



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**ESTRUCTURA Y DINÁMICA DE ZEOLITAS MEDIANTE SIMULACIONES DE DINÁMICA  
MOLECULAR CON TRANSFERENCIA DE CARGA**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**DOCTOR EN CIENCIAS**

PRESENTA  
EVANGELINA MARTÍNEZ MORALES



TUTOR: Dr. Luis Javier Álvarez Noguera AÑO: 2007



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## Agradecimientos

Quiero expresar mi agradecimiento al Dr. Luis Javier Alvarez por su invaluable apoyo y constante interés en la realización y culminación de este trabajo.

Agradezco especialmente a los doctores Dr. Claudio Zicovich-Wilson y Dr. José J. Fripiat su colaboración, excelentes sugerencias y comentarios.

Agradezco a la Unidad Cuernavaca del Instituto de Matemáticas de la UNAM, en especial a Carmen Valencia, y a la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico por el apoyo técnico brindado.

Finalmente agradezco a CONACyT la beca otorgada para realizar estudios de posgrado.

Este trabajo se realizó en las instalaciones de la Unidad Cuernavaca del Instituto de Matemáticas de la UNAM, en Cuernavaca, Morelos.

Resultados de este trabajo se presentaron en la "13<sup>TH</sup> International Zeolite Conference" llevada a cabo en Montpellier, Francia en Julio de 2001.

Dedico este trabajo con cariño, respeto y profundo agradecimiento a mi esposo Emilio, a mis hijos Magnolia y José Emilio, y a mis padres.

# Contenido

<b>Capítulo 1 : Antecedentes</b>	<b>8</b>
1.1 Estructura general de las zeolitas . . . . .	8
1.1.1 Estructura de la sodalita . . . . .	13
1.1.2 Estructura de la zeolita Y . . . . .	14
1.1.3 Estructura de la zeolita ZSM-5 . . . . .	16
1.2 Modificación de la estructura de zeolitas y su relación con la acidez	18
1.2.1 Determinación estructural de zeolitas mediante IR y DRX .	20
1.2.2 Análisis de acidez en zeolitas mediante RMN . . . . .	21
1.3 Covalencia y ionicidad de caparazones zeolíticos . . . . .	22
<b>Capítulo 2 : El método de dinámica molecular con transferencia de carga</b>	<b>24</b>
2.1 Bases teóricas del método de dinámica molecular . . . . .	24
2.1.1 Cálculo de la temperatura . . . . .	28
2.1.2 Cálculo de propiedades estructurales . . . . .	28
2.1.3 Cálculo de propiedades dinámicas . . . . .	29
2.2 Potenciales de interacción . . . . .	31
2.3 Esquema de transferencia de carga . . . . .	32
<b>Capítulo 3 : Metodología</b>	<b>37</b>
3.1 Potenciales de interacción . . . . .	37
3.2 Parametrización de potenciales de interacción . . . . .	43
3.3 Simulaciones de dinámica molecular . . . . .	45
3.3.1 Análisis de resultados . . . . .	47
<b>Capítulo 4 : Resultados y discusión</b>	<b>49</b>
4.1 Parametrización del potencial de transferencia de carga Al-O . . . .	50

---

4.2	Dinámica molecular con transferencia de carga de zeolitas sódicas . . .	53
4.2.1	Funciones de distribución radial . . . . .	53
4.2.2	Espectro de vibración de zeolita NaY . . . . .	58
4.2.3	Distribuciones de carga y espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ de NaY y silicalita . . . . .	60
4.3	Algunos resultados de simulación de dinámica molecular de zeolita Y protonada . . . . .	72
4.3.1	Potencial de interacción O-H . . . . .	72
4.3.2	Parametrización del potencial de interacción O-H . . . . .	72
4.3.3	Simulaciones de dinámica molecular . . . . .	73

# Introducción

El estudio de las zeolitas comienza con su descubrimiento alrededor del año 1948. Desde entonces, se han descrito alrededor de 40 especies de zeolitas naturales y se han sintetizado cerca de 130, produciendo incontables trabajos publicados. Los más actuales tienen que ver con su comportamiento como catalizadores en la industria del petróleo. En particular hay dos estructuras que han sido las más relacionadas con este tema: zeolitas Y y ZSM-5.

Existe mucha información estructural y de acidez, tanto experimental como teórica, relacionada con las zeolitas. Entre la información experimental destaca aquella proporcionada por las técnicas de difracción de rayos X (DRX), resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopía infrarroja (IR). Respecto a los estudios teóricos, se tiene estudios derivados de cálculos cuánticos y clásicos. Los cálculos cuánticos incluyen *ab initio*, Hartree-Fock periódico y funcionales de la densidad, mientras que los clásicos más comúnmente utilizados son los semiempíricos, la mecánica molecular y las simulaciones tipo Monte Carlo y de dinámica molecular. En general, utilizando estas metodologías se han logrado describir de manera muy específica la estructura y parte del comportamiento catalítico de las zeolitas. Sin embargo, algunos fenómenos relacionados principalmente con la acidez en zeolitas son aún materia de discusión.

En este trabajo se aborda el tema de la estructura y dinámica de zeolitas como un primer paso hacia el entendimiento de su comportamiento catalítico. Para ello se utilizó un nuevo esquema de simulación de dinámica molecular: el esquema de transferencia de carga. Entre las técnicas de simulación de dinámica molecular, este esquema plantea interacciones entre partículas cuya carga depende del entorno que las rodea. De esta manera, la carga sobre una partícula queda determinada en función de sus coordenadas relativas a, o en función de, las coordenadas de todas las partículas que se encuentran en su entorno.

---

Los cálculos cuánticos tienen la limitación de no poder representar sistemas de muchas partículas y, por ejemplo, la celda unidad de la zeolita Y tiene al menos 576 átomos, que corresponden a la estructura, además de moléculas de agua y cationes de compensación. El estudio de algunos fenómenos fisicoquímicos requiere de un tamaño de sistema de más de una celda unidad, lo que resulta notoriamente más complicado de abordar mediante cualquier método de cálculo de la estructura electrónica. Por otra parte, los métodos tradicionales de dinámica molecular no permiten el cálculo de las cargas que portan las partículas que representan a los átomos. Como es bien sabido, la acidez es altamente dependiente de las anomalías de carga que puede tener una zeolita protonada e hidratada, respecto de una totalmente silícica. Por tanto un esquema como el de transferencia de carga, que se describe en el cuerpo de la tesis, resulta un enfoque muy adecuado para simular, de manera realista, sistemas de un gran número de partículas dado que el ambiente electrostático en el interior de las cavidades de las zeolitas es crucial para determinar sus propiedades catalíticas y de adsorción de moléculas.

Dada la complejidad de este tipo de sistemas es necesario reducir la escala del problema y comenzar por estudiar la estructura de zeolitas no protonadas para posteriormente abordar el tema de la acidez, que es un tema más complejo. Por tanto, el objetivo del presente trabajo es el de estudiar la estructura de las zeolitas Y silícica, sodalita silícica, silicalita, sodalita sódica, NaY y NaZSM-5 mediante simulaciones de dinámica molecular, utilizando potenciales de interacción con transferencia de carga para Si-O y Al-O; ello como un paso inicial en el estudio de acidez en zeolitas. Durante el desarrollo del trabajo se llevó a cabo la parametrización del potencial de transferencia de carga de Al-O. Al mismo tiempo se fueron elaborando metodologías de análisis de estructura como el espectro simulado de RMN a partir de las cargas de las partículas. Las simulaciones que se presentan se realizaron en diferentes estructuras zeolíticas con el objetivo de probar la transferibilidad del potencial de transferencia de carga de Al-O de una situación a otra. Entre los resultados reportados para las diferentes estructuras

---

se encuentran las funciones de distribución radial, los espectros de vibración y las distribuciones de carga por tipo de partícula, que pueden ser comparados con datos experimentales obtenidos de Difracción de rayos X, de espectroscopía IR y de RMN, respectivamente. La comparación entre distribuciones de carga y espectros de RMN se ha podido realizar gracias a la posibilidad de obtener las cargas promedio de las partículas que componen el sistema simulado, y a que se ha encontrado una relación fenomenológica entre el desplazamiento químico y la carga. En el cuerpo de la tesis se describe ampliamente esta nueva metodología de análisis de distribución de carga y su comparación con espectros experimentales de RMN. Es obvio que se pueden realizar otro tipo de pruebas, tales como simulaciones de superficie, comparaciones de espectros infrarrojos, entre otras, sin embargo dada la magnitud del problema, en este trabajo nos limitaremos a las pruebas mínimas de validación del potencial de interacción que nos interesa.

En el Capítulo 1 se mencionan antecedentes importantes en el estudio de las características estructurales de las zeolitas determinadas tanto experimental como teóricamente. La descripción del método de dinámica molecular y el esquema de transferencia de carga se incluye en el Capítulo 2. En el Capítulo 3 se detalla la metodología de parametrización de potenciales de interacción y se presentan los potenciales que se utilizan en el Capítulo 4, en donde se muestran los resultados de las simulaciones dando especial énfasis a características estructurales que, si bien se han observado experimentalmente, su ocurrencia no se había observado en simulaciones. En este mismo capítulo se discuten los resultados estructurales comparándolos por una parte con los datos experimentales y, por otra, con los obtenidos por otros autores. Asimismo se incluye una sección en la que se detalla la forma en la que se relaciona la carga de los átomos de silicio con el desplazamiento químico de los espectros de RMN de  $^{29}\text{Si}$ . Finalmente, se describe el inicio de la parametrización de potencial O-H en zeolitas así como algunos resultados de simulación de dinámica molecular con transferencia de carga de zeolita Y protonada, con un solo sitio ácido.

# Objetivos

Los objetivos del presente trabajo son:

1. La parametrización del potencial de transferencia de carga Al-O.
2. El uso del esquema de transferencia de carga en zeolitas silícicas.
3. La implementación del esquema de transferencia de carga en zeolitas con aluminio y sodio como catión de compensación.
4. El desarrollo de metodologías de análisis de resultados relevantes en el esquema de transferencia de carga, tales como la distribución de cargas.
5. El análisis de estructuras zeolíticas.

# Capítulo 1

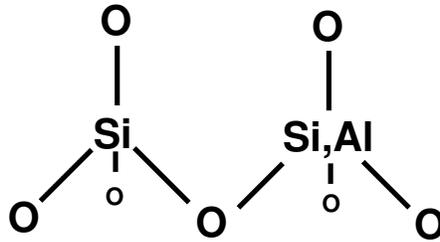
## Antecedentes

Este capítulo inicia con una exposición de las características generales y propiedades y usos de las zeolitas. Posteriormente se hace una descripción particular de las estructuras zeolíticas cuyas simulaciones se presentan en los capítulos siguientes, con el objeto de que el trabajo sea autocontenido. La información se obtuvo de una serie de libros y artículos que se citan en el apartado de bibliografía, al final del texto. Así mismo en este capítulo se justifica el uso de un esquema de transferencia de carga en estudios estructurales y de acidez mediante simulaciones de dinámica molecular de zeolitas. Se ha resaltado en un pequeño apartado la importancia del análisis de las estructuras zeolíticas mediante Resonancia Magnética Nuclear. En la descripción de la estructura de las zeolitas en general y de los casos particulares la información incluida en este trabajo es la necesaria para introducir al lector en el problema en estudio. Para una información más detallada se puede consultar el libro clásico de Donald W. Breck [1].

### 1.1 Estructura general de las zeolitas

Las zeolitas son minerales naturales cuya composición química general los define como aluminosilicatos cristalinos hidratados de elementos de los grupos I y II. Estructuralmente, las zeolitas son caparazones de aluminosilicatos constituidos de una red tridimensional infinita de tetraedros de  $\text{SiO}_4^{-4}$  y  $\text{AlO}_4^{-5}$  que comparten todos los oxígenos mediante los cuales se unen entre sí, tal como se muestra en el siguiente esquema:

La unión entre dos tetraedros forma puentes de oxígeno no lineales con ángulos T-O-T, donde T es la especie tetraédrica, Si o Al. Estos últimos varían entre  $130^\circ$  y  $180^\circ$ , dando lugar a diferentes estructuras zeolíticas con poros de diferentes formas,



tamaños y dimensiones, que en general miden de 3 a  $10\text{\AA}$  [2, 3, 4].

La disposición de los tetraedros de aluminio en la red sigue un patrón observado por Lowenstein, que dio lugar a la conocida regla de exclusión que lleva su nombre [5]. Esta establece que la presencia de una unión Al-O-Al es poco probable. Las zeolitas que poseen sólo átomos de silicio en los sitios tetraédricos se conocen como silícicas.

La presencia de tetraedros de aluminio da lugar a un exceso de carga negativa en la estructura, y a la formación de una red aniónica, ya que el aluminio es trivalente, mientras que el silicio es tetravalente. Debido a esto, existen cationes de compensación de carga en el interior de las zeolitas no silícicas, que pueden ser monovalentes, divalentes o trivalentes. El número de cationes de compensación es tal que la carga total de los mismos es igual al número de átomos de aluminio en la red. Estos cationes no forman parte de la red, son móviles y generalmente es posible remplazarlos por otros mediante intercambio catiónico en una solución apropiada o en una sal fundida [3, 6].

Existen diferentes arreglos espaciales de los tetraedros, de tal forma que se pueden unir compartiendo dos, tres o cuatro vértices con lo que se producen estructuras espaciales de una, dos o tres dimensiones que dan lugar a diferentes tipos de estructuras zeolíticas. Partiendo de la estructura primaria de las zeolitas, Meier propuso un conjunto de ocho unidades secundarias de construcción (SBU, por sus siglas en inglés), cada una con un arreglo diferente de tetraedros [7], actualmente se describen alrededor de 20 unidades [8]. De acuerdo con la propuesta de Meier, las unidades secundarias de construcción mostradas en la Fig. 1.1, en la que los tetraedros se unen mediante una línea recta que representa el puente de oxígeno,

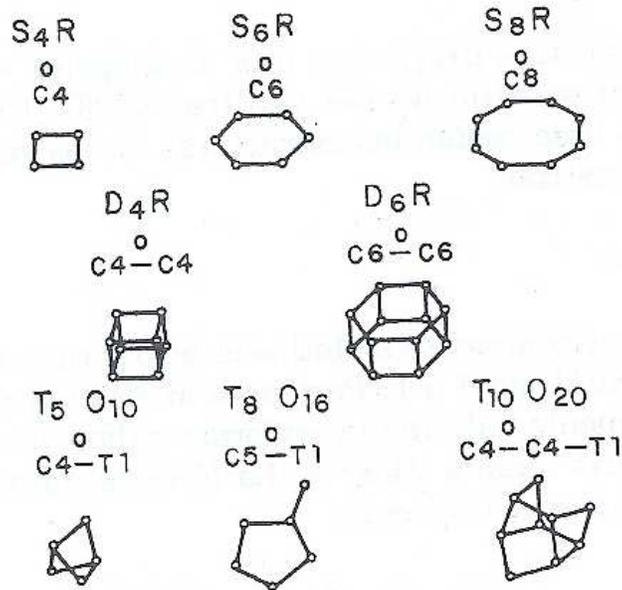


Figura 1.1: Unidades secundarias de construcción de estructuras zeolíticas.

permiten clasificar a las zeolitas en ocho grupos:

1. Unidad de anillo sencillo de cuatro tetraedros  $S_4R$ .
2. Unidad de anillo sencillo de seis tetraedros  $S_6R$ .
3. Unidad de anillo sencillo de ocho tetraedros  $S_8R$ .
4. Unidad de anillo doble de 4 tetraedros  $D_4R$ .
5. Unidad de anillo doble de 6 tetraedros  $D_6R$ .
6. Unidad compleja de cinco tetraedros  $T_5O_{10}$  4-1.
7. Unidad compleja de ocho tetraedros  $T_8O_{16}$  5-1.
8. Unidad compleja de diez tetraedros  $T_{10}O_{20}$  4-4-1.

Los diferentes arreglos espaciales de los tetraedros en la estructura de las zeolitas forman canales, o poros, y cavidades en el interior de las mismas, cuya naturaleza determina ciertas propiedades físicas y químicas características de las zeoli-

tas deshidratadas, que se mencionan más adelante. Hasta ahora se han identificado tres tipos de sistemas de canales [2]:

1. Un sistema monodireccional donde no hay intersección de los canales.
2. Sistemas bidireccionales con canales que intersecan entre sí, tales como los que se muestran en la Fig. 1.2.
3. Dos tipos de canales tridireccionales que presentan intersección entre sí. En un tipo, el diámetro libre de todos los canales es el mismo sin importar su dirección. En el segundo tipo, el diámetro depende de la dirección cristalográfica.

La fórmula general de una zeolita es entonces la siguiente, donde  $M$  es el catión de compensación,  $n$  es la valencia de este catión,  $x$  es el número de átomos de aluminio y  $y$  es el número de átomos de silicio [9]:



La proporción de silicio y aluminio,  $y/x$  se conoce como relación Si/Al.

El agua adsorbida puede ser eliminada mediante calentamiento, dejando así una estructura con cavidades en las que pueden ser adsorbidas, a su vez, diversas moléculas orgánicas e inorgánicas, así como vapores metálicos, lo que permite que las zeolitas sean empleadas como tamices moleculares. Las zeolitas típicas tienen áreas superficiales internas de 800 m<sup>2</sup>/g después de la deshidratación [2]. El esqueleto de la zeolita se distorsiona con la deshidratación existen, además, cationes en los canales y cavidades, por lo que en muchos casos el tamaño de apertura del poro determinado para las zeolitas hidratadas no coincide con las propiedades de tamiz molecular de los cristales deshidratados.

Las zeolitas tienen una densidad que comprende valores entre 1.9 y 2.3 g/cm<sup>3</sup> [10]. Esta depende de las dimensiones de sus canales y cavidades, así como del catión de compensación presente.

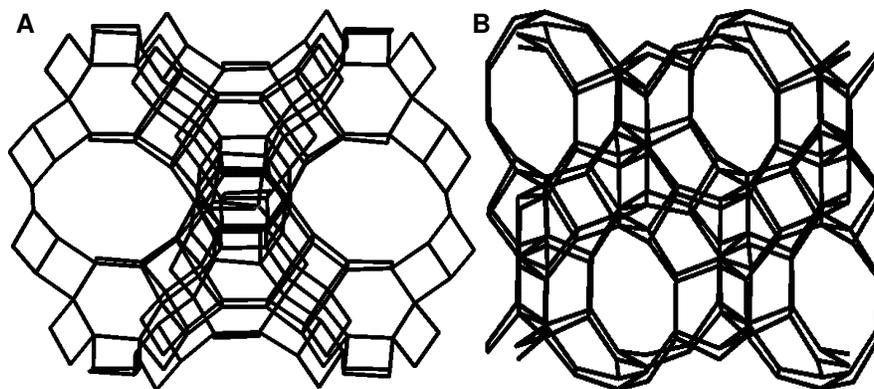


Figura 1.2: Canales bidireccionales en zeolitas (A) Y y (B) ZSM-5.

Existen alrededor de 40 especies de zeolitas minerales identificadas, con razones de Si/Al que van desde 1 hasta 5, dependiendo de la estructura, y al menos 130 especies sintéticas con diferente contenido de Al. El estudio de su estructura es de primordial importancia ya que muchas de las propiedades de estos sólidos microporosos se relacionan directamente con ella. Entre las propiedades que tienen interpretación estructural se encuentran propiedades de tamiz molecular, el intercambio catiónico, la adsorción de gases y vapores, propiedades catalíticas, el alto grado de hidratación de las zeolitas, y la baja densidad y gran volumen vacío cuando están deshidratadas.

Algunas de estas propiedades han sido aprovechadas principalmente por la industria de refinación del petróleo, en especial las de adsorción, de tamiz molecular y catalíticas [11, 12]. Debido a la estructura microporosa de las zeolitas resulta fácil evidenciar su comportamiento como adsorbentes y como tamices moleculares. A diferencia de estas propiedades, el uso de zeolitas como catalizadores es más complicado de explicar. Este se debe básicamente a que algunas de ellas presentan, en su forma protonada, acidez de Lewis y de Brönsted. A pesar de que el comportamiento de los sitios ácidos ha sido tema de estudio durante varias décadas, este continúa siendo el interés primordial del estudio de las zeolitas. Por ejemplo, se ha sugerido la interacción entre sitios ácidos de Brönsted y sitios ácidos de Lewis, mediante una reacción probable de condensación entre ambos [13]. Existe también

evidencia experimental [14] y teórica [15] de la probable intervención del agua en la activación y desactivación de los sitios ácidos.

Dado que la acidez en zeolitas es un tema complejo de tratar, es preciso comenzar estudiando la estructura de las zeolitas cuando se trata de adecuar una nueva forma de abordar el problema. Tal es el caso del presente trabajo, en el que se busca adecuar un nuevo esquema enfocado a estudiar la estructura y dinámica de las zeolitas para en un futuro responder algunas de las preguntas actuales acerca de la acidez en zeolitas, mencionadas más adelante. Es por ello que en este trabajo nos hemos limitado a estudiar estructuralmente dos de las principales zeolitas que son utilizadas en la industria del petróleo: zeolitas Y y ZSM-5. Se ha escogido trabajar con zeolitas sódicas principalmente para entender el efecto de la sustitución de átomos de silicio por átomos de aluminio en la estructura, que consideramos es un primer paso en el estudio de acidez en zeolitas. Para validar los resultados obtenidos, se ha usado la estructura de la zeolita sodalita. En el estudio estructural y de acidez de las zeolitas, el análisis mediante Resonancia Magnética Nuclear es de primordial importancia dada la información que proporciona, la cual se menciona más adelante. Es por ello que también se ha dedicado parte de este trabajo a elaborar una forma de obtener información que se pueda comparar con dicha técnica de caracterización de materiales.

