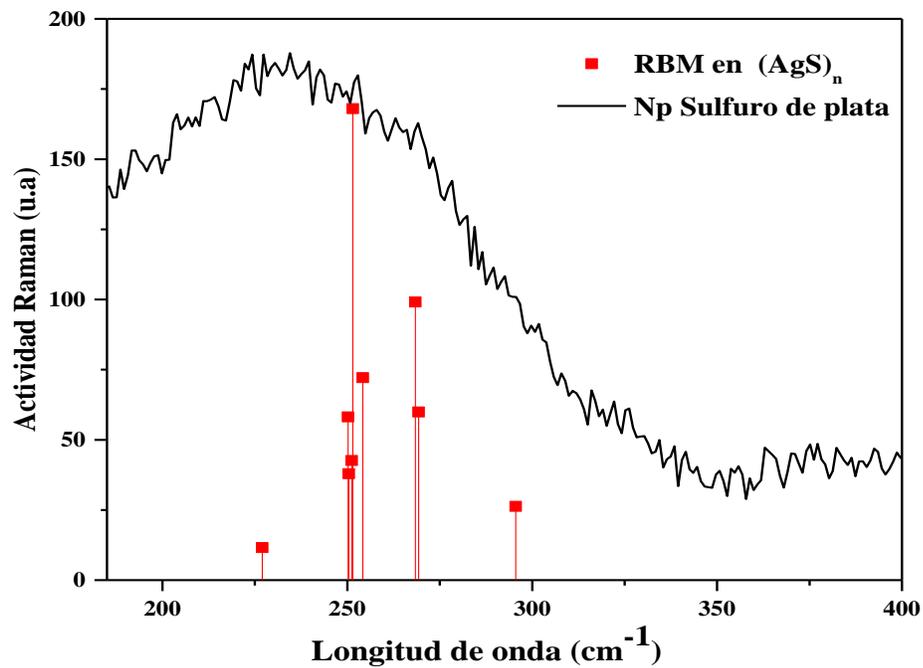


Fig. 5.1.5. Espectroscopia Raman de: a) experimental de NPs de Ag₂S en zeolita F9-NaX y b) RBM predichos en (AgS)_n clústers al nivel B3LYP

CAPÍTULO 6.

CONCLUSIONES, APORTACIONES Y TRABAJO FUTURO

Teniendo presente que el propósito de nuestra investigación es el estudio de las propiedades óptica, vibracionales y estructurales de especies de plata en zeolitas, en este capítulo se describen las principales conclusiones obtenidas de la investigación, así como, las aportaciones hechas por el mismo y el trabajo futuro a realizar con el objetivo de profundizar en el tema.

6.1. Conclusiones

- ✓ Se obtuvieron clústers de Ag así como nanopartículas metálicas (Ag^0) y semiconductoras (Ag_2S) en zeolitas A4 y F9-NaX. De las nanopartículas de Ag, concluimos que tienen:

- a) Forma aproximadamente esférica
- b) Alta calidad en su estructura cristalina
- c) Presentan una distribución regular
- d) Tamaño predominante de 4 nm
- e) Estructura cubica

De las nanopartículas de Ag_2S concluimos presentan:

- a) Forma aproximadamente esférica
- b) Estructura monoclinica
- c) Una distribución de tamaño aproximadamente uniforme entre 1 y 5 nm

- ✓ Para el caso del Ag_2S , se ha obtenido un corrimiento en la posición del borde de absorción

con respecto a la posición para el material en bulto, lo que nos permite afirmar que el Ag_2S se encuentra nanoestructurado.

