

Universidad Autónoma de San Luis Potosí
Facultad de Ciencias
Posgrado en Ciencias aplicadas



**Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y funcionalizados
como adsorbentes de contaminantes: Predicciones de la Teoría del
Funcional de la Densidad.**

TESIS PARA OBTENER EL GRADO DE

Maestro en Ciencias Aplicadas

PRESENTA:

Edgar David Castillo Viveros

Director de tesis:

Dr. Ricardo Alberto Guirado López

San Luis Potosí, S.L.P., septiembre de 2017

Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ciencias

Los miembros del comité de tesis recomiendan la aceptación de la tesis **Nanotubos de carbono dopados con nitrógeno y funcionalizados como adsorbentes de contaminantes: Predicciones de la Teoría del Funcional de la Densidad** de Edgar David Castillo Viveros como un cumplimiento parcial de los requisitos para obtener el grado de:

**Maestría en Ciencias Aplicadas
con Orientación en Nanociencias, Nanotecnología y Energías Renovables.**

Dr. Ricardo Alberto Guirado López
Asesor y Sinodal

Dr. Juan Martín Montejano Carrizales
Sinodal

Dr. Elías Pérez López
Sinodal

Agradecimientos:

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la canalización de recursos económicos hacia proyectos de investigación.

A los contribuyentes por sus esfuerzos para mantener vivos los sistemas de progreso del país.

A mis padres por ser el origen de todo.

A mis maestros por su guía y enseñanzas.

Resumen

En esta tesis se desarrolla la simulación del fenómeno de adsorción de plomo sobre nanotubos de carbono dopados con nitrógeno en enlaces tipo piridínico, hexoedrales y 2 tipos de sustitución, así como nanotubos funcionalizados con grupos éter, alcohol y carboxilo. En los NTC-N Se observa que existe adsorción en todos los grupos, pero en presencia de agua la adsorción sólo es espontánea en el tipo hexoedrales, sin embargo, si se lleva a cabo una adsorción previa, la desorción de las moléculas de agua presentes en el medio no provocan su desorción. En el tubo funcionalizado donde el plomo se adsorbe en el grupo y no en el nanotubo es en los carboxilos, los cuales generan un spill-over con la posterior adsorción de hidrógeno sobre el nanotubo.

La simulación nos permite conocer los eigenvalores correspondientes a los núcleos y electrones que se encuentran dentro de nuestro sistema, esto nos permite conocer el comportamiento que tendrán ante la aplicación de fuerzas externas que sirven para una caracterización como lo serían ondas infrarrojas o rayos-x para generar espectros simulados que nos pueden guiar para la planeación de la fase experimental en el desarrollo de nuevos materiales.

Contenido

Índice de imágenes.....	3
Índice de tablas	5
1 Introducción.....	6
1.1 Contaminación ambiental.....	6
1.2 Contaminación por metales pesados.....	7
1.3 Nanotubos de carbono.....	8
1.4 Síntesis de nanotubos de carbono.....	9
1.4.1 Proceso de arco eléctrico.....	9
1.4.2 Método de ablación láser.....	10
1.4.3 Método de deposición química de vapor.....	11
1.5 Funcionalización de NTC.....	11
1.5.1 No covalente.....	12
1.5.2 Covalente.....	12
1.6 Adsorción.....	12
1.7 Uso de nanotubos de carbono como materiales adsorbentes de contaminantes.....	13
1.8 Hipótesis y Objetivos.....	14
1.8.1 Hipótesis.....	14
1.8.2 Objetivo general.....	14
1.8.3 Objetivos específicos.....	15
2 Modelo teórico.....	16
2.1 Hamiltoniano molecular.....	16
2.2 Aproximación de Born-Openheimer.....	18
2.3 Aproximación de Hartree-Fock.....	19
2.4 Aproximación LCAO.....	19
2.5 Teoría del Funcional de la Densidad.....	21
2.6 Método de solución de las ecuaciones de Kohn-Sham, aproximación del pseudopotencial.....	25
3 Modelo teórico de adsorción de plomo sobre NTC-N.....	27
3.1 Construcción de nanotubos de carbono de pared simple dopados con nitrógeno y su interacción con el plomo molecular.....	27
3.2 Interacción de NTC-N con átomos de plomo en presencia de moléculas de agua.....	29
3.3 Infrarrojo.....	34

3.4	Simulación de espectro infrarrojo para la adsorción de Pb sobre la superficie del NTC-N.	35
3.4.1	NTC pristino.	35
3.4.2	NTC-N.	35
3.4.3	NTC-N con plomo adsorbido en su superficie.	36
3.5	Densidad de estados electrónicos.	37
3.5.1	Simulación de la densidad de estados electrónicos de NTC-N sencillos y con plomo.	37
3.5.2	Estructura electrónica local.	38
3.5.3	Simulación del espectro XPS de NTC-N sencillos y con plomo.	40
4	<i>Modelo teórico de adsorción de plomo sobre nanotubos funcionalizados con grupos que contienen oxígeno.</i>	43
4.1	Construcción de nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados con carboxilos y su interacción con el plomo molecular.	43
4.2	NTC funcionalizados como adsorbentes de Pb: densidad de estados y simulación del espectro XPS.	46
5	<i>Conclusiones.</i>	50
6	<i>Referencias.</i>	52

Índice de imágenes

1.1 Tipos de enrollamiento de grafeno. A) Sencillo formando un SWCNT. B) Múltiple formando un MWCNT	9
Imagen 1.2 Diagrama de proceso de elaboración de NTC por arco eléctrico.	10
Imagen 1.3 Diagrama de proceso de elaboración de NTC por ablación láser.	10
Imagen 1.4 Diagrama de proceso de elaboración de NTC por CVD	11
Imagen 1.5 Zonas de adsorción en los NTC: 1) El espacio interior de los nanotubos individuales; 2) las zonas intersticiales entre los nanotubos; 3) Las ranuras de las uniones externas de los nanotubos y 4) la superficie externa.	13
Imagen 1.6 Esquema de la adsorción de metales sobre la superficie de un NTC	14
Imagen 2.1 a) Celda cúbica donde los sistemas moleculares son embebidos. b) Repetición de la celda base.	26
3.1 NTC modelo. Se muestran las distancias entre cada átomo de carbono, así como el diámetro del mismo.	28
3.2 NTC-N mostrando los diferentes tipos de enlace C-N presentes a usar en el modelo teórico.	28
3.3 Adsorción de plomo en la superficie del NTC-N. A) sobre N piridínico. B) sobre N sustitucional 1. C) sobre N hexoedral. D) sobre N sustitucional 2.	29
3.4 Interacción de átomo de plomo con 2 moléculas de agua. Se puede observar que el ángulo entre los hidrógenos se modifica de acuerdo a la forma de aproximación.	30
3.5 Nitrato de plomo ionizado en la presencia de 10 moléculas de agua.	30
Imagen 3.6 Plomo en presencia de 10 moléculas de agua.	31
Imagen 3.7 Adsorción de átomos de plomo en presencia de 10 moléculas de agua. A) Piridínico adsorbido; energía -29021.53 eV. B) y C) Sustitucional 1 adsorbido; energías -29019.14 y -29019.10 eV respectivamente. D) Sustitucional 2 adsorbido -29022.29 eV. E) Piridínico sin adsorción; energía -29019.03 eV. F) y G) Sustitucional 1 sin adsorción; energía -29018.32 y -29019.22 eV respectivamente. H) Sustitucional 2 sin adsorción; energía -29022.15 eV.	32
Imagen 3.8 Plomo adsorbido sobre la superficie del NTC-N y su interacción con la esfera de solvatación.	33
Imagen 3.9 Adsorción espontánea sobre NTC-N de Pb inmerso en moléculas de agua. A) Configuración inicial. B) Difusión del átomo de plomo hacia el NTC-N. C) Adsorción del átomo de Pb sobre un C del NTC-N. D) Adsorción del átomo de plomo sobre átomo de N. E) Posición final. Energía -29021.37 eV.	33
Imagen 3.10 Efectos de la posición de las moléculas de agua en la adsorción espontánea de plomo. A) Cuando se coloca una molécula de agua entre el N y el Pb. Energía = -29022.16 eV. B) Cuando se separa el H del N del literal A para regresarlo a la molécula de agua deficiente de H y se retoman los cálculos. Energía = -29022.04 eV. C) Cuando los átomos de H de la molécula de agua que se colocó entre el N y el Pb apuntan hacia la dirección contraria al N. Energía=-29021.32 eV.	34
Imagen 3.11 Espectro infrarrojo de NTC pristino.	35
Imagen 3.12 Espectro infrarrojo de NTC. A la izquierda, sin plomo. A la derecha con plomo adsorbido Meter composición.	36
Imagen 3.13 Densidad de estados electrónicos de NTC-N sin plomo.	38
Imagen 3.14 Densidad de estados electrónicos de NTC-N con Plomo adsorbido	38

<i>Imagen 3.15 Análisis XPS de NTC-N. i) sin exposición al plomo, ii) con plomos adsorbidos sobre su superficie</i>	
<i>A) N tipo Hexoedral. B)-D) N tipo piridínico. E)-F) N tipo Sustitucional 1. G) N tipo Sustitucional 2.</i>	41
<i>Imagen 3.16 Análisis XPS realizado a NTC-N realizados por integrantes del grupo de trabajo.</i>	42
<i>4.1 NTC funcionalizado con grupos compuestos por oxígeno.</i>	44
<i>Imagen 4.2 Adsorción de plomo sobre NTC funcionalizado. A la izquierda se observa la adsorción generada por el grupo R-OH; al centro por el grupo R-O-R' y a la derecha por el R-COOH.</i>	44
<i>Imagen 4.3 Adsorción de plomo sobre tubo funcionalizado en presencia de moléculas de agua. A) Plomo adsorbido inicialmente. Energía -33079.53 eV. B) Plomo dentro de esfera de solvatación. Energía -33078.98 eV.</i>	45
<i>Imagen 4.4 NTC funcionalizado con grupos R-COOH.</i>	45
<i>Imagen 4.5 NTC funcionalizado con 6 grupos R-COOH adsorbiendo 6 átomos de plomo.</i>	46
<i>Imagen 4.6 Densidad de estados electrónicos de NTC funcionalizado.</i>	46
<i>Imagen 4.7 Densidad de estados electrónicos de NTC funcionalizado con plomo adsorbido en su superficie.</i>	47
<i>Imagen 4.8 Simulación de análisis XPS de NTC funcionalizado i) sin plomo, ii) con plomo adsorbido. A) R-COOH (C=O). B) R-COOH. (C-O-H) C) R-O-R. D) R-OH.</i>	49

Índice de tablas

<i>Tabla 3-1 Valor de los eigenvalores de los nitrógenos de NTC-N.</i>	<u>39</u>
<i>Tabla 3-2 Valor de los eigenvalores de los nitrógenos de NTC-N posterior a la adsorción de plomo.</i>	<u>40</u>
<i>Tabla 4-1 Valor de los eigenvalores de los oxígenos de los grupos en los que se evaluará la adsorción.</i>	<u>47</u>
<i>Tabla 4-2 Valor de los eigenvalores de los oxígenos de los grupos involucrados en la adsorción posterior a la exposición de plomo.</i>	<u>48</u>

1 Introducción.

Ante los problemas ambientales que enfrenta la humanidad, las diferentes sociedades del mundo han empezado a exigir controles ante los efectos adversos que la contaminación genera sobre ellos. Es por esto que los gobiernos, en su papel como representantes de las sociedades democráticas, desarrollan normatividad para regular aquellas la generación de elementos dañinos para las personas y el medio ambiente.

Para dar cumplimiento a los requerimientos normativos, las empresas involucradas con la contaminación del medio ambiente se ven orilladas a buscar nuevas tecnologías que sean más eficientes en sus procesos y así reducir la generación de los contaminantes, la reutilización de sus desechos, o un tratamiento que reduzca la peligrosidad de los mismos. Como ayuda, los centros de investigación llevan a cabo el estudio de nuevas tecnologías que puedan solucionar los problemas de las industrias al desarrollar técnicas y materiales cada vez más eficientes. Parte de estas investigaciones se centra en nuevos materiales con características prometedoras como los nanotubos de carbono. Los experimentos realizados con estos nuevos materiales han arrojado resultados muy interesantes; sin embargo, llevarlos a cabo tiene un costo muy elevado ya que la elaboración de los mismos tiene un precio elevado, y aunque ya existen empresas que los generan de manera comercial aún no tienen un precio atractivo para que las pruebas con ellos o incluso que las empresas los vean como una opción importante ante los materiales competidores al momento de implementarlos en procesos industriales.

Ante este problema, la computación cuántica se eleva como una opción viable para la reducción de costos ya que es posible la simulación de sistemas donde las especies de interés en el estudio interactúan haciendo posible de esta forma la reducción en necesidad de materia prima.

1.1 Contaminación ambiental.

La contaminación ambiental es un problema generado por las actividades industriales con la intención de aplicar mejoras en los estándares de vida de las personas; sin embargo, debido a esto se han presentado daños colaterales como la pérdida de tierras cultivables, la desaparición de bosques o contaminación ambiental, las cuales actualmente representan una seria amenaza para las sociedades humanas, así como para el planeta. Por esto, el papel de la tecnología en cuestiones ambientales está encaminando para la resolución de estos problemas por medio de 2 áreas importantes: el *desarrollo sustentable* y la *tecnología preventiva* (1).

Desde finales de los 60, los gobiernos de los distintos países han instaurado legislaciones y dependencias encaminadas a controlar varios aspectos de la contaminación que afecta a sus territorios; y para el cumplimiento de estas, la tecnología preventiva a resultado especialmente atractiva para la industria ya que su implementación genera beneficios económicos por cumplimiento de la normatividad vigente.

1.2 Contaminación por metales pesados.

Los metales pesados son el grupo de los principales contaminantes inorgánicos, siendo uno de los más serios problemas ambientales; estando presentes en suelo y agua debido a su uso por las distintas industrias como la de colorantes, minería, ingeniería metalúrgica, galvanoplastia, pinturas, estabilizadores de PVC, operaciones en plantas nucleares, manufactura de componentes eléctricos, semiconductores, cosméticos, entre otras industrias, quienes producen lodos, fertilizantes, pesticidas, aguas residuales, residuos mineros que terminan siendo expuestos a los sistemas acuáticos y a grandes extensiones de tierra (2).

Los metales pesados son tóxicos incluso a bajas concentraciones, generando daños en los riñones e hígado, desmineralización de huesos, afectación a los oídos, daño al sistema nervioso, cáncer en diversos órganos, hipertensión, alteraciones en hormonas endócrinas, afectación al sistema de estrés oxidativo, mutaciones en el desarrollo de fetos, bajo peso en recién nacidos, abortos espontáneos, (3) (4) Sin embargo, las principales afectaciones a los seres vivos derivan de que son capaces de sustituir a los metales esenciales dentro de la composición enzimática de las células que resulta en la inhibición de su función y se ve enfatizado el daño debido a que se bioacumulan por no ser biodegradables. (5) (6).

En México, los metales pesados generados como residuos de las actividades industriales, tanto extractivas como de transformación, están considerados como residuos peligrosos por la NOM-052-SEMARNAT-2005 debido a su toxicidad ambiental y es por ello que las industrias donde involucran estos contaminantes se ven obligadas a darles un manejo especial a sus residuos para dar cumplimiento a la legislación.

Debido al aumento en la conciencia respecto a la importancia de prevenir impactos ambientales, se ha dado empuje a la investigación para el desarrollo de tecnologías para el manejo de residuos peligrosos; desde sistemas para disposición final como las presas de jales, hasta una gran variedad de tratamientos con diferentes grados de éxito en el control y disminución de la contaminación, procesos como coagulación/floculación, evaporación, precipitación química, intercambio iónico, filtración por membrana, oxidación, reducción, extracción por solventes, tratamientos electroquímicos, ósmosis inversa, biorremediación y adsorción (7) (2) (8). Sin embargo, los inconvenientes de varios de estos métodos se resumen en unos altos costos de operación y mantenimiento, manejo de equipos de difícil operación, generación de otros residuos

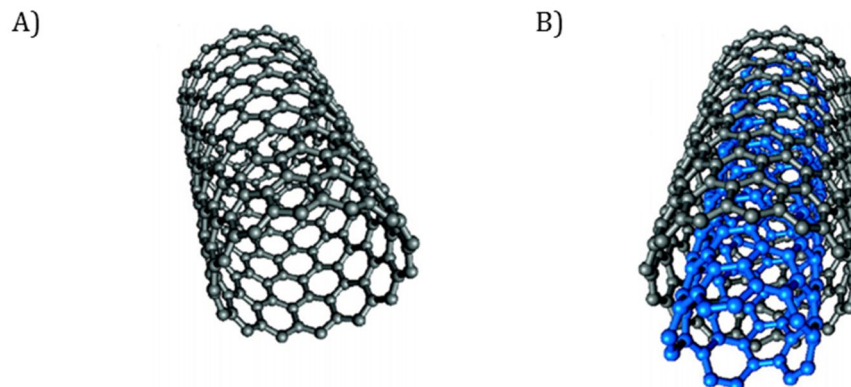
peligrosos; es por ello que la adsorción se considera una opción competitiva por su conveniencia, fácil operación, sencillo diseño, flexibilidad y por no verse afectada por los contaminantes (9).