### 1.1.1 Estructura de la sodalita

La sodalita es una zeolita con estructura bien descrita en la literatura [16], que está constituida cavidades llamadas jaulas  $\beta$  o unidades sodalita. Estas jaulas Están constituidas por 24 tetraedros de silicio o aluminio unidos entre sí formando un octaedro truncado con anillos de 4 y 6 tetraedros. La unión de estas jaulas a través de anillos dobles de 4 tetraedros constituye la estructura espacial de la sodalita.

Su simetría es cúbica y pertenece al grupo  $P\bar{4}3n$  con parámetro de celda unitaria de 8.9 Å. En la figura 1.3 se muestra la estructura de la sodalita.

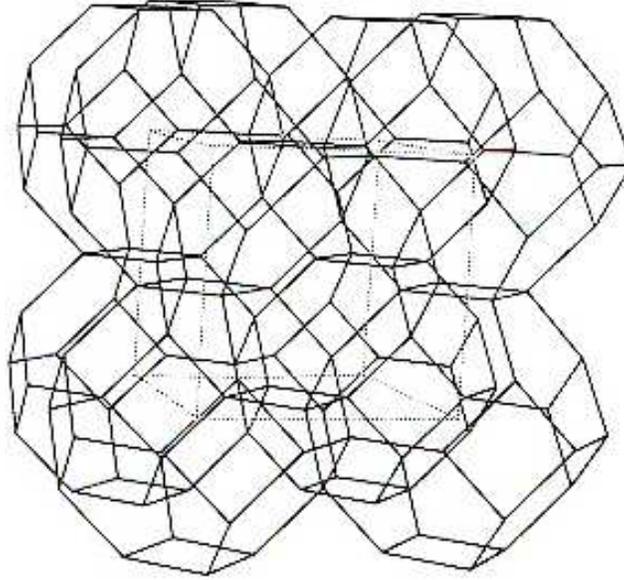
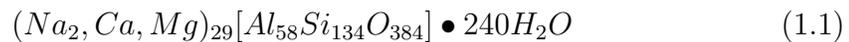


Figura 1.3: Estructura de sodalita.

### 1.1.2 Estructura de la zeolita Y

La zeolita Y es una zeolita sintética que presenta simetría cúbica y ha sido descrita dentro de los grupos de simetría  $Fd\bar{3}m$  o  $F23$ , con parámetros de celda  $a = 24.8536 \text{ \AA}$  y  $a = 25.0184 \text{ \AA}$ , respectivamente [10]. Su estructura es de tipo faujasita, que es una zeolita natural..

La composición de una celda unitaria de faujasita es la siguiente [16]:



En el caso de zeolita Y el número de átomos de aluminio por celda unitaria y, por lo tanto el número de cationes de compensación, varían de acuerdo con la razón Si/Al que se pretenda utilizar, cuyo valor oscila entre 1.5 y 3 para esta estructura.

Una estructura tipo faujasita se caracteriza por la presencia de grandes cavidades o superjaulas, también conocidas como cavidad  $\alpha$ , que tienen simetría esférica, cuyo diámetro es de  $12.5 \text{ \AA}$ , aproximadamente. Estas están conectadas entre sí a través de ventanas formadas por anillos de 12 tetraedros cuyo diámetro es de  $7.4 \text{ \AA}$ . Además de estas grandes cavidades, la estructura de la zeolita Y con-

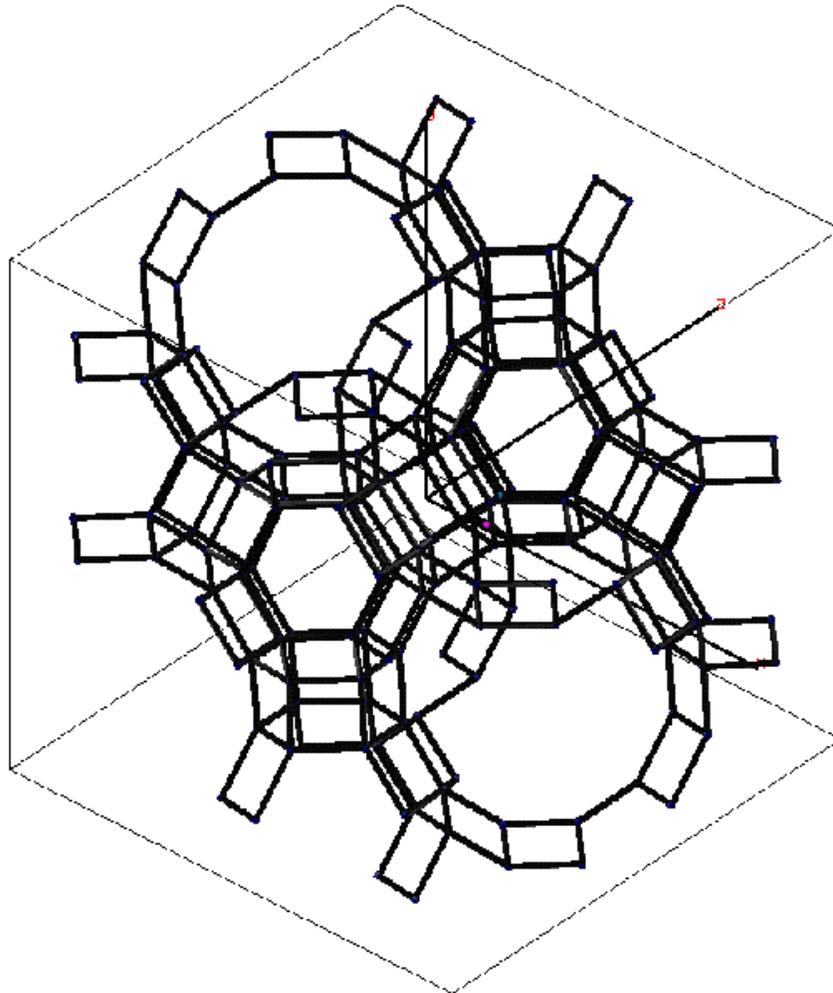


Figura 1.4: Estructura de zeolita Y.

tiene unidades sodalita o jaulas  $\beta$ , presentes en muchos otros tipos de zeolita y ya descritas para la sodalita. En este caso, las unidades sodalita se unen mediante puentes de oxígeno entre cuatro de los ocho anillos de 6 tetraedros, dando lugar a la formación de prismas hexagonales, por lo que la zeolita Y se clasifica dentro del grupo D<sub>6h</sub>. En la Fig. 1.4 se muestra una porción de la estructura de la zeolita Y donde se pueden observar la gran cavidad y las jaulas sodalita. Una celda unitaria convencional de zeolita Y contiene 192 tetraedros que forman entre sí ocho superjaulas.

El sistema de canales de la zeolita Y, mostrado en la Fig. 1.4, se clasifica dentro

del primer tipo de canales tridireccionales según la clasificación ya mencionada. Se pueden distinguir dos sistemas de canales que corren en la dirección [110]: 1) un sistema formado por la unión de superjaulas  $\alpha$ , al que se ingresa por los anillos de 12 tetraedros ya mencionados; y 2) un sistema formado por la conexión alternada de unidades sodalita y superjaulas  $\alpha$ , con una ventana de ingreso constituida por un anillo de 6 tetraedros cuyo diámetro es de 2.2 Å.

Tomando en cuenta las dimensiones mencionadas, una estructura tipo faujasita tiene un área superficial de 800 m<sup>2</sup>/g, medida mediante adsorción de nitrógeno [2], y una capacidad de adsorción de agua aproximadamente de 30% en peso. La densidad de la zeolita Y abarca un intervalo de valores entre 1.25 y 1.29 g/cm<sup>3</sup>, que corresponden únicamente al caparazón de la estructura. Su relación Si/Al se encuentra entre 1.5 y 3.0.

En la faujasita mineral se han podido identificar cinco sitios principales donde se ubican los cationes de compensación: S(I), S(I'), S(II), S(II') y S(III) [3, 6, 10]. El sitio S(I) se localiza en los prismas hexagonales. El S(I') corresponde a las jaulas  $\beta$ , mientras que el S(II) se localiza en los anillos de 6 tetraedros de la sodalita que no forman prismas hexagonales y se proyecta a la superjaula. El S(II') es contiguo al sitio S(II) pero proyectado hacia la cavidad sodalita. Finalmente, el S(III) es adyacente a los anillos de cuatro tetraedros. Sin embargo, la localización de los cationes depende también del tipo de catión presente, ya que los cationes metálicos se localizan en los sitios mencionados, mientras que los protones saltan de un oxígeno a otro dentro del mismo tetraedro de aluminio al que se encuentra acoplado, en presencia de agua adsorbida [6, 17, 18].

### 1.1.3 Estructura de la zeolita ZSM-5

La ZSM-5 es una zeolita sintética que se caracteriza por una estructura de simetría ortorrómbica, con parámetros de celda que dependen de la relación Si/Al:  $a = [20.07, 20.10]$  Å,  $b = [19.86, 19.90]$  Å y  $c = [13.36, 13.40]$  Å [19]. La estructura de la

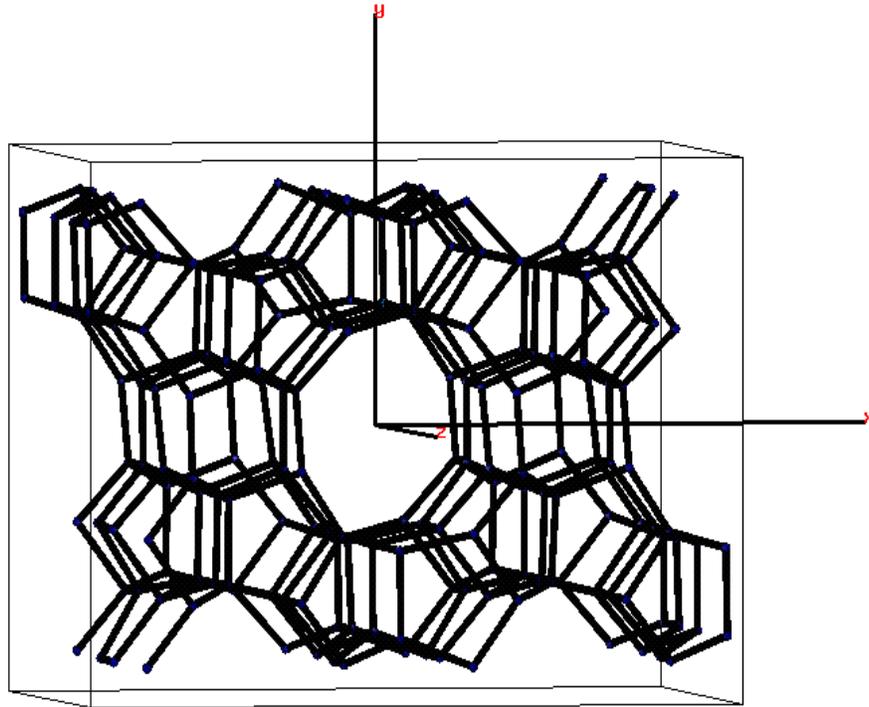


Figura 1.5: Estructura de ZSM-5.

ZSM-5 que no tiene aluminios se conoce como silicalita y es idéntica a la ZSM-5 [20]. La fórmula empírica por celda unitaria de la ZSM-5 es la siguiente [16]:

$$Na_n[Al_nSi_{96-n}O_{192}] \sim 16H_2On < 27 \quad (1.2)$$

La estructura de la ZSM-5 se clasifica dentro del grupo  $T_8O_{16}$  de acuerdo con la clasificación a la que corresponde la unidad secundaria de construcción. Esta consiste en unidades de ocho anillos de cinco tetraedros que se unen formando cadenas, las cuales al asociarse forman láminas cuya combinación produce la estructura tridimensional.

El sistema de canales de la ZSM-5 entra dentro del grupo de canales bidireccionales. Existen dos sistemas de canales en la estructura de la ZSM-5, uno rectilíneo y otro senoidal, a los que se ingresa a través de ventanas elípticas de 10 tetraedros, y que tienen un diámetro cercano a los 6 Å. En la Fig. 1.5 se muestran la estructura de la ZSM-5 y su sistema de canales.

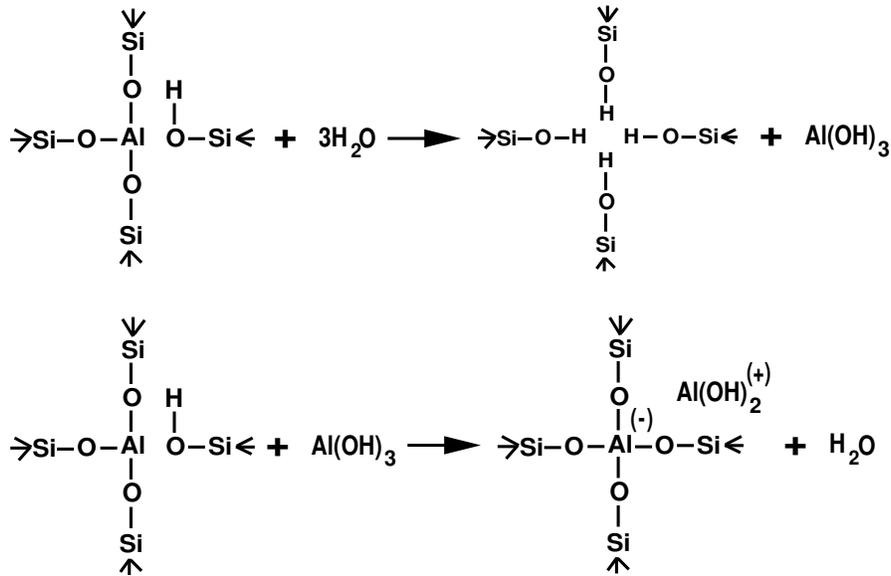
## 1.2 Modificación de la estructura de zeolitas y su relación con la acidez

En general, las zeolitas se sintetizan a pH alto, a partir de soluciones acuosas de aluminatos, silicatos de sodio e hidróxidos solubles de metales alcalinos [2, 3]. Mediante un proceso de condensación-polimerización de las especies de aluminatos y silicatos individuales se forma un gel. Este cristaliza en un sistema hidrotérmico cerrado a temperaturas que varían, generalmente, de la temperatura ambiente hasta casi 175 °C, produciendo así cristales de zeolita. En algunos casos se usan temperaturas más altas de 300 °C. La presión es aproximadamente equivalente a la presión de vapor saturado del agua a la temperatura designada. De esta forma se obtienen cristales de zeolitas con metales alcalinos como cationes de compensación.

Como ya se ha mencionado, la forma ácida de una zeolita corresponde a su forma protonada, por lo que se requiere intercambiar los metales alcalinos por protones. En el caso específico de la zeolita Y, se ha reportado el uso de acetato de amonio en el intercambio catiónico de sodio por protón [21]. Después del intercambio, la zeolita Y con amonio es lavada con agua destilada y secada a 120 °C durante dos horas con el fin de eliminar el agua adsorbida. Posteriormente se eleva la temperatura hasta 400, 500, 600, 700 u 800 °C a razón de 8 °C por minuto, manteniendo la muestra a la temperatura alcanzada durante dos horas. Este último calentamiento, conocido como proceso de activación térmica, corresponde a la calcinación o al calentamiento con vapor de agua de la zeolita Y intercambiada con amonio a diferentes temperaturas. De esta forma se promueve la eliminación de amoniaco y la formación de protones como cationes de compensación. En particular, el proceso de activación térmica realizado a 700 y 800 °C produce zeolita Y ultraestable, que es un catalizador de alta estabilidad térmica [14].

El proceso de activación térmica de las zeolitas protonadas promueve la exclusión de aluminio de la estructura así como su deshidroxilación [22, 23, 24]. Un mecanismo reportado para el proceso de desaluminización propone la intervención

del agua y la formación de una especie catiónica de aluminio[25], tal como se muestra en el siguiente esquema:



Un paso intermedio en este proceso, observado en el esquema, es la neutralización del sitio ácido de Brönsted por la especie  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Mediante el proceso de desaluminización se forma alúmina extrared y se obtienen zeolitas ricas en silicio cuya razón  $\text{Si}/\text{Al}$  depende de la temperatura de calcinación de la muestra. Esto se ha observado mediante RMN, tal como indican los siguientes datos, donde las razones  $\text{Si}/\text{Al}_{aq}$  y  $\text{Si}/\text{Al}_{red}$  han sido obtenidas mediante análisis químico y RMN, respectivamente[26]:

Temperatura de calcinación	$\text{Si}/\text{Al}_{aq}$	$\text{Si}/\text{Al}_{red}$
500 °C	2.6	3.3
600 °C	2.6	4.6
700 °C	2.6	4.8
800 °C	2.6	4.9

Las zeolitas activadas mediante este proceso, tienen, en general, cierta cristalinidad y poseen defectos tales como microporos de gran tamaño (7 a 20 Å) y mesoporos [21, 27, 28], además presentan acidez de Lewis y de Brönsted. La

caracterización de los sitios ácidos de Lewis sigue siendo materia de estudio, sin embargo, se cree que se localizan en la alúmina extrared formada por los átomos de aluminio segregados de la red. Las nanopartículas de alúmina en el interior de los poros de las zeolitas contienen aluminio de coordinación IV ( $Al^{IV}$ ), V ( $Al^V$ ) y VI ( $Al^{VI}$ ); los dos primeros han sido relacionados con dos tipos de sitios ácidos de Lewis [24]. Por su parte, los grupos hidroxilo puente entre un silicio y un aluminio proveen la acidez de Brönsted [26], cuya fuerza depende del ambiente local de los sitios ácidos [13]. Mediante algunos experimentos de RMN de  $^{29}Si$  e IR de CO quimiosorbido en zeolitas [22, 13], y también mediante estudios teóricos [29], se han observado dos tipos de sitios ácidos de Brönsted, uno de ellos es un ácido más fuerte que el otro. Este último tipo de sitio ha sido asociado con protones cercanos a átomos de aluminio aislados dentro de la red estructural, rodeados solamente de silicio en su segunda esfera de coordinación de átomos tetraédricos [30]. Los sitios ácidos mencionados intervienen en los procesos de rompimiento catalítico de hidrocarburos en la industria del petróleo.

### **1.2.1 Determinación estructural de zeolitas mediante IR y DRX**

Mediante espectroscopías de IR y DRX ha sido posible estudiar la estructura básica de las zeolitas como las diferentes distancias de enlace y ángulos [10, 19]; y los tetraedros que la conforman y su conformación espacial [31]. También se han determinado las posiciones de sodio y se ha sugerido la posición de protones en algunos casos [6, 10, 20]. Así mismo se han realizado estudios de deshidratación [32] y de cambios de simetría espacial [33].

Las distancias T-O (T = Si,Al) promedio típicas reportadas por estudios de espectroscopía de DRX son de 1.647 Å para zeolita Y [10], y de 1.59 Å para ZSM-5 [19]. Mientras que el valor promedio de ángulo T-O-T es de 141.6° para zeolita Y [10].

Los tetraedros que conforman la estructura de las zeolitas producen vibraciones en el infrarrojo medio que han sido localizadas en los intervalos de 950 a 1250  $\text{cm}^{-1}$  y de 420 a 500  $\text{cm}^{-1}$  [31]. Estas señales se observan en cualquier tipo de estructura zeolítica, ya que no dependen de ella. Los poros y cavidades de las zeolitas se observan en el infrarrojo en las regiones entre 500 y 600  $\text{cm}^{-1}$  y entre 300 y 420  $\text{cm}^{-1}$  [31]. Sus valores varían de acuerdo con la estructura zeolítica estudiada.

En el Capítulo 4 se reportan datos más específicos de IR y DRX que son comparados directamente con los resultados del presente trabajo.

### **1.2.2 Análisis de acidez en zeolitas mediante RMN**

La espectroscopia de RMN ha permitido también estudiar la estructura de las zeolitas, y actualmente se ha utilizado en el estudio de la acidez de las zeolitas. En especial la técnica de espectroscopía de RMN con giro al ángulo mágico de  $^{29}\text{Si}$ [34, 35] que consiste básicamente en eliminar el ensanchamiento de las señales de RMN, que se observa normalmente en los sólidos, y que se atribuye a interacciones anisotrópicas. Para ello, la muestra se gira alrededor de un eje inclinado a un ángulo de  $54^{\circ}44'$  (ángulo mágico), con respecto a la dirección del campo magnético. Las interacciones anisotrópicas contienen un término  $(3\cos^2\theta - 1)$  que para  $\theta = 54^{\circ}44'$  se vuelve cero.

A diferencia de las espectroscopías de IR y DRX, la RMN permite la caracterización de los sitios de sustitución de Si por Al, los sitios de desaluminización [24, 13] y los sitios ácidos, en especial los de Lewis [13, 35]. Una vez caracterizados los sitios ácidos, la RMN también proporciona información acerca de los mecanismos de activación y desactivación de los mismos, además de información estructural en general de la zeolita. Algunos estudios específicos de acidez en zeolitas mediante RMN han sido mencionados en el apartado anterior.

## 1.3 Covalencia y ionicidad de caparazones zeolíticos

Los cristales silícicos tales como el cuarzo o los caparazones de zeolitas silícicas se conocen como sólidos covalentes. Ello debido a que el enlace Si-O en estos sistemas presenta un carácter covalente fuerte; las cargas parciales de Si y O corresponden a la mitad de sus cargas formales de  $-1e$  y  $+2e$ , respectivamente, en estructuras silícicas [36].

En los aluminosilicatos, como la zeolita NaY, el intercambio de átomos de Si por Al modifica el carácter covalente de la estructura. De acuerdo con estudios de *ab initio* periódico, el enlace Al-O en  $Al_2O_3$  tiene un carácter iónico más fuerte que el enlace Si-O en sistemas  $SiO_2$  [37, 38]. Mediante el método de igualación de electronegatividades, el cálculo de las cargas promedio de oxígeno, silicio y aluminio en NaY son  $-0.823e$ ,  $+1.452e$ , y  $+1.228e$ , respectivamente [39]. El cambio en la covalencia de los enlaces en la estructura y la presencia de cationes de compensación generan un campo electrostático y un gradiente de campo dentro de las zeolitas que está íntimamente relacionado con sus propiedades ácidas [40].