- ✓ Al momento de la formación del Ag_2S , iones y Ag^0 quedaron alojados en la zeolita, evidencia de ello son las señales observadas en absorción óptica a bajas longitudes de onda y nanopartículas identificada por TEM en las muestras de Ag_2S .
- ✓ Fue posible observar el efecto SERS en bandas Ramas de la zeolita F9-NaX como consecuencia de la proximidad de ciertas nanopartículas de plata.
- ✓ La zeolita F9-NaX presenta facilidad para medir las propiedades vibracionales en pequeñas nanopartículas debido a que cuenta con una sola banda característica a bajos números de onda.
- ✓ El Ag_2S presentan una banda Raman centrada en aproximadamente 250 cm^{-1} posiblemente originados por Modos de Respiración Radial (RBM) en pequeñas partículas del orden de pocas unidades de nanómetros. Esto basándonos en la DFT al nivel de aproximación B3LYP en combinación con el conjunto base LANL2DZ.
- ✓ Los RBM obtenidos por B3LYP se ubican perfectamente en la region comprendida por la banda experimental.
- ✓ La subestimación en la longitud de enlace interatómica que presenta el nivel de LSDA, produce que las bandas Raman del tipo de RBM a este nivel aparezcan a mayores longitudes de onda que las encontradas con B3LYP.
- ✓ Se evidenció que clústers de $(\text{AgS})_n$ presentan casi la misma forma estructural al realizarle cálculos con el enfoque teórico B3LYP y además dichas estructuras presentan un incremento en la longitud de enlace con respecto a las estructuras simuladas con LSDA.
- ✓ La estructura $(\text{AgS})_7$ es una de las más estables de los clústers simulados. Sustentando nuestras suposiciones en los parámetros de estabilidad, además presenta un RBM ubicado en 250.2 cm^{-1} concordando perfectamente con la banda obtenida experimentalmente en 250 cm^{-1} .

6.2. Aportaciones

- ✓ Posters **Absorción Óptica y Caracterización de Nanopartículas de Sulfuro de Plata en Zeolita Sintética y Absorción Óptica y Caracterización de Nanopartículas de Selenuro de Plata en Zeolita Sintética**, presentados en los congresos **XIII Encuentro de Óptica y a la IV Conferencia Andina y del Caribe en Óptica y sus Aplicaciones**, celebrado en Medellín, Colombia del 11 al 15 de noviembre del 2013.
- ✓ Posters **Synthesis and Characterization of Silver Sulfide Nanoparticles in Zeolite F9 y Synthesis and Characterization of Silver Selenide Nanoparticles in Zeolite F9**, presentado en el **XXIII International Materials Research Congress** en Cancún, México del 17 a 21 de agosto del 2014.
- ✓ Artículos enviado titulados **Optical, Structural and Vibrational Properties of Ag₂S Nanoparticles Obtained from F9 Zeolite Matrix, Radial Breathing Modes in Silver Selenide Quantum Dots y Instant Synthesis of Gold Nanoparticles at Room Temperature**

6.3. Trabajo futuro

- ✓ Sintetizar este y otros semiconductores en diferentes matrices.
- ✓ Estudiar propiedades bactericidas del sulfuro de plata.
- ✓ Simular utilizando el programa computacional Gaussian 09 W estructuras con un mayor número de átomos.
- ✓ Estudiar propiedades vibracionales de otros semiconductores utilizando el programa computacional Gaussian 09 W
- ✓ Estudiar de forma más rigurosa el efecto SERS producido por nanopartículas de plata, cambiando la molaridad de las muestras.

Referentes Bibliográficos

- [1] K. Lance Kelly, Eduardo Coronado, Lin Lin Zhao, and George C. Schatz, *J. Phys. Chem*, 107 (2003) 668.
- [2] Junjie Zhu, Yuri Koltypin, and A. Gedanken, *Chem. Mater*, 12 (2000) 73.
- [3] Mostafa A. El-Sayed, *Acc. Chem. Res*, 34 (2001) 257.
- [4] MOSTAFA A. EL-SAYED, *Acc. Chem*, 37 (2004) 326.
- [5] Marcel Bruchez Jr., Mario Moronne, Peter Gin, Shimon Weiss, A. Paul Alivisatos, *Science*, 281 (1998) 2013.
- [6] Warren C. W. Chan and Shuming Nie, *Science* 281 (1998) 2016.
- [7] F. Einar Kruis, Heinz Fissan, Aaron Peled, *J. Aerosol Sci*, 29 (1998) 511.
- [8] Zhong Lin Wang, *Characterization of nanophase materials*, 1st edn. Wiley–VCH, (2000).
- [9] Yaping Du, Bing Xu, Tao Fu, Miao Cai, Feng Li, Yan Zhang, and Qiangbin Wang, *J. AM. Chem. Soc* , 132 (2010) 1470.
- [10] Shancheng Yan, Kai Shen, Xin Xu, Yi Shi, Jiansheng Wu and Zhongdang Xiao, *Synthetic Metals*, 161 (2011) 1646.
- [11] Lihong Dong, Ying Chu, Yang Liu, Lili Li, *Journal of Colloid and Interface Science*, 317 (2008) 485.
- [12] Ning Du, Hui Zhang, Hongzhi Sun and Deren Yang, *Mater. Lett.*, 61 (2007) 235.
- [13] A.I. Kryukov, A.L. Stroyuk, N.N. Zin'chuk, A.V. Korzhak and S.Ya. Kuchmii, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 221 (2004) 209.

