



10523
U. N. A. M. 3
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

“ESTUDIO TEORICO DE LA ACTIVIDAD
CATALITICA DE LA MONTMORILLONITA”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C A
P R E S E N T A :
CLAUDIA BRIONES JURADO

ASESORA: DRA. ESTHER AGACINO VALDES

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2003



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Estudio Teórico de la Actividad Catalítica
de la Montmorillonita

que presenta la pasante: Claudia Briones Jurado
con número de cuenta: 9301217-1 para obtener el título de:
Química

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 20 de Febrero de 2003

PRESIDENTE

M. en C. Ana Ma. Velázquez Sánchez

VOCAL

Q.F.B. Elia Granados Enríquez

SECRETARIO

Dra. Esther Agacino Valdés

PRIMER SUPLENTE

M. en C. Ma. Inés Nicolás Vázquez

SEGUNDO SUPLENTE

M. en C. Eva Hernández Godínez

B

Agradecimientos

A los mexicanos que han luchado por la educación pública y laica en este país.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, parte fundamental de mi formación académica desde el nivel bachillerato.

A la Dra. Esther Agacino Valdés por el tiempo y la ayuda que me ha dado durante toda esta etapa, también por el optimismo que siempre sabe transmittirme.

A todos los profesores de la Facultad que realizan siempre su labor con entusiasmo y creatividad.

A la F. Yesenia Arredondo León por su amistad y la colaboración técnica en la realización de la tesis.

A los compañeros Sandy, Jorge e Iván por su apoyo, ya que ellos también han optado por la Química Teórica y trabajan en ella con empeño.

Dedicatoria

A mis padres Ma. Eva Jurado Rangel y J. Agustín Briones Bárcenas.

A mis hermanos Agustín, Rafael y Lilia Estela.

A Yes, Lilia y Carlos.

A mis sobrinos Leo y princesita.

*A mis amigos Francisca, Diana, Gabriela, Esperanza, Lucía, Emma, Maricela,
Sandy, Víctor Hugo, Gil, Raúl, César, Jorge, Salvador y Kartik.*

Índice General

Resumen	i
Objetivos	i
1 Aspectos fenomenológicos y teóricos de la montmorillonita	2
1.1 Generalidades de las arcillas	2
1.2 Esmeclitas	8
1.3 Montmorillonita	9
1.3.1 Estructura	9
1.3.2 Adsorción de agua y acidez	12
1.3.3 Adsorción de plata sobre la montmorillonita	12
1.3.4 Adsorción de moléculas orgánicas	14
1.3.5 Reacciones catalizadas por la montmorillonita	15
1.3.6 Estudios teóricos de la montmorillonita	16
2 Métodos empleados	19
2.1 Ecuación de Schrödinger	19
2.2 Principio variacional	20
2.3 Determinante de Slater	23
2.4 Hartree-Fock-Roothaan	24
2.5 Modelo de Thomas Fermi	28
2.6 Teoría de los funcionales de la densidad (TFD)	28
2.6.1 Matriz densidad	28
2.6.2 Postulados de Kohn-Sham-Hongeborg	29
2.6.3 Funcionales de Intercambio y Correlación	31
2.7 Funciones base	33
2.7.1 Orbitales de Slater	33
2.7.2 Funciones gaussianas	33
2.7.3 Potenciales efectivos de core	35
2.8 TFD en el estudio de sistemas sólidos y moleculares	36

2.9	Paquete GAUSSIAN98 ⁽⁵⁴⁾	38
3	Modelación molecular de la montmorillonita	40
3.1	Efecto de la serie base sobre las propiedades electrónicas	41
3.2	Propiedades electrónicas de la montmorillonita	48
3.2.1	Índices energéticos y orbitales frontera	48
3.2.2	Poblaciones de Mulliken	49
3.3	Propiedades electrónicas de cúmulos de montmorillonita de menor tamaño.	58
4	Mont-Na y acidez de la montmorillonita	70
4.1	Adsorción de Na ⁺ sobre la montmorillonita	71
4.2	Intercambio de Na ⁺ por H ⁺ y sitio ácido de Brønsted	72
4.2.1	Acidez de la montmorillonita vs acidez de zeolitas	75
5	Interacción de Ag⁺ con la montmorillonita	77
5.1	Adsorción de Ag ⁺ sobre Na-Montmorillonita	77
5.2	Poblaciones de Mulliken de los cúmulos Mont-Na y Mont-Ag _n	81
5.3	Reactividad de los cúmulos de Ag _n -Mont	83
6	Conclusiones	85
	Bibliografía	87