Los estudios teóricos que se han llevado a cabo mediante simulaciones de dinámica molecular no toman en cuenta el carácter covalente de los enlaces involucrados en la estructura zeolítica. Por su parte, los métodos cuánticos emplean modelos de estructura zeolítica de tamaños que no proporcionan validez estadística. En el presente trabajo se empleó la dinámica molecular con un esquema llamado de transferencia de carga que permite simular sistemas grandes de zeolitas, de decenas de miles de partículas, tomando en cuenta la covalencia y ionicidad presentes en el caparazón zeolítico.

## Capítulo 2

# El método de dinámica molecular con transferencia de carga

En virtud de que en la literatura existen exposiciones del método de dinámica molecular a profundidad [41, 42, 43, 44] y de que el método de transferencia de carga está ampliamente explicado en el trabajo original en el cuál se publicó [45], en este capítulo se presentan solamente los aspectos del método de dinámica molecular que son necesarios para situar en un contexto autocontenido las exposiciones de la parametrización de potenciales de transferencia de carga y los resultados de las simulaciones de zeolitas que se usaron para probarlos.

## 2.1 Bases teóricas del método de dinámica molecular

El método de dinámica molecular consiste en el estudio del comportamiento microscópico de sistemas, mediante la solución numérica de las ecuaciones clásicas de movimiento de un sistema de  $N$  partículas colocadas en una celda de volumen fijo,  $V$ . El espacio que ocupa dicho volumen se conoce como celda computacional. Las partículas representan átomos, moléculas o iones. Las ecuaciones clásicas de movimiento pueden ser las ecuaciones de Newton o las ecuaciones de Hamilton. En las simulaciones llevadas a cabo en este trabajo se emplean las ecuaciones de Newton.

Al comienzo de un cálculo de dinámica molecular, a cada una de las  $N$  partículas se le asignan masa  $m_i$ , posición  $\mathbf{r}_i$  y velocidad  $\dot{\mathbf{r}}_i$ , donde  $i = 1, \dots, N$ . La masa corresponde a la masa atómica de cada partícula y la posición inicial corresponde a

su vez a la posición cristalográfica de cada partícula determinada mediante estudios experimentales de Difracción de Rayos X. La asignación de velocidades se lleva a cabo tomando en cuenta una distribución de Maxwell-Boltzmann apropiada para la temperatura de interés y se seleccionan de tal forma que el momento lineal total sea igual a cero. El sistema de partículas se encuentra aislado de sus alrededores por lo que una constante del sistema es el hamiltoniano dado por la suma de las energías totales cinética y potencial:

$$H_N(\mathbf{r}_i, \dot{\mathbf{r}}_i) = \frac{1}{2m_i} \sum_{i=1}^N |m_i \dot{\mathbf{r}}_i|^2 + U_N(\mathbf{r}_i) \quad (2.1)$$

donde  $U_N(\mathbf{r}_i)$ , con  $i = 1, \dots, N$ , es la energía potencial total del sistema.

Con base en la suposición de que las partículas interactúan mediante determinadas leyes de fuerza, sus trayectorias posteriores se calculan por medio de la integración de las ecuaciones clásicas de movimiento. De esta forma, la base de la dinámica molecular es el conocimiento de las fuerzas que actúan sobre cada partícula en cada paso de integración.

La interacción entre las  $N$  partículas del sistema se puede representar con la función potencial,  $U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N)$ , que depende de las posiciones de todas las partículas y que puede contener términos de uno, dos, tres o más cuerpos. Sin embargo, la forma más simple de representar las interacciones entre partículas es mediante un potencial por pares,  $\phi(r_{ij})$ , que determina la energía potencial total del sistema como:

$$U_N(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \phi(r_{ij}) \quad (2.2)$$

donde  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}| = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ , mientras que  $\phi(r_{ij})$  determina el tipo de interacción que tienen las partículas. Por ejemplo, si es una interacción electrostática para un sistema iónico, esta función será la conocida ley de Coulomb. En la sección 2.2 se trata con más precisión el tema de los potenciales de interacción.

Independientemente de la forma del potencial de interacción, las ecuaciones de

Newton, para  $i = 1, \dots, N$ , estarían dadas por:

$$\sum_i \frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i} \mathbf{f}_i(r_{ij}) = - \sum_i \sum_{j \neq i} \mathbf{a}_i(r_{ij}) = - \sum_i \ddot{\mathbf{r}}_i = - \sum_i \frac{1}{m_i} \sum_{j \neq i} \frac{1}{r_{ij}} \frac{d\phi}{dr_{ij}} \mathbf{r}_{ij} \quad (2.3)$$

donde  $\mathbf{f}_i$  y  $\mathbf{a}_i$  son la fuerza sobre y la aceleración de la partícula  $i$ , respectivamente, debido a su interacción con las  $N - 1$  partículas  $j$ . La ecuación 2.3 representa un conjunto de  $N$  ecuaciones diferenciales acopladas de segundo orden que se resuelven numéricamente. Los métodos estándares de solución de las ecuaciones diferenciales de movimiento están relacionados con la técnica de aproximación de diferencias finitas. La idea básica de esta técnica es la siguiente: dado un conjunto de información dinámica tal como las posiciones, velocidades y aceleraciones moleculares, o cualquier otra cantidad dinámica, en el tiempo  $t$ , se pretende obtener el mismo conjunto de cantidades en un tiempo posterior  $t + \Delta t$ . Para calcular las trayectorias de las partículas en un intervalo de tiempo finito  $t_{obs}$ , este procedimiento se repite varios miles de veces. El intervalo de tiempo  $\Delta t$ , o paso de integración, debe ser significativamente menor que el tiempo típico  $\tau$  que tarda una molécula en llevar a cabo su movimiento más rápido, por ejemplo, el periodo de la más alta frecuencia de vibración u oscilación. La elección de  $\Delta t$  depende tanto del método de solución de las ecuaciones de movimiento como de la naturaleza del sistema. El intervalo de tiempo finito  $t_{obs}$ , depende a su vez de las propiedades del sistema que se quieren estudiar y debe ser varios miles de veces el valor de  $\tau$ . Para simulaciones de zeolitas con el método de dinámica molecular los valores típicos para  $\Delta t$  son de  $[10^{-16}, 10^{-14}]$  segundos y para  $t_{obs}$  de  $[10, 500] \times 10^{-12}$  segundos.

Como ejemplo, uno de los métodos de integración de las ecuaciones diferenciales derivadas de la segunda ley de Newton, ecuación 2.3, es el algoritmo de Verlet. En este se hace una primera aproximación de las posiciones y velocidades de las partículas al tiempo  $t + \Delta t$  a partir de la configuración inicial, mediante una expansión en serie de Taylor alrededor del tiempo  $t$ .

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \Delta t \mathbf{v}_i(t) + \Delta t^2 \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} \quad (2.4)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \Delta t \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} \quad (2.5)$$

A partir de la segunda configuración se calculan las posiciones y las fuerzas según la ecuación 2.3 y posteriormente se emplean las siguientes ecuaciones:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + 2\mathbf{r}_i(t) + \Delta t^2 \frac{f_i(t)}{m_i} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t - \Delta t) + 2\Delta t \frac{f_i(t)}{m_i} \quad (2.7)$$

Con el objetivo de evitar efectos de superficie se simulan sistemas periódicos aplicando condiciones periódicas a la frontera. Estas se obtienen a través de la repetición periódica de la celda computacional, que contiene las  $N$  partículas, mediante traslaciones adecuadas, de tal forma que las  $N$  partículas siempre están contenidas en la caja computacional. Por lo tanto, si una partícula deja la caja original, una de sus imágenes entrará por el lado opuesto. Con esto se quiere representar al sistema, que generalmente corresponde a una o más celdas unitarias, como una red infinita.

La suma de fuerzas y de energías potenciales cuando se tienen condiciones periódicas a la frontera se realiza tomando en cuenta algunas aproximaciones. Si el potencial de interacción es de corto alcance, se considera una caja pequeña que tiene la misma forma y tamaño que la caja básica de simulación. La suma entonces se restringe a todas las partículas cuyos centros caen dentro de esta caja, es decir, una partícula central determinada interactúa con las imágenes periódicas más cercanas de las otras  $N - 1$  partículas. A esto se le conoce como la convención de la imagen mínima. Por lo tanto, el número de interacciones para un potencial aditivo por pares será  $N(N - 1)/2$ . En el caso de interacciones de largo alcance se emplean métodos reticulares como las sumas de Ewald [41], que incluyen las interacciones de un ion o una partícula con todas sus imágenes periódicas. Existen otros métodos llamados de campo de reacción que suponen que las interacciones de las partículas que se encuentran a una distancia mayor que una distancia de corte se pueden manejar en forma promediada.

### 2.1.1 Cálculo de la temperatura

Si un sistema descrito por la mecánica estadística clásica está en equilibrio a la temperatura absoluta  $T$ , cada término cuadrático independiente en su energía tiene un valor medio igual a  $KT/2$ ; esto se conoce como el teorema de equipartición de la energía [46]. Es decir, el valor medio de la energía cinética de una partícula viene dado por

$$\bar{\varepsilon}_i = \frac{1}{2}KT \quad (2.8)$$

donde  $i$  está relacionada con las diferentes componentes de la energía cinética, es decir, si la energía cinética se expresa como  $(mv^2)/2$ , el valor medio de la energía cinética sería igual a  $\bar{\varepsilon}_i = 3KT/2$  puesto que se suma la energía de  $v_x + v_y + v_z$ . De aquí, la energía cinética media de un número  $N$  de partículas, está dada por

$$\bar{E} = N\left(\frac{3}{2}KT\right) \quad (2.9)$$

De esta última expresión se despeja la temperatura. En las simulaciones de dinámica molecular se calcula la energía cinética instantánea en el tiempo  $t$ , a partir de las velocidades de las partículas. Con esta energía es posible entonces calcular la temperatura del sistema.

### 2.1.2 Cálculo de propiedades estructurales

Conforme el sistema evoluciona en el tiempo, eventualmente alcanza las condiciones de equilibrio termodinámico. Es entonces cuando se calculan las propiedades estadísticas de interés a partir de  $\mathbf{r}_i(t)$  y  $\dot{\mathbf{r}}_i(t)$ ,  $i = 1, \dots, N$ , obteniendo así promedios en el tiempo de la trayectoria del sistema en su espacio fase. El conjunto estadístico dentro del cual se resuelven las ecuaciones de movimiento de Newton en nuestras simulaciones es el conjunto microcanónico, en el cual se conservan la energía, el volumen y el número de partículas del sistema.

La forma de obtener el promedio en el tiempo de una propiedad macroscópica  $A_{obs}$  consiste en resolver las ecuaciones de movimiento en un número finito de

pasos de integración  $\Delta t_{obs}$  de longitud  $\delta t = t_{obs}/\Delta t_{obs}$ , es decir, como se muestra a continuación:

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{tiempo} = \frac{1}{t_{obs}} \sum_{i=1}^{\Delta t_{obs}} A(\Gamma(\delta\tau)) \quad (2.10)$$

En la sumatoria,  $\delta\tau$  simplemente representa un índice que involucra la sucesión de pasos de integración. En esta ecuación  $\Gamma$  representa una región del espacio fase en el que el sistema está en equilibrio termodinámico, en un tiempo dado  $\delta\tau$  x  $\Delta t_{obs}$ .

Una propiedad estadística de interés estructural es la función de distribución radial  $g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ , mediante la cual es posible realizar el análisis estructural del sistema en estudio, en el equilibrio, y comparar directamente el resultado de la simulación con experimentos de difracción de rayos X. La función de distribución radial es una función de correlación por pares que constituye una medida de la probabilidad de encontrar una partícula en la posición  $\mathbf{r}_2$ , dado que otra partícula se encuentra en  $\mathbf{r}_1$ . De esta forma, para una partícula dada, se observan señales en la  $g(r)$  a distancias a las cuales la probabilidad de encontrar otras partículas es grande. La función de distribución radial es evaluada de la siguiente forma en la simulación:

$$g(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \frac{V}{N_c N_j N_i} \sum_{it} \sum_j \frac{n_{i(j)}(k)}{4\pi r^2 \delta r} \quad (2.11)$$

En esta expresión,  $n_{i(j)}(k)$  es el número de partículas de especie  $i$  que se encuentran alrededor de una partícula de especie  $j$  en un cascarón esférico comprendido entre  $r$  y  $r + \delta r$ , denotado por  $(k) = (r_1, r_1 + \delta r)$ , en un tiempo dado  $t$ .  $N_c$  es el número de configuraciones del sistema, mientras que  $N_i$  y  $N_j$  son los números de partículas de tipo  $i$  y  $j$ , respectivamente. La doble sumatoria incluye la suma sobre el total de iteraciones del cálculo y la suma sobre todas las partículas de tipo  $j$ .

### 2.1.3 Cálculo de propiedades dinámicas

Con el fin de entender cómo se calcula el espectro de vibración de un átomo en la red es conveniente entender el significado de las funciones de autocorrelación de velocidades. Para ello, consideremos que tenemos un número grande de muestras

de la velocidad de una partícula o átomo en la red. Sean  $v_a$  y  $v_b$  las magnitudes de las velocidades de la partícula en dos momentos diferentes. La covarianza de  $v_a$  y  $v_b$ ,  $\sigma_{ab}$ , se define como

$$\sigma_{ab} = E(\{v_a - \mu_a\}\{v_b - \mu_b\}) = \lim_{M \rightarrow \infty} \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \{v_a - \mu_a\}\{v_b - \mu_b\} \quad (2.12)$$

en donde  $\mu$  es el promedio en el tiempo de las  $M$  muestras de velocidad. Dado que  $v_a$  y  $v_b$  son en realidad  $v(t)$  y  $v(t + \tau)$ , en donde  $\tau$  es un instante anterior en el tiempo, la ecuación anterior se puede escribir como

$$\sigma = E(\{v(t) - \mu\}\{v(t + \tau) - \mu\}) = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \{v(t) - \mu\}\{v(t + \tau) - \mu\} dt = R(\tau) - \mu^2 \quad (2.13)$$

donde

$$R(\tau) = \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(t + \tau) \rangle = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T v(t)v(t + \tau) dt \quad (2.14)$$

La ecuación 2.13 constituye la definición de la función de autocorrelación de velocidades de la partícula [47]. En general, la función de densidad espectral de la historia de velocidades de la partícula se puede definir como la transformada de Fourier de la función de autocorrelación, que constituye el espectro de vibración de dicha partícula, donde  $f$  es la frecuencia de vibración, y está dada por

$$G(f) = 4 \int_0^{\infty} R(\tau) \cos 2\pi f \tau d\tau \quad (2.15)$$

En los cálculos de dinámica molecular, las integrales se remplazan por sumatorias y la función de autocorrelación de velocidades se promedia sobre todas las partículas de cada especie. Nótese que el desarrollo anterior se hizo para una sola partícula. Cuando la historia de velocidades de las partículas se inicia en el tiempo cero y  $\tau = 0$ ,  $R(\tau) = \langle \mathbf{v}(0) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle$  que es simplemente el valor promedio en el equilibrio de  $v^2$ , que es igual a  $3KT/m$ , por el teorema de equipartición de la energía. Conforme evoluciona el tiempo, las partículas sufren colisiones y conforme se promedia sobre estas colisiones, cambia su velocidad tanto en dirección como en magnitud y la velocidad en el tiempo  $t$ ,  $\mathbf{v}(t)$ , estará cada vez menos correlacionada con su valor

inicial  $\mathbf{v}(0)$ . Después de un cierto número de colisiones la velocidad en ese tiempo estará completamente descorrelacionada con la velocidad inicial y la función de autocorrelación,  $R(\tau)$ , será igual a cero. Se puede esperar que la correlación de velocidades inicie con un valor  $R(0) = 3KT/m$  y decaiga exponencialmente a cero como función del tiempo. En los cálculos que se presentan en este trabajo, las funciones de autocorrelación de velocidades están normalizadas, por lo cual tienen un valor inicial igual a la unidad.

## 2.2 Potenciales de interacción

Dependiendo de las coordenadas de los átomos, pares, tripletes, etc., la energía potencial puede dividirse en varios términos:

$$U_N = \sum_i V_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} V_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} V_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.16)$$

El segundo término corresponde al potencial de interacción por pares de partículas que representa la interacción entre dos partículas en un sistema. El potencial por pares depende sólo de la magnitud de separación del par de átomos  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Este potencial se caracteriza a distancias grandes por un extremo final atractivo, esencialmente relacionado con la correlación entre las nubes electrónicas que rodean a los átomos. Además de esto, para especies cargadas la contribución de términos del potencial de Coulomb también está presente a distancias grandes. Cercano a la distancia de equilibrio de la interacción entre un par de partículas existe un pozo negativo que está relacionado con su energía de enlace. Finalmente, hay una pared repulsiva a distancias cortas que se atribuye al traslape de no-enlace entre nubes electrónicas. En la Fig. 2.1 se muestra un ejemplo del potencial de interacción por pares para la interacción Si-O. El potencial de interacción por pares debe reproducir adecuadamente las características típicas mencionadas.

En este trabajo, la contribución del potencial de Coulomb al potencial de interacción por pares para especies cargadas se modifica de tal forma que el valor

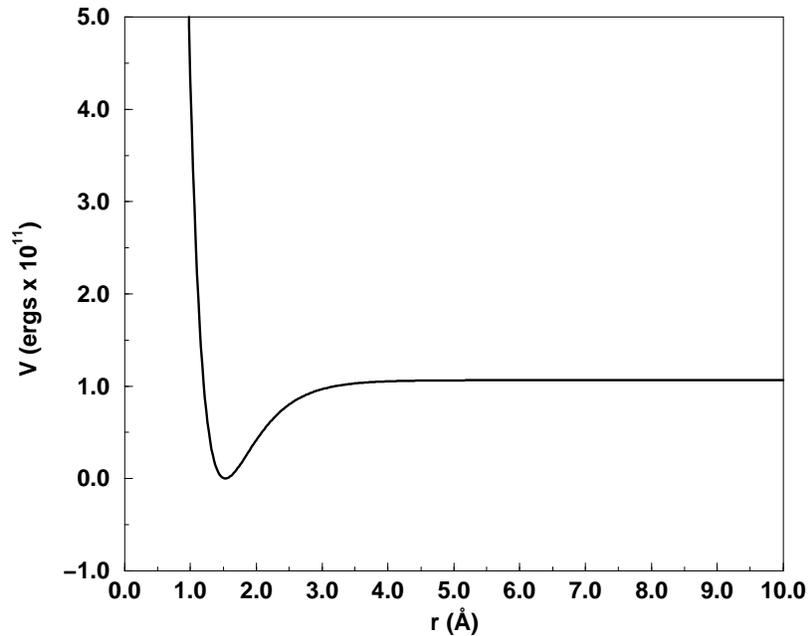


Figura 2.1: Potencial de interacción por pares tipo Morse para Si-O.

de la carga de una partícula determinada no sea fijo sino que también dependa de las coordenadas del resto de las partículas del sistema, y esto para cada una de ellas. Esto se introduce con el esquema de transferencia de carga que se describe a continuación.

## 2.3 Esquema de transferencia de carga

El esquema de transferencia de carga consiste básicamente en el cálculo de las cargas de las partículas en función del ambiente que rodea a cada una de ellas [45]. Para explicar este esquema se consideran un par de partículas  $A$  y  $B$  con cargas positiva y negativa,  $q^A$  y  $q^B$ , respectivamente. Se hace la suposición de que la estructura electrónica de ambas partículas es tal que cuando están a una cierta distancia una de la otra, se transfiere cierta carga de  $B$  a  $A$ , de tal manera que se forma un enlace covalente. Si ahora se hace la suposición de que la carga transferida

entre las dos partículas es una función de las coordenadas de las partículas  $i$  de tipo  $A$  y de las coordenadas de las partículas  $j$  de tipo  $B$ ,  $\mathbf{r}_i^A$  y  $\mathbf{r}_j^B$ , entonces la carga que tiene cada partícula en la interacción covalente  $A - B$ ,  $q_i^A$  y  $q_i^B$ , respectivamente, se calcula según las siguientes ecuaciones

$$q_i^A = q^A - \Delta q \sum_j f(\mathbf{r}_i^A, \mathbf{r}_j^B) \quad (2.17)$$

$$q_i^B = q^B + \Delta q \sum_i f(\mathbf{r}_j^B, \mathbf{r}_i^A) \quad (2.18)$$

donde el parámetro  $\Delta q$  de valor positivo, es la carga máxima que se puede transferir de  $B$  a  $A$  y  $f(R)$  es una función de transferencia de carga. Las ecuaciones 2.17 y 2.18 indican que, bajo las suposiciones anteriores, la carga de una partícula dada se calcula como su carga inicial más las cargas transferidas hacia o desde partículas del tipo opuesto. En la interacción covalente  $A - B$ , esto quiere decir que la carga de  $A$  en la interacción será menor que su carga inicial,  $q^A$ , por una cantidad igual al producto de la carga máxima transferida de  $B$  a  $A$  por la función de transferencia de carga, mientras que la carga de  $B$  será mayor que su carga inicial por la misma cantidad. Sin embargo, en el caso de  $B$  el resultado final también es una disminución en el valor absoluto de su carga en la interacción, debido a que su carga inicial,  $q^B$ , es negativa. El hecho de que el valor absoluto de la carga de ambas partículas disminuya tiene repercusiones en el cálculo de la contribución de la energía electrostática a la energía total de la interacción entre las partículas que intervienen en un enlace covalente, tal como se explicará en el siguiente capítulo. El proceso de transferencia de carga continúa durante un intervalo de distancias hasta alcanzar la distancia de equilibrio  $A - B$ . Las cargas finales de las partículas corresponden a las cargas en el equilibrio.