- [14] R. Ochoa-Landín, M. Flores-Acosta, R. Ramírez-Bon, H. Arizpe-Chávez, M. Sotelo-Lerma and F.F. Castellón-Barraza, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 64 (2003) 2245.
- [15] G.A. Martínez- Castañón, Sánchez-Loredo, H.J. Dorantes, J.R. Martínez-Mendoza, G. Ortega-Zarzosa, Facundo Ruiz, *Materials Letters*, 59 (2005) 529.
- [16] Liyun Lv and Hong Wang, *Materials Letters*, 121 (2014) 105.
- [17] B. Delmon, P. A. Jacob, G. Poncelet, *Preparation of Catalyst*, Elsevier Science, (1976).
- [18] G. Poncelet, P. Grange, P. A. Jacob, *Preparation of Catalyst III*, Elsevier Science, (1983).
- [19] D. W. Brek, *Zeolita Molecular Sieves*, Wiley, New York (1974).
- [20] Schmid G. *Nanoparticles, from theory to applications*, Wilvy-VCH (2004).
- [21] <http://www.elmundo.es/elmundo/2011/06/16/nanotecnologia/1308212180.html>
- [22] Seeger, K. *Semiconductor Physical an introduction*, 5 th edn, Springer-Verlag (1991)
- [23] O. Vigil, L Hernandez G. Santana, *Fotovoltaicos: fundamentos y Aplicaciones*, 1ª edición, (2011)
- [24] Jean-Pierre Colingue and Cynthia A, *Physics of semiconductor devices*, colingue Kluwer Academic Publishers (2002)
- [25] Holger T.Grahn, *Introduction to semiconductor physics*, Holger T.Grahn (1999)
- [26] <http://es.scribd.com/doc/139013862/CONFINAMIENTO-CUANTICO#scribd>.
- [27] R. P. Feynman. "There's Plenty of Room at the Bottom. An invitation to open up a new field of physics". *Engineering and Science* 23:5, 22 (1960)
- [28] Al. L. Efros and A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* 16 (1982) 772.
- [29] Y. Kayanuma, *Phys. Rev. B* 38, (1998) 14.
- [30] J. L. Marín, R. Riera, S. A. Cruz, *J. Phys: Condensed Mat.* 10, (1998) 1349.
- [31] Skoog, D.A., West, D.M. *Análisis Instrumental*, Mc Graw Hill (2001).

- [32] Nuri N. Mohsenin *Electromagnetic Radiation Properties of Foods and Agricultural Products* Gordon and Breach Science Publishers, Inc. New York 1990
- [33] PERKIN-ELMER (1987) *Diffuse Reflectance, Accessory Instructions*
- [34] *Reflectance Phenomenology and Modeling Tutorial* <http://www.erim.org/online-doca/GUIDE/guide.frm.html>.
- [35] Reimer L, *Transmission Electron Microscopy*, 2nd edición, Springer-Verlag, (1989)
- [36] Albella JM, Cintas AM, Miranda T, Serratosa JM. *Introducción a la Ciencias de los materiales*, Springer-Verlag
- [37] http://www.gaussian.com/g_prod/g09w.htm
- [38] *Computational chemistry “introduction the theory and applications of molecular and quantum mechanics (2004).*
- [39] L.H. Thomas, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 23, 542 (1927) 22.
- [40] E. Fermi, *Rend. Accad. Lincei.* 6, 602 (1927) 22.
- [41] Ira N. Levine, *Química Cuántica de Levine*, 5ta edición (2001).
- [42] W. Kohn and L.J. Sham, *Phys. Rev.* 24 (1965) 58.
- [43] Axel D. Becke, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 1372.
- [44] M. Cortez-Valadez, et al. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*, 6 (2014) 580.
- [45] M. Cortez-Valadez, et al. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 53 (2013) 146.
- [46] Dominik Brühwiler, Roland Seifert, and Gion Calzaferri, *J. Phys. Chem.* 103 (1999) 6397.
- [47] Judit E. Spöner, Zdeněk Zobalík, Jerzy Leszczyński and Blanka Wichterlová, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001), 8285.
- [48] Leif J. Sherry, Shih-Hui Chang, George C. Schatz, and Richard P. Van Duyne, *Nano Lett.*, 5 (10) (2005) 2034.