1.3 Nanotubos de carbono.

En la naturaleza existen elementos con diversos alótropos. La alotropía es la propiedad de un elemento químico en la cual sus átomos se organizan en diferentes estructuras y con ello adquiere diferentes propiedades a nivel macroscópico. Uno de los que han adquirido mayor interés es el Carbono ya que naturalmente se encuentra en forma de grafito y diamante, sin embargo, recientemente de forma sintética se han podido producir otro tipo de alótropos como son los nanotubos de carbono (**NTC**).

La estructura electrónica del carbono es $1s^2 2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z$ y debido a que el último orbital está vacío, se presenta el fenómeno de hibridación donde uno de los electrones del orbital $2s$ se reacomoda en alguno de los 3 orbitales $2p$ y en el carbono tiende a acomodarse en el orbital $2p_z$ con lo que puede formar 4 nuevos orbitales híbridos con una nueva configuración sp^3 que se orientan en el espacio formando entre ellos ángulos de separación de 109.5° con lo cual, el carbono puede establecer 4 enlaces de tipo sigma (σ). Sin embargo, si la hibridación se lleva a cabo entre el orbital $2s$ y dos orbitales $2p$ quedando uno sin hibridar, se forman tres orbitales híbridos orientados en el espacio por ángulos de 120° de separación entre ellos y quedando el orbital no hibridado perpendicular al plano de los orbitales anteriores dándole la posibilidad al carbono de enlazarse con otros 3 átomos por medio de enlaces denominados pi (π). Este tipo de enlace es más débil que el enlace tipo σ .

El grafeno es una estructura bidimensional con un arreglo cristalino hexagonal de átomos de C unidos entre sí por enlaces tipo π . Cuando el grafeno se acomoda en forma cilíndrica se forma un nanotubo de carbono que si está conformado sólo de una sola hoja se le denomina nanotubo de carbono de pared simple (**SWCNT** por sus siglas en inglés) y en el caso de que varias hojas se enrollen concéntricamente se le denomina nanotubo de carbono de paredes múltiples (**MWCNT** por sus siglas en inglés) (imagen 1.1) (10).



1.1 Tipos de enrollamiento de grafeno. A) Sencillo formando un SWCNT. B) Múltiple formando un MWCNT

Tomando una hoja finita de grafeno, se le puede asociar un vector denominado *vector quiral* y especificado con \vec{C} . Este vector \vec{C} se forma a partir de los vectores unitarios a_1 y a_2 de la red hexagonal del grafeno y su magnitud está relacionada con el diámetro del nanotubo. Por otra parte, al vector \vec{C} se le asocia un ángulo θ o *ángulo quiral*, donde $0 \leq \theta \leq 30^\circ$. Este ángulo θ determinará el acomodo de los átomos en la superficie del tubo con lo cual podemos tener nanotubos de tres tipos: zigzag con $\theta = 0^\circ$, chiral con $0^\circ < \theta < 30^\circ$ y armchair con $\theta = 30^\circ$.

1.4 Síntesis de nanotubos de carbono.

Aunque los nanotubos existen en la naturaleza de forma natural, fue hasta su descubrimiento en laboratorio que han podido ser observados; es por esto que se han desarrollado técnicas para la producción de estos materiales, de los cuales los más utilizados son el proceso de arco eléctrico (**EA**), ablación láser (**LA**) y deposición química de vapor (**CVD**).

1.4.1 Proceso de arco eléctrico.

Este proceso se basa en la vaporización de material de dos electrodos por medio de la aplicación de una diferencia de potencial entre ambos electrodos (imagen 1.2). El sistema se basa en un par de electrodos de grafito a los cuales se les aplica energía en forma de corriente directa, alterna o radiofrecuencias; en uno de los electrodos debe colocarse algún tipo de metal o combinación de metales (Fe, Co, Ni, entre otros) para catalizar el proceso de fabricación. Los electrodos se encuentran inmersos en una atmósfera inerte o en vacío. La aplicación de una corriente de entre 20 a 40 V y 50 a 100 A entre los electrodos genera una serie de descargas en el espacio entre ellos con lo cual la superficie se calienta a una temperatura de 6000 °C y así los átomos de carbono y el metal catalizador son evaporados, generando un flujo de electrones e iones que

comúnmente se conoce como plasma. Los átomos metálicos se agrupan dando como resultado la formación de nanopartículas metálicas (NPMs) mientras que los átomos de carbono tienden a formar estructuras semi-estables y que se van depositando en el cátodo dando como resultado la formación de NTC.

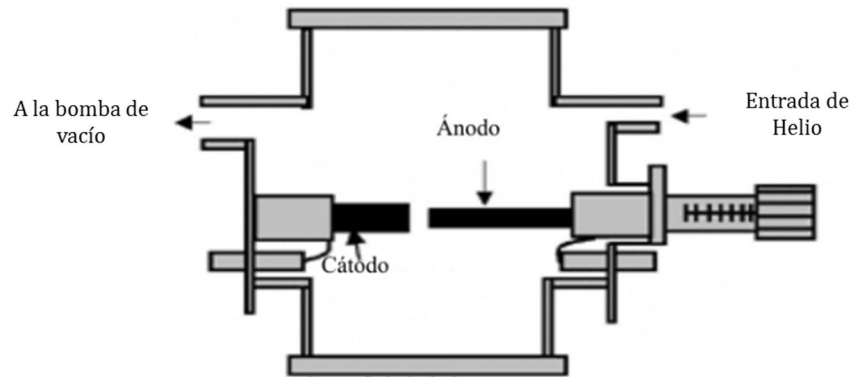


Imagen 1.2 Diagrama de proceso de elaboración de NTC por arco eléctrico.

1.4.2 Método de ablación láser.

Este método es similar al de EA y consiste en la evaporación de un material (grafito dopado con metales como Co o Ni) por su calentamiento utilizando un láser de alta potencia, ya sea pulsado (Nd:Yag-type laser) o de onda continua (1-5 kW CO₂ laser), con la finalidad de generar un plasma de carbono para su posterior depósito.

Este sistema consta de un tubo de cuarzo inmerso en un horno cilíndrico a 1200°C. En la parte interna del tubo y centrado en su eje se coloca el grafito a vaporizar. La temperatura del horno mantiene la estabilidad del plasma para promover la formación de NTCs (imagen 1.3).

El plasma de carbono-metal tiende a enfriarse rápidamente, provocando así la condensación de ambos elementos. Una porción de los átomos de carbono tiende a formar estructuras completas o semi-completas de NPCs (fulerenos), mientras que al condensarse el metal forma NPMs que servirán como centros para la posterior formación de NTCs.

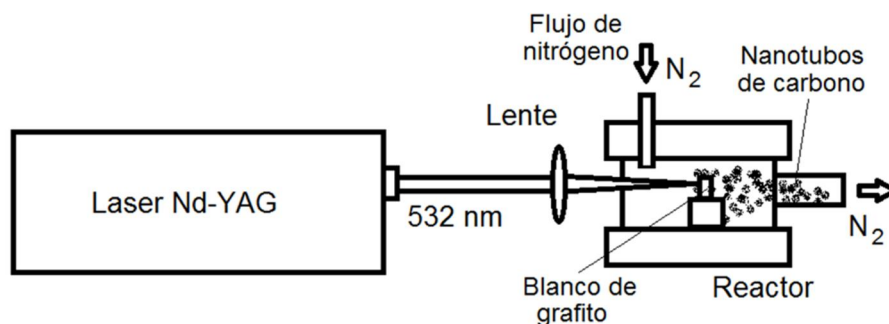


Imagen 1.3 Diagrama de proceso de elaboración de NTC por ablación láser.

1.4.3 Método de deposición química de vapor.

Este método se define como la reacción química de diversos compuestos, llamados químicos precursores, mediante la descomposición fisicoquímica de estos por su calentamiento en una atmósfera en ausencia de oxígeno. El reactor usado para este método consta de un tubo colocado en forma horizontal dentro de un horno que se calienta de 600 a 1200 °C. Dentro del tubo se colocan soportes o bases denominados sustratos, para propiciar el crecimiento de los NTCs. A través de este tubo se hace circular una corriente de un gas inerte a los precursores que sirve como arrastre de los mismos en fase gaseosa. Los precursores están formados por una fuente de carbono y una fuente de metal. Las altas temperaturas en el tubo provocan la descomposición de los enlaces químicos de los precursores liberando el metal que funciona como catalizador para la formación de nanopartículas las cuales pueden mantenerse flotando en el horno o condensarse en la superficie del sustrato que cuando se llega a la sobresaturación de carbono, estas nanopartículas se liberan en forma de cúpula y se extienden a lo largo de un cilindro de carbono que idealmente no contiene enlaces libres por lo que es estable (imagen 1.4). Si la interacción entre el sustrato y el catalizador es fuerte, los NTCs crecen ascendentemente con el catalizador en la base (*crecimiento desde la base*); si la interacción es débil, los NTCs crecen con el catalizador en la punta (*crecimiento desde la punta*).

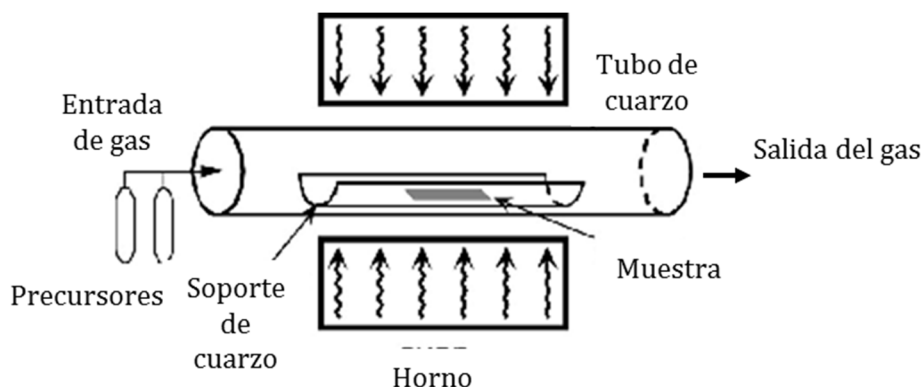


Imagen 1.4 Diagrama de proceso de elaboración de NTC por CVD

1.5 Funcionalización de NTC.

La funcionalización juega un papel crucial en el desarrollo de los NTC. Los NTC poseen propiedades únicas, sin embargo, las paredes externas son químicamente inertes. Es por esto que los NTC requieren modificaciones para modificar esta situación y así hacerlos desde más solubles, hasta más reactivos. Esto ha ayudado con su aplicación en un amplio espectro de campos al modificar sus propiedades de peso, su área superficial, conductividad eléctrica y sus propiedades mecánicas, térmicas y ópticas.

Los NTC no funcionalizados poseen algunos inconvenientes incluida la tendencia de formar agregados estables o manojos con fuertes interacciones moleculares como fuerzas de van der Waals, interacciones dipolo-dipolo, etc. El agregado de los nanotubos resulta en cambios no deseados en las propiedades fisicoquímicas, en especial en sus propiedades mecánicas y eléctricas. La funcionalización de la superficie de estos nanomateriales ayuda a mantener sus propiedades.

Debido a que la agregación de nanomateriales reduce el área superficial y esto disminuye las propiedades clásicas de los nanocompuestos, la modificación de la superficie se ha vuelto importante para los nanoquímicos. La funcionalización de nanomateriales con la mitad de requisitos depende de la química de los materiales base, por otro lado, el modo de funcionalización de nano superficies depende principalmente de la naturaleza del problema y el propósito del material. Se han desarrollado muchos procesos para la funcionalización de nanotubos que pueden ser clasificados en covalentes y no covalentes (11) (12).

1.5.1 No covalente.

Este tipo de métodos consisten en sencillos procesos que no afectan la estructura de los NTC; así, las propiedades ópticas y eléctricas se mantienen sin cambios. Los enlaces tipo π juegan un rol de vital importancia y mejoran la solubilidad y el ensamblado sin afectar el esqueleto del nanotubo.

1.5.2 Covalente.

Las funcionalizaciones covalentes son una de las formas más importantes en las que se altera los enlaces químicos. Las diferentes formas de funcionalización incluyen i) la polimerización catiónica, aniónica o de radicales, ii) Química clic y iii) polimerización electroquímica.

1.6 Adsorción.

La adsorción es un proceso de transferencia de masa que describe la interacción superficial de sustancias presentes en 2 fases, como líquido-líquido, gas-líquido, gas-sólido, o líquido-sólido. La sustancia que es adsorbida se denomina adsorbato, mientras que el material que adsorbe se le llama adsorbente. Las propiedades de los adsorbatos y adsorbentes son bastante específicas y dependen en gran medida por sus constituyentes. Si la interacción entre una superficie sólida y las moléculas adsorbidas tiene una naturaleza física, el proceso es llamado *fisisorción*. En este caso, las moléculas se mantienen unidas por Fuerzas de van der Waals, siendo de forma débil y un proceso fácilmente reversible. Además, se puede llevar a cabo a temperaturas críticas de la sustancia adsorbida. Por otro lado, si las fuerzas de atracción entre las moléculas

adsorbidas y la superficie del sólido se lleva a cabo por enlaces químicos, se denomina *quimisorción*. En contraste con la fisisorción, la quimisorción sólo forma una monocapa alrededor del sólido y las sustancias adsorbidas en la superficie son difícilmente removibles debido a las fuerzas en juego. En condiciones óptimas, ambos procesos se pueden llevar a cabo simultáneamente o alternativamente. La adsorción física se ve acompañada por un decrecimiento en la energía libre y la entropía del sistema de adsorción, por lo que el proceso es exotérmico.

Un sistema de adsorción sólido-líquido resulta en la remoción de los solutos contenidos en la solución y su acumulación en la superficie sólida. El soluto restante en la solución alcanza un equilibrio dinámico con el material adsorbido en la superficie sólida. (13)

1.7 Uso de nanotubos de carbono como materiales adsorbentes de contaminantes.

Desde su descubrimiento en 1991, los NTC han despertado un gran interés en la comunidad científica ya que sus características por su pequeño tamaño, gran área superficial, su gran resistencia mecánica, su baja densidad, alta porosidad y sus únicas propiedades eléctricas y térmicas, indican un gran potencial para futuras aplicaciones en ingeniería, medicina o el área ambiental (14; 15).

Muchos estudios se han realizado para desarrollar el conocimiento que permita aprovechar al máximo las propiedades de estos materiales, entre ellos trabajos enfocados en la adsorción. Como se expuso en la sección 1.2, la adsorción es un método altamente utilizado para tratamientos que tienen como finalidad la descontaminación, y el uso de los nanotubos en esta área se ha visto encaminado a la adsorción sobre diferentes tipos de NTC de iones metálicos, herbicidas, compuestos orgánicos y radionucleótidos entre otras sustancias tóxicas. Los posibles sitios de adsorción sobre los NTC de los diferentes contaminantes son presentados en la imagen (imagen 1.5) (8)

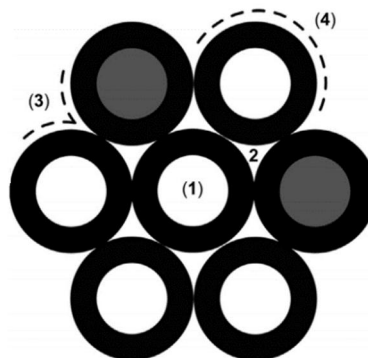


Imagen 1.5 Zonas de adsorción en los NTC: 1) El espacio interior de los nanotubos individuales; 2) las zonas intersticiales entre los nanotubos; 3) Las ranuras de las uniones externas de los nanotubos y 4) la superficie externa.

Sin embargo, la eficiencia de la adsorción depende de factores como la pureza de los NTC, porosidad, grupos funcionales presentes en su superficie (imagen 1.6), área superficial disponible y tipo de NTC.

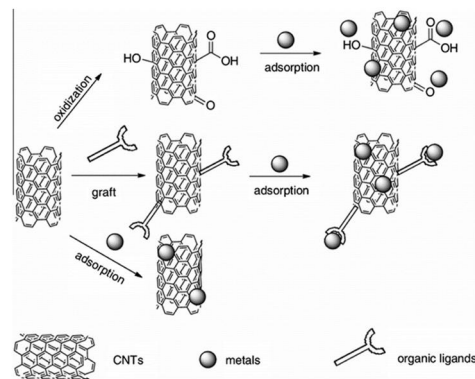


Imagen 1.6 Esquema de la adsorción de metales sobre la superficie de un NTC

A pesar de que los mecanismos de sorción de los iones metálicos sobre los NTC, son complejos, los mecanismos dominantes son adsorción física, interacción química, atracción electrostática y sorción-precipitación. Para los NTC con los grupos funcionales superficiales, la adsorción química es el mecanismo común. Los iones metálicos son adsorbidos sobre la superficie del NTC y reemplazan el ión H^+ de la superficie. Aunque este mecanismo depende de la afinidad hacia los diferentes iones, también se ven involucrados la concentración inicial del adsorbato, pH, tiempo de contacto, concentración de NTC, velocidad de agitación, temperatura, carga superficial, fuerza iónica punto isoeléctrico, así como la presencia de otros iones (8).

1.8 Hipótesis y Objetivos.

1.8.1 Hipótesis.

La Teoría del Funcional de la Densidad puede ser utilizada para predecir la capacidad de adsorción de plomo sobre nanotubos de carbono pueden ser mejoradas a través de la funcionalización y dopaje de su superficie.

1.8.2 Objetivo general.

Predecir a través de la simulación por computadora las propiedades de adsorción de plomo sobre la superficie de diversos tipos de nanotubos de carbono.