La función de transferencia de carga empleada en el cálculo de las cargas es una función empírica y ha sido determinada previamente y probada con simulaciones de dinámica molecular de  $\text{SiO}_2$  amorfo [45]. Esta depende de la distancia entre la partícula  $A$  y la partícula  $B$ , es decir, de  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i^A - \mathbf{r}_j^B|$ , y tiene la siguiente

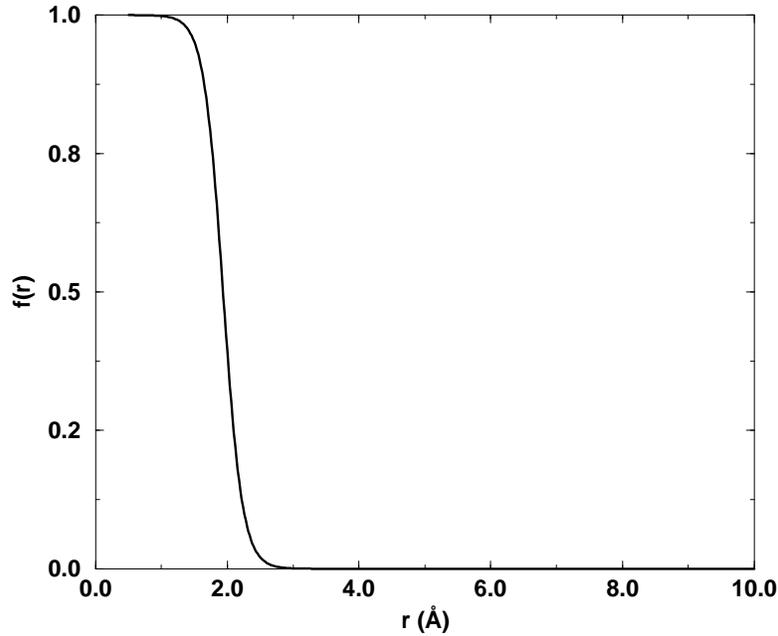


Figura 2.2: Función de transferencia de carga para la interacción Si-O [45].

fórmula empírica:

$$f(r_{ij}) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \left[ \frac{r_{ij} - r_{ab}}{\zeta} \right] \right\} \quad (2.19)$$

El parámetro  $\zeta$  determina el intervalo de distancias en el que ocurre el proceso de transferencia de carga, y, por lo tanto, puede ser interpretado como el intervalo de distancias  $A - B$  en el cual existe una interacción parcialmente covalente. El parámetro  $r_{AB}$  es el valor de distancia que corresponde a una carga transferida de  $\Delta q/2$ . Tomando en cuenta la ecuación 2.19, la función de transferencia de carga puede tomar valores en el intervalo  $[0, 1]$ . Cada valor de esta función multiplicado por 100 corresponde al porcentaje de carga transferida. Para el caso de Si-O, la función de transferencia de carga se muestra en la Fig. 2.2.

Debido a que con este esquema el valor de las cargas no es fijo sino que depende de las distancias entre pares de partículas, surgen fuerzas adicionales de atracción-repulsión que deben ser tomadas en cuenta en el cálculo de la fuerza total sobre una partícula dada en la simulación de dinámica molecular. Estas fuerzas son

dinámicamente conservativas ya que la energía electrostática total del sistema está determinada únicamente por las coordenadas de las partículas. A pesar de ello, el cálculo de las cargas tiene cierta dificultad. Si se tiene una partícula  $k$  que lleva a cabo un proceso de transferencia de carga con una partícula  $i$ , entonces la fuerza electrostática que actúa sobre la primera debido a una tercera partícula  $j$  dependerá no solo de las coordenadas de  $j$  y  $k$ , sino también de las coordenadas de  $i$ . Para un sistema de partículas  $\{k\}$  en el cual la carga,  $q_k$ , de cada partícula depende del conjunto total de coordenadas  $\{\mathbf{r}_k\}$ , la fuerza total de Coulomb  $\mathbf{f}_k^c$  sobre cada partícula del sistema se calcula según la siguiente expresión:

$$-\mathbf{f}_k^c = \frac{dV^c}{d\mathbf{r}_k} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{d(1/r_{ij})}{d\mathbf{r}_k} + \sum_i \sum_{j>i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{q_i}{r_{ij}} \frac{dq_j}{d\mathbf{r}_k} + \frac{q_j}{r_{ij}} \frac{dq_i}{d\mathbf{r}_k} \right) \quad (2.20)$$

El primer término del lado derecho es la ya conocida fuerza de Coulomb de dos cuerpos, mientras que el segundo término representa las fuerzas que surgen del proceso de transferencia de carga. La derivada de  $q_i$  con respecto al vector de posición  $\mathbf{r}_k$  es un elemento de una matriz cuadrada a la que nos referiremos como matriz de derivadas de la carga.

Tomando en cuenta que el proceso de transferencia de carga se realiza en un intervalo  $\zeta$  de distancias, muchos elementos de la matriz serán cero. Por lo tanto, el segundo término de la ecuación 2.20 se puede describir como

$$\sum_i \sum_{j>i} \left( \frac{q_i}{r_{ij}} \frac{dq_j}{d\mathbf{r}_k} + \frac{q_j}{r_{ij}} \frac{dq_i}{d\mathbf{r}_k} \right) = \sum_i \sum_{j\neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \frac{dq_i}{d\mathbf{r}_k} = \sum_i \frac{dq_i}{d\mathbf{r}_k} \sum_{j\neq i} \frac{q_j}{r_{ij}} \quad (2.21)$$

De esta manera, la suma sobre  $i$  se puede restringir al subconjunto de partículas  $\{k\}$  y aquellas vecinas de la partícula  $k$  con las cuales lleva a cabo un proceso de transferencia de carga.

De acuerdo con la ecuación 2.19, los elementos fuera de la diagonal ( $i \neq j$ ) de la matriz de derivadas de la carga están dados por la siguiente expresión:

$$\frac{dq_i}{d\mathbf{r}_k} = \frac{dq_j}{d\mathbf{r}_k} = -\frac{\Delta q}{2\zeta} \operatorname{sech}^2[(r_{ij} - r_{AB})/\zeta] \mathbf{r}_{ij} \quad (2.22)$$

Además de las fuerzas descritas, existe una fuerza adicional derivada del uso del esquema de transferencia de carga. Tal como se mencionó al inicio de este

capítulo, el cálculo de fuerzas de largo alcance, como las fuerzas electrostáticas, se realiza mediante las sumas de Ewald. La expresión de Ewald para la energía potencial total de un sistema periódicamente repetitivo de cargas incluye un término llamado de auto-energía,  $E^{auto}$ . Este término es constante en dinámica molecular convencional, sin embargo en el esquema de transferencia de carga dicho término es una función de las coordenadas. Por lo tanto su derivada respecto del vector de posición  $\mathbf{r}_k$  da lugar a una fuerza de transferencia de carga adicional,  $\mathbf{f}_k^{auto}$  sobre la partícula  $k$ , que se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\mathbf{f}_k^{auto} = -\frac{dE^{auto}}{d\mathbf{r}_k} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{k}{\sqrt{\pi}} \sum_i 2q_i \frac{dq_i}{d\mathbf{r}_k} \quad (2.23)$$

Para finalizar este capítulo cabe resaltar que el planteamiento descrito del esquema de transferencia de carga es general en el sentido de que la carga de una partícula depende de sus coordenadas relativas a todas las de las partículas de tipo opuesto que se encuentran en el sistema. Sin embargo, tomando en cuenta que físicamente una interacción covalente sólo se presenta entre vecinos cercanos, la transferencia de carga ocurre sólo entre primeros vecinos y sólo en un intervalo de distancias determinado por el parámetro  $\zeta$ .

# Capítulo 3

## Metodología

Con el fin de llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular de un sistema es necesario, en primer lugar, definir los potenciales de interacción que representarán a cada una de las diferentes interacciones presentes, que en este caso se trata de potenciales de interacción por pares de partículas. Sin embargo, cada uno de estos potenciales involucra parámetros cuyos valores dependen de ciertas características que definen al sistema en su estado de equilibrio, como cargas y distancias, y que por lo tanto es necesario determinar. En este trabajo, la obtención de los valores de los parámetros se basó en la comparación de la energía potencial calculada a partir del potencial de interacción por pares y la energía potencial obtenida mediante cálculos de primeros principios. Los parámetros así obtenidos fueron empleados en simulaciones de dinámica molecular de zeolitas Y silícica, sodalita silícica, silicalita, NaY, Na-sodalita y NaZSM-5. En este capítulo se describe paso a paso la metodología seguida durante la parametrización del potencial de transferencia de carga Al-O. Se detallan también los potenciales utilizados en las simulaciones para representar cada interacción presente en la estructura de las zeolitas mencionadas. Así mismo se describen en detalle los parámetros de control de las diferentes simulaciones llevadas a cabo.

### 3.1 Potenciales de interacción

La energía potencial por pares de partículas tiene dos contribuciones: una contribución energética de largo alcance,  $V^C$ , representada mediante el potencial de Coulomb, y una contribución de corto alcance que se representa en función del tipo de interacción de que se trate,  $V^{Ref}$ . La energía potencial total para cada interacción es la suma de ambas contribuciones,  $V^C + V^{Ref}$ . Como ejemplos de

potencial de corto alcance están el potencial repulsivo de Pauling, el potencial de Lennard-Jones y el potencial armónico tipo Hulbert-Hirschfelder. En el caso del potencial de Coulomb, la propuesta del presente trabajo consiste en calcular las cargas efectivas de las partículas utilizando la función de transferencia de carga descrita en el capítulo anterior, esto para las interacciones Al-O y Si-O. A continuación se presentan en general los tipos de potenciales utilizados en este trabajo, donde  $r_{ij}$  es la distancia entre la partícula  $i$  y la partícula  $j$ .

*Potencial de repulsión de Pauling.* Este potencial normalmente se utiliza para representar repulsiones estéricas. En este trabajo, las interacciones para las que se utilizó este potencial son: Si-Si, Si-Al, Si-Na, O-O, O-Na, Al-Al, Al-Na y Na-Na. La forma del potencial es la siguiente

$$V(r_{ij}) = \frac{e^2 \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{r_{ij}}\right)^9}{9(\sigma_i + \sigma_j)} \quad (3.1)$$

donde los parámetros  $\sigma_i$  y  $\sigma_j$  representan los radios iónicos efectivos de las partículas  $i$  y  $j$ ; en este trabajo se emplearon los radios iónicos de Shannon y Prewitt[48]. En el caso de la interacción entre dos partículas de la misma especie,  $\sigma_i$  y  $\sigma_j$  son iguales. En la Fig. 3.1(a) se observa la gráfica del potencial de Pauling que corresponde a la interacción Si-Si.

*Potencial covalente de Hulbert-Hirschfelder.* El potencial de Hulbert-Hirschfelder es un potencial armónico tipo Morse modificado que en combinación con el potencial de Coulomb que toma en cuenta transferencia de carga, es utilizado para representar interacciones de tipo covalente. Este potencial se eligió para representar las interacciones Si-O y Al-O ya que se tomó como precedente su uso en la simulación de dinámica molecular con transferencia de carga de dióxido de silicio amorfo[45]. En la Fig. 3.1(b) se muestra la gráfica del potencial total para Si-O, potencial de Hulbert-Hirschfelder + potencial de Coulomb con transferencia de carga, mientras que en la Fig. 3.1(c) se presenta la gráfica de la función de transferencia de carga para esta interacción. Para  $T = \text{Si, Al}$ , y  $X = (r_{ij} - r_{eq}^{TO})/a_{TO}$ ,

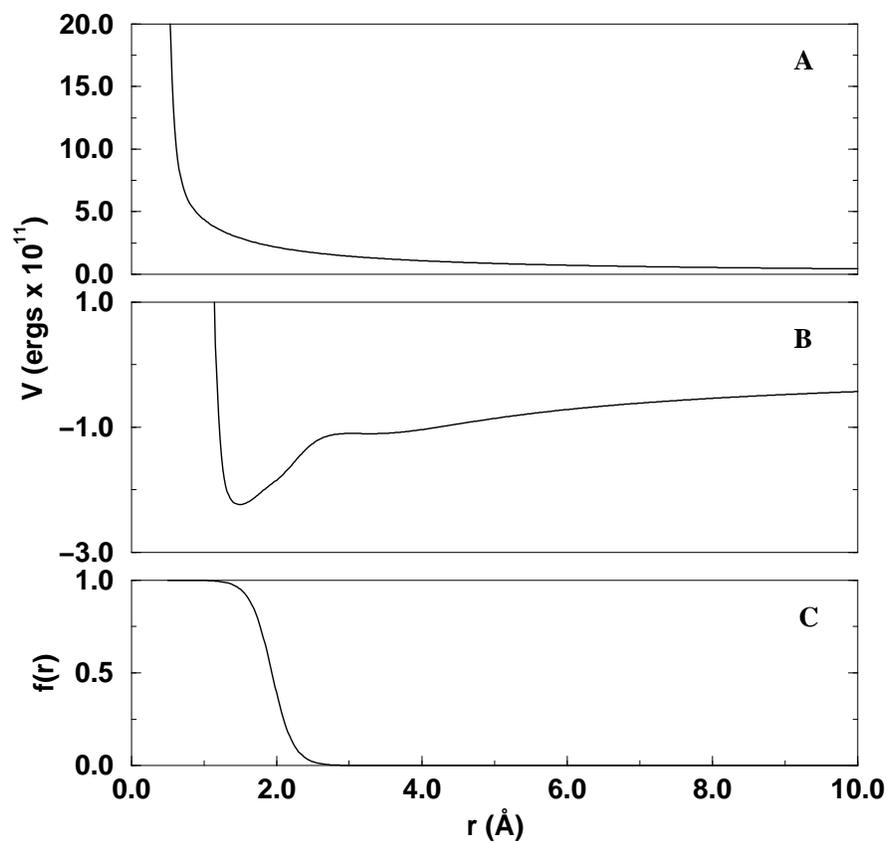


Figura 3.1: Potenciales de interacción A) Si-Si y B) Si-O. C) Función de transferencia de carga de Si-O.

el potencial tiene la siguiente forma:

$$V(r_{ij}) = \varepsilon_{TO}\{(1 - e^{-X})^2 + c_{TO}X^3(1 + b_{TO}X)e^{-2X} - 1\} \quad (3.2)$$

El primer término del lado derecho de la igualdad es el potencial estándar de Morse, con una profundidad  $\varepsilon$  del pozo de energía potencial, un mínimo en  $r_{ij} = r_{eq}$ , y con curvatura  $a$  en el mínimo de la curva de energía potencial. El término que contiene los parámetros  $b$  y  $c$  asegura que el potencial total se aproxime a cero suavemente para  $r_{ij} > r_{eq}$ , esto es, para la región en la que ocurre transferencia de carga significativa. Los parámetros a ajustar son  $\varepsilon$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y  $r_{eq}$ . Para el caso de la interacción Al-O, los valores iniciales de estos parámetros, es decir los valores de los cuales se parte para iniciar el ajuste de parámetros, son los mismos que aquéllos de los parámetros ajustados previamente para Si-O, excepto la distancia en el mínimo del potencial,  $r_{eq}$ , cuyo valor se aproximó a la distancia cristalográfica Al-O.

*Potencial de Coulomb.* Todas las interacciones tienen contribución de potencial de Coulomb al potencial total. La forma del potencial es la siguiente

$$V(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

donde las cargas de las partículas  $i$  y  $j$ ,  $q_i$  y  $q_j$ , respectivamente, son los parámetros a ajustar en el potencial de Coulomb.

En el caso específico de interacciones en las que participa el Na, el valor inicial de su carga corresponde a su carga efectiva, mientras que el resto de las partículas participa con una carga cuyo valor depende de su participación en un proceso de transferencia de carga. Por ejemplo para la interacción Si-Na, la carga del silicio depende de si hay transferencia de carga con sus oxígenos vecinos y la carga del sodio es su carga efectiva pues no participa en ningún proceso de transferencia de carga. Algo similar sucede con las interacciones tipo Pauling + Coulombiano, Si-Al, Si-Si, Al-Al y O-O, pues el valor de la carga de cada partícula en estas interacciones está en función de su posible participación en el proceso de transferencia de carga. Esto resulta de especial relevancia, pues se puede inferir que

alguna modificación en los valores de los parámetros de transferencia de carga se ve reflejada no sólo en las interacciones Si-O y Al-O, sino también en el resto de las interacciones. El caso del oxígeno es especial pues transfiere carga tanto con el Si como con el Al, y los valores de los parámetros involucrados en la transferencia de carga de Si-O y Al-O deben reproducir la carga del oxígeno en el equilibrio para ambas situaciones al mismo tiempo.

En las interacciones en las que está directamente involucrada la transferencia de carga, *i.e.* Si-O y Al-O, las cargas de las partículas se calculan tomando en cuenta la función de transferencia de carga que fue descrita en el capítulo anterior

$$f(r_{TO}) = \frac{1}{2} \left\{ 1 - \tanh \left[ \frac{r_{TO} - r_{ab}^{TO}}{\zeta_{TO}} \right] \right\} \quad (3.4)$$

Tomando en cuenta esta función, el cálculo de las cargas sería como sigue

$$q_i^{Al} = q_I^{Al} - \Delta q_{AlO} \sum_j f(r_i^{Al}, r_j^O) \quad (3.5)$$

$$q_j^O = q_I^O + \Delta q_{TO} \sum_i f(r_j^O, r_i^{Al}) \quad (3.6)$$

donde  $q_I^{Al}$  y  $q_I^O$  son las cargas iniciales respectivas del Al y el O. Los parámetros a ajustar, para la interacción Al-O, son  $\zeta_{AlO}$ ,  $r_{ab}^{AlO}$ ,  $\Delta q_{AlO}$ ,  $q_I^{Al}$  y  $q_I^O$ . Un ejemplo del potencial de Coulomb con transferencia de carga se observa para Si-O en la Fig. 3.1(b). Es importante resaltar lo que se mencionó en el capítulo anterior, es decir, que las cargas se calculan de la forma descrita en las ecuaciones 3.5 y 3.6 sólo si la distancia entre la partícula  $i$  y la partícula  $j$  entra dentro del intervalo de distancias en el cual ocurre la transferencia de carga.

El potencial utilizado para las interacciones Si-O y Al-O, es decir, potencial de Hulbert-Hirschfelder + potencial de Coulomb con transferencia de carga, representa un enlace parcialmente covalente. A una distancia T-O mayor que la distancia a la cual comienza la transferencia de carga, distancia determinada por los parámetros  $\zeta_{TO}$ ,  $r_{ab}^{TO}$  y  $r_{eq}^{TO}$  en la ecuación 3.4, predomina el potencial de Coulomb y por lo tanto la interacción T-O es predominantemente iónica. Al acercarse las partículas involucradas a la distancia a la que comienza la transferencia de carga,

Cuadro 3.1: Potenciales de interacción y sus respectivos parámetros. El significado de las letras mayúsculas y de los símbolos se encuentra explicado en el texto.

Interacción	Potencial de Interacción	Parámetros involucrados
Si-Si	P + C	$\sigma_{Si}, q_{Si}$
Si-O	HH + CTC	$\varepsilon_{SiO}, a_{SiO}, b_{SiO}, c_{SiO}, r_{eq}^{SiO}, q_i^{Si}, q_i^O, \Delta q_{SiO}, \zeta_{SiO}, r_{ab}^{SiO}$
Si-Al	P + C	$\sigma_{Si}, \sigma_{Al}, q_{Si}, q_{Al}$
Si-Na	P + C	$\sigma_{Si}, \sigma_{Na}, q_{Si}, q_{Na}$
O-O	P + C	$\sigma_O, q_O$
O-Al	HH + CTC	$\varepsilon_{AlO}, a_{AlO}, b_{AlO}, c_{AlO}, r_{eq}^{AlO}, q_i^{Al}, q_i^O, \Delta q_{AlO}, \zeta_{AlO}, r_{ab}^{AlO}$
O-Na	P + C	$\sigma_O, \sigma_{Na}, q_O, q_{Na}$
Al-Al	P + C	$\sigma_{Al}, q_{Al}$
Al-Na	P + C	$\sigma_{Al}, \sigma_{Na}, q_{Al}, q_{Na}$
Na-Na	P + C	$\sigma_{Na}, q_{Na}$

el valor de su carga efectiva disminuye conforme la distancia entre ellas disminuye, hasta que se ha transferido alrededor de un 90% de carga en la distancia de equilibrio T-O. Durante este proceso de transferencia de carga, el potencial de Coulomb es menos predominante, y la disminución en la energía electrostática es compensada por la energía que aporta el potencial de Hulbert-Hirschfelder, que se vuelve cada vez más importante.

Para resumir lo descrito acerca de los potenciales de interacción utilizados en este trabajo, en el Cuadro 3.1 se recogen las diferentes interacciones junto con los potenciales de interacción correspondientes, donde P, HH, C y CTC se refieren a los potenciales de Pauling, Hulbert-Hirschfelder, Coulomb y Coulomb con transferencia de carga, respectivamente. Los parámetros que se repiten para dos interacciones distintas, como las cargas iniciales o los radios atómicos de las partículas, tienen un único valor sin importar que sean incluidos en diferentes potenciales de interacción.