- [49] A.L. Gonzalez, C. Noguez, J. Comput. Theor. Nanosci. 4 (2007) 231.
- [50] T.K. Sau, A.L. Rogach, Adv. Mater. 22 (2010) 1781.
- [51] Xiaofeng Lu, Linlin Li, Wanjin Zhang and Ce Wang Nanotechnology 16 (2005) 2233.
- [52] S. H. Liu, X. F. Qian, J. Yin, L. Hong, X. L. Wang, and Z. K. Zhu Journal of Solid State Chemistry 168 (2002) 259 .
- [53] Michael C. Brelle, Jin Z. Zhang, Liem Nguyen, and Rajesh K. Mehra J. Phys. Chem. A, 103 (1999) 10194.
- [54] A Núñez Rodríguez, M T S Nair and P K Nair Semicond. Sci. Technol 20 (2005).
- [55] Flores-Lopez , J. Castro-Rosas , R. Ramirez-Bon , A. Mendoza-Cordova , E. Larios-Rodríguez, M. Flores-Acosta Journal of Molecular Structure 1028 (2012) 110.
- [56] K.H. Mahmoud Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 138 (2015) 434.
- [57] M.V. Roldán, A.L. Frattini y O.A. de Sanctis, N.S. Pellegrí ANALESFA 17 (2005) 212.
- [58] Dominik Bruhlwiler, Roland Seifert, and Gion Calzaferri J. Phys. Chem. B, 103(1999) 6397).
- [59] Michael C. Brelle, Jin Z. Zhang, Liem Nguyen, and Rajesh K. Mehra J. Phys. Chem. A, 103 (1999) 10194.
- [60] Y. Yu, G. Xiong, C. Li, F.-S. Xiao, Microporous Mesoporous Mater, 46 (2001) 23.
- [61] D. Roy, T.E. Furtak, Phys. Rev. B 34 (1986) 5111.
- [62] J.-G.Bocarando-Chacon, M.Cortez-Valadez, D.Vargas-Vazquez, F.Rodríguez Melgarejo, M.Flores-Acosta , P.G.Mani-Gonzalez , E. Leon-Sarabia , A.Navarro-Badilla , R.Ramírez-Bon Physica E 59 (2014) 15.
- [63] L. Gunnarsson, E. J. Bjerneld, H. Xu, S. Petronis, B. Kasemo, and M. Käll, Applied Physics Letters 78, 802 (2001).
- [64] Prabir K. Dutta and Daniel Robins Langmuir, 7 (1991) 2004.

- [65] R. Brasca y P.G Bolcatto, *anales afa* 17 (2005) 56
- [66] J.M Seminario,A.G Zacarias , J.M Tour , *J. Am. Chem.Soc* 122 (2000) 3015).
- [67] M. Cortez-Valadez, J.-G. Bocarando-Chacon, A. R. Hernández-Martínez, R. Britto Hurtado¹, Ramón A. B. Alvarez¹, J. F. Roman-Zamorano,¹J. Flores-Valenzuela¹, R. Gámez-Corrales, H. Arizpe-Chávez, and M. Flores-Acosta¹ *Nanosci. Nanotechnol. Lett.* 6 (2014) 580.
- [68] Ramón A.B. Álvarez, M. Cortez-Valadez et al. *Vibrational Spectroscopy* , (2015) 5.
- [69] R. Britto-Hurtado, M. Cortez-Valadez et al. *NANO* 12 (2015) artículo aceptado.
- [70] M. Cortez-Valadez, F. Rodríguez Melgarejo, M. Flores-Acosta, J. F. Román-Zamorano, A. Vargas-Ortiz, R. Ramírez-Bon, *Chem. Lett*, 42 (2013) 422.
- [71] D. Gammon, et al. *Science*, 277 (1997) 85.