1.8.3 Objetivos específicos.

1. Analizar la estabilidad y reactividad de los nanotubos de carbono dopados con nitrógeno (NTC-N) y funcionalizados por medio de la simulación aplicando el método de DFT.
2. Evaluar la capacidad de adsorción de Pb (en condiciones atómicas o como especie hidratada) sobre la superficie de NTC dopados con nitrógeno y funcionalizados.
3. Obtener el espectro electrónico de nanotubos de carbono dopados con nitrógeno para analizar la composición química de su superficie.
4. Comparar los resultados obtenidos de manera teórica con resultados experimentales.

2 Modelo teórico.

En este capítulo se exponen los elementos básicos de la mecánica cuántica que se utilizan en este trabajo para la simulación del fenómeno de adsorción del plomo sobre nanotubos de carbono dopados con nitrógeno, así como funcionalizados con grupos que contienen oxígeno. La mecánica cuántica precede por muchos años a las computadoras por lo que las primeras aplicaciones fueron restringidas a sistemas atómicos, diatómicos o bien, altamente simétricos los cuales podían ser resueltos de forma sencilla sin la ayuda de estos equipos.

En nuestros días, el desarrollo de métodos numéricos aplicables en el modelado molecular y exponencialmente facilitados por las computadoras, han permitido que la mecánica cuántica pueda ser usada para efectuar cálculos sobre sistemas moleculares de interés real y práctico. A través de la mecánica cuántica, es posible estudiar el comportamiento de los electrones en un sistema atómico o molecular y, por lo tanto, es posible obtener propiedades que dependen de la distribución electrónica, así como investigar reacciones químicas en las cuales se pueden formar o romper enlaces.

Hoy en día, se han desarrollado varias aproximaciones a la teoría cuántica para tratar los sistemas moleculares con la finalidad de analizar las propiedades estructurales y electrónicas de nuestros sistemas. En este trabajo utilizaremos la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) [37], los cuales tienen un gran soporte por parte de la comunidad científica de materiales y que se busca ampliar su uso para describir sistemas moleculares.

2.1 Hamiltoniano molecular.

Una molécula es un arreglo estable de un grupo de núcleos y electrones interactuantes. Cuando una molécula se forma, los electrones de las capas internas de cada átomo permanecen fuertemente ligados al núcleo original y casi no son perturbados. Sin embargo, los electrones de las capas exteriores tienen una menor interacción con el núcleo del átomo, por lo que son fuertemente perturbados e influenciados por todas las partículas del sistema. Al acercarse los átomos entre sí, sus funciones de onda se modifican significativamente hasta conducir al enlace, una energía total menor que definen configuraciones de mínima energía muy precisas y determinando la mayoría de las propiedades observadas a escala macroscópica.

La utilidad de las funciones de onda justifica con mucho el trabajo requerido para obtenerlas. El punto de partida central de cualquier problema mecanocuántico es

plantear la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. La forma completa de esta ecuación es:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \psi_{rt} = i\hbar \frac{\partial \psi_{rt}(r,t)}{\partial t}. \quad (2.1)$$

La ecuación (2.1) describe una partícula de masa m la cual se mueve a través del espacio bajo la influencia de un campo externo V . Cuando se tiene el caso particular en que el potencial externo no depende del tiempo, la función de onda de la partícula puede ser escrita como el producto de una función espacial y una parte temporal

$$\psi_{rt}(r, t) = \psi_r(r)T_t(t). \quad (2.2)$$

Por lo tanto, la ecuación (2.1) es separable en una parte espacial y una temporal y podemos entonces obtener una ecuación de Schrödinger independiente del tiempo definida como,

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V \right] \psi_r = E\psi_r(r), \quad (2.3)$$

donde E es la energía de la partícula.

Es muy común que el lado izquierdo de la ecuación se escriba como $H\psi$, donde H es el operador Hamiltoniano,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) + V, \quad (2.4)$$

quedado finalmente la ecuación (2.3) expresada en forma compacta como:

$$H\psi = E\psi. \quad (2.5)$$

La Ec. (2.5) es claramente una ecuación de eigenvalores y sólo se puede resolver de una manera exacta para casos muy particulares del potencial V como lo son: Una partícula en una caja, una partícula sujeta al potencial de oscilador armónico o una partícula en un anillo, la partícula sobre una esfera. Estas condiciones son ideales, sin embargo, en condiciones prácticas, la solución de dicha ecuación se obtiene de manera aproximada. Además del átomo de hidrógeno, la ecuación también puede ser resuelta para átomos con núcleos de la forma Ze que sólo tienen un electrón, en los cuales la energía potencial dependerá únicamente de la distancia existente entre el electrón y su núcleo por medio de la ecuación de Coulomb. Con ello el Hamiltoniano del sistema definido en la ecuación (2.4) toma la forma,

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2.6)$$

el cual se puede escribir en unidades atómicas como,

$$H = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \frac{Z}{r} \quad (2.7)$$

En donde $\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$.

La complejidad del sistema aumenta cuando la ecuación intenta describir a un sistema que contiene dos o más electrones (como átomos poli-electrónicos o sistemas moleculares). En estos casos, la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo para un sistema de n electrones y N núcleos adopta la forma general,

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \right) \psi(R, r) = E \psi(R, r). \quad (2.8)$$

En la ecuación (2.8), el Hamiltoniano molecular H contiene los términos de energía cinética de los núcleos (primer término) y los electrones (segundo término), la energía de atracción electrón-núcleo (tercer término), la interacción repulsiva electrón-electrón (cuarto término), y la interacción de repulsión entre los diferentes núcleos (último término); $\psi(R, r)$ es la función de onda molecular total, E es la energía molecular total, A y B designan a un par de núcleos cualesquiera, i y j a un par de electrones arbitrarios, y Z son los números atómicos de los núcleos.

De igual forma que la ec. (2.5) aplicada en sistemas reales, es computacionalmente imposible resolver la ecuación (2.8); por esta razón, para poder describir sistemas moleculares como los considerados en este trabajo, se introducen algunas aproximaciones para simplificar los cálculos. Una de estas aproximaciones es la de Born-Oppenheimer (16) la cual se describe a continuación.

2.2 Aproximación de Born-Openheimer.

Esta aproximación considera que los electrones se mueven mucho más rápido que los núcleos, por lo que se asume que los electrones viajan en un potencial generado por núcleos estacionarios. Matemáticamente, esto se consigue separando la función de onda $\psi(R, r)$ en un producto de la forma,

$$\psi(R, r) = \psi(R) \varphi(r), \quad (2.9)$$

en donde $\psi(R)$ es la función de onda nuclear y $\varphi(r)$ es la función de onda electrónica. Esta aproximación permite que el Hamiltoniano electrónico sea considerado por un conjunto de coordenadas nucleares fijas para poder plantear un Hamiltoniano solo para los electrones H_{elec} como,

$$H_{elec} = \left(-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^n \sum_{A=1}^N \frac{Z_A}{R_{Ai}} + \sum_{i<j}^n \frac{1}{r_{ij}} \right), \quad (2.10)$$

en el cual los núcleos no contribuyen a la energía cinética del sistema y la interacción núcleo-núcleo se convierte en una constante del sistema para una posición fija de los iones.

2.3 Aproximación de Hartree-Fock.

Otra aproximación que se realiza se basa en que la función de onda molecular total para un sistema de n electrones es muy difícil de obtener, sin embargo, una forma aproximada se puede construir a partir de un producto de funciones anti-simétricas normalizadas arregladas en forma de un determinante de Slater (17) como sigue:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(r_1)\alpha(1) & \varphi_1(r_1)\beta(1) & \varphi_2(r_1)\alpha(1) & \dots & \varphi_{n/2}(r_1)\alpha(1) \\ \varphi_1(r_2)\alpha(2) & \varphi_1(r_2)\beta(2) & \varphi_2(r_2)\alpha(2) & \dots & \varphi_{n/2}(r_2)\alpha(2) \\ \varphi_1(r_3)\alpha(3) & \varphi_1(r_3)\beta(3) & \varphi_2(r_3)\alpha(3) & \dots & \varphi_{n/2}(r_3)\alpha(3) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \varphi_1(r_n)\alpha(n) & \varphi_1(r_n)\beta(n) & \varphi_2(r_n)\alpha(n) & \dots & \varphi_{n/2}(r_n)\alpha(n) \end{vmatrix}, \quad (2.11)$$

en donde las funciones de onda φ son orbitales moleculares de un solo electrón mientras que las funciones α y β representan los dos estados de espín accesibles del electrón.

A esta simplificación, a través de la cual se cambia el problema de n electrones interactuantes por el de n ecuaciones de un solo electrón se le denomina aproximación de Hartree-Fock (16) y modifica la forma para H_{elec} en la Ec. (2.10).

Con esto, el sistema es descrito por n ecuaciones tipo Schrödinger de la forma,

$$f_i(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i\varphi_i(1), \quad (2.12)$$

las cuales son llamadas ecuaciones de Hartree-Fock. El operador f es el operador Fockiano del sistema (y es similar al operador H_{elec}), el cual es definido como:

$$f_1(1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{R_{A1}} + \sum_j \left[2 \int d\tau_2 \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_j(2) - \int d\tau_2 \varphi_j(2) \frac{1}{r_{12}} \varphi_i(2) \right], \quad (2.13)$$

en donde el término de interacción electrón-electrón de la ecuación (2.10) se ha extendido a dos términos los cuales están contenidos dentro de los paréntesis cuadrados.

2.4 Aproximación LCAO.

En 1951, Roothan (17) y Hall (18) de manera independiente, sugirieron un método que permite resolver, de manera computacional, la ecuación de Hartree-Fock y así poder conocer los eigenvalores de energía ε_i y las eigenfunciones de onda molecular φ_i . Para

llevar a cabo esto, los orbitales moleculares φ_i desconocidos se expanden en términos de una combinación lineal de orbitales atómicos χ_ν (LCAO, por sus siglas en inglés) esto es,

$$\varphi_i = \sum_\nu c_{\nu i} \chi_\nu = X C_i, \quad (2.14)$$

en donde los coeficientes $c_{\nu i}$ son los coeficientes de expansión. Sustituyendo la ecuación (2.14) en la ecuación (2.12) se tiene,

$$f \sum_\nu c_{\nu i} \chi_\nu = \varepsilon_i \sum_\nu c_{\nu i} \chi_\nu. \quad (2.15)$$

Multiplicando la ecuación (2.15) por la función χ_μ de la base por la izquierda e integrando sobre todo el espacio ($d\tau$) resulta la ecuación secular,

$$\sum_\nu c_{\nu i} \left(\int \chi_\mu f \chi_\nu d\tau \right) = \varepsilon_i \sum_\nu c_{\nu i} \left(\int \chi_\mu \chi_\nu d\tau \right), \quad (2.16)$$

o bien en términos de las matrices $F_{\mu\nu}$ y $S_{\mu\nu}$

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0. \quad (2.17)$$

La representación matricial de la ecuación de Hartree-Fock se expresa como:

$$FC = SC\varepsilon, \quad (2.18)$$

en donde F es la matriz de Fock, S la matriz de traslape entre los orbitales atómicos de la base, C es el vector que contiene los coeficientes de expansión, y ε una matriz diagonal que contiene los eigenvalores del sistema.

La matriz de Fock está definida por los siguientes elementos,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_\lambda \sum_\sigma P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma) \right], \quad (2.19)$$

o bien como,

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu}^{core} + J_{\mu\nu} - I_{\mu\nu}, \quad (2.20)$$

en donde $J_{\mu\nu}$ e $I_{\mu\nu}$ son las notaciones abreviadas de las interacciones de Coulomb e intercambio, respectivamente, definidas en los dos últimos términos de la Ec. (2.19); mientras que,

$$H_{\mu\nu} = T_{\mu\nu} - \sum_A (U_A)_{\mu\nu}, \quad (2.21)$$

contiene los operadores de energía cinética del electrón y la energía potencial de atracción del electrón con el núcleo A . Además,

$$P_{\mu\nu} = \sum_{oc} n_i c_{i\mu}^* c_{i\nu}, \quad (2.22)$$

es una característica importante de la distribución de carga llamada matriz de densidad.

Los elementos de matriz de un electrón están dados por,

$$H_{\mu\nu}^{core} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 | \nu \rangle - \sum_B Z_B \langle \mu | \frac{1}{R_B} | \nu \rangle, \quad (2.23)$$

y las integrales a dos centros que definen a las interacciones electrón-electrón por:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint d\tau(1)d\tau(2) \chi_\mu(1)\chi_\nu(1) \left(\frac{1}{r_{12}}\right) \chi_\lambda(2)\chi_\sigma(2). \quad (2.24)$$

Cabe mencionar que las integrales a 3 y 4 centros se desprecian ya que son mucho más pequeñas que las correspondientes integrales a 1 y 2 centros.

Finalmente, la diagonalización de la Ec. (2.18) permitirá entonces obtener los eigenvalores y los eigenvectores del sistema, a través de los cuales se pueden determinar, entre otras cantidades importantes, 1) la energía total del sistema, 2) la distribución de los niveles energéticos, y 3) las ocupaciones electrónicas en cada sitio.

Los cálculos *ab-initio* pueden ser extremadamente costosos en términos del requerimiento computacional necesario para resolver un gran número de integrales como las definidas en las Ecs. (2.23) y (2.24). No obstante, el mejoramiento en las computadoras y la disponibilidad de programas fáciles de manejar han ayudado a que los métodos *ab-initio* sean una herramienta computacional usada ampliamente.

2.5 Teoría del Funcional de la Densidad.

Como se comentó en la sección anterior, el modelado molecular así como la física de la materia condensada, entre otras, están interesadas fundamentalmente en entender y explorar las propiedades de electrones interactuantes y núcleos atómicos. Esto ha sido bien conocido desde el desarrollo de la mecánica cuántica. Es por esto que, al menos en principio, casi todas las propiedades de los materiales se pueden obtener con el uso de herramientas computacionales adecuadas para resolver este problema particular de la mecánica cuántica. Desafortunadamente, los electrones y núcleos que componen los materiales comprenden un sistema de muchas partículas interactuantes y esto hace que la ecuación de Schrödinger definida en la ecuación (2.8) sea una proposición que en ciertos casos puede ser impráctica. Así que, como una vez afirmó Dirac, el progreso en esta área depende del desarrollo de técnicas aproximadas suficientemente precisas pero tratables, y que contengan los ingredientes físicos necesarios para describir las propiedades de estos sistemas.

En este sentido, el desarrollo de la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés) (19) define una piedra angular importante en la física de la materia condensada, así como también en el modelado teórico de moléculas. Los cálculos de mecánica cuántica de primeros principios (entiéndase también como cálculos *ab-initio*) han emergido como una de las herramientas más importantes utilizadas por los teóricos en estas áreas. Cabe también mencionar que hasta la fecha, estos métodos son poco usados en otras ramas de la ciencia de materiales debido a la naturaleza tan compleja que tienen los materiales reales. Sin embargo, en los últimos años, se ha hecho

un progreso considerable en el desarrollo de métodos basados en la DFT para adecuarlos a sistemas más grandes conteniendo hasta cientos de átomos. Por lo tanto, seguramente no tardará mucho tiempo para que éstos lleguen a ser herramientas comunes en el modelado teórico de moléculas, así como también en la ciencia de materiales en general. En lo que resta del capítulo, daremos una breve reseña de la teoría del funcional de la densidad.

La teoría del funcional de la densidad es una aproximación de la estructura electrónica de átomos y moléculas la cual ha tenido un gran resurgimiento desde los años 80's. Como ya se discutió en la sección anterior, en la teoría de Hartree-Fock la función de onda multi-electrónica es expresada por medio de un determinante de Slater [ver Ec. (2.11)] el cual es construido a partir de un conjunto de N funciones de onda de un solo electrón (siendo n el número de electrones de la molécula). La DFT también considera funciones de un solo electrón. Sin embargo, mientras la teoría de Hartree-Fock calcula la función de onda completa de n electrones, la teoría del funcional de la densidad únicamente intenta calcular la energía electrónica total y además la distribución de la densidad electrónica. La idea central apuntalando la DFT es que existe una relación entre la energía electrónica total E y la densidad electrónica $\rho(r)$. Esta no es en particular una idea nueva. En realidad, estos elementos básicos se tomaron de un modelo desarrollado por Thomas (18) y Fermi (20) en los años 20's. Sin embargo, el impulso real llegó con un artículo escrito por Hohenberg y Khon en 1964 (21) quienes mostraron que la energía del estado base y otras propiedades de un sistema podían ser definidas por la densidad electrónica. Esto se expresa algunas veces diciendo que la energía del sistema E es una funcional única de $\rho(r)$.