## 3.2 Parametrización de potenciales de interacción

La parametrización de potenciales de interacción consiste en la determinación de los valores de los parámetros enlistados en el Cuadro 3.1, de tal forma que se reproduzcan ciertas características mínimas del sistema en estado estático. Con el fin de obtener los valores de los parámetros involucrados en el potencial de transferencia de carga para la interacción Al-O, se utilizaron datos energéticos obtenidos a partir de cálculos de primeros principios de Hartree-Fock periódico (PHF, por sus siglas en inglés) de un modelo de zeolita tipo chabacita. Por motivos de claridad se describe a continuación la manera en la que se obtuvieron estos datos, sin embargo, cabe aclarar que estos cálculos no forman parte del presente trabajo. Los datos *ab initio* provienen de cálculos realizados en el nivel de teoría PHF que funciona dentro del código de CRYSTAL95[49]. El modelo de chabacita usado en estos cálculos consiste en una estructura con composición  $\text{AlSiO}_4\text{H}$ , en la que los átomos de aluminio y de silicio se encuentran en posiciones alternadas a lo largo de todo el caparazón, mientras que los grupos OH puente apuntan hacia el centro del anillo de ocho tetraedros. La celda unitaria es pequeña, de 36 átomos pesados, y tomando en cuenta la alternancia mencionada de átomos de Si y Al, se utilizó una razón Si/Al baja. El conjunto de bases empleado es un conjunto estándar de valencia dividida (*split valence*) de orbitales contraídos tipo gaussianas (CGTO, por sus siglas en inglés). Este conjunto de bases se utilizó para Si (6-21G(d)), O(6-311G(d)) y H(6-31G(p)). En el caso del aluminio se empleó un conjunto CGTO no estándar 8/511/1(s/sp/d), que fue diseñado para ser usado en silicoaluminatos cristalinos[50]. Los datos provienen de dos series de cálculos que reproducen la dependencia de las energías PHF total y electrostática con la posición del átomo de aluminio dentro del caparazón de la zeolita. Para cada serie, el átomo de aluminio se desplaza en las tres direcciones a posiciones cercanas a su posición de equilibrio, manteniendo fijos el resto de los parámetros geométricos. La simetría del sistema se mantiene pues los cambios en la posición se llevan a cabo simultáneamente

en átomos simétricamente equivalentes. Respecto a los parámetros de control de exactitud numérica en las evaluaciones de las integrales en el código CRYSTAL, los datos se obtienen utilizando los valores preestablecidos[49]. El término electrostático de la energía PHF total se calcula utilizando la aproximación multipolar que utiliza el código[49]. El muestreo de las zonas de Brillouin se lleva a cabo usando un factor de encogimiento de 2.

Los datos *ab initio* fueron utilizados como referencia para reproducir la energía potencial de interacción por pares, utilizando para ello un programa de ajuste de potenciales de interacción elaborado en nuestro grupo de investigación. Como primer paso, dicho programa calcula la energía potencial de las diferentes interacciones que existen en el sistema en estudio, utilizando un juego de parámetros; esto lo hace para cada una de las configuraciones de los cálculos energéticos de primeros principios. Con ese juego de parámetros, cada valor energético obtenido en cada configuración es comparado con las energías *ab initio* correspondientes; esto se repite modificando los parámetros tomando en cuenta una variación máxima de los mismos que se introduce como parámetro de control del programa. Para cada juego de parámetros modificados el programa calcula la diferencia entre la energía potencial y la energía de cálculos *ab initio*, y el cuadrado de esta diferencia se minimiza de tal forma que su valor sea muy cercano a cero. Para ello, el programa utiliza una combinación de varios métodos de optimización entre los que se encuentran el método de Newton-Raphson y el método de pendiente máxima. El cuadrado de la suma de dichas diferencias es tomado como medida de error de la optimización, con base en el criterio de mínimos cuadrados. Cabe mencionar que, tomando en cuenta la forma de los potenciales que se emplean en el presente trabajo, la optimización involucra una regresión múltiple no lineal, y por lo tanto, la variación de un parámetro en principio no es la misma que la de otro. Para garantizar que los parámetros cambien proporcionalmente, en el programa se ha incluido la normalización de los mismos. También es importante mencionar que, debido a que el dato energético *ab initio* no corresponde solamente a la energía

potencial, es necesario utilizar una energía de referencia en la cual se incluye la energía electrónica de todos los átomos que forman el sistema y la energía de interacción entre los átomos, diferente a la energía potencial. Esta energía de referencia se sustrae de la energía *ab initio*, de tal forma que lo que realmente se compara con el dato energético obtenido del potencial de interacción propuesto es la diferencia entre las dos energías, la *ab initio* y la de referencia. Sin embargo, como dicha energía depende del modelo utilizado para hacer cálculos, ésta constituye un parámetro más en el ajuste de potenciales.

### 3.3 Simulaciones de dinámica molecular

Con el fin de validar el potencial de transferencia de carga para la interacción Al-O se llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular. La transferibilidad del potencial a diferentes sistemas se probó mediante la comparación de los resultados de simulación de zeolita Y a temperatura ambiente, 298.15 K, con los de simulación de sodalita y ZSM-5 a la misma temperatura. Con el objetivo de observar el efecto de la sustitución de aluminios en la estructura zeolítica, se utilizaron tanto sistemas puramente silícicos como sistemas con un átomo de aluminio por celda unitaria, y con 54 y 7 átomos de aluminio por celda unitaria distribuidos aleatoriamente para las zeolitas NaY y NaZSM-5, respectivamente. El Cuadro 3.2 muestra los sistemas simulados junto con el número de partículas que representan a cada especie, y las razones Si/Al correspondientes a cada sistema. La configuración inicial de cada sistema partió de la configuración de la estructura ideal respectiva. En el caso de los sistemas IV, V y VI, un número de átomos de silicio fueron sustituidos por átomos de aluminio tomando en cuenta la regla de exclusión de Lowenstein que prohíbe la sustitución de átomos de silicio separados por una distancia igual o menor que 3.25 Å, es decir, evita configuraciones Al-O-Al. Estos números se muestran en la cuarta columna del Cuadro 3.2. Se utilizaron átomos de sodio como cationes de compensación que fueron colocados aleatoriamente en el interior

Cuadro 3.2: Composición de los sistemas simulados. NA = número de partículas de la especie A.

Sistemas simulados	NSi	NO	NAI	NNa	Razón Si/Al
I. Sodalita silícica	12	24	-	-	$\infty$
II. Silicalita	192	384	-	-	$\infty$
III. Zeolita Y silícica	192	384	-	-	$\infty$
IV. Na-sodalita	11	24	1	1	11
V. NaZSM-5	a) 191	384	1	1	191
	b) 185	384	7	7	26.43
VI. NaY	a) 191	384	1	1	191
	b) 138	384	54	54	2.56

de las cavidades de cada sistema. Con el fin de que el sistema se equilibrara por sí mismo, las distancias T-O no fueron corregidas al sustituir los átomos de silicio por átomos de aluminio. Tanto la sodalita como la zeolita Y se colocaron en cajas cúbicas de lados 8.89 y 25.028 Å, respectivamente. La ZSM-5 fue simulada en una caja ortorrómbica con  $L_x = 26.8$ ,  $L_y = 19.9$  y  $L_z = 20.1$  Å.

Para cada sistema se realizó una dinámica molecular de termalización de 5 ps, durante la cual las velocidades de todas las partículas se rescalaron hasta obtener 298.15 K. Posteriormente, cada muestra se sometió a una dinámica molecular de relajación de 5 ps con el fin de equilibrar el sistema. Finalmente se llevó a cabo una dinámica molecular de producción de 10 ps para cada sistema. Debido a que el muestreo de cargas con una sola celda unitaria de silicalita no produjo una distribución de carga confiable, fue necesario hacer una simulación más en este sistema pero con 8 celdas unitarias (8 c.u.), con 768 átomos de Si y 1536 átomos de O. El tiempo total de simulación fue el mismo, repartido de la siguiente forma: 10 ps de termalización, 5 ps de relajamiento y 5 ps de producción, a una temperatura promedio de 298 K. Cabe aclarar que se escogió este sistema por el hecho de presentar ciertas características particulares observadas experimentalmente, lo cual se menciona con más detalle en el siguiente capítulo. La conservación de energía durante el cálculo de dinámica molecular fue monitoreada mediante el cálculo de

un porcentaje de error que corresponde a la diferencia entre el valor mínimo y el valor máximo de la energía total durante una simulación, esto se toma como valor de error. En las simulaciones realizadas, la conservación de energía fue del orden de 99.8% durante la simulación, con un paso de integración  $\Delta t = 10^{-15}$  segundos. Las simulaciones se realizaron utilizando el código SIMULA[51], en la Cray Y-MP4/464 del centro de supercómputo de la UNAM.

### 3.3.1 Análisis de resultados

Para cada sistema simulado se obtuvieron las funciones de distribución radial,  $g(r)$ , para las interacciones más significativas. Así mismo se obtuvieron las distribuciones de carga de las diferentes partículas como un promedio en el tiempo de los valores de carga que se acumularon durante el tiempo total de simulación. Finalmente, una forma más de analizar el resultado de las simulaciones es mediante el análisis de los espectros de vibración que se calculan a partir de las velocidades de las partículas durante la simulación, tal como se explicó en el capítulo anterior. Las condiciones en las que se obtuvieron los diferentes espectros de vibración se mencionan en el Capítulo 4.

Con el fin de obtener el espectro simulado de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de la zeolita NaY, se hizo el análisis de la distribución de cargas de los átomos del sistema. Se le dio especial importancia al análisis de carga de Si, ya que se tiene información experimental para comparar con los resultados de simulación. Tomando en cuenta el resultado de dicho espectro simulado, el paso a seguir fue la búsqueda de una relación analítica entre la carga obtenida mediante la simulación y el desplazamiento químico reportado experimentalmente en espectros de RMN. Esto se hizo mediante el análisis de distribución de carga de Si en el sistema de 8 c.u. de silicalita. Con el objetivo de compararla con la zeolita NaY, se obtuvo también la distribución de cargas de la zeolita Y silícica.

Por cuestiones de seguimiento en la discusión de los resultados del trabajo, en

el siguiente capítulo se incluye un apartado en el que se detalla la forma en la que se relacionó la distribución de cargas con el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$ , tanto para NaY como para silicalita (8 c.u.). Así mismo se hace un desarrollo de la correlación carga-desplazamiento químico obtenida.

## Capítulo 4

# Resultados y discusión

Los parámetros del potencial de transferencia de carga para Al-O, ajustados mediante la metodología descrita en el Capítulo 3, se reportan en este capítulo. Estos fueron validados mediante las simulaciones de dinámica molecular que se describieron de igual forma en el capítulo anterior.

La validación del potencial de transferencia de carga Al-O involucra la reproducción de características estructurales de las zeolitas como resultado de su uso en la simulación de dinámica molecular. Otra condición que debe cumplir el nuevo potencial es la transferibilidad, es decir, este debe ser útil para diferentes estructuras con ambiente químico similar y para simulaciones de una estructura a diferentes temperaturas. Los resultados de las simulaciones de dinámica molecular de mayor relevancia respecto a la estructura de las zeolitas son las funciones de distribución radial. Tomando en cuenta que el potencial de la interacción Al-O es de transferencia de carga, las distribuciones de carga también son datos relevantes en lo que se refiere a la validación de este potencial. En especial, las distribuciones de carga permiten la obtención del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  a partir de distribuciones de carga del silicio en la estructura zeolítica, dada una correlación entre la carga efectiva del átomo de silicio y el desplazamiento químico en el espectro de RMN. La comparación entre el espectro simulado y el correspondiente experimental, constituye una prueba más para la validación del potencial Al-O, dado que la presencia de Al en una estructura zeolítica modifica el ambiente químico de sus átomos de silicio vecinos.

En este capítulo se presentan los resultados tanto del ajuste del potencial de transferencia de carga Al-O, como de las simulaciones de dinámica molecular en las que se utilizó por primera vez este potencial. En base a su comparación con datos experimentales disponibles, se hace una discusión de estos resultados, enfocada

Cuadro 4.1: Parámetros ajustados del potencial de interacción AlO.

Parámetros de potencial de Hulbert-Hirschfelder
$\varepsilon_{AlO} = 0.83723 \times 10^{-18} \text{ J}$
$a_{AlO} = 0.48345 \text{ \AA}$
$b_{AlO} = 0.58059$
$c_{AlO} = 0.20315$
$r_{eq}^{AlO} = 1.75727 \text{ \AA}$
Parámetros de potencial de Coulomb con transferencia de carga
$\zeta_{AlO} = 0.5140 \text{ \AA}$
$r_{ab}^{AlO} = 2.0361 \text{ \AA}$
$\Delta q_{AlO} = 0.125 e$
$q_i^{Al} = 2.4 e$
$q_i^O = -1.62812 e$

principalmente a la reproducción de algunas características estructurales básicas como las distancias entre partículas y la distribución de carga.

## 4.1 Parametrización del potencial de transferencia de carga Al-O

La parametrización del potencial de transferencia de carga Al-O dio como resultado los valores de parámetros que se enlistan en el Cuadro 4.1.

Tal como se describió en los capítulos 2 y 3, los parámetros que determinan la forma de la función de transferencia de carga son  $\zeta_{TO}$  y  $r_{ab}^{TO}$ . En este trabajo, el proceso de transferencia de carga para Al-O ocurre en el intervalo de distancias de 0.8 a 3.15 Å; mientras que a 2.036 Å se transfiere la mitad de la carga total que se puede transferir, de acuerdo con los valores de los parámetros  $\zeta_{AlO}$  y  $r_{ab}^{AlO}$  del Cuadro 4.1. Esto también se observa claramente en la gráfica de la función de transferencia de carga obtenida para Al-O que se muestra en la parte de abajo de la Fig. 4.1, en la que el punto de inflexión de la curva da el valor del parámetro

$r_{ab}^{AlO}$ , que corresponde al 50% de la carga transferida. La inclinación de la curva, es decir, la rapidez con la que se alcanza un 0% de transferencia a una distancia mayor que la distancia de equilibrio, está determinada por el parámetro  $\zeta_{AlO}$ , el cual está relacionado con la distancia a la que una interacción comienza a tener carácter covalente. Este es un parámetro empírico en el sentido de que no se obtuvo de datos precisos acerca de la dispersión de la nube electrónica del aluminio y del oxígeno en la interacción covalente Al-O. A pesar de ello, a partir del valor de este parámetro es posible inferir que, según el esquema de transferencia de carga, la interacción Al-O puede ser considerada de tipo covalente entre las distancias 0.8 y 3.15 Å. Mediante el uso de los parámetros obtenidos de la función de transferencia de carga, es posible conocer los diferentes valores que puede tener dicha función para Al-O. Tomando en cuenta estos valores y las ecuaciones 3.5 y 3.6, los valores de los parámetros  $\Delta q_{AlO}$ ,  $q_i^{Al}$  y  $q_i^O$  tienen que ser tales que los valores de las cargas finales del aluminio y del oxígeno en la interacción Al-O en el equilibrio sean iguales o cercanos a valores ya reportados por cálculos *ab initio* para zeolitas protonadas[52, 53]. Más aún, el valor del parámetro  $q_i^O$  es especial, ya que está involucrado en el proceso de transferencia de carga para dos interacciones al mismo tiempo: Si-O y Al-O. El valor obtenido para este parámetro en el ajuste realizado es capaz de reproducir las correspondientes distancias promedio en el equilibrio para zeolitas y también las cargas de Si y Al en la interacción, tal como se reporta más adelante en el análisis de funciones de distribución radial y de distribución de cargas. De acuerdo con los resultados del ajuste, el aluminio participa con una carga inicial de 2.4 e, y a 3.15 Å comienza a transferir carga hasta quedar con una carga final de  $2.4 - \Delta q_{AlO}$ . El oxígeno, con una carga inicial de -1.62812 e, transfiere carga primero con el silicio y después con el aluminio, hasta quedar con una carga de  $1.62812 - \Delta q_{SiO} - \Delta q_{AlO}$ .

Como se ha mencionado ya en varias ocasiones a lo largo de esta exposición, el proceso de transferencia de carga entre dos partículas depende de las partículas involucradas en la interacción, de la distancia entre ellas y del hecho de que alguna

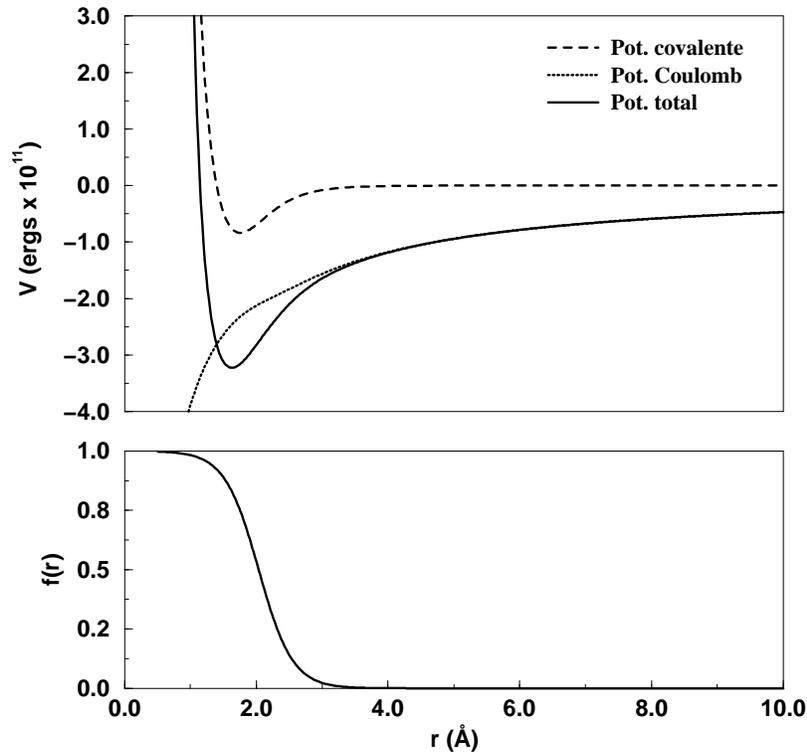


Figura 4.1: Gráfica del potencial de AlO.

de ellas participe en dos procesos de transferencia de carga diferentes, como por ejemplo el oxígeno. Como consecuencia, los valores de las cargas de las partículas que intervienen en un proceso de transferencia de carga dependen de estos mismos factores. Este hecho se refleja claramente para Al-O en el valor de la energía electrostática a diferentes distancias Al-O, cuya gráfica se muestra en la parte de arriba de la Fig. 4.1 como el potencial de Coulomb con transferencia de carga. En ésta se observa claramente que el potencial de Coulomb es más importante para la interacción Al-O que para Si-O puesto que el proceso de transferencia de carga es más suave en la primera que en la segunda, y su valor energético siempre tiende a aumentar en el primer caso. Además, el potencial de Coulomb con transferencia de carga de Al-O, a diferencia del de Si-O, se parece más a un potencial de Coulomb típico. Todo esto se debe principalmente al parámetro  $\Delta q$ , cuyo valor debe ser mayor mientras más covalente sea una interacción. De hecho, esto se observa en los parámetros obtenidos para Al-O, ya que el valor de  $\Delta q_{AlO}$  es menor que el

correspondiente valor reportado para Si-O[45].

Respecto al potencial de Hulbert-Hirschfelder, es importante resaltar que, tal como se puede observar en el Cuadro 4.1, el valor del parámetro  $r_{eq}^{AlO}$  corresponde sólo a la distancia en el mínimo del potencial de Hulbert-Hirschfelder. El valor de la distancia Al-O en el equilibrio está determinado por la localización del mínimo del potencial total. Esto se observa claramente en la parte de arriba de la Fig. 4.1, donde el valor de distancia en el mínimo del potencial de Hulbert-Hirschfelder es un valor alto en comparación con la distancia de equilibrio Al-O en zeolitas. Sin embargo, la contribución del potencial de Coulomb contrarresta la pared de energía potencial de Hulbert-Hirschfelder de forma tal que en el potencial total el mínimo se encuentra a una distancia que concuerda con las distancias promedio teórica y experimental reportadas de 1.75 Å[52, 54, 55] para Al-O, y de 1.65 Å, para T-O en general[6], respectivamente.

## 4.2 Dinámica molecular con transferencia de carga de zeolitas sódicas

A continuación se muestran los resultados de las simulaciones de dinámica molecular en las que se utilizó el potencial de transferencia de carga Al-O. En las Fig. 4.14 y 4.15 se observan las estructuras iniciales y finales de las zeolitas NaY con 54 átomos de Al y ZSM5 con 7 átomos de Al.

### 4.2.1 Funciones de distribución radial

En el Cuadro 4.2 se enlistan las principales distancias obtenidas en cada función de distribución radial para cada sistema. Los resultados más interesantes de este trabajo son los que se reportan en las  $g(r_{SiO})$ ,  $g(r_{AlO})$ ,  $g(r_{SiSi})$  y  $g(r_{SiAl})$ , que están mostradas en las Fig. 4.2 a la 4.4.

En la Fig. 4.2 se muestra la gráfica de las funciones de distribución radial

Cuadro 4.2: Principales picos obtenidos de las  $g(r)$ , en Å. Los números entre paréntesis corresponden a la relación Si/Al. Símbolos: i = intenso, j = joroba, m = máximo.