PAGINACIÓN

DISCONTINUA

Resumen

En 1808, Gay-Lussac manifestó: “no estamos lejos del tiempo en el cual seremos capaces de explicar buena parte de los fenómenos químicos a través de cálculos”¹. Casi cien años después de esta afirmación, surge la teoría cuántica como producto de una serie de hallazgos experimentales; particularmente la radiación del cuerpo negro fue un hecho crucial para el desarrollo de esta teoría. En 1900, Max Planck encontró una ecuación que daba cuenta de la distribución espectral de la radiación del cuerpo negro; la interpretación de la ecuación generó una discusión entre la comunidad de científicos porque contradecía a las leyes físicas existentes en aquella época. En esta discusión jugaron un papel importante, científicos como Niels Bohr, Luis De Broglie, Werner Karl Heisenberg, Erwin Schrödinger, Wolfgang Pauli, Max Born y Albert Einstein. Surge entonces la mecánica cuántica, como una ciencia necesaria y resultado de un período muy fructífero en la historia de la ciencia para explicar los fenómenos que acontecen a escala atómica; pero además como una teoría general que incluyó como caso límite a la mecánica clásica. Desde entonces se desarrollan modelos basados en esta teoría y al mismo tiempo se incrementan la velocidad y la memoria de las computadoras lo cual ha conyuvado al desarrollo de la Química Teórica, haciendo posible que en la actualidad nos estemos acercando cada vez más a la visión que tuvo Gay-Lussac hace 200 años.

Las teorías y los modelos son importantes en las áreas científicas en tanto demuestren predecir las evidencias experimentales, por tanto el químico teórico debe hallarse siempre cercano al trabajo experimental para, de esta manera, validar los modelos que está empleando o, en su caso, mejorarlos o rechazarlos.

El propósito de este trabajo de tesis consiste en estudiar las propiedades electrónicas de la montmorillonita, el sitio ácido de Brønsted en esta arcilla y su interacción con los contraiones Na^+ y Ag^+ mediante modelos teóricos. El interés por la montmorillonita se debe a que es un catalizador que ha resultado muy conveniente desde el punto de vista ecológico y económico en muchas reacciones de la química orgánica; también se ha encontrado experimentalmente, que cuando se intercambian los contraiones que normalmente se encuentran en esta arcilla (Na^+ , Ca^{2+} , K^+) por otros metales como Ag^+ , las propiedades catalíticas mejoran notablemente.

En el Capítulo 1 se describe la estructura de la montmorillonita, así como algunas de las reacciones que cataliza y estudios teóricos sobre esta arcilla. En el Capítulo 2 se presentan los

¹J.L. Gay-Lussac, *Memoires de la Societe d'Arcueil*, 2, (1808) 207.

métodos y la metodología, en donde se encuentran los niveles de teoría empleados: el campo autoconsistente de Hartree-Fock (HF) sin correlación y la teoría de los funcionales de la densidad. Asimismo se describen las características más importantes de las bases y del paquete, utilizado en este trabajo. En los Capítulos 3, 4 y 5 se encuentran los resultados y la discusión de los mismos.

Como resultado de este trabajo se pudo concluir que: i) la base LANL2DZ es adecuada para calcular las propiedades de la montmorillonita; ii) la sustitución isomórfica de Mg^{2+} por Al^{3+} , le confiere mayor reactividad a esta arcilla; además la carga negativa generada, se distribuye en las láminas de tetraedros de silicio, ya que la lámina de octaedros no es capaz de estabilizarla; iii) un cúmulo compuesto por un anillo hexagonal y dos octaedros es adecuado para estudiar la interacción de la montmorillonita con otras especies químicas; iv) el sitio ácido de la montmorillonita se encuentra en la lámina tetraédrica, la afinidad protónica calculada con B3LYP/LANL2DZ para un cúmulo de montmorillonita con fórmula $Si_6AlIn_2O_{24}H_{18}$ es de 13.44 eV, la cual se encuentra muy cercana a la reportada experimentalmente para las zeolitas (12.62-13.00 eV); v) la formación de cúmulos de dos y tres átomos de Ag^+ sobre el anillo hexagonal de la montmorillonita, se encuentra más favorecido que la interacción con un sólo catión de plata; la mayor reactividad corresponde al cúmulo con tres cationes Ag^+ .

C
11^c

Objetivos

Objetivo General

Realizar el estudio teórico de la actividad catalítica de la montmorillonita.

Objetivos Particulares

1. Seleccionar una base eficiente para calcular las propiedades electrónicas de la montmorillonita.
2. Modelar diferentes cúmulos de montmorillonita por medio de los datos de difracción de rayos X reportados y elegir uno que describa adecuadamente las propiedades electrónicas de la misma con un tiempo de cómputo bajo.
3. Analizar los efectos de la sustitución octaédrica de Mg^{2+} por Al^{3+} en los cúmulos de montmorillonita.
4. Caracterizar el sitio ácido de la montmorillonita.
5. Estudiar la interacción entre la montmorillonita y los cationes Na^+ y Ag^+ .

Capítulo 1

Aspectos fenomenológicos y teóricos de la montmorillonita

1.1 Generalidades de las arcillas

Las arcillas han sido objeto de considerable interés y uso por el hombre desde los tiempos más remotos, ya que se trata de un material tradicionalmente ligado a la arquitectura y la cerámica debido a que presentan plasticidad. La plasticidad es la propiedad de deformación que muestran las arcillas húmedas cuando se les aplica cierta presión y conservan su nueva forma cuando pierden la humedad. El hombre pre-histórico elaboró utensilios de arcilla, algunos de los cuales se encontraron en tumbas y ciudades arcaicas. Las civilizaciones mesoamericanas utilizaron este material en la fabricación de diversos utensilios, en la Fig. 1.1 se aprecia