Una funcional permite que una función sea mapeada a un número. Entonces se propone,

$$Q[f(r)] = \int f(r)dr. \quad (2.25)$$

La función $f(r)$ usualmente depende de otras funciones bien definidas. En el caso de la DFT la función depende de la densidad electrónica, lo cual haría Q una funcional de $\rho(r)$; en el caso más simple $f(r)$ sería equivalente a la densidad [$f(r) = \rho(r)$]. Si la función $f(r)$ dependiera de alguna manera de los gradientes (o de sus derivadas de orden superior) de $\rho(r)$ entonces al funcional se le conoce como 'no local' o con 'corrección de gradiente'. En contraste, una funcional 'local' solamente tiene una dependencia simple sobre $\rho(r)$. En la DFT la funcional de la energía se escribe como una suma de dos términos:

$$E[\rho(r)] = \int V_{ext}(r) \rho(r)dr + F[\rho(r)]. \quad (2.26)$$

El primer término de la ecuación anterior surge de la interacción de los electrones con un potencial externo $V_{ext}(r)$ (típicamente este es debido a la interacción de Coulomb con el núcleo). $F[\rho(r)]$ es la suma de la energía cinética de los electrones y la contribución de las interacciones electrónicas. El valor mínimo en la energía corresponde a la densidad electrónica del estado base exacto, entonces se puede hacer uso de una

aproximación variacional (*i.e.*, la mejor solución corresponde al mínimo de la energía y una densidad incorrecta dará una energía superior a la energía verdadera). Existe una restricción sobre la densidad electrónica, esta tiene que ver con el número fijo de electrones, n

$$n = \int \rho(r) dr. \quad (2.27)$$

Con el fin de minimizar la energía introducimos esta restricción como un multiplicador de Lagrange ($-\mu$) obteniendo,

$$\frac{\delta}{\delta \rho(r)} [E[\rho(r)] - \mu \int \rho(r) dr] = 0, \quad (2.28)$$

de lo cual resulta entonces la expresión,

$$\left(\frac{\delta E[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \right)_{V_{ext}} = \mu. \quad (2.29)$$

La ecuación anterior es equivalente en la DFT a la ecuación de Schrödinger, el subíndice V_{ext} indica que esto es ante las condiciones de potencial externo constante (*i.e.*, posiciones nucleares fijas). El multiplicador de Lagrange μ se puede identificar con el potencial químico de una nube electrónica en su núcleo, el cual también está relacionado con la electronegatividad, χ

$$-\chi = -\mu = \left(\frac{\partial E}{\partial N} \right)_{V_{ext}}. \quad (2.30)$$

El segundo artículo de suma importancia para el desarrollo de la teoría del funcional de la densidad fue escrito por Khon y Sham (21) quienes sugirieron una manera práctica de resolver el teorema de Hohenberg-Khon para un conjunto de electrones interactuando. La dificultad con la ecuación (2.26) es que no conocemos la función $F[\rho(r)]$. Khon y Sham sugirieron que $F[\rho(r)]$ debería ser aproximada como la suma de tres términos:

$$F[\rho(r)] = E_{KE}[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{XC}[\rho(r)], \quad (2.31)$$

en donde E_{KE} es la energía cinética, E_H es la energía Coulombiana de la interacción electrón-electrón y E_{XC} contiene las contribuciones del intercambio y correlación. El primer término de la ecuación está definido como la energía cinética de un sistema de electrones no interactuantes con la misma densidad del sistema real,

$$E_{KE}[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \Psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \Psi_i(r) dr. \quad (2.32)$$

El segundo término $E_H[\rho(r)]$ es también conocido como la energía electrostática de Hartree. La aproximación de Hartree para resolver la ecuación de Schrödinger falla ya que no reconoce que los movimientos electrónicos están correlacionados. En la aproximación de Hartree esta energía electrostática surge de la interacción clásica entre dos densidades de carga, cuando se suma sobre todas las posibles interacciones a pares, se obtiene

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2. \quad (2.33)$$

Combinando estas dos ecuaciones y añadiendo la interacción electrón-núcleo lleva a la expansión completa para la energía de un sistema de N -electrones dentro del esquema de Khon-Sham,

$$E[\rho(r)] = \sum_{i=1}^N \int \Psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \Psi_i(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + E_{XC}[\rho(r)] - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r-R_A|} \rho(r) dr. \quad (2.34)$$

Esta ecuación define la funcional de la energía de intercambio y correlación $E_{XC}[\rho(r)]$, la cual contiene no solamente contribuciones debidas al intercambio y la correlación sino también una contribución debida a la diferencia entre la energía cinética real del sistema y $E_{KE}[\rho(r)]$.

Khon y Sham escribieron la densidad $\rho(r)$ de un sistema como la suma del módulo cuadrado de un conjunto de orbitales ortonormales de un electrón,

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2. \quad (2.35)$$

Introduciendo esta expresión para la densidad electrónica y aplicando la condición variacional se obtienen las siguientes ecuaciones de Khon-Sham de un electrón,

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}[r_1] \right\} \Psi_i(r_1) = \varepsilon_i \Psi_i(r_1). \quad (2.36)$$

En la ecuación (2.36) hemos escrito el potencial externo en la forma apropiada para la interacción con M núcleos. ε_i son las energías orbitales y V_{XC} es conocido como el funcional de intercambio-correlación, relacionado a la energía de intercambio-correlación por

$$V_{XC}[r] = \left(\frac{\partial E_{XC}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \right). \quad (2.37)$$

La energía total es entonces calculada de la ecuación (2.34).

Antes de discutir el esquema de cálculo definimos un potencial efectivo V_{EF} de la siguiente manera:

$$V_{EF} = - \left(\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{1A}} \right) + \int \frac{\rho(r_2)}{r_{12}} dr_2 + V_{XC}[r_1], \quad (2.38)$$

y reescribimos la ecuación (2.36) como

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} + V_{EF} \right\} \Psi_i(r_1) = \varepsilon_i \Psi_i(r_1), \quad (2.39)$$

La ecuación de Schrödinger (2.36) y la forma para la densidad electrónica (2.35) que se conocen como las ecuaciones de Kohn-Sham deben ser resueltas de manera autoconsistente. En la práctica se lleva a cabo el procedimiento de la siguiente manera

1. Se propone una densidad electrónica inicial $\rho(r)$
2. Se construye el potencial efectivo V_{EF} de la expresión (2.38)
3. A partir de las ecuaciones (2.39) y (2.35) se obtiene una nueva densidad $\rho(r)$
4. Utilizando la ecuación (2.34) se calcula la energía total

Si la densidad de carga final es igual a la inicial la auto-consistencia ha sido llevada a cabo.

2.6 Método de solución de las ecuaciones de Kohn-Sham, aproximación del pseudopotencial.

Las ecuaciones de Kohn-Sham y el procedimiento numérico precisado en los puntos 1—4 de la sección anterior serán resueltos en la práctica en esta tesis a través del uso del software Quantum-Espresso [45]. Este software es de carácter público y contiene un conjunto de programas, librerías y subrutinas con las cuales se pueden resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y obtener una cantidad grande de propiedades de materiales nano-estructurados y sistemas moleculares, por ejemplo:

1. La estructura electrónica
2. la energía total
3. la estructura de bandas
4. constantes dieléctricas
5. cargas efectivas

El software Quantum-Espresso hace uso del espacio K para resolver las ecuaciones de Kohn-Sham y por lo tanto nuestros sistemas moleculares de interés (representados con un círculo rojo) serán embebidos en una celda cúbica como se muestra en la imagen 2.1(a). La celda anterior se repite en todas las direcciones del espacio como se muestra en la imagen 2.1(b) para formar un arreglo tridimensional infinito siendo de tamaño variable ya que las dimensiones se determinan exigiendo que la interacción entre los sistemas embebidos en celdas vecinas sea despreciable. En nuestro caso utilizaremos celdas con un tamaño de lado del cubo hasta de 40 Å de longitud, lo cual asegura que habrá un espaciamiento de al menos 11 Å entre nuestros sistemas moleculares.

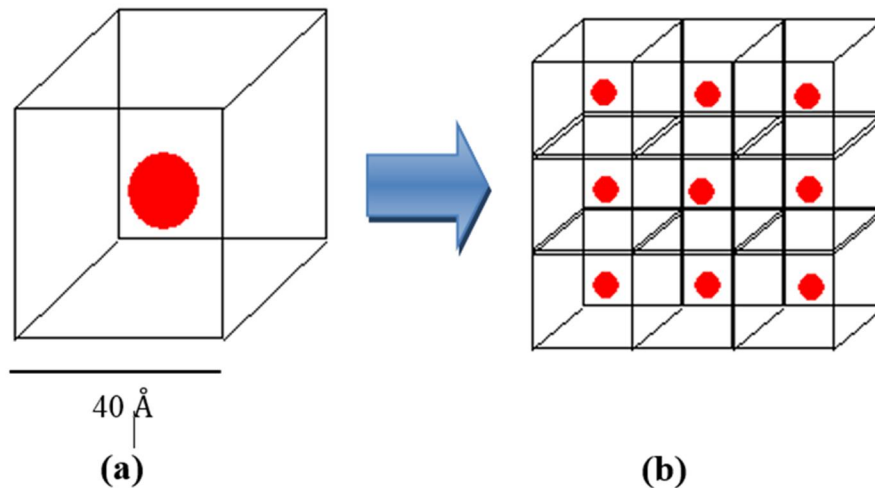


Imagen 2.1 a) Celda cúbica donde los sistemas moleculares son embebidos. b) Repetición de la celda base.

Las funciones de onda empleadas para resolver las ecuaciones de Kohn-Sahm no son del tipo orbitales atómicos, como los discutidos en la sección 2.4, sino que serán aproximadas por una combinación de ondas planas de la forma:

$$\varphi_{i,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\vec{r}}, \quad (2.40)$$

en donde el índice j indica el índice de banda, k es el vector de onda continuo confinado en la primera zona de Brillouin y G son los vectores de la red recíproca. La expresión anterior es una forma muy sencilla de representar a las funciones de onda electrónicas. Para un cálculo exacto la suma debe de ser infinita. Sin embargo, en situaciones prácticas la expansión de la ecuación 2.40 debe de ser truncada y realizar las operaciones con un número finito de ondas planas. El corte en la expansión de las ondas planas, definido como E_{cutwfc} , que utilizaremos en este trabajo es de 20 Ry y un valor de 200 Ry para el corte de expansión de la densidad de carga denotado por E_{cutrho} . Es importante comentar que los valores de los parámetros E_{cut} puede ser incrementados de manera sistemática lo cual resulta en una mayor precisión del cálculo. Finalmente, la forma para el potencial de intercambio y correlación (ec. 2.37) que utilizaremos en nuestros cálculos es la propuesta por Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) originado por Hartwigsen-Goedecker-Hutter para los 5 elementos usados, H, C, N, O y Pb.

3 Modelo teórico de adsorción de plomo sobre NTC-N.

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos en por la aplicación del método DFT para explicar el fenómeno de adsorción de plomo en la superficie de NTC-N con la finalidad de mostrar la capacidad de los nitrógenos en diferentes tipos de enlace con carbono para ser utilizados como elementos que aumenten la eficiencia en la adsorción de los nanotubos. También se busca identificar algunos efectos que producen las moléculas de agua en el proceso.

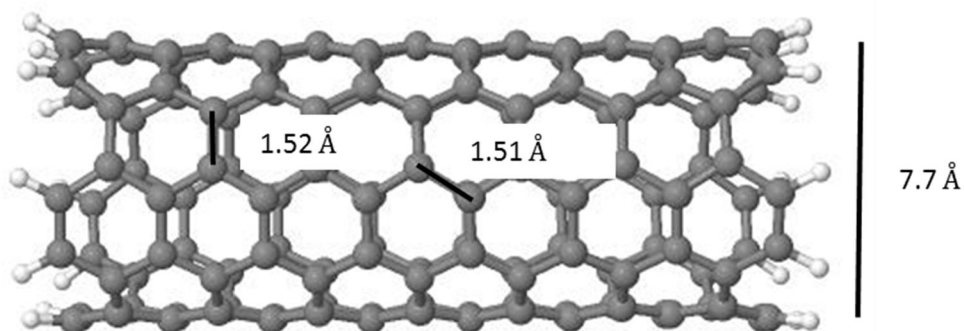
El estudio de los modelos de adsorción con ayuda de la mecánica cuántica se ve acompañado por la necesidad de la caracterización de forma experimental de los materiales usados para evaluar la veracidad de los mismos, por ello, la posibilidad de determinar qué método de análisis se ajusta mejor para el estudio, así como lo que se espera observar en ellos, facilita la corroboración de teorías e hipótesis.

Finalmente, en este capítulo se mostrarán características de los niveles energéticos de los orbitales 1s de los átomos de nitrógeno con los que se dopó el nanotubo modelo, para evaluar los efectos que un metal pesado produce por su interacción sobre estos.

3.1 Construcción de nanotubos de carbono de pared simple dopados con nitrógeno y su interacción con el plomo molecular.

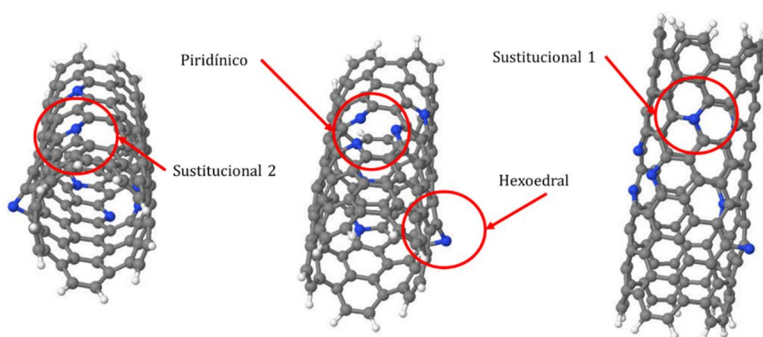
Para el desarrollo del sistema que fue utilizado en el análisis, se tomó como base un nanotubo de carbono de pared simple (SWNT) tipo armchair. Debido a que la adsorción es un fenómeno de superficie donde sólo interaccionan las paredes exteriores, el interior del tubo puede despreciarse y considerarse vacío. En la figura 3.1 se observa la configuración final de este tubo resultante de la optimización en el punto de mínima energía por medio de optimización global. Este modelo cuenta con 150 átomos de carbono en arreglos hexagonales típicos de los nanotubos tipo armchair, así como 20 átomos de hidrógeno en los extremos del tubo para con ellos minimizar las variaciones de densidades de carga y representar la continuidad del mismo. La optimización nos muestra un tubo sin alteraciones en su forma cilíndrica. La distancia entre primeros vecinos de cada átomo de carbono es de 1.51 y 1.52 Å. El diámetro del tubo es de 7.7 Å. Los reportes indican que la estabilidad de los nanotubos se encuentra cuando tienen un diámetro de 12 – 14 Å y una distancia de primeros vecinos de 1.42 Å. Por la complejidad de los cálculos, se busca simplificar los sistemas para facilitarlos y debido a esto se

trabajó con un tubo de menor diámetro donde la separación de los átomos de carbono tiene una diferencia de 0.1 \AA para alcanzar a cerrar el tubo.



3.1 NTC modelo. Se muestran las distancias entre cada átomo de carbono, así como el diámetro del mismo.

El nitrógeno es un elemento con el que se suelen dopar los nanotubos de carbono, por lo que al tubo base se le agregaron algunos átomos de N en diferentes tipos de enlaces con los que puede presentarse unido al carbono. Las optimizaciones en el punto de mínima energía de los cálculos muestran un tubo compuesto por 169 átomos; 142 átomos de C, 20 de H y 7 de N que representan el 4% de los átomos; la energía final del sistema es -23191.6402 eV . Se aprecia que en los diferentes enlaces N-C pueden ser integrados en el nanotubo sin destruir la estructura del tubo y con mínimas modificaciones en cuanto a la estructura de los tubos del tipo armchair. El tubo dopado se muestra en la figura 3.2. La longitud de enlace C-N en la forma piridínica es de $1.49\text{-}1.5 \text{ \AA}$; en los sustitucionales 1 es de $1.51\text{-}1.54 \text{ \AA}$; El hexoedral es de 1.53 \AA y el sustitucional 2 es de $1.53\text{-}1.66 \text{ \AA}$.

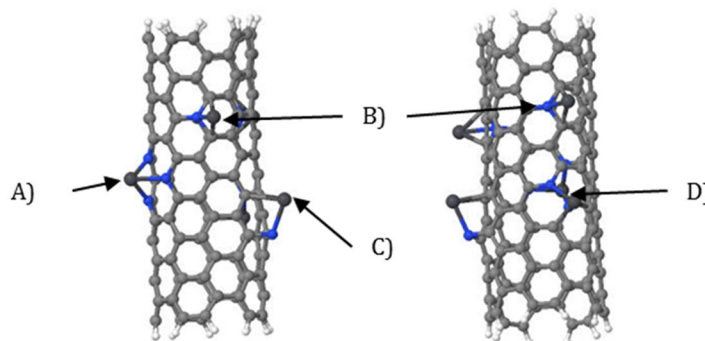


3.2 NTC-N mostrando los diferentes tipos de enlace C-N presentes a usar en el modelo teórico.

El plomo es el elemento número 82 de la tabla periódica perteneciente al grupo 14 o Grupo del carbono, con una configuración electrónica de $[\text{Xe}] 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$. Es un metal pesado con un radio atómico de 1.54 \AA y una masa atómica de 207.2 u . Existen reportes de su adsorción sobre nanotubos prístinos y funcionalizados con especies

compuestas por oxígeno, sin embargo, sobre la superficie de NTC-N aún no se han difundido reportes; en cambio sí existen estudios de la adsorción de otros metales pesados para posteriormente ser utilizados con otros fines como el almacenamiento de hidrógeno.

Para la prueba de adsorción se colocaron plomos a una distancia de entre 2.68 y 2.78 Å entre el plomo y los átomos de nitrógeno. El resultado de los cálculos por DFT presentados en la imagen 3.3 nos muestran que el sistema en su punto de mínima energía lo alcanza cuando el plomo se encuentra unido al nanotubo en los átomos de nitrógeno por enlaces que van desde los 2.29 y 2.43 Å difiriendo en cuanto al tipo de enlace con el que el N se encuentra unido a la estructura del NTC; sin embargo se observa que el átomo de plomo también tiende a unirse a los carbonos adyacentes en enlaces que van desde los 2.3 a los 2.63 Å de formas en las que se la nube electrónica del plomo se distribuye entre los diferentes átomos cercanos.