<b>Sistemas silícicos</b>			
$g(r)$	Zeolita Y	Silicalita	Sodalita
Si-Si	3.14261(m)	3.064(m)	3.1488
	3.18277(j)	3.1911(i)	4.4404
	4.4661	4.85	
Si-O	1.6193	1.5852	1.5950
O-O	2.575(m)	2.5885	2.5138
	2.819		2.6423
<b>Sistemas con <math>nAl = 1</math></b>			
	NaY	NaZSM-5	Na-sodalita
Si-Si	3.1433(m)	3.0604(m)	3.1305
	4.5	3.1811	
		4.8249	
Si-O	1.6231	1.5854	1.5849
Si-Al	3.1719(m)	3.1904(m)	3.2466
	4.356	3.0492	4.4496
		4.8109	
Al-O	1.7287	1.6945	1.7658
<b>Sistemas con <math>nAl &gt; 1</math></b>			
	NaY (2.55)	NaZSM-5	
Si-Si	3.15994(m)	(26.43)	3.0671(m), 3.195
	4.5419		4.8381
Si-O	1.5624, 1.6129(m)		1.5907
Si-Al	3.049, 3.1907		3.0354, 3.2243
Al-O	1.7295		1.7009
Al-Al	4.3243(m)		7.6019(m)

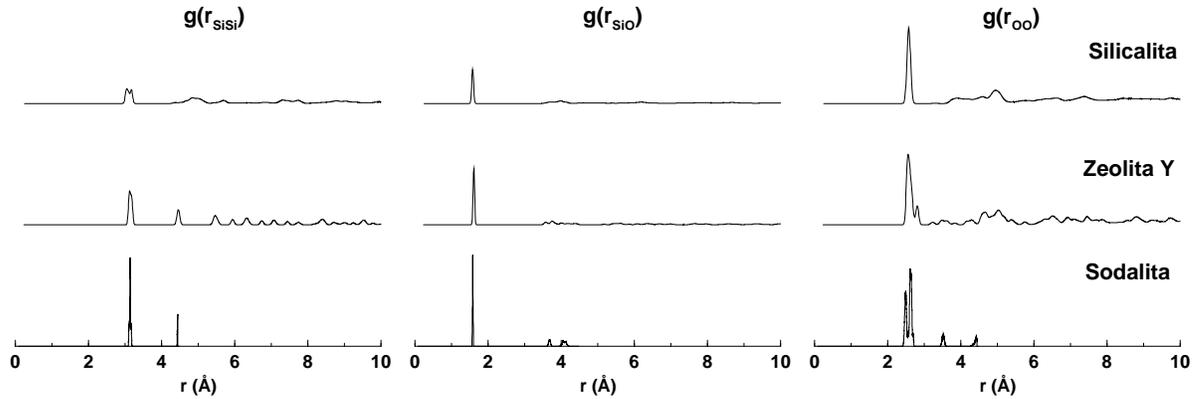


Figura 4.2: Funciones de distribución radial de los sistemas silícicos.

para las zeolitas silícicas simuladas. En primer lugar, en la gráfica se observa que la distancia Si-O para los tres sistemas concuerda con el valor reportado en la literatura de 1.65 Å [6, 19, 54]. Esto mismo se observa en la  $g(r_{SiSi})$  de los tres sistemas, en la que además se presenta claramente una diferencia entre ellos, relacionada con la estructura de cada uno de ellos y que a continuación se describe. La de la silicalita es la más cerrada de las tres estructuras [6, 19], por lo que en el primer pico se observan dos señales Si-Si a una distancia de 3.064 y 3.1911 Å que corresponden a la distancia entre átomos tetraédricos en la estructura de las zeolitas en general. A largo alcance se observan picos más definidos en la  $g(r_{SiSi})$  de zeolita Y en comparación con la de silicalita, debido a que la distribución de distancias es mayor en el segundo caso, puesto que la estructura es más cerrada. Comparada con la estructura de silicalita, la de las zeolitas Y y sodalita son más abiertas, tal como se puede apreciar en la gráfica de la  $g(r_{SiSi})$ . La sodalita tiene la estructura más simétrica de las tres en estudio, y por lo mismo se observan sólo dos picos muy bien definidos en la  $g(r_{SiSi})$ , esta misma situación se observa en la  $g(r_{OO})$ , donde la silicalita sólo presenta un máximo, dado que la estructura es más cerrada y los ángulos Si-O-Si están más fijos que en las estructuras de zeolita Y y sodalita.

El intercambio de una partícula de silicio por una de aluminio y la consecuente introducción de una partícula de sodio como catión de compensación, produce

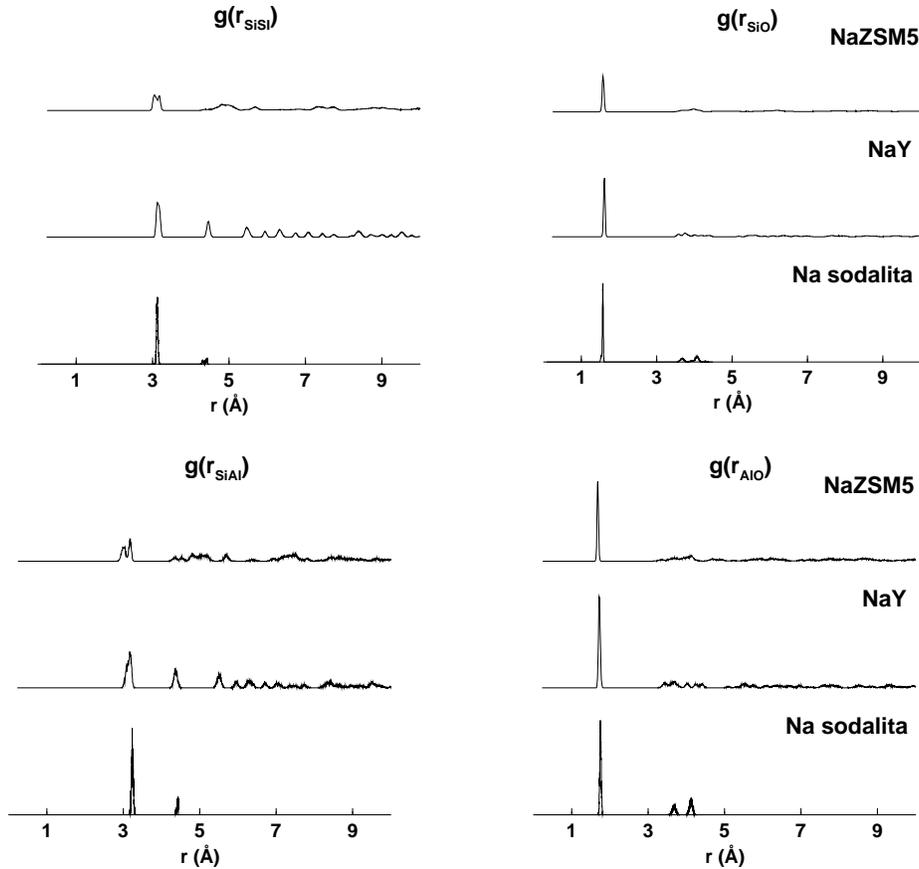


Figura 4.3: Funciones de distribución radial de los sistemas con  $nAl = 1$ .

cambios poco importantes en la  $g(r_{SiSi})$  y  $g(r_{SiO})$  que se pueden observar en la Fig. 4.3, ya que un aluminio no alcanza a modificar la estructura de manera importante. En estos sistemas es interesante analizar las  $g(r_{SiAl})$  y  $g(r_{AlO})$  con más detalle. En la primera se observa la localización del pico máximo a mayor distancia en comparación con la  $g(r_{SiSi})$ . Esto se debe precisamente a que la distancia Al-O es mayor que la distancia Si-O en la estructura, tal como se muestra en la  $g(r_{AlO})$ , en la que la distancia Al-O concuerda con los valores experimentales y teóricos reportados ya mencionados.

Al intercambiar 54 y 7 partículas de silicio por aluminio en las zeolitas Y y ZSM-5, respectivamente, se observan cambios notorios en su estructura. En la Fig. 4.4 están graficadas las funciones de distribución radial para la zeolita NaY con 54 partículas de aluminio en comparación con las estructuras con un aluminio y

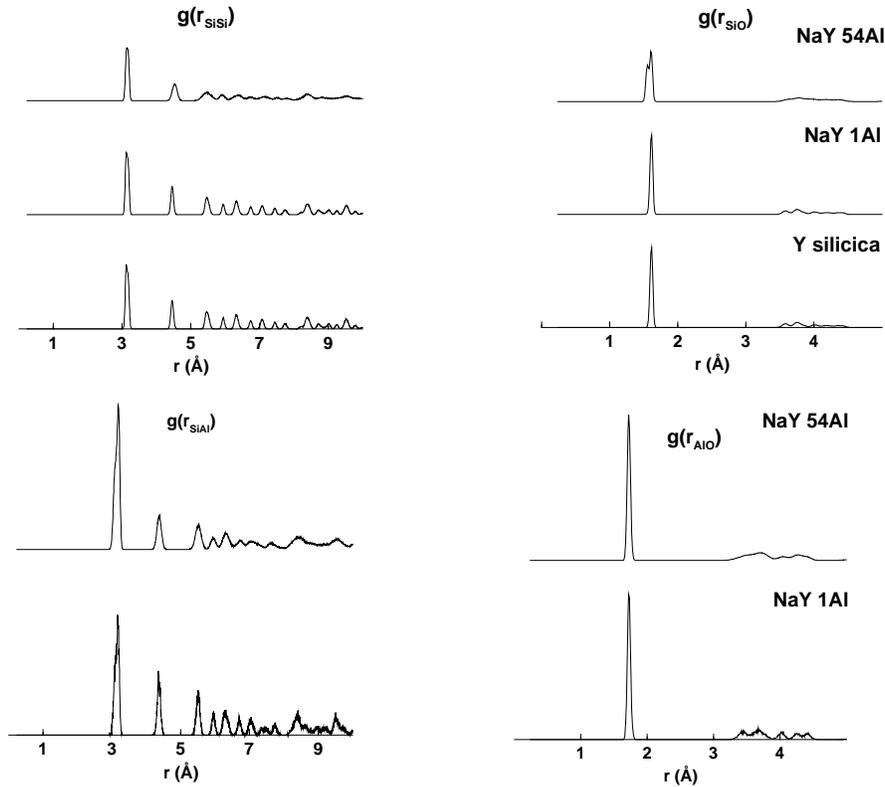


Figura 4.4: Funciones de distribución radial de los diferentes sistemas de zeolita Y.

la silicica. A pesar de la introducción de 54 partículas de aluminio en el caparazón, la  $g(r_{SiSi})$  no presenta cambios muy significativos en los picos principales, lo que es de esperarse pues el número de partículas de silicio sigue siendo notoriamente mayor. Sin embargo, cabe resaltar el hecho de que a mayores distancias se observa una distribución más dispersa, lo que significa que la estructura se torna menos simétrica, debido a la introducción de partículas de aluminio en el caparazón.

Respecto a la  $g(r_{AlAl})$ , el pico máximo se observa a mayor distancia que en la  $g(r_{SiSi})$ , debido a que la distribución de aluminio es aleatoria y por la razón, ya mencionada, de que la distancia Al-O es mayor que la de Si-O. A su vez, las  $g(r_{AlO})$  y  $g(r_{SiO})$  presentan picos máximos a las distancias correspondientes a estructuras zeolíticas reportadas en la literatura.

Cabe resaltar un resultado muy interesante en la  $g(r_{SiO})$ . En la estructura de zeolita Y con 54 partículas de aluminio se observa un pico doble a la distancia Si-O

correspondiente a esta estructura. Esto es consecuencia indirecta del intercambio de silicio por aluminio, puesto que en una interacción T'-O-T'' con T'=T''=Si, la distancia Si-O es mayor que en el caso de T'=Si y T''=Al. Sin embargo, pocas técnicas experimentales reproducen con tanta precisión este hecho, que se observa claramente en la gráfica de la  $g(r_{SiO})$  para zeolita Y.

En el Cuadro 4.2 se enlistan las distancias precisas a las que se localizan los picos principales de las funciones de distribución radial parciales para todos los sistemas simulados. En ella se observa que el pico doble presente en la  $g(r_{SiO})$  de la zeolita Y no se observa en la ZSM-5 con 7 aluminios. Esto puede explicarse por la cantidad tan pequeña de partículas de aluminio introducidas en la estructura de la ZSM-5.

Para terminar esta sección, es importante señalar que, puesto que en la estructura inicial de los sistemas con aluminio no se corrigió la distancia T-O, todas estas observaciones relacionadas con el reacomodo de la estructura son resultado del potencial de transferencia de carga Al-O parametrizado que se usó en las simulaciones de dinámica molecular.

### 4.2.2 Espectro de vibración de zeolita NaY

Experimentalmente, el análisis del espectro de IR de la zeolita NaY proporciona información estructural útil para su identificación. Entre la información relevante se encuentra la siguiente[31]:

- Vibraciones tetraédricas internas insensibles a la estructura ( $\text{cm}^{-1}$ )

$$\nu_{asim}(\text{T-O}) \quad 950 \text{ a } 1250 \text{ (muy intensa)}$$

$$\nu_{sim}(\text{T-O}) \quad 650 \text{ a } 720 \text{ (intensidad media)}$$

$$\delta(\text{T-O}) \quad 420 \text{ a } 500 \text{ (intensidad media)}$$

- Vibraciones de uniones externas sensibles a la estructura ( $\text{cm}^{-1}$ )

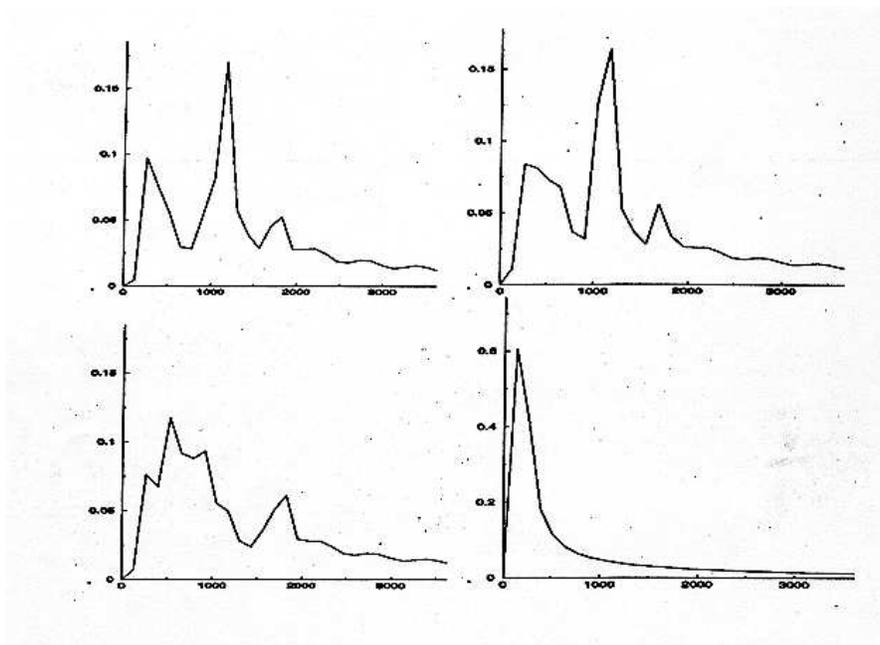


Figura 4.5: Espectros de vibración de zeolita NaY ( $\text{Si}/\text{Al} = 2.55$ ). De izquierda a derecha: arriba Si y Al, abajo O y Na. El eje  $x$  corresponde al número de onda en  $\text{cm}^{-1}$ .

Anillo doble	500 a 650 (intensidad media)
Apertura de poro	300 a 420 (intensidad media a débil)
$\nu_{asim}$	1050 a 1150 (hombro de intensidad media)
$\nu_{sim}$	750 a 820 (intensidad media)

Estas vibraciones constituyen evidencia de que efectivamente la zeolita NaY tiene la estructura descrita anteriormente en este capítulo, es decir, que está formada de tetraedros de Si y Al, los cuales se distribuyen espacialmente formando anillos, canales o poros, y cavidades.

En el caso de zeolitas silíceas, la frecuencia promedio de la banda intensa de vibración interna de alargamiento asimétrico es de  $1100 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente, mientras que en zeolitas con aluminio se observa en promedio a  $1130 \text{ cm}^{-1}$ .

En la Fig. 4.5 se muestran los espectros de vibración de Si, Al, O y Na para la zeolita NaY ( $\text{Si}/\text{Al} = 2.55$ ) obtenidos como resultado de la simulación.

En los espectros de Si y Al se observa una señal alrededor de  $1200\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a la vibración de alargamiento asimétrico T-O, y una señal en  $400\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a la vibración de deformación T-O. Respecto a la vibración de alargamiento simétrico T-O, solo se observa en el caso del aluminio alrededor de  $700\text{ cm}^{-1}$ . La señal por arriba de  $1500\text{ cm}^{-1}$  no coincide con los valores experimentales. Algunas de estas señales pueden traslaparse con señales correspondientes a anillos dobles,  $700\text{ cm}^{-1}$ , y a apertura de poro a  $400\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de vibración del oxígeno se ven más claramente este tipo de señales, principalmente relacionadas con las vibraciones T-O. Respecto del espectro de vibración de sodio, en este se observa una única señal que coincide con datos experimentales reportados respecto a la señal en el infrarrojo correspondiente a cationes de compensación, localizada alrededor de  $200\text{ cm}^{-1}$ [32].

### 4.2.3 Distribuciones de carga y espectros de RMN de $^{29}\text{Si}$ de NaY y silicalita

Uno de los resultados más relevantes de la puesta en funcionamiento del esquema de transferencia de carga en la simulación de dinámica molecular de zeolitas es la distribución de carga de cada una de las especies que forman parte de la estructura. En una simulación de dinámica molecular tradicional la carga efectiva de las partículas es fija, y por lo tanto no se tiene una distribución de cargas como resultado de la simulación.

En esta parte del capítulo se describe el análisis de la distribución de cargas y la obtención a partir de ésta del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de las zeolitas NaY (Si/Al = 2.55)[56] y silicalita (8 c.u.)[57].

La simulación de zeolita NaY dio como resultado la distribución de cargas del aluminio y el oxígeno que se muestran en la Fig. 4.6. La totalidad de los átomos de aluminio presentes en la estructura tienen una carga alrededor de 2.015  $e$ , mientras que en el caso del oxígeno hay dos valores de carga alrededor de las

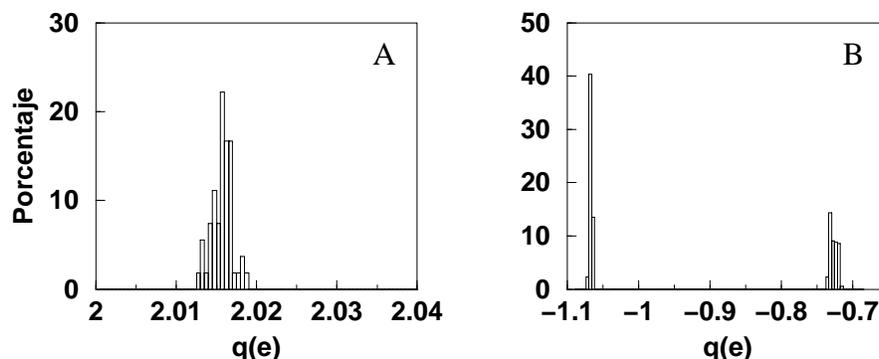


Figura 4.6: Distribuciones de carga para átomos de (A) Al y (B) O, en NaY.

cuales se distribuye la carga:  $-1.06$  y  $-0.73 e$ . Estos dos valores están relacionados con la presencia de dos tipos de átomos de oxígeno en la estructura: aquéllos involucrados en un enlace Si-O-Si y los que forman parte de un enlace Si-O-Al. Estos últimos tienen una mayor carga efectiva al final de la simulación debido a que la transferencia de carga Al-O es menor que la de Si-O, con lo cual el oxígeno conserva una mayor carga. El número de átomos de oxígeno de este tipo corresponde a un 56.34% del número total de oxígenos en el sistema. Por la misma razón, los átomos de oxígeno cuyos vecinos son solamente átomos de silicio, tienen una menor carga efectiva al final de la simulación y corresponden a un 43.66% del total de átomos de oxígeno.

Si clasificamos a los átomos de silicio de acuerdo al número,  $n$ , de átomos de aluminio que tienen en la segunda esfera de coordinación,  ${}^4Q(nAl)$ , es posible observar que la carga de los átomos de silicio depende del tipo de tetraedros que rodean al átomo de silicio. Tomando esto en cuenta, los átomos de silicio se pueden clasificar de acuerdo al tipo de tetraedro vecino, tal como se hace convencionalmente en la espectroscopía de RMN con giro al ángulo mágico de  ${}^{29}\text{Si}$ . En la Fig. 4.7 se muestra la distribución de carga de los átomos de silicio para cada una de las diferentes coordinaciones del silicio respecto del aluminio en la segunda esfera de coordinación, es decir, al aluminio dentro de un cascarón esférico de  $3.4 \pm 0.2 \text{ \AA}$ .

Si suponemos que las distribuciones de carga deben tener una forma gaussiana,

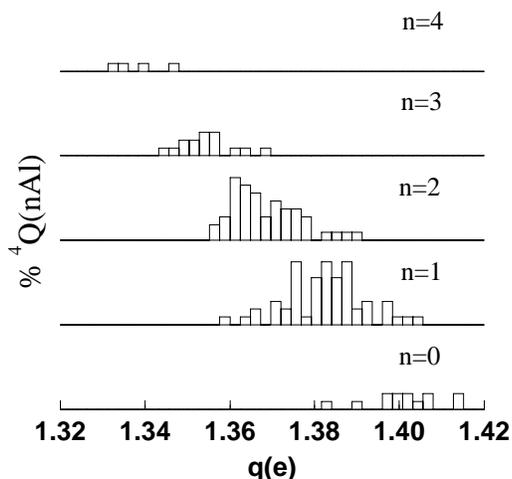


Figura 4.7: Distribución de carga de los átomos de silicio, en NaY, en función del porcentaje de unidades  ${}^4Q(nAl)$ , donde  $n = 0, \dots, 4$ . Para mayor claridad las distribuciones se han desplazado verticalmente.

puesto que dependen de vibraciones térmicas, es posible obtener la distribución total de carga de los átomos de silicio graficando juntas las distribuciones gaussianas parciales obtenidas de los histogramas mostrados en la Fig. 4.7. En la Fig. 4.8 se muestra la distribución total de carga del silicio. Un resultado relevante es que esta distribución puede ser relacionada con el espectro experimental de RMN con giro al ángulo mágico de  ${}^{29}Si$  en el cual se han observado cinco picos que han sido asignados a las cinco unidades diferentes de  ${}^4Q(nAl)$ [58]. En la Fig. 4.8 se incluyen dos escalas de eje x, una para la carga efectiva,  $q$ , en unidades de  $e$ , y la otra para el desplazamiento químico,  $\delta$ , en partes por millón o ppm. La altura de las gaussianas depende de la población de diferentes unidades  ${}^4Q(nAl)$  en la simulación y no tiene relación directa con la absorción de la radiación de estas unidades en el espectro de RMN experimental. La relación de  $\delta$  y  $q$  se hizo, en este caso, mediante un rescalamiento de ejes. En éste se tomaron como referencia las posiciones de las señales en el espectro experimental de RMN de cristobalita (-108 ppm) y nefelina (-84 ppm)[58], puesto que la primera es una estructura completamente

silícica y la segunda es una estructura en la que todos los átomos de silicio tienen cuatro átomos de aluminio en la segunda esfera de coordinación. El rescalamiento de ejes consistió en asignar las posiciones de los centros de las unidades  ${}^4Q(0Al)$  y  ${}^4Q(4Al)$  de cristobalita y nefelina, respectivamente, a las gaussianas correspondientes. Los valores experimentales de las posiciones de estas unidades se indican entre paréntesis en la Fig. 4.8. Las tres señales restantes que no fueron asignadas a ningún valor experimental se localizan en valores de desplazamiento químico muy similares a los reportados para zeolitas NaY con relaciones Si/Al muy cercanas a la que se usó en este trabajo de 2.55[59, 60]. En los análisis de RMN se usa un compuesto de referencia, que para  ${}^{29}Si$  es el tetra metil silano o TMS. El valor de  $\delta$  obtenido experimentalmente está referido a TMS, es decir, es una medida de apantallamiento respecto de TMS. Por su parte,  $q$  es un valor absoluto. De aquí que para hacerlos comparables hay que calcular la diferencia entre desplazamientos químicos,  $\Delta\delta$ , y la diferencia entre valores de carga,  $\Delta q$ . En la Fig. 4.8, el  $\Delta\delta$  tiene un valor constante entre cada pico y es de aproximadamente 5 ppm; y el  $\Delta q$  tiene un valor constante entre cada pico de  $0.02e$ .

El hecho de relacionar  $q$  con  $\delta$  se basa en la relación directa existente entre  $\delta$  y la constante de apantallamiento,  $\sigma$ , de un átomo. Esta depende a su vez del ambiente electrónico y por lo tanto de la carga efectiva,  $q$ , de los átomos vecinos a ese átomo. En el caso de las zeolitas, la carga  $q$  del silicio depende de la carga efectiva de los aniones que la rodean. En los sistemas zeolíticos reales el desplazamiento químico de los átomos de silicio depende de la estructura electrónica de los átomos de oxígeno, y esta a su vez depende de la naturaleza de los tetraedros en los que están involucrados. De los resultados de la simulación que se presentan en la Fig. 4.8 es evidente que tal situación se reproduce de la simulación con transferencia de carga de NaY. Es por ello que al cambiar de eje de carga por eje de desplazamiento químico, con el rescalamiento lineal adecuado, las diferentes distribuciones gaussianas de la carga para cada sitio  ${}^4Q(nAl)$  se pueden relacionar directamente con las líneas de absorción del espectro RMN con giro al ángulo mágico de  ${}^{29}Si$ .

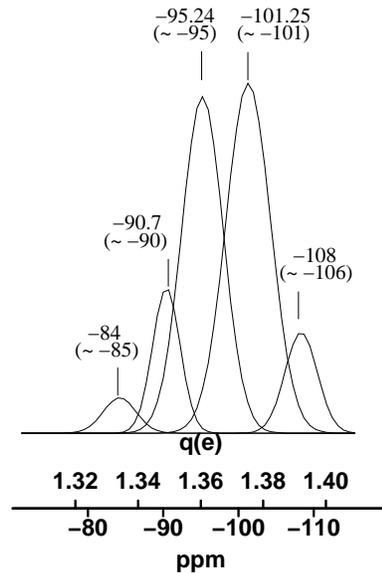


Figura 4.8: Espectro RMN de  $^{29}\text{Si}$  de NaY. Los desplazamientos químicos experimentales se indican entre paréntesis.

Aún cuando el proceso de transferencia de carga se da entre vecinos cercanos, es decir, para una interacción tipo T-O y no tipo T-T, la distribución de carga de los átomos de silicio es sensible a la presencia de diferentes tipos de vecinos tetraédricos tal como se deduce del análisis de los resultados observados en la Fig. 4.8. Esto significa que la transferencia de carga tiene efectos sobre distancias atómicas más allá de los primeros vecinos cercanos, lo que concuerda con los resultados de las  $g(r)$ . Es por ello que la presencia de un proceso de transferencia de carga para la interacción Al-O es estrictamente necesaria para que la distribución de carga del silicio coincida con el desplazamiento químico experimental, ya que el cambio en la naturaleza del tetraedro vecino a un átomo de silicio es lo que produce el cambio en la carga efectiva del silicio. En los sistemas reales, esto está relacionado con el cambio en la constante de apantallamiento y por lo tanto en el desplazamiento químico. En la Fig. 4.9 se hacen evidentes estas observaciones mediante la comparación de la distribución de carga del Si para un sistema sin Al

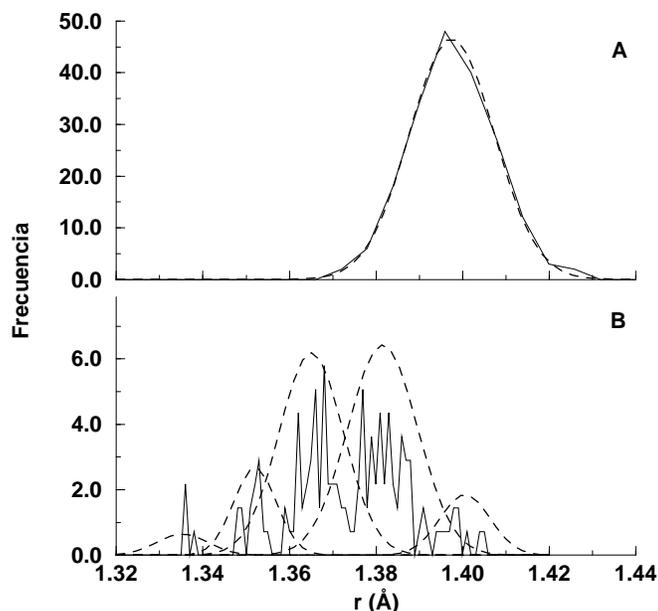


Figura 4.9: Distribución total de carga de Si para las zeolitas (A) Y silícica y (B) NaY (Si/Al = 2.55).

y el mismo sistema con Al.

Según el párrafo anterior se espera que una estructura silícica, es decir, sin átomos de Al en el caparazón, presente un sólo tipo de señal de  $^{29}\text{Si}$ . Sin embargo, el caso de la estructura de silicalita es peculiar, ya que existe evidencia experimental, tal como estudios de difracción de rayos X[19] y de RMN de  $^{29}\text{Si}$ [61, 62, 63, 64], que reportan 12 diferentes sitios tetraédricos,  $T_n$  ( $n = 1, \dots, 12$ ), ocupados por átomos de silicio en su fase ortorrómbica, que es la más simétrica. Esto da lugar a que el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  sea complejo y presente varias señales, las cuales no han sido definitivamente asignadas a sitios  $T_n$  específicos. En la Fig. 4.10 se muestra el esquema de los doce sitios tetraédricos del caparazón de silicalita ortorrómbica sugerido por Olson[19].

El resultado de la simulación de dinámica molecular con transferencia de carga de silicalita ortorrómbica produce una distribución de carga característica de cada uno de los 12  $T_n$ , tal como se observa en la Fig. 4.11(a). Varios  $T_n$  tienen cargas muy similares, por lo que sus funciones de distribución se traslapan en la

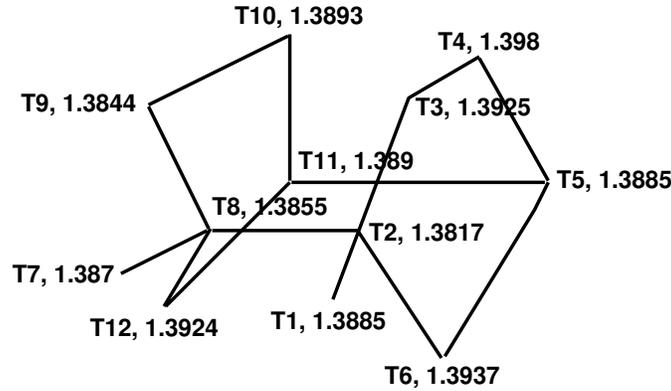


Figura 4.10: Esquema de numeración de los 12 sitios tetraédricos del caparazón de silicalita ortorrómbica localizados en la Unidad Secundaria de Construcción de la silicalita[19].

distribución total de carga, que se muestra en la Fig. 4.11(b). Por ejemplo, T1 y T5 tienen la misma carga, mientras que las cargas de T10 y T11, o de T3 y T12 no pueden distinguirse en la distribución total de carga.

El conocimiento de las cargas para cada  $T_n$  permitiría la determinación del espectro complejo de RMN de  $^{29}\text{Si}$  si se pudiera comprobar que existe una relación fenomenológica entre  $\delta$  y  $q$ . Con el objetivo de encontrar dicha relación, en este trabajo se considera que el apantallamiento del núcleo  $^{29}\text{Si}$  está dominado por la susceptibilidad paramagnética  $h_i$ , según se ha propuesto[65]. De acuerdo con esta propuesta, existe una relación semiempírica entre la susceptibilidad paramagnética y la carga atómica neta del silicio,  $Q_{Si}$ , expresada como

$$Q_{Si}(r_{ij}) = 4 - \sum_{i=1}^4 h_i \quad (4.1)$$

donde  $h_i$  se define como una función de las electronegatividades de oxígeno y silicio,  $EN_O$  y  $EN_{Si}$ , por la siguiente expresión:

$$h_i = 1 - 0.016(EN_O - EN_{Si}) + 0.035(EN_O - EN_{Si})^2 \quad (4.2)$$

La electronegatividad del oxígeno,  $EN_O$ , se puede calcular a partir de la electronegatividad de grupo,  $\sum EN = EN_O + 4EN_{Si}$ , suponiendo que  $EN_{Si}$  es una constante e igual a 1.8 unidades de Pauling[66]. La electronegatividad de grupo se

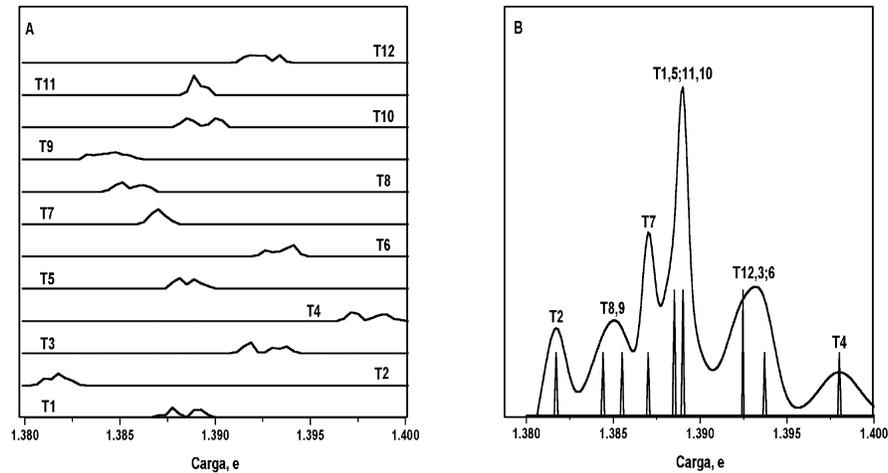


Figura 4.11: Distribución de carga de Si en silicalita ortorrómbica. (A) Distribución normalizada de los 12  $T_n$ . (B) Distribución total de carga usando funciones gaussianas normalizadas. La línea punteada es la posición del centro de cada señal. La intensidad es proporcional a la multiplicidad.

puede conocer mediante una relación semiempírica entre  $\delta$  de  $^{29}\text{Si}$  y  $\sum EN$ , la cual es específica para todos los ligantes con enlace tipo  $\sigma$  y se aplica en el intervalo en el que se observa el espectro de silicalita, entre -60 ppm y -120 ppm. Dicha relación está dada por[67]:

$$\delta_{Si} = -24.336 \sum EN + 279.27 \quad (4.3)$$

Mediante las ecuaciones 4.1, 4.2 y 4.3 es posible establecer una relación lineal entre  $Q_{Si}$  y la carga simulada,  $q_i$ . La regresión lineal de dicha relación tomando en cuenta los datos obtenidos de la simulación, da un buen resultado tanto para NaY como para silicalita, con un valor de  $R^2$  de 0.99. Con base en este resultado es posible obtener una relación entre  $\delta$  y  $q_i$ , y asignar una línea de resonancia característica a cualquier  $T_n$  de acuerdo al valor de su carga,  $q_i$ . Con el fin de corroborar que dicha relación también es lineal, se hicieron tres regresiones lineales tomando en cuenta los valores experimentales  $\delta$  tomados de espectros reportados de RMN de  $^{29}\text{Si}$  de NaY[59, 60] y de silicalita[61, 64]. La gráfica de las regresiones lineales de los diferentes espectros se muestra en la Fig. 4.12, en donde las líneas

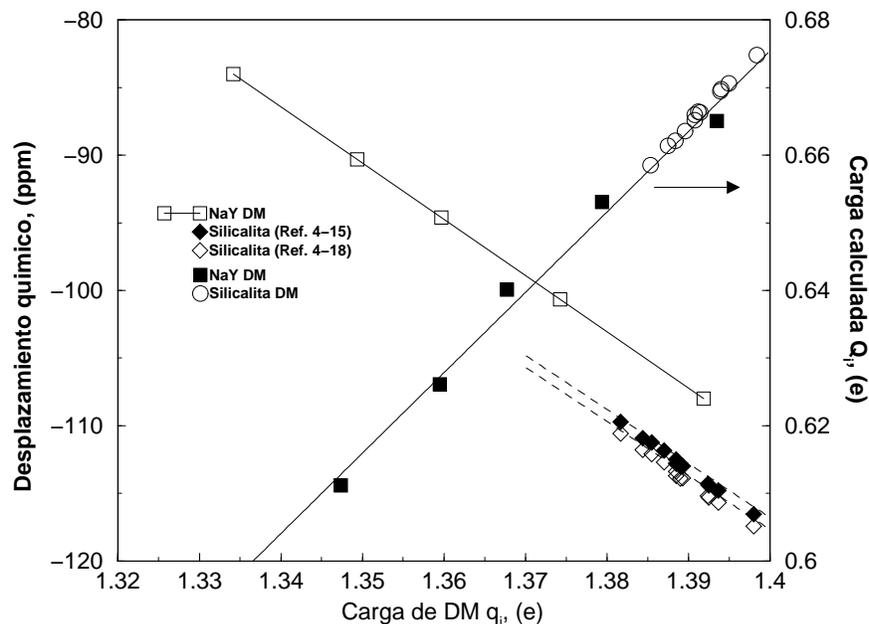


Figura 4.12: Regresiones lineales entre  $Q_i$  y  $q_i$ , y entre  $\delta$  (ppm) y  $q_i$ .

correspondientes a los espectros experimentales de silicalita se han prolongado con el fin de evidenciar el paralelismo con la línea obtenida para NaY.

La relación resultante entre  $\delta$  y  $q_i$  es útil para obtener el espectro simulado de RMN de  $^{29}\text{Si}$  a partir de la distribución de carga de los átomos de silicio que se obtiene de la simulación. En la Fig. 4.13 se han graficado dos espectros experimentales (línea continua) junto con el espectro simulado (línea punteada) para comparar con el resultado obtenido. Tal como se puede observar, el espectro simulado coincide bastante bien con los espectros experimentales de silicalita ortorrómbica, y las diferencias no son mayores que las que existen entre ambos espectros experimentales. A partir de este resultado se puede realizar la asignación de los sitios  $T_n$  a las líneas de resonancia. Esta asignación se resume en el Cuadro 4.2.3, donde los desplazamientos químicos se han tomado de la referencia [61]. También se incluye la multiplicidad de cada línea de resonancia, de donde resulta evidente que dos sitios tetraédricos pueden contribuir a formar una sola línea de resonancia, es decir, se produce el traslape del que se ha hablado anteriormente en este capítulo.

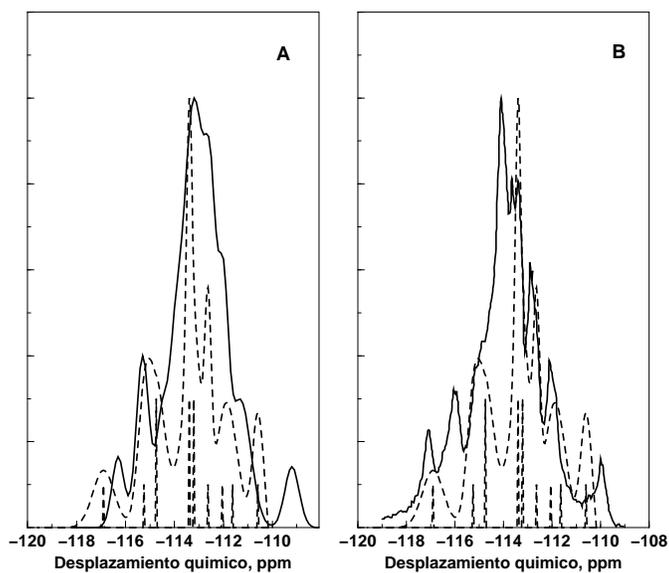


Figura 4.13: Comparación entre los espectros experimental y teórico. (A) Referencia [61]. (B) Referencia [64].

Cuadro 4.3: Desplazamientos químicos experimentales, multiplicidad y asignaciones de las líneas del espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$  para cada sitio  $T_n$ .

$\delta$	Multiplicidad	Sitio
-116.3	1	T4
-115.2	1	T6
-114.0	2	T3 T12
-113.2	2	T10 T11
-112.8	2	T5 T1
-112.0	1	T7
-111.0	2	T8 T9
-109.6	1	T2

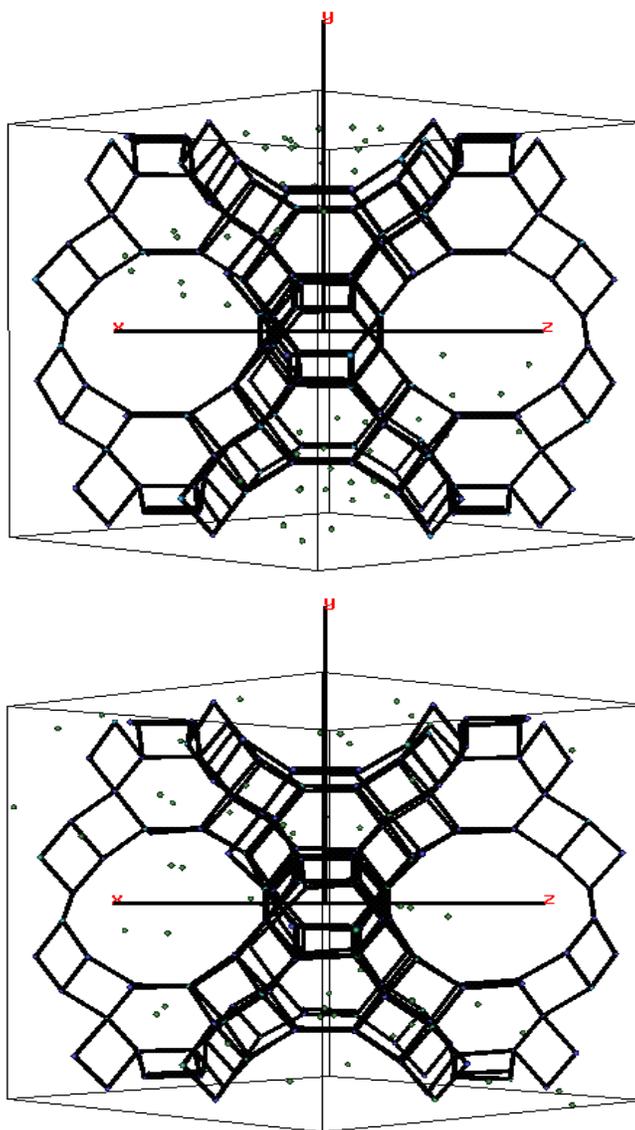


Figura 4.14: Estructura de zeolita NaY con 54 átomos de Al. Arriba: inicial y abajo: final.

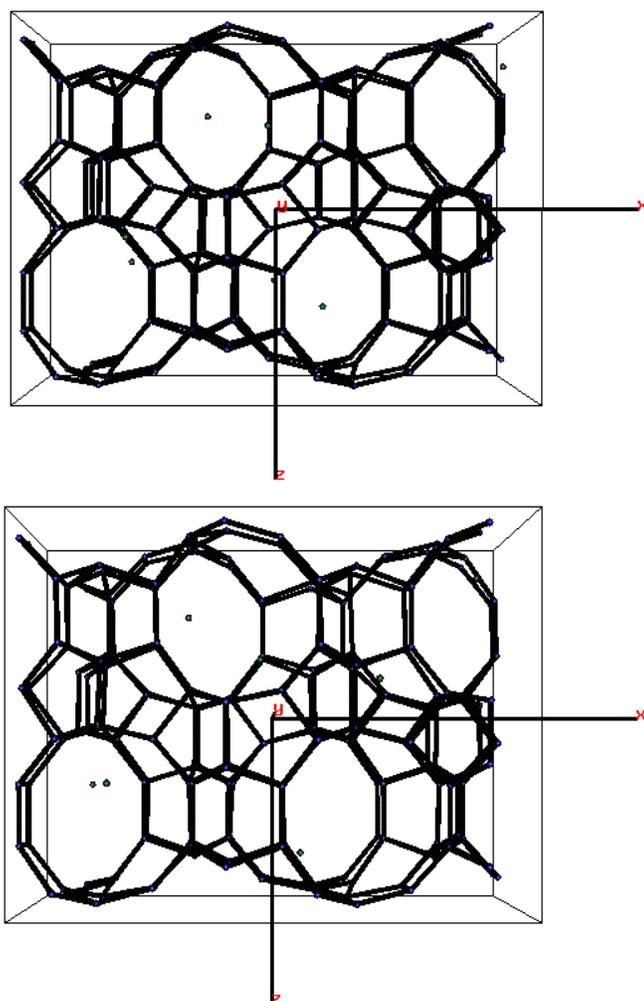


Figura 4.15: Estructura de zeolita ZSM5 con 7 átomos de Al. Arriba: inicial y abajo: final.