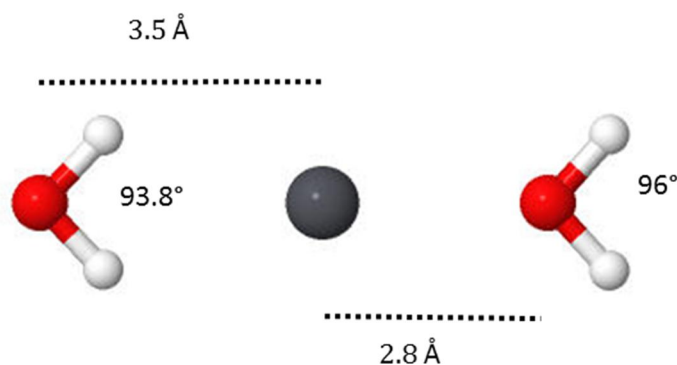
3.3 Adsorción de plomo en la superficie del NTC-N. A) sobre N piridínico. B) sobre N sustitucional 1. C) sobre N hexoedroal. D) sobre N sustitucional 2.

3.2 Interacción de NTC-N con átomos de plomo en presencia de moléculas de agua.

La interacción del Pb con los NTC-N donde sólo existen estos componentes serían sistemas ideales lo cual ocultaría otros fenómenos que ocurren cuando otras variables se ven involucradas, por lo que es necesario el estudiar la afectación que generan especies distintas como serían las de los solventes como el agua, ya que estos medios son los más comunes en los que se realizan pruebas de adsorción. En la industria, los principales procesos en los que se ve involucrado el proceso de adsorción son en las descargas a cuerpos de agua debido a su utilidad para la reducción de sus afectaciones.

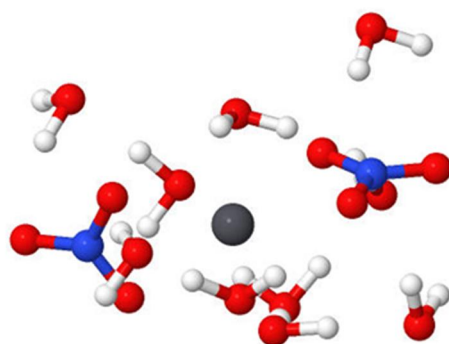
Como primer paso se busca conocer los cambios moleculares que ocurren cuando el plomo interacciona con moléculas de agua. Los cálculos para determinar el punto de menor energía muestran que el Pb genera afectación en la estructura del agua al cambiar su geometría; Las distancias de enlace O-H son de 1.14 Å y el ángulo interior pasa de 104.45° a 93.8° y 96° dependiendo de la orientación cuando interaccionan

(figura 3.4). Esto indica que hay interacción en la molécula del agua por parte del átomo de Pb generándole una modificación estructural.



3.4 Interacción de átomo de plomo con 2 moléculas de agua. Se puede observar que el ángulo entre los hidrógenos se modifica de acuerdo a la forma de aproximación.

Es sabido que los metales se encuentran en forma de sales ionizadas en mayor o menor grado dependiendo de la sal cuando es expuesta a un medio acuoso. A partir de este dato, se puede buscar una cantidad de moléculas de agua necesarias para mantener un sistema ionizado y así facilitar los cálculos. El nitrato de plomo [$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$] es una sal con una alta solubilidad (52 g/100 ml a 20 °C), es decir, su forma iónica se alcanza fácilmente a pocas cantidades de agua. Con los resultados se encontró que son necesarias 10 moléculas de agua (fig. 3.5) para generar la forma iónica del $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Teniendo la molécula de agua más cercana al plomo a una distancia de 2.71 Å. Este dato muestra que no se establecen enlaces covalentes entre las moléculas de agua y el plomo a este nivel.



3.5 Nitrato de plomo ionizado en la presencia de 10 moléculas de agua.

Teniendo este dato, se procedió a verificar el sistema sin la presencia de los iones nitrato a consideración de que en un sistema con espacio que tiende a infinito y con una cantidad infinita de moléculas de agua, estos iones no interactuarían una vez separados. En los resultados de los cálculos (imagen 3.6) se puede observar que las moléculas de agua tienden a rodear el átomo de plomo formando la esfera de solvatación descrita por la literatura. La energía de este sistema es de -5826.15 eV y se aprecia que existe una

alteración en las moléculas de agua por su interacción con el plomo. El radio máximo que alcanza esta esfera es de 4.8 Å. Los enlaces O-H van de valores desde 1.13 hasta 1.27 Å y forman ángulos entre los 91.3° y 98.8°; también se puede ver que las moléculas generan un arreglo en el que algunos átomos de H de las aguas, apuntan a los átomos de O de otras e incluso se forman Puentes de hidrógeno.

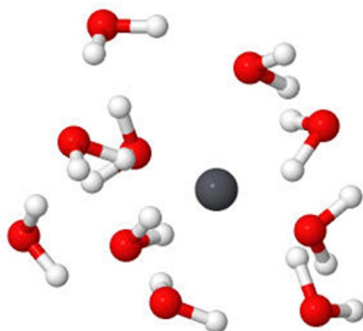


Imagen 3.6 Plomo en presencia de 10 moléculas de agua.

Al conocer la interacción entre el plomo y las moléculas de agua, y con la información de la adsorción del plomo por parte del NTC-N mostrada anteriormente, se procedió a realizar los cálculos con un sistema que contiene NTC-N, Pb y moléculas de agua. Los cálculos se llevaron a cabo de dos etapas para comprobar la afectación que se lleva a cabo por la presencia del solvente (imagen 3.7). La primera etapa consistió en colocar el plomo de forma que se presentara adsorbido en el dopaje de N correspondiente a cada prueba y así evaluar si las moléculas de agua eran capaces de generar una desorción. Para esto, el átomo de plomo se colocó a una distancia de 4.8, 3, 5.9 y 5.12 Å de distancia del centro de la esfera de solvatación, datos correspondientes a los incisos A) - D) respectivamente. Estas distancias son la mínima necesaria para que las moléculas de agua no interactúen con el NTC-N y la longitud máxima que puede alcanzar el enlace N-Pb. La segunda etapa consistió en colocar el Pb inmerso en la nube de moléculas de agua para verificar si se llevaba a cabo la adsorción. Las distancias a las que se colocaron los Pb fueron 4.69, 4.49, 8.18 y 6.48 Å, correspondientes a los incisos E) - H) respectivamente y la esfera de solvatación a la misma distancia que en la primera etapa. En este caso se ignoró que el Pb se encontraba a distancias de las moléculas de agua a las cuales podía establecer enlaces.

Como resultado de la primera etapa se obtuvo que los sistemas en su mínima energía no mostraron desorción del plomo, aun cuando en los N tipo sustitucional 1 el Pb pasó a enlazarse sólo con el átomo de C más cercano, considerándose esto como la afectación que tiene la esfera cerca de la zona. En cambio, la etapa 2, muestra que no se presentó adsorción del Pb, pero la presencia del NTC-N genera que el Pb forme enlaces con algunas moléculas de agua cercanas e incluso propicia la formación de iones hidronio, fenómeno que no se apreció en el sistema que contenía sólo moléculas de agua y el Pb, aunque como se vio anteriormente, había afectaciones en la estructura de la molécula.

La adsorción se observa que es más estable que el átomo de Pb inmerso sólo en la nube de solvatación y esta estabilidad llega a variar dependiendo del tipo de nitrógeno y su posición, en el caso de los sustitucionales 1 se puede observar que aquel donde el plomo se adsorbe en el carbono del lado externo del tubo (inciso C), la hidratación es menor que en el caso donde el plomo se adsorbe en el carbono hacia el interior (inciso B) donde las moléculas de agua interactúan más con este ion. Se observa que al comparar por parejas, las formas más estables son cuando se encuentra adsorbido inicialmente; en el piridínico es por 2.5 eV mientras que en los demás casos la diferencia no supera el eV, sin embargo la mayor estabilidad global en estos casos es cuando el plomo se encuentra adsorbido en el nitrógeno sustitucional 2. Cabe señalar que en la imagen 3.7 sólo se presentan los N tipo piridínico y sustitucionales 1 y 2 debido a que el tipo hexoedral presentó un comportamiento diferente el cual se tratará a continuación.

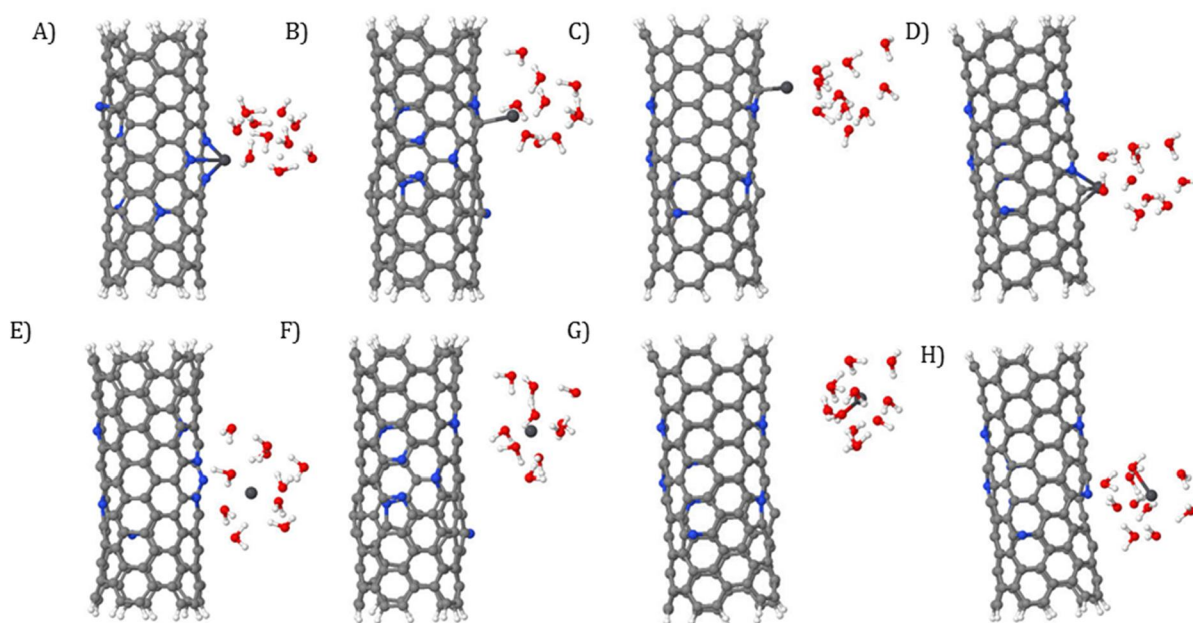


Imagen 3.7 Adsorción de átomos de plomo en presencia de 10 moléculas de agua. A) Piridínico adsorbido; energía -29021.53 eV. B) y C) Sustitucional 1 adsorbido; energías -29019.14 y -29019.10 eV respectivamente. D) Sustitucional 2 adsorbido -29022.29 eV. E) Piridínico sin adsorción; energía -29019.03 eV. F) y G) Sustitucional 1 sin adsorción; energía -29018.32 y -29019.22 eV respectivamente. H) Sustitucional 2 sin adsorción; energía -29022.15 eV.

El Nitrógeno hexoedral, de igual forma que en los otros tipos de enlaces, no tuvo desorción y se mantuvo unido a una distancia de 2.41 Å con una energía de -29021.36 eV lo cual le da el tercer lugar en cuanto a estabilidad, sin embargo, en este cálculo el plomo se adsorbió de forma hidratada con un enlace de 2.63 Å de longitud entre el plomo y el oxígeno. También se puede observar que se produce la modificación de la estructura del agua en algunas moléculas lo que lleva a la generación de iones oxidrilos (H_3O^+) e hidroxilos (OH^-) así como la interacción de 9 de las 10 moléculas de agua por medio de puentes de hidrógeno.

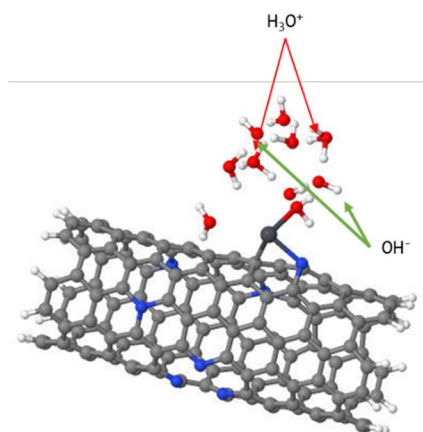


Imagen 3.8 Plomo adsorbido sobre la superficie del NTC-N y su interacción con la esfera de solvatación.

En el caso del átomo inmerso en la esfera de solvatación a 5.61 Å de distancia del N hexoedral (imagen 3.9), se observó que el plomo migró en dirección al NTC-N uniéndose a varias moléculas en el camino hasta que finalmente se unió a la superficie, incluso en un momento se mantiene unido a una molécula de agua que finalmente se desprende y generando un fenómeno similar a cuando el plomo inicia adsorbido en el nitrógeno, con formación de iones H_3O^+ e OH^- , así como una red de moléculas de agua unidas por medio de puentes de hidrógeno. La estabilidad del sistema se alcanza a una diferencia de 0.01 eV en comparación con el estado en que el plomo inicia adsorbido.

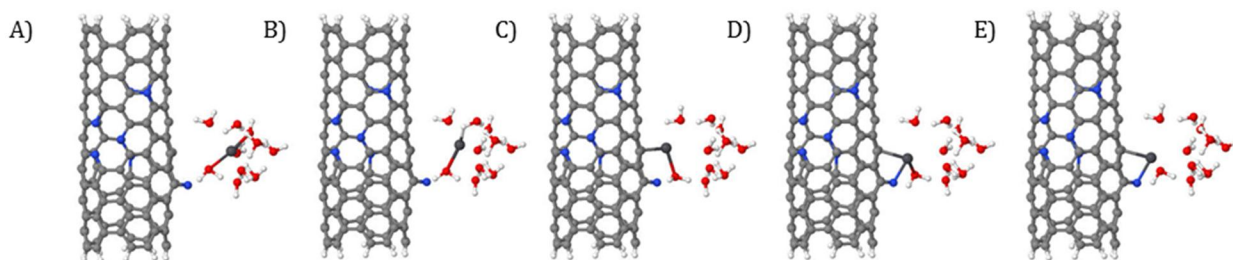


Imagen 3.9 Adsorción espontánea sobre NTC-N de Pb inmerso en moléculas de agua. A) Configuración inicial. B) Difusión del átomo de plomo hacia el NTC-N. C) Adsorción del átomo de Pb sobre un C del NTC-N. D) Adsorción del átomo de plomo sobre átomo de N. E) Posición final. Energía -29021.37 eV.

Para evaluar si este efecto es constante, se modificó la distancia de la molécula no interactuante en la red de forma que se interpusiera en el camino del plomo hacia el nanotubo de donde se desprenden tres cálculos (imagen 3.10). El primero arrojó como resultado que el plomo desestabilizó lo suficiente la molécula de agua que se encontraba en el camino y forzando el desprendimiento de un H^+ el cual compite por el sitio activo y que finalmente es adsorbido por el nitrógeno hexoedral, mientras que el ion OH^- se unió al plomo para terminar formando un hidróxido de plomo monohidratado. También se presenta la formación de los iones H_3O^+ y OH^- con diferencia que en este caso todas las moléculas de agua se encuentran unidas por medio de puentes de hidrógeno, incluso el OH^- unido al plomo sufre del mismo efecto. Derivado de este resultado, el segundo cálculo consistió en regresar el H^+ al OH^- de

dónde provenía, sin separar a este último del plomo. Lo que mostraron los cálculos fue que se repitió el efecto de la desestabilización de una molécula de agua, que en este caso fue la que en el cálculo anterior se unió al plomo, donde se presentó una separación del ion H^+ , la competencia por el sitio activo y su adsorción sobre el nanotubo. El tercer cálculo se llevó a cabo con el giro de la molécula de agua presente en el camino del plomo en la adsorción de forma tal que los hidrógenos apuntaran en la dirección contraria al N y regreso del átomo de plomo a la posición original. Lo que se obtuvo es que el plomo volvió a adsorberse sobre la superficie del NTC-N y la esfera de solvatación se entrelazó por medio de puentes de hidrógeno exceptuando una molécula de agua, caso similar a lo que ocurrió con el plomo colocado inicialmente de forma adsorbida. Esto nos muestra la forma en la que la posición y acomodo de las moléculas de agua influye en la capacidad de adsorción de los materiales y que es más estable al estar desorbido con el radical OH^- y la molécula de agua unidos.

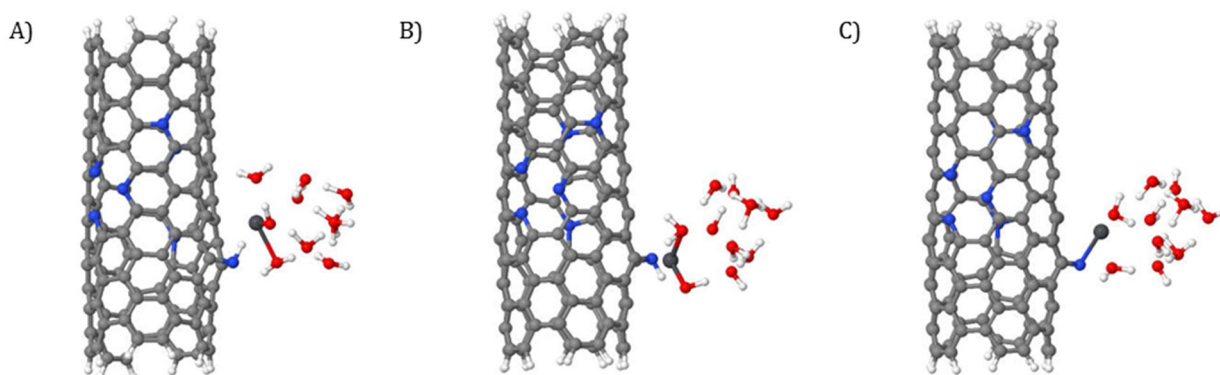


Imagen 3.10 Efectos de la posición de las moléculas de agua en la adsorción espontánea de plomo. A) Cuando se coloca una molécula de agua entre el N y el Pb. Energía = -29022.16 eV. B) Cuando se separa el H del N del literal A para regresarlo a la molécula de agua deficiente de H y se retoman los cálculos. Energía = -29022.04 eV. C) Cuando los átomos de H de la molécula de agua que se colocó entre el N y el Pb apuntan hacia la dirección contraria al N. Energía=-29021.32 eV.

3.3 Infrarrojo.

La espectroscopía infrarroja es una técnica basada en las vibraciones de los átomos o moléculas. El espectro infrarrojo se consigue comúnmente al pasar radiación infrarroja a través de una muestra y determina que fracción de la radiación incidente es absorbida. La energía a la que aparece cualquier pico en el espectro de absorción corresponde a la frecuencia de la vibración de la muestra o una de sus partes (22). Esta técnica de espectroscopía puede proporcionar información de muestras de un componente o una mezcla de varios componentes.

La interacción del infrarrojo con la muestra se debe entender en términos de cambios de los dipolos moleculares asociados con vibraciones y rotaciones. Con la intención de ejemplificar, una molécula puede considerarse como un sistema de masas unidas por enlaces que se comportan como resortes, así estos enlaces pueden realizar movimientos de traslación, rotación y vibración para generar movimientos tipo

“*stretching*”, “*bending*” o “*degenerados*” los cuales son característicos para cada tipo de enlace químico y molécula. De igual manera, estos movimientos pueden simularse para obtener una predicción.

3.4 Simulación de espectro infrarrojo para la adsorción de Pb sobre la superficie del NTC-N.

3.4.1 NTC pristino.

En el sistema de simulación, se trató de identificar las longitudes de onda (λ) que serán afectados por la adsorción del plomo, y para ello se requiere conocer las vibraciones características del NTC pristino a manera de blanco. En este espectro infrarrojo se tienen varios picos generados por las diferentes vibraciones de los átomos que componen el NTC, sin embargo, se hacen notar los siguientes ya que sus vibraciones corresponden a los movimientos de átomos que se encuentran en el extremo del tubo:

750 cm^{-1} corresponde a la vibración C-H el cual es consecuencia del modelo finito, lo cual genera un movimiento tipo *bending*.

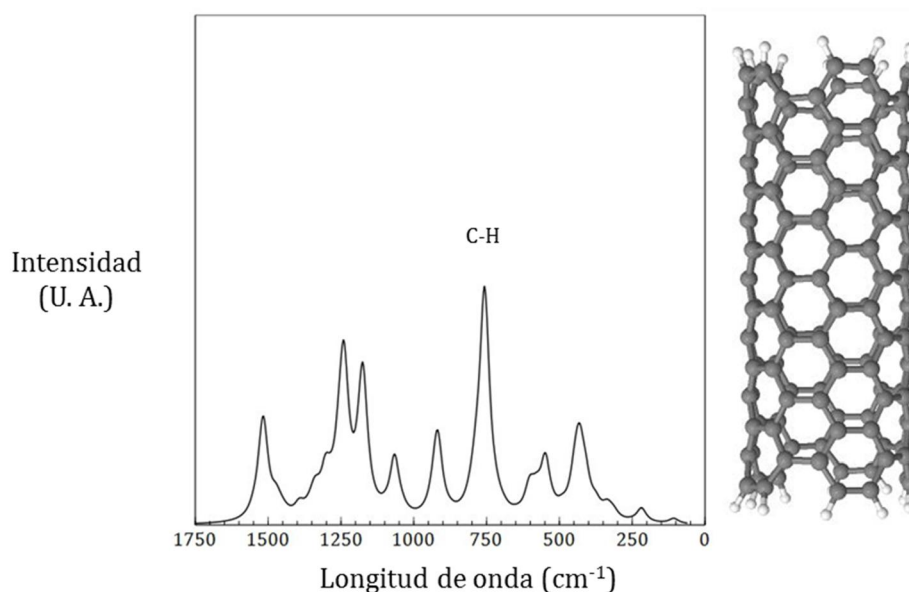


Imagen 3.11 Espectro infrarrojo de NTC pristino.

3.4.2 NTC-N.

Posteriormente se realizaron los cálculos para la determinación del espectro IR del NTC-N (imagen 3.12). En este espectro se observa que la nitrogenación genera un cambio en la intensidad de la señal al aumentar la energía absorbida y afectando así las alturas de los picos. En la simulación se aprecia que las vibraciones del nanotubo no son

tan armónicas como cuando es pristino ya que los átomos de nitrógeno se mueven a distinta velocidad que los carbonos cercanos lo que dificulta el movimiento de estos últimos. También se observa que tiene una mayor cantidad de picos derivados de las alteraciones estructurales presentadas por el dopaje. Estas alteraciones dan oportunidad para que se presenten otros tipos de vibración en el tubo. En este nuevo espectro se repiten los picos de 1190, 1060, 750, 600, 550, 430, 325, 200 y 110 cm^{-1} correspondientes a vibraciones del NTC pristino.

3.4.3 NTC-N con plomo adsorbido en su superficie.

Finalmente se llevaron a cabo los cálculos para generar el espectro correspondiente al NTC-N en presencia de Pb (imagen 3.12). Los resultados arrojan que los picos son similares y la presencia de plomo sólo afecta la intensidad de las señales. El plomo muestra vibraciones a longitudes de onda de 30, 32 y 43 cm^{-1} lo cual corresponde al lejano infrarrojo, pero la intensidad es tan débil que el espectro no alcanza a mostrar la presencia de este metal, sin embargo, se esperaría algún efecto específico para detectarlo de manera indirecta ya que se observa que el plomo altera la intensidad de las señales. Si se tiene en consideración que el plomo se une a los átomos de N, se podría esperar un efecto en su movimiento vibratorio, lo cual es apreciable en el pico presente a los 1000 cm^{-1} , longitud a la cual los nitrógenos en presencia de los plomos se mueven con los carbonos del tubo así que la señal disminuye. También se observa que en el intervalo de los 250 a los 600 cm^{-1} , la intensidad aumenta, debido a que, en esta zona, las vibraciones corresponden a movimientos tangenciales al tubo, los átomos de plomo limitan el movimiento en estas direcciones ya que se encuentran en la superficie. También puede observarse la aparición de un pico a los 150 cm^{-1} , vibración que afecta al tubo completo.

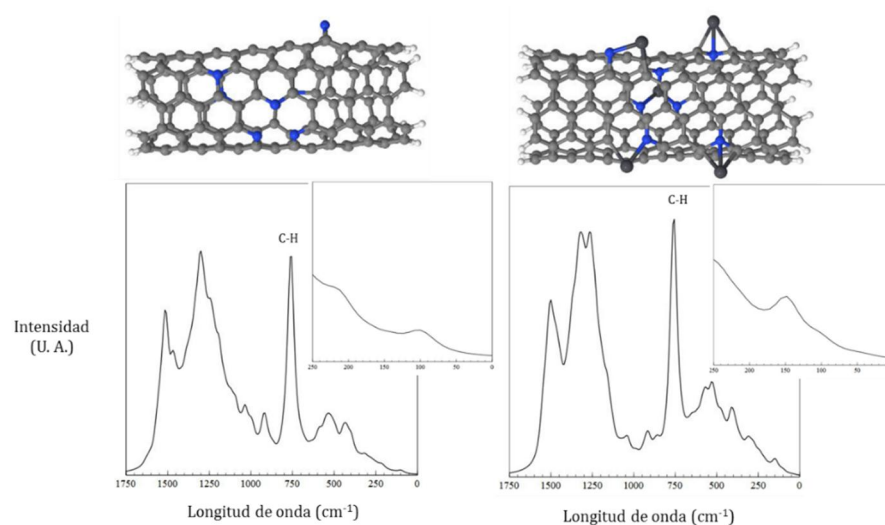


Imagen 3.12 Espectro infrarrojo de NTC. A la izquierda, sin plomo. A la derecha con plomo adsorbido Meter composición.

3.5 Densidad de estados electrónicos.

Toda clase de sólidos, independientemente de sus tipos de enlace, se caracterizan porque sus estados electrónicos se agrupan en bandas de energía donde los electrones interactúan a través del potencial coulombiano con los núcleos.

Estrictamente el número de estados es una función discontinua, por lo que no es necesario conocer cuántos estados hay para una energía específica E , sino más bien cuántos estados hay en un intervalo de energías ($E, E+\delta E$). En un nanomaterial en estado sólido, los electrones se agrupan dependiendo de la energía que tienen por su interacción con el núcleo y otras partículas subatómicas. Debido a la diferencia energética existente entre la banda de valencia y la banda de conducción, los materiales se vuelven más o menos conductores. Esta característica se puede ver afectada por la presencia de átomos con orbitales vacíos a los que puedan saltar los electrones, disminuyendo así la energía del nivel de conducción.

3.5.1 Simulación de la densidad de estados electrónicos de NTC-N sencillos y con plomo.

La simulación nos permite identificar la estructura electrónica global del nanotubo, por lo que se procedió a obtener esta información al conocer la distribución electrónica obtenida por el método de DFT. En primera instancia se tiene la distribución electrónica del NTC-N (imagen 3.13) donde podemos observar que existe una alta densidad electrónica en los niveles energéticos en el intervalo de -10.5 a -11.5 eV. Sin embargo, los electrones que son importantes para fines prácticos son aquellos que se encuentran cercanos al Nivel de Fermi ya que son los que interactúan con el sistema que los rodea. En este caso, los niveles de interés son aquellos orbitales alfa que se encuentran cercanos a dicho nivel, es decir, el paso de las bandas de valencia a las de conducción, los cuales para este caso se encuentran a -4.16 y a -3.83 eV, lo que da un *band gap* de 0.33 eV.

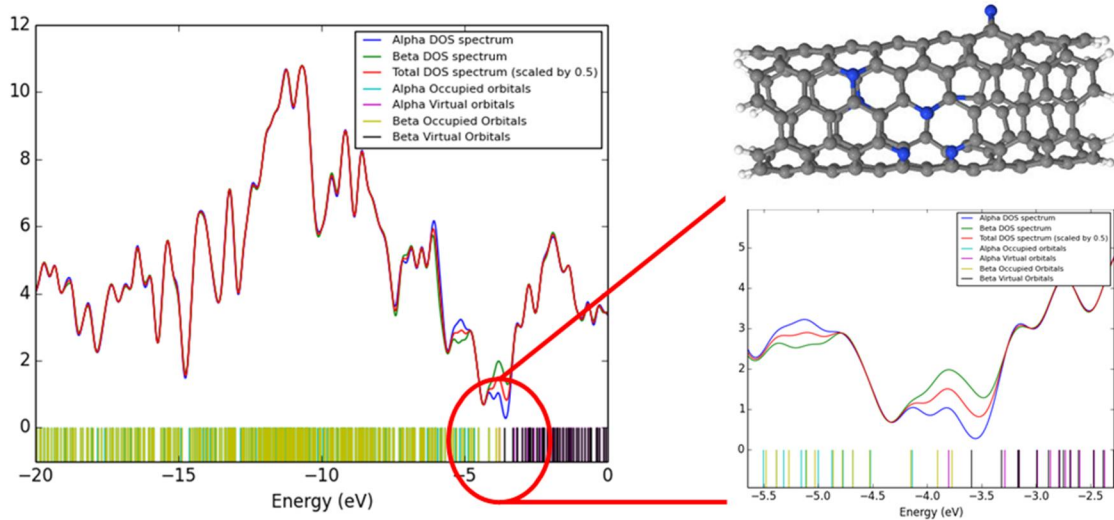


Imagen 3.13 Densidad de estados electrónicos de NTC-N sin plomo.

Cuando en la estructura del nanotubo interfieren los orbitales de los átomos de plomo, la densidad aumenta en la misma zona del tubo dopado, además de que los orbitales de valencia y conducción se ven modificados a -3.73 y -3.30 eV, quedando el *band gap* de 0.43 eV, valor con una diferencia de 0.1 eV con respecto al nanotubo antes de la presencia del plomo.

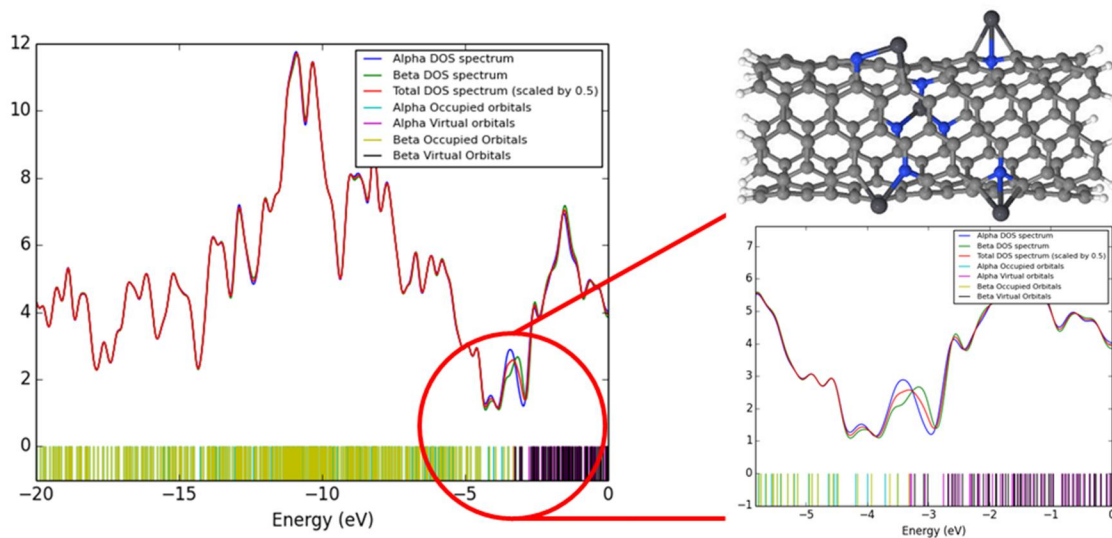


Imagen 3.14 Densidad de estados electrónicos de NTC-N con Plomo adsorbido

3.5.2 Estructura electrónica local.

Además de que nuestros cálculos nos permiten obtener la estructura electrónica global de los sistemas propuestos, también podemos hacer un análisis para comprender como se distribuyen los niveles electrónicos en cada uno de los átomos y estudiar cómo su

distribución depende del entorno local de cada uno de ellos. La configuración electrónica del nitrógeno es $1s^2 2s^2 2p^3$; siendo el nivel $1s$ en el que se centrará la atención por contar con una mayor densidad electrónica y ser datos que se utilizarán posteriormente. En la tabla 3-1 se muestra como caso particular la estructura electrónica de cada uno de los átomos de los nitrógenos del NTC-N mostrado en la imagen 3.2. Con estos valores se puede observar que se forman dos grupos de nitrógenos, uno en el rango de los -375 eV y otro en los -379 eV. El origen de esta diferencia puede tener su origen en la forma en que se integran dentro del nanotubo ya que los primeros tienen la característica de tener una vacancia cerca de ellos o estar fuera de la línea del nanotubo y esto permite que los niveles energéticos se relajen y puedan así aumentar su radio; en cambio los sustitucionales se encuentran inmersos en la estructura del nanotubo lo que reduce el espacio de distribución de los electrones por las interferencias con las partículas de los otros núcleos.

Tabla 3-1 Valor de los eigenvalores de los nitrógenos de NTC-N.

Nomenclatura en imagen 3.14	Tipo de N	Niveles energéticos (eV)				
		1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
A	Hexoedral	-375.59	-14.42	-4.62	-3.81	-3.54
B	Piridínico 1	-375.25	-11.97	-3.81	-3.54	-4.08
C	Piridínico 2	-375.44	-12.24	-4.08	-3.54	-4.08
D	Piridínico 3	-375.47	-12.24	-3.54	-3.81	-4.08
E	Sustitucional 1.1	-379.09	-13.87	-7.34	-7.07	-7.34
F	Sustitucional 1.2	-379.22	-14.14	-7.34	-7.34	-7.34
G	Sustitucional 2	-379.44	-14.42	-6.26	-6.26	-5.98

En el caso de los NTC-N posteriores a la adsorción, se puede observar que hay cambios en las diferencias de los eigenvalores del nivel $1s$ de los nitrógenos entre estos grupos, siendo el sustitucional 2 el que aumenta su energía en 3.23 eV, el mayor cambio presentado. Contrario a este, el hexoedral se mantuvo con valores similares al aumentar sólo 0.13 eV en su energía.

Tabla 3-2 Valor de los eigenvalores de los nitrógenos de NTC-N posterior a la adsorción de plomo.

Nomenclatura en imagen 3.14	Tipo de N	Niveles energéticos (eV)				
		1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
A	Hexoedral	-375.46	-14.19	-4.75	-4.02	-5.22
B	Piridínico 1	-376.79	-14.05	-6.02	-6.13	-5.78
C	Piridínico 2	-376.72	-14.03	-5.88	-6.17	-5.73
D	Piridínico 3	-376.96	-14.01	-5.60	-5.75	-6.52
E	Sustitucional 1.1	-378.35	-14.81	-6.85	-7.02	-7.15
F	Sustitucional 1.2	-378.25	-14.79	-6.84	-7.29	-6.78
G	Sustitucional 2	-376.21	-13.27	-5.29	-5.50	-5.07

3.5.3 Simulación del espectro XPS de NTC-N sencillos y con plomo.

El análisis superficial por espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS por sus siglas en inglés) se lleva a cabo por la irradiación de una muestra con un haz de rayo-x monoenergético para el posterior análisis de la energía electrónica detectada. Estos fotones tienen un limitado rango de penetración e interactúan con los átomos superficiales causando que los electrones sean emitidos por efecto fotoeléctrico.

La energía de enlace debe ser considerada como la diferencia de energía entre los estados inicial y final después de que el electrón haya dejado el átomo. Ya que existen diferentes posibilidades de estados finales de los iones para cada tipo de átomo, existe la correspondencia para la variedad de energías cinéticas de los electrones emitidos, además de que existe una probabilidad para cada estado final.

Debido a que cada elemento tiene una única serie de energías de enlace, el XPS puede ser utilizado para identificar y determinar la concentración de los elementos en la superficie. Las variaciones en las energías de la superficie generada por las diferencias en el potencial químico y polarización de los compuestos. Estos cambios químicos pueden ser utilizados para la identificación de los estados químicos de los materiales a analizar.

Además de los electrones desprendidos por efecto fotoeléctrico, electrones Auger son emitidos por la relajación de los iones excitados restantes después de la fotoemisión alrededor de los 10^{-14} segundos posteriores del evento fotoeléctrico (23) lo cual en una lectura real nos puede generar valores más elevados que el equipo puede detectar.

El Teorema de Koopmans establece que *la energía de ionización de un sistema molecular es igual al negativo de la energía del orbital*. Esta distribución de eigenvalores es importante por la relación que establece este teorema entre la energía de amarre y el

valor energético del eigenvalor obtenido a través de la resolución de las ecuaciones de Khon-Sham. Lo cual nos permite realizar una comparación razonable de nuestros resultados con las energías de amarre obtenidas de un experimento XPS.

Al aplicar el teorema de Koopmans a los eigenvalores obtenidos para el análisis de la estructura electrónica local, podemos generar un gráfico en el que se aprecian las señales teóricas que se obtendrían en un análisis XPS. En él podemos observar los dos grupos mencionados anteriormente que se forman debido a la forma en la que se integran en el nanotubo y como la adsorción de plomo afecta la energía de los niveles 1s. Se observa que la diferencia entre el nivel energético mayor y el menor cambia de 4.19 eV cuando el tubo no tiene el metal adsorbido a 2.89 eV

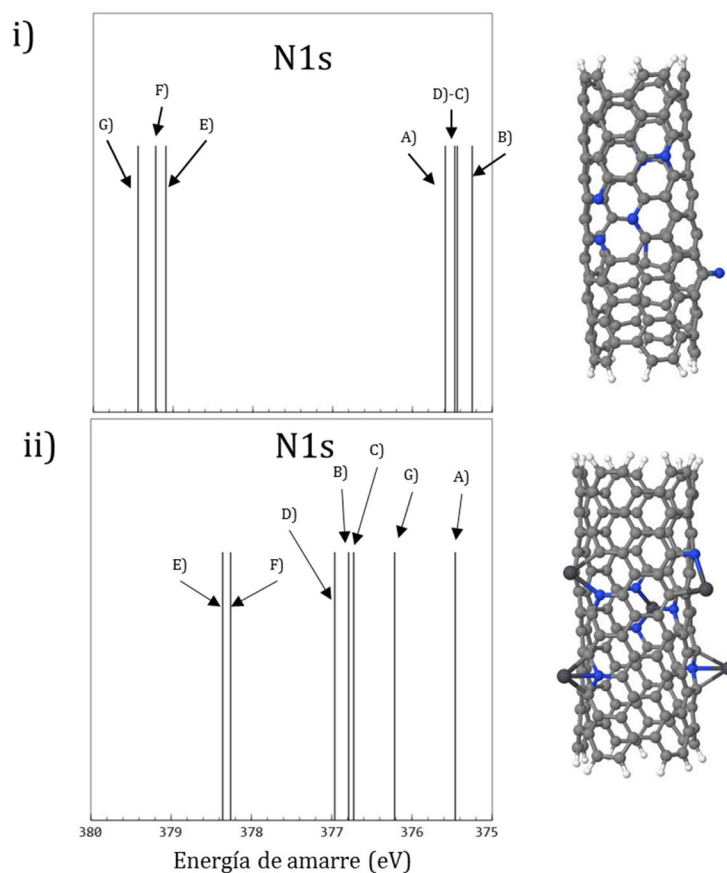


Imagen 3.15 Análisis XPS de NTC-N. i) sin exposición al plomo, ii) con plomos adsorbidos sobre su superficie A) N tipo Hexoedral. B)-D) N tipo piridínico. E)-F) N tipo Sustitucional 1. G) N tipo Sustitucional 2.

En el equipo de trabajo se elaboraron NTC-N por el método de CVD a los cuales se les realizó un análisis estructural por medio de XPS (Imagen 3.16). En este análisis se observa una señal compuesta de varios tipos de nitrógenos. Las señales de interés son las correspondientes a los nitrógenos unidos en forma piridínica y cuaternaria. La diferencia energética entre estas dos señales es de 2 eV. Los nitrógenos cuaternarios emiten la misma señal que los sustitucionales y a partir de la predicción teórica se observa que la diferencia es de 3.97 eV, aunque el ordenamiento es el correcto. También

se puede apreciar que el orden de los valores difiere ya que las señales del experimento están en el intervalo de los 396 y 408 eV y en la teoría de los 375 a los 379.5 eV, pero esta variación es esperada ya que como se mencionó anteriormente, los electrones Auger generan un aumento en la señal que no puede ser evitada. Es importante remarcar que el cálculo se puede mejorar utilizando bases más completas como la base 6-311 + G** en lugar de la 6-31G** que fue la usada para este estudio.

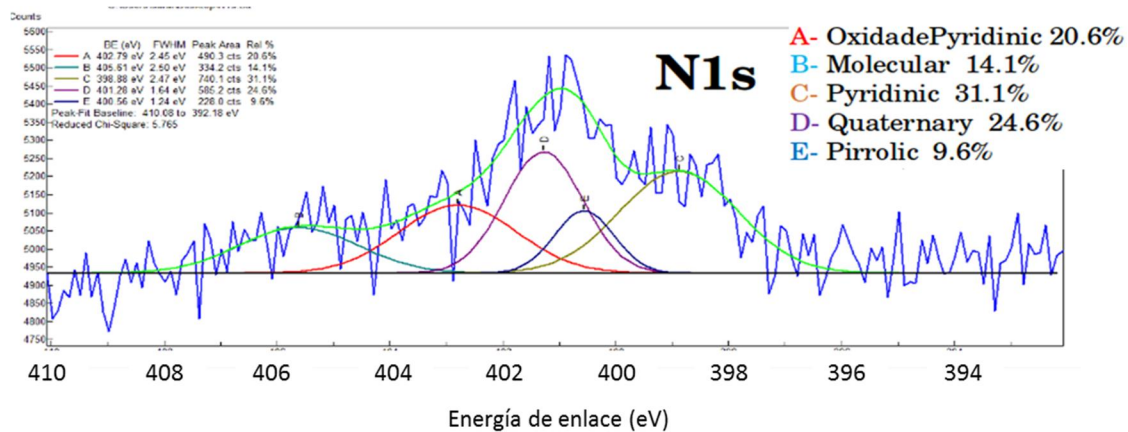


Imagen 3.16 Análisis XPS realizado a NTC-N realizados por integrantes del grupo de trabajo.

4 Modelo teórico de adsorción de plomo sobre nanotubos funcionalizados con grupos que contienen oxígeno.

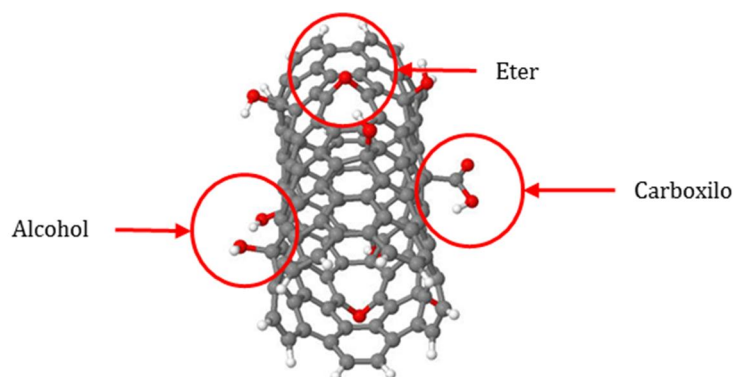
En este capítulo se desarrollará el trabajo realizado con otro tipo de nanotubo de carbono el cual se encuentra funcionalizado con grupos que tienen oxígeno en su composición para observar el comportamiento del plomo en un sistema donde el material adsorbente tiene otra estructura y compite con moléculas que se encuentran dispersas en el medio como pueden ser moléculas de agua.

También se muestra que la metodología aplicada en el capítulo anterior puede ser adecuada a los diferentes sistemas y seleccionada de acuerdo a las necesidades o conocimientos previos que se han adquirido para generar simulaciones lo más cercano a los sistemas reales que se puedan plantear.

4.1 Construcción de nanotubos de carbono de pared simple funcionalizados con carboxilos y su interacción con el plomo molecular.

Como se observó anteriormente, el plomo interacciona con el oxígeno presente en la molécula de agua. Se han llevado a cabo estudios de adsorción de plomo sobre nanotubos funcionalizados con grupos como alcohol (R-OH), carboxilos (R-COOH) y éter (R-C-R'). La ventaja de este tipo de NTC es que el proceso de funcionalización ha sido estudiado y se han desarrollado técnicas para el control del grupo funcional que se desea tener en la superficie además de que nos ofrece un sistema que compite con las moléculas de agua debido a la similar composición. Es por esto que como siguiente etapa se procedió al desarrollo de los cálculos para estudiar este nuevo sistema.

El tubo modelo está compuesto por 190 átomos en total de los cuales 151 (79%) son de C, 11 (5%) de O y 28 (15%) de H. De los átomos de oxígeno, 2 (1% del total) se encuentran formando el grupo carboxilo, 2 (1% del total) forman grupos éter y 7 (3% del total) forman los correspondientes al grupo alcohol (Imagen 3.11). La energía de este sistema es de -27252.0772 eV. El oxígeno del grupo R-OH se encuentra a 1.59 Å de distancia del tubo, el del R-O-R' está unido entre dos carbonos del tubo por enlaces de 1.54 Å, distancia muy similar a la formada por el grupo alcohol, mientras que el C del R-COOH se encuentra a 1.63 Å y el ángulo formado por los oxígenos es de 122.4° con distancias de 1.4 Å cuando tiene hidrógeno y 1.51 Å cuando está unido por doble enlace.



4.1 NTC funcionalizado con grupos compuestos por oxígeno.

Para evaluar la afinidad de estos grupos con el plomo, se realizaron los cálculos correspondientes en los que se exponía a los oxígenos (imagen 3.11). En el grupo carboxilos se observa que se forman enlaces Pb-O de 2.41 y 2.43 Å de longitud, provocando el desprendimiento del hidrógeno, (efecto de spill-over) que termina siendo adsorbido en la superficie del tubo. Este efecto se le considera prometedor para el almacenamiento de hidrógeno sobre materiales nanoestructurados como los NTC. En los grupos éter e hidroxilo, el Pb se une directamente al NTC con la diferencia de que en el OH, el plomo genera el desprendimiento del grupo para después sustituirlo en el tubo al cual se une por un enlace de 2.6 Å mientras se mantiene unido al OH por un enlace de 2.21 Å. En el grupo éter el plomo se adsorbe a algunos carbonos cercanos con enlaces de 2.52 y 2.59 Å sin que los grupos R-OH adyacentes interfieran en el proceso derivado posiblemente de la alteración en la distribución de cargas producida por el oxígeno.

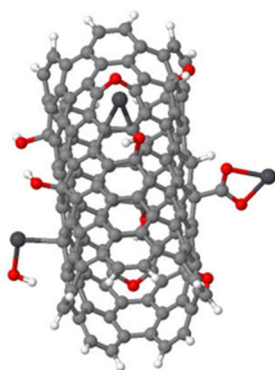


Imagen 4.2 Adsorción de plomo sobre NTC funcionalizado. A la izquierda se observa la adsorción generada por el grupo R-OH; al centro por el grupo R-O-R' y a la derecha por el R-COOH.

Bajo la consideración de que el Pb se adsorbe sobre el grupo R-COOH con un enlace a cada oxígeno, y la menor distancia, se considera que es un enlace de mayor fuerza, por lo que se procedió a evaluar los efectos de la esfera de solvatación sobre este punto de adsorción de manera similar a los cálculos realizados para el NTC-N, con la adsorción previa y el plomo inmerso en la nube de moléculas de agua. Los resultados de los

cálculos se muestran en la imagen 3.11. En el primer caso, se debilita la adsorción del plomo, esto se puede observar por el cambio en la longitud del enlace al aumentar a 2.48 y 2.57 Å; enlaces más 0.3 Å más largos, con lo que se esperaría una menor fuerza de atracción. Mientras que el plomo inmerso en la esfera se mantiene en equilibrio con las moléculas de agua sin afectar los oxígenos del grupo R-COOH

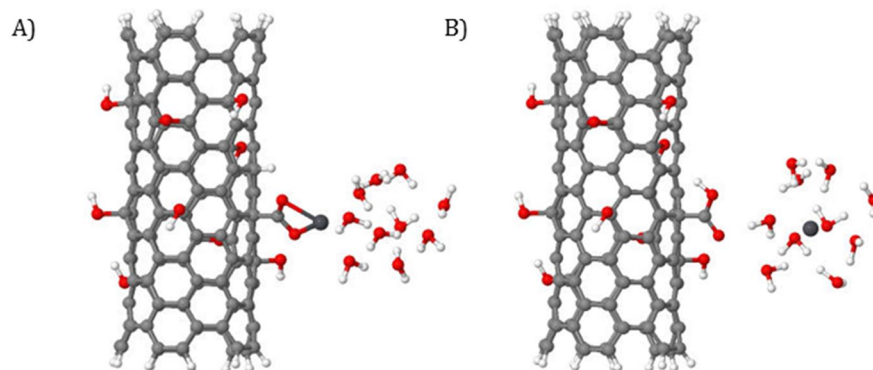


Imagen 4.3 Adsorción de plomo sobre tubo funcionalizado en presencia de moléculas de agua. A) Plomo adsorbido inicialmente. Energía -33079.53 eV. B) Plomo dentro de esfera de solvatación. Energía -33078.98 eV.

En el mismo tenor y con la consideración de la posibilidad de la generación de un nanotubo funcionalizado sólo con grupos carboxilo, se procedió a la construcción de un nanotubo que presentara sólo este grupo (imagen 6.4). El nanotubo base quedó construido con un total de 194 átomos de los cuales, 156 son átomos de C (80%), 26 átomos de hidrógeno (13%) y 12 átomos de oxígeno (7%) para obtener un total de 6 grupos R-COOH. Los ángulos formados van desde los 120 hasta los 121.7°. Las demás características son similares a las presentadas en el tubo funcionalizado.

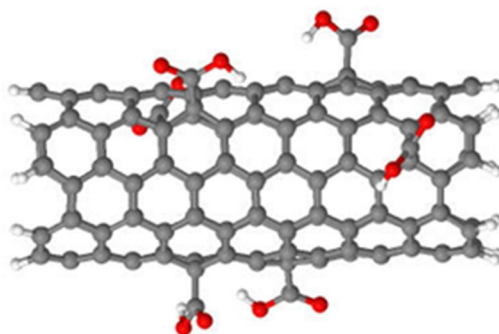


Imagen 4.4 NTC funcionalizado con grupos R-COOH.

Y teniendo este nuevo tubo, se procedió a exponerlo a 6 átomos de plomo, uno por cada grupo (imagen 6.5). Los plomos se adsorben sobre la superficie de forma similar que en el tubo anterior para este grupo funcional y de igual manera se genera el efecto de spillover, excepto en uno, el cual aparentemente por la distancia del carbono más cercano (2.22 Å) que tiene en su dirección, no es suficiente para generar atracción suficiente y cooperar en el proceso de separación. Esto repercute en la adsorción del plomo ya que

en este caso el plomo se une por medio de un enlace de 2.56 Å al oxígeno que no tiene hidrógeno. Se puede observar que la orientación del grupo es la responsable de este efecto por formar un ángulo no favorecedor.

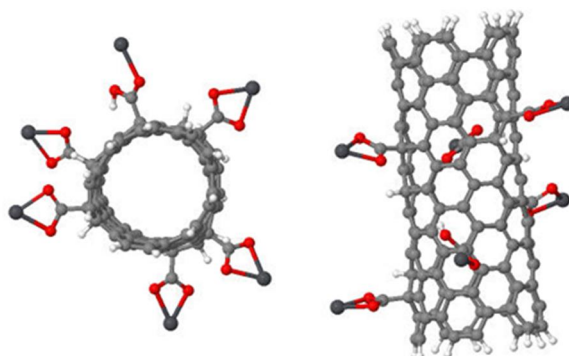


Imagen 4.5 NTC funcionalizado con 6 grupos R-COOH adsorbiendo 6 átomos de plomo.

4.2 NTC funcionalizados como adsorbentes de Pb: densidad de estados y simulación del espectro XPS.

Al igual que con el NTC-N, es posible conocer la densidad de estados del NTC funcionalizado a través de los niveles energéticos que adquieren los átomos al formar el tubo. En la imagen 4.6 se puede observar la densidad electrónica del tubo funcionalizado. Se observa que hay una gran cantidad de electrones alrededor de los -11 eV. Sin embargo, el band gap de este tubo es más estrecho que en los NTC-N con 0.05 eV ubicado alrededor de los -4.25 eV.

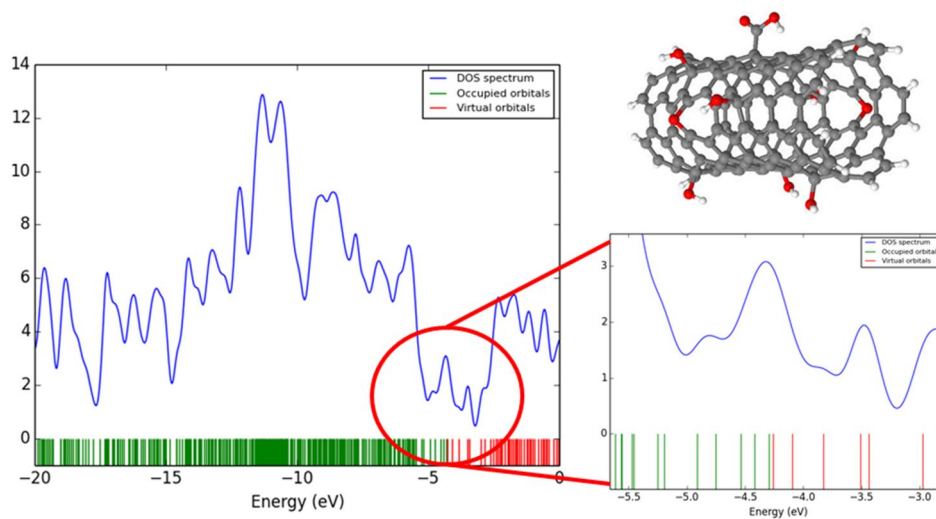


Imagen 4.6 Densidad de estados electrónicos de NTC funcionalizado.

Y cuando este nanotubo es expuesto al plomo para su adsorción, se notan cambios en su distribución (imagen 4.7). Uno de ellos es la zona con mayor densidad electrónica que pasa a los -10 eV y que el band gap cambia hacia una región cercana a los -3.9 eV con un ancho menor a los 10^{-2} eV.

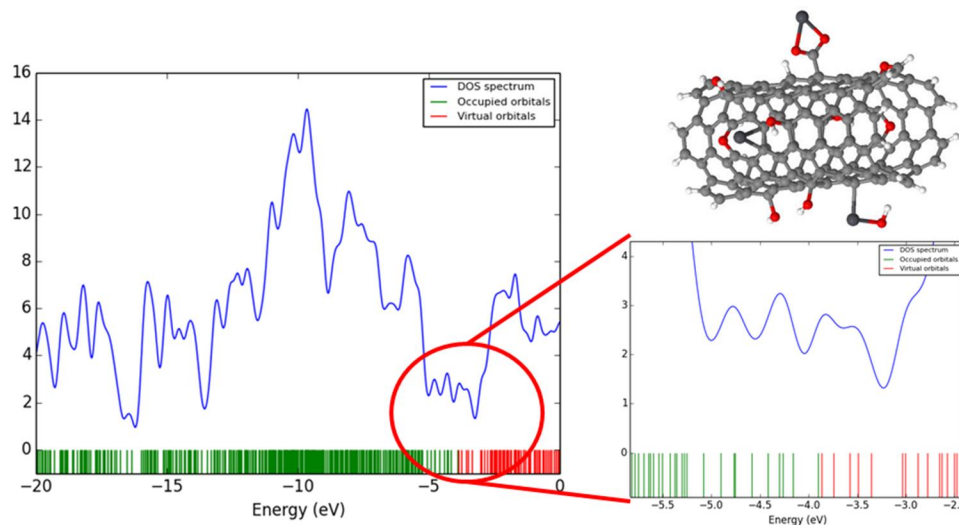


Imagen 4.7 Densidad de estados electrónicos de NTC funcionalizado con plomo adsorbido en su superficie.

De igual forma, es posible determinar los niveles energéticos locales por medio de los eigenvalores correspondientes a los orbitales del oxígeno involucrado en el proceso de adsorción. El oxígeno tiene la configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^4$; en la tabla 4-1 se presentan los niveles energéticos de los oxígenos involucrados en la adsorción del metal de prueba. Se puede observar una diferencia de 2.31 eV entre los extremos de las señales, ambos oxígenos pertenecientes al grupo R-COOH de los cuales el oxígeno que mantiene un doble enlace aquel con mayor energía, es decir, un mayor radio de este nivel electrónico justificado por la ausencia de vecinos que ejercen estrés sobre estos electrones contrario al otro oxígeno unido al hidrógeno, el cual limita el radio de su nivel 1s. Se puede observar que los otros oxígenos presentan energías similares con una diferencia de 0.12 eV entre ellos.

Tabla 4-1 Valor de los eigenvalores de los oxígenos de los grupos en los que se evaluará la adsorción.

Nomenclatura en imagen 4.6	Tipo de O	Niveles energéticos (eV)				
		1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
A	R-COOH (C=O)	-504.86	-23.32	-6.30	-5.65	-5.84
B	R-COOH (C-O-H)	-507.17	-24.25	-7.74	-7.86	-7.11
C	R-O-R	-506.39	-23.74	-6.85	-7.19	-7.80
D	R-OH	-506.27	-23.31	-6.78	-6.66	-6.36

También se obtuvieron los eigenvalores de los mismos oxígenos, pero en un estado posterior a la adsorción (tabla 4-2). En este sistema, la diferencia energética entre los extremos es de 1.14 eV, es decir, mientras que la diferencia entre los oxígenos del grupo R-COOH cambió a 0.04 eV, valores muy similares originados por la nueva densidad electrónica donde estos tienden a adquirir características similares. Como vimos en la obtención del sistema en su mínima energía, aunque ambos oxígenos están unidos sólo al plomo y al carbono del grupo, la longitud de enlace Pb-O tiene una diferencia de 0.02 Å siendo el más corto el que proviene del doble enlace, el cual a su vez coincide con el menor valor energético. Los cambios en los otros oxígenos son de 0.39 eV en el R-O-R y 0.51 eV en el R-OH, valores que no se ven muy alterados debido a que no sufren cambios fuertes en su estructura.

Tabla 4-2 Valor de los eigenvalores de los oxígenos de los grupos involucrados en la adsorción posterior a la exposición de plomo.

Nomenclatura en imagen 4.6	Tipo de O	Niveles energéticos (eV)				
		1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
A	R-COOH (C=O)	-505.64	-24.60	-6.77	-7.17	-7.05
B	R-COOH (C-O-H)	-505.68	-24.67	-6.88	-7.03	-7.27
C	R-O-R	-506.78	-24.39	-7.62	-7.70	-8.46
D	R-OH	-505.76	-23.26	-5.82	-6.15	-5.92

Como se vio anteriormente, el espectro de XPS nos puede mostrar información acerca de las afectaciones que generan los átomos de plomo cuando son adsorbidos en los nanotubos sobre el nivel energético 1s, lo cual puede ser usado para evaluar la adsorción. Aplicando nuevamente el teorema de Koopmans, podemos generar una señal simulada de la energía que tendrán los picos en un análisis XPS. En la imagen 4.8 se observan estos datos donde se aprecia una reducción de 1.17 eV en el ancho de la señal energética que generarían los oxígenos presentes en los extremos. Se puede observar que los oxígenos correspondientes al grupo R-COOH se acercan entre ellos en cuanto valor ya que al perder el hidrógeno del grupo, este oxígeno es más parecido al que se encontraba unido por doble enlace unidos al carbono y plomo por enlaces relativamente similares. y en este caso presentan la menor energía. Para el grupo R-O-R, la presencia de plomo genera un corrimiento hacia la zona de mayor energía

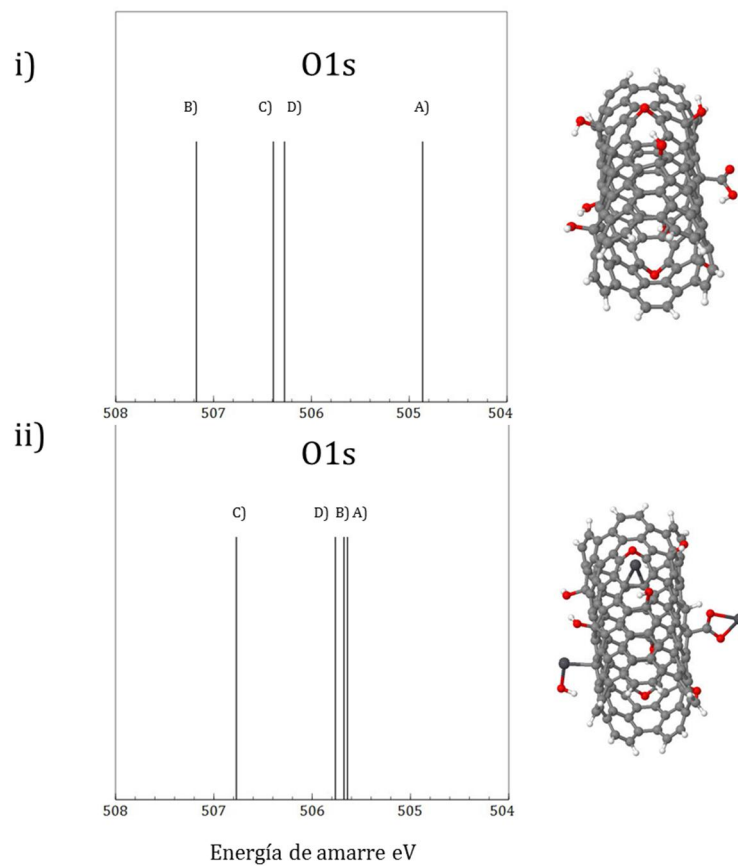


Imagen 4.8 Simulación de análisis XPS de NTC funcionalizado i) sin plomo, ii) con plomo adsorbido. A) R-COOH (C=O). B) R-COOH. (C-O-H) C) R-O-R. D) R-OH.

5 Conclusiones.

Se obtuvo que la simulación es capaz de mostrarnos de forma sencilla el comportamiento de un sistema de moléculas cuando este material teórico se pone en contacto con átomos de plomo.

Se demostró que hay adsorción del plomo sobre la superficie. Sin embargo, la presencia del solvente puede interferir en la adsorción, ya sea por la competencia de los sitios reactivos o porque la esfera de solvatación que se forma alrededor del átomo del Pb sea lo bastante estable para contrarrestar la atracción de los nitrógenos.

En los nitrógenos tipo piridínico, hexoedral, y sustitucional 2 al momento de que el átomo se encuentra adsorbido, la estabilidad del sistema indica que las moléculas de agua no son capaces de separar el Pb del nitrógeno o incluso se unen al plomo para formar un hidróxido de plomo adsorbido en el tubo por el N. También se observa que la adsorción se ve favorecida en zonas donde los electrones tienen un menor estrés generado por átomos circundantes.

Con la simulación por DFT, se pueden conocer los estados energéticos de las partículas que componen cada átomo presente en el sistema, y de esta forma se puede llevar a cabo una caracterización dirigida con mayor precisión lo que se vería reflejado en una disminución en los costos de los trabajos experimentales.

El infrarrojo resulta menos conveniente por la necesidad de equipos que alcancen las longitudes de onda correspondientes al *lejano infrarrojo* además de la generación de señales débiles que pueden ser fácilmente ocultadas por otras cercanas y de mayor intensidad.

Comparativamente, los nitrógenos tipo piridínico, hexoedral y sustitucional 2 resultan una forma más eficiente de adsorber plomo en las superficies de NTC que grupos como éter, alcohol y carboxilo. Sin embargo, este último presentó un fenómeno interesante con prometedoras aplicaciones como es el spill over.

Es importante remarcar la flexibilidad de nuestra propuesta de metodología teórica la cual es muy flexible y permite utilizar diferentes tipos de nanoestructuras de carbono, grupos funcionales y contaminantes. Podemos simular las propiedades de materiales que también pueden medirse lo cual confronta directamente la teoría con el experimento lo cual define la metodología de trabajo muy interesante. Con la capacidad de cómputo que aumenta cada año, los sistemas de simulación por computadora se

tornan una opción más prometedora conforme pasa el tiempo. Genoma de los materiales

6 Referencias.

1. **Henry, J. Glynn y Heinke, Gary W.** *Ingeniería Ambiental*. México : Prentice Hall, 1999.
2. *A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade.* **Uddin, Kashif Mohammad.** 2017, *Chemical Engineering Journal*, págs. 438-462.
3. *The hypothalamic-pituitary-gonadal axis is target of cadmium toxicity. An update of recent studies and potential therapeutic approaches.* **Lafuente, Anunciación.** 2013, *Food and Chemical Toxicology*, págs. 395-404.
4. *Lead toxicity: An overview of prevalence in indians.* **Iyer, Sandhya, Sengupta, Caesar y Velumani, A.** 2015, *Clinica Chimica Acta*, págs. 161-164.
5. *Cadmium adsorption on manganese modified bentonite and bentonite-quartz sand blend.* **Schütz, Tomás, y otros.** 2016, *International Journal of Mineral Processing*, págs. 32-38.
6. *Adsorption of heavy metal ions with carbon nanotubes.* **Stafiej, Anna y Pyrzynska, Krystina.** 2007, *Separation and Purification Technology*, págs. 49-52.
7. *A review on heavy metal ions adsorption from water by graphene oxide and its composites.* **Peng, Weijung, y otros.** 2017, *Journal of Molecular Liquids*, págs. 496-504.
8. *Heavy metal removal from aqueous solution by advanced carbon nanotubes: Critical review of adsorption applications.* **Ihsanullah, y otros.** 2016, *Separation and Purification Technology*, págs. 141-161.
9. *Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review.* **Rafatullah, Mohd, y otros.** 2010, *Journal of Hazardous Materials*, págs. 70-80.
10. **Huitle, Uriel Alejandro Martínez.** *Fabricación y Purificación de Nanotubos de Carbono para el Desarrollo y Caracterización de Conductores Eléctricos Transparentes*. Ciudad de México : ESIME, IPN, 2011.
11. *Functionalization of carbon nanomaterials for advanced polymer nanocomposites: A comparison study between CNT and graphene.* **Punetha, Vinay Deep, y otros.** 2017, *Progress in Polymer Science*, págs. 1-47.
12. *Functionalized carbon nanotubes in bio-world: Applications, limitations and future directions.* **Sireesha, Merum, Babu, Veluru Jagadesh y Ramakrishna, Seeram.** 2017, *Materials Science and Engineering B*, págs. 43-63.
13. *Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review.* **De Gisi, Sabino, y otros.** 2016, *Sustainable Materials and Technologies*, págs. 10-40.
14. *Removal of chromium from aqueous solution by using oxidized multiwalled carbon nanotubes.* **Jun Hu, y otros.** 2009, *Journal of Hazardous Materials*, págs. 1542-1550.
15. *Removal of nickel ions from water by multi-walled carbon nanotubes.* **Kandah, Munther Issa y Jean-Luc Meunier.** 2007, *Journal of Hazardous Materials*, págs. 283-288.

16. **McQuarrie, Donald. A.** *Statistical Mechanics*. California : University Science Books, 2000.
17. **Roothaan, C. C.** *Review of Modern Physics*. 1951.
18. **Thomas, L. H.** *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. 1927.
19. **Parr, R. G. y Yang, W.** *Density-functional theory of atoms and molecules*. Nueva York : Oxford University Press, 1989.
20. **Fermi, E.** *Rend. Accad. Lincei*. 1927.
21. **Hohenberg, P. y Kohn, W.** *Physics Review*. 1964.
22. **Barbara Stuart.** *Infrared Spectroscopy*. New York : Wiley, 2004.
23. **Moulder, John F, y otros.** *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Minnesota, E.U.A. : Perkin-Elmer Corporation, 1993.
24. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. **Kohn, W., Sham, L. J. y Ernzerhof, M.** 1996, Physical Review Letters.
25. *Removal of copper from aqueous solution by carbon nanotube/calcium alginate composites*. **Yanhui Li, y otros.** s.l. : Journal of Hazardous Materials , 2010, Vol. 177.
26. *Adsorption behavior of multiwall carbon nanotube/iron oxide magnetic composites for Ni(II) and Sr(II)*. **Changlun Chen, y otros.** 923-928, s.l. : Journal of Hazardous Materials, 2009, Vol. 164.
27. *Rapis adsorption of toxic Pb(II) ions from aqueous solution using multiwall nanotubes synthesized by microwave chemical vapor deposition technique*. **Mubarak, Nabisab Mujawar, y otros.** 143-155, s.l. : Journal of Environmental Sciences, 2016, Vol. 45.
28. *Investigation of heavy metal atoms adsorption onto graphene and graphdiyne surface: A density functional theory study*. **Mashhadzadeh, A. Hamed, y otros.** 1094-1102, s.l.: Superlattices and Microstructures, 2016, Vol. 100.
29. *Applications of molecular simulations for separation and adsorption in zeolites*. **Amira Abdelrasoul, y otros.** 294-348, s.l. : Microporous and Mesoporous Materials, 2017, Vol. 242.