## 4.3 Algunos resultados de simulación de dinámica molecular de zeolita Y protonada

Tal como se mencionó en el Capítulo 1, las propiedades catalíticas de las zeolitas se deben a la presencia, en su estructura, de grupos ácidos tanto de tipo Brønsted como de tipo Lewis. Los primeros se localizan en los grupos OH de la forma protonada de las zeolitas, mientras que los segundos se han adjudicado a partículas de alúmina extrared localizadas en sus cavidades. Siguiendo la línea de investigación de la acidez en zeolitas, en el presente trabajo se inició la parametrización de potencial O-H de transferencia de carga. Asimismo, se llevaron a cabo cálculos de simulación de dinámica molecular de zeolitas protonadas para probar los parámetros hasta ahora obtenidos. En esta sección se reportan algunos resultados de dichos cálculos.

### 4.3.1 Potencial de interacción O-H

El esquema de transferencia de carga se utilizó para representar el potencial de interacción del enlace O-H. La parte covalente del enlace se representó mediante un potencial de tipo Morse modificado, conocido como Hulbert-Hirschfelder, que tiene la forma descrita en la ecuación 3.2. Un potencial de Coulomb con cargas que dependen de las coordenadas de los átomos se utilizó para representar la parte electrostática. Este último corresponde al esquema de transferencia de carga que se describe en las ecuaciones 3.3 a la 3.6.

### 4.3.2 Parametrización del potencial de interacción O-H

La parametrización del potencial de interacción O-H se llevó a cabo tal como se describe en el Capítulo 3. El procedimiento de obtención de los datos energéticos ya se ha mencionado. En este caso, los datos corresponden al desplazamiento del átomo de hidrógeno, en las tres direcciones, a posiciones cercanas a su posición

de equilibrio, mientras que el resto de los parámetros permanece fijo. Se calcularon dos series: una que corresponde a la energía PHF total y otra a la PHF electrostática. Ambas reproducen la dependencia de la energía con la posición del átomo de hidrógeno. Igualmente se utilizó el programa de ajuste de parámetros ya mencionado, con los potenciales arriba descritos.

#### 4.3.3 Simulaciones de dinámica molecular

Los parámetros obtenidos de la manera descrita se emplearon en la realización de cálculos de dinámica molecular con transferencia de carga de zeolita Y protonada, con un solo sitio ácido. La configuración inicial de zeolita Y protonada utilizada en los cálculos corresponde a la estructura VI a) del Cuadro 3.3. La diferencia está en el catión de compensación que en este caso es protón. La estructura de zeolita Y corresponde a la estructura ideal. El protón se colocó en la estructura en una posición cercana al tetraedro de aluminio. Nuevamente la distancia Al-O no fue corregida al inicio de la dinámica molecular. El sistema se colocó en una caja cúbica de 25.028 Å.

Dada la diferencia en el tamaño del protón con respecto al resto de las partículas, se procedió, como primer paso, a equilibrar el movimiento del protón manteniendo la estructura fija. Inicialmente, el sistema se equilibró lentamente con pasos alternados con control de temperatura a  $T = 298.15$  K, y pasos sin control de temperatura. Puesto que la temperatura depende del movimiento de todas las partículas, como se menciona en el Capítulo 2, fue necesario corregir la temperatura a alcanzar como dato inicial de la dinámica, ya que la estructura permaneció fija. Posteriormente el protón se dejó evolucionar libremente hasta que se equilibró su movimiento. Una vez alcanzada una variación mínima en la energía del sistema se hicieron cálculos con control de temperatura del sistema completo en movimiento. Nuevamente se alternaron con cálculos sin control de temperatura hasta que la variación en la energía del sistema fue mínima. El último cálculo con

control de temperatura fue de 10 ps, mientras que el cálculo respectivo sin control de temperatura fue de 5 ps. Una vez equilibrado el sistema se lo dejó evolucionar libremente durante 10 ps para obtener resultados finales.

Al final del cálculo de dinámica molecular la energía se conservó hasta un 98%, con un paso de integración de  $\Delta t = 10^{-16}$  segundos. Como resultado se obtuvieron gráficas de funciones de distribución radial para los pares de partículas SiO, AlO y OH. Además se obtuvieron algunos mapas de contorno de potencial electrostático de los átomos involucrados en el sitio ácido. Finalmente se analizaron algunas tomas instantáneas de la animación de los 10 ps de producción de la dinámica molecular.

#### Análisis de resultados

En la Fig. 4.16 se observan las gráficas de las funciones de distribución radial para SiO, AlO y OH. El máximo en la gráfica de  $g(r_{SiO})$  está ubicado en 1.62 Å. Esta distancia es comparable tanto con la que se ha reportado experimentalmente como con la que se obtuvo para NaY, tal como se menciona en el Capítulo 3. En el caso del AlO el máximo se localiza en 1.74 Å también es comparable con lo ya reportado.

La  $g(r_{OH})$  tiene el pico máximo en 1.23 Å. Esta distancia es mayor tanto al valor experimental que corresponde a un enlace O-H en agua, como al valor teórico, de 0.96 Å y 0.98 Å, respectivamente [68]. Igualmente difiere de la distancia O-H reportada en zeolitas protonadas, de alrededor de 0.99 Å [6], valor experimental, y alrededor de 0.97 Å, valor teórico [69]. Las distancias máximas obtenidas al final del cálculo de dinámica molecular para SiAl y SiSi son 3.25 y 3.16 Å, respectivamente.

Con respecto a los mapas de potencial electrostático, como primer paso se encontró un plano que incluyó las coordenadas de los átomos que forman el anillo de doce tetraedros donde se localiza el sitio ácido. Posteriormente se encontró un plano interior localizado específicamente en el sitio ácido, y que incluyó al

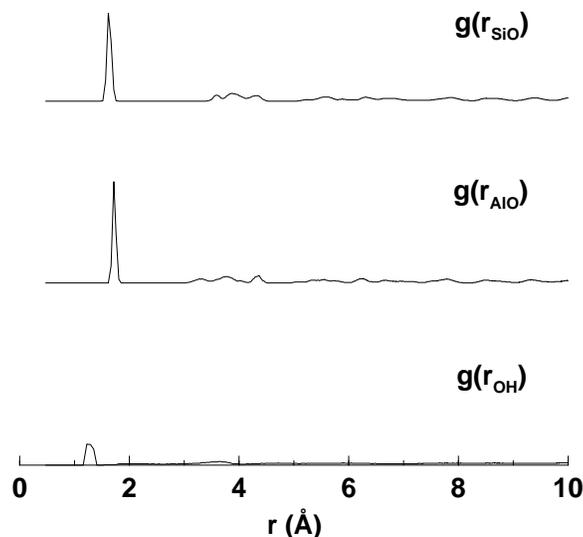


Figura 4.16: Funciones de distribución radial de zeolita HY

protón. En el cálculo del potencial electrostático se utilizaron las cargas finales del sistema completo, es decir, se sumó la contribución del potencial de Coulomb de todas las partículas de la estructura, con las que forman el sitio ácido. En la Fig. 4.17 se muestran las curvas de contorno de potencial electrostático tanto de la configuración inicial como de la configuración final de la dinámica molecular. Se han graficado solo los átomos localizados en la vecindad del sitio ácido.

De la Fig. 4.17 es posible observar la migración del protón de un oxígeno a otro dentro del mismo tetraedro de aluminio. En la Fig. 4.17A se observa la presencia del hidrógeno vecino al oxígeno con etiqueta 204, la distancia entre ambos es de 0.958 Å. Los átomos que forman parte del sitio ácido tienen etiquetas Al108 y Si91. Esta configuración corresponde al inicio del cálculo de dinámica molecular. Al finalizar la etapa de producción, la configuración obtenida alrededor del sitio ácido es la que se observa en las curvas de contorno de potencial electrostático correspondientes, Figs. 4.17 B y C. El protón ha cambiado su posición respecto del oxígeno vecino más cercano. En la Fig. 4.17B se observa la nueva posición del protón, mientras que la Fig. 4.17C muestra los nuevos vecinos del protón: Al108, O492 y Si9.

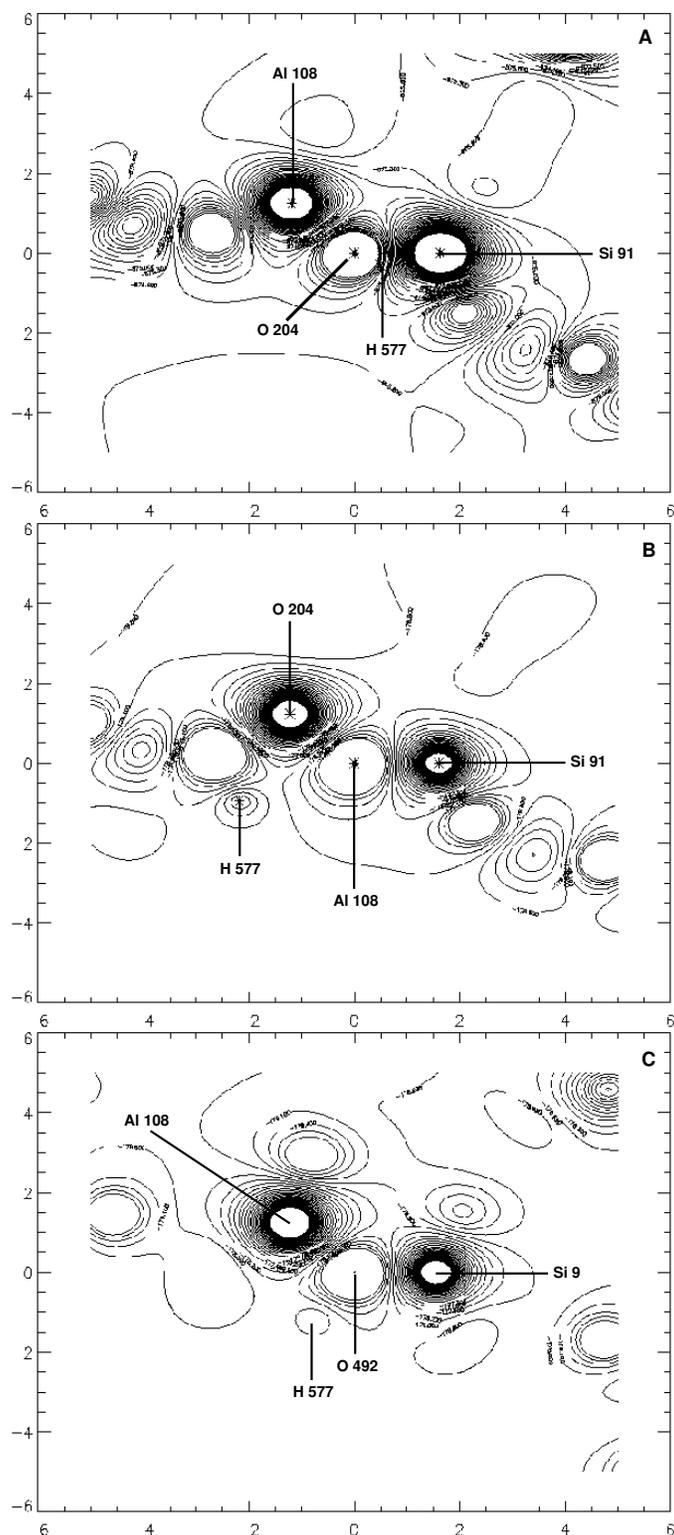


Figura 4.17: Mapas de contorno de potencial electrostático de zeolita HY. A: Configuración inicial. B: Configuración final. C: Configuración final con nuevos vecinos del protón.

# Conclusiones

De acuerdo con los resultados obtenidos es posible concluir que el potencial de interacción con transferencia de carga Al-O funciona adecuadamente en zeolitas sódicas puesto que ha sido posible observar funciones de distribución radial, espectros de vibración y espectros simulados de RMN de  $^{29}\text{Si}$  que corresponden a estructuras zeolíticas de este tipo. Así mismo se concluye que la dinámica molecular con transferencia de carga es una metodología teórica muy útil en el estudio de zeolitas ya que, a diferencia de otras metodologías permite calcular las cargas de cada una de las partículas que conforman el sistema, para cada paso de integración. Es por ello que mediante el uso de este esquema se han obtenido resultados no esperados como la clasificación de los diferentes tipos de sitios tetraedricos de Si, a través del análisis de distribuciones de cargas y el espectro de RMN de  $^{29}\text{Si}$ . Este es un paso fundamental en el estudio de zeolitas con características de acidez, como las zeolitas protonadas. La dinámica molecular con transferencia de carga permite el análisis tanto estructural como de carga de los átomos involucrados en los sitios ácidos, por lo que en un futuro será posible identificar y clasificar a los diferentes sitios ácidos, y posteriormente proponer un mecanismo de formación de los mismos.

# Bibliografía

- [1] D. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, J. Wiley & Sons, Nueva York, 1974.
- [2] J. M. Newsam, *Science*, **231** (1986) 1093.
- [3] C. R. A. Catlow, “Zeolites, Structure, Synthesis and Properties-An Introduction” en C. R. A. Catlow (ed.) *Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites*, Academic Press, San Diego, 1992, pp. 1 a 17.
- [4] P. Bosch, I. Schifter, *La zeolita. Una piedra que hierve.*, La Ciencia para Todos, vol. 55, Fondo de Cultura Economica, 1997, pp. 18.
- [5] W. Lowenstein, *Am. Mineralog.*, **39** (1954) 92.
- [6] M. Czjzek, H. Jobic, A. N. Fitch y T. Vogt, *J. Phys. Chem.* **95** (1992) 1535.
- [7] W. M. Meier, en *Molecular Sieves. Proceedings of the 1st International Conference on Zeolites* ed. por R. M. Barrer, Soc. Chem. Ind., Londres (1968) pág. 10.
- [8] Ch. Baerlocher y L. B. McCusker, Database of Zeolite Structures: <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [9] J. V. Smith, *Zeolites*, **4** (1984) 309.
- [10] W. H. Baur, *Am. Mineral.* **49** (1964) 697.
- [11] A. Corma, “Application of zeolites in fluid catalytic cracking and related processes” en P. A. Jacobs y R. A. van Santen (eds.) *Zeolites: Facts, Figures, Future*, Elsevier Science, Amsterdam, 1989, pp. 49.
- [12] G. A. Olah y Á. Molnár, *Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Nueva York, 1995, pp. 29.

- [13] A. L. Blumenfeld, D. Coster y J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 15181.
- [14] L. M. Parker, D. M. Bibby y G. R. Burns, *Zeolites* **11** (1991) 293.
- [15] Ľ. Benco, T. Demuth, J. Hafner y F. Hutschka, *Microp. Mesop. Mat.* **42** (2001) 1.
- [16] W. M. Meier, D. H. Olson y Ch. Baerlocher, Atlas of Zeolite Structure types, 4a. edición, Elsevier, Nueva York, 1996.
- [17] Ľ. Benco, T. Demuth, J. Hafner y F. Hutschka, *Chem. Phys. Lett.* **330** (2000) 457.
- [18] J. Sauer, C. M. Kölmel, J. R. Hill y R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **164** (1989) 193.
- [19] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton y W. M. Meier, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 2238.
- [20] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner y J. V. Smith, *Nature* **271** (1978) 512.
- [21] Y. Hong y J. J. Fripiat, *Microporous Materials* **4** (1995) 323.
- [22] R. J. Pellet, C. Scott-Blackwell y J. A. Rabo, *J. Catal.* **114** (1988) 71.
- [23] J. Sanz, V. Fornés y A. Corma, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84** (1988) 113.
- [24] D. Coster, A. L. Blumenfeld y J. J. Fripiat, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 6201.
- [25] G. T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **71** (1967) 4155.
- [26] V. Gruver, A. Panov y J. J. Fripiat, *Langmuir* **12** (1996) 2505.
- [27] A. Zúkal, V. Patzelova y U. Lohse, *Zeolites* **6** (1986) 133.

- [28] C. Fernández, J. C. Védrine, J. Grosmangin y G. Szabo, *Zeolites* **6** (1986) 484.
- [29] K. P. Schroder, J. Sauer, M. Leslie, C. R. A. Catlow y J. M. Thomas, *Chem. Phys. Lett.* **188** (1992) 320.
- [30] P. Levitz, A. L. Blumenfeld y J. J. Fripiat, *Catal. Lett.* **38** (1996) 11.
- [31] E. M. Flanigen, H. Khatami y H. A. Szymanski, *Adv. Chem. Series* **101** (1971) 201.
- [32] W. P. J. H. Jacobs, J. H. M. C. van Wolput y R. A. van Santen, *Zeolites* **13** (1993) 170.
- [33] A. G. Alvarez, H. Viturro y R. D. Bonetto, *Materials Chemistry and Physics* **32** (1992) 135.
- [34] R. Ramos Pinto, P. Borges, M.A.N.D.A. Lemos, F. Lemos, J. C. Védrine, E. G. Derouane y F. Ramôa Ribeiro, *App. Catal. A: General* **284** (2005) 39.
- [35] J. Kanellopoulos, A. Unger, W. Schwieger y D. Freude, *J. Catal.* **237** (2006) 416.
- [36] J. C. White y A. C. Hess, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 6398.
- [37] L. Salasco, R. Dovesi, R. Orlando, M. Causá y V. R. Saunders, *Mol. Phys.* **72** (1991) 267.
- [38] A. P. Borosy, B. Silvi, M. Allavena y P. Nortier, *J. Phys. Chem.* **98** (1994) 13189.
- [39] L. Uytterhoeven, D. Dompas y W. J. Mortier, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88** (1992) 2753.
- [40] D. Barthomeuf, "Zeolites as Adsorbents and Catalysts. The Interactive System Encaged Molecule/Zeolite Framework" en H. Chon, S.-K. Ihm y Y. S.

- Uh (eds.) Progress in Zeolite and Microporous Materials. Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier Science, vol.105, Amsterdam, 1997, pp.1677.
- [41] M. P. Allen y D. J. Tildesley, Computer Simulation of Liquids, Oxford University Press, Nueva York, 1987.
- [42] P. Demontis y G. B. Suffritti, *Chem. Rev.* **97** (1997) 2845.
- [43] P. Demontis y G. B. Suffritti, "Molecular Dynamics Studies on Zeolites" en C. R. A. Catlow (ed.), Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites, Academic Press Limited, Londres, 1992, pp. 79.
- [44] J. P. Hansen e I. R. McDonald, Theory of Simple Liquids, 2a. edición., Academic Press Inc., Londres, 1986.
- [45] A. Alavi, L. J. Alvarez, S. R. Elliot e I. R. McDonald, *Philosophical Magazine B*, **65** (1992) 489.
- [46] F. Reif, Física Estadística, Berkeley Physics Course vol.5, Editorial Reverté, Barcelona, 1969.
- [47] J. S. Bendat y A. G. Piersol, Engineering Applications of Correlation and Spectral Analysis, John Wiley & Sons, Nueva York, 1980.
- [48] J. E. Huheey, E. A. Keiter y R. L. Keiter, Química Inorgánica. Principios de estructura y reactividad, 4a. edición, Editorial OUP-Harla, México, D. F., 1997.
- [49] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, M. Causá, N. M. Harrison, R. Orlando y E. Aprá, *CRYSTAL95 user documentation*, Universidad de Turín, Turín, Italia, 1995.
- [50] P. Ugliengo, B. Civalleri, R. Dovesi y C. M. Zicovich-Wilson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 545.

- [51] SIMULA es un sistema de simulación de dinámica molecular y visualización desarrollado por L. J. Alvarez.
- [52] N. O. Gonzales, A. K. Chakraborty y A. T. Bell, *Catal. Lett.* **50** (1998) 135.
- [53] J. Limtrakul, P. Treesukol, C. Ebner, R. Sansone y M. Probst, *Chem. Phys.* **215** (1997) 77.
- [54] M. Sierka y J. Sauer, *Faraday Discuss.* **106** (1997) 41.
- [55] M. Brandle, J. Sauer, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 1556.
- [56] E. Martínez Morales, C. M. Zicovich-Wilson, J. E. Sánchez Sánchez, y L. J. Alvarez, *Chem. Phys. Lett.* **327** (2000) 224.
- [57] E. Martínez Morales, J. J. Fripiat y L. J. Alvarez, *Chem. Phys. Lett.* **349** (2001) 286.
- [58] E. Lippmaa, M. Mägi, A. Samoson, G. Engelhardt, A.-R. Grimmer, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4889.
- [59] D. Freude, J. Klinowski, H. Hamdan, *Chem. Phys. Lett.* **149** (1988) 355.
- [60] M. Stöcker en H. Chon, S. I. Woo, S. E. Park (eds.), *Recent Advances and New Horizons in Zeolite Science and Technology. Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 102, Elsevier Science, Amsterdam, 1996.
- [61] C. A. Fyfe, G. C. Gobbi, J. Klinowski, J. M. Thomas, S. Ramdas, *Nature* **296** (1982) 530.
- [62] J. B. Nagy, Z. Gabelica, E. G. Derouane, P. A. Jacobs, *Chem. Lett.* (1982) 2003.
- [63] P. A. Jacobs, M. Tielen, J. B. Nagy, G. Debras, E. G. Derouane y Z. Gabelica, "Study of the Dealumination and Realumination of ZSM-5 Type Zeolites, by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{27}\text{Al}$  High Resolution, Magic Angle Spinning NMR Spectroscopy"

- en D. Olson, A. Bisio (eds.), Proceedings of the Sixth International Zeolite Conference, Butterworths, EUA, 1983, pp. 783.
- [64] G. Engelhardt y D. Michel, High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, John Wiley & Sons, Nueva York, 1987.
- [65] R. Radeglia y G. Engelhardt, *J. Organomet. Chem.* **254** (1983) C1.
- [66] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, Cornell Univ. Press, EUA, 1960.
- [67] N. Janes y E. Oldfield, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 6769.
- [68] J. D. Gale, *Topics in Catalysis* **3** (1996) 169.
- [69] Y. Jeanvoine, J. G. Ángyán, G. Kresse y J. Hafner, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 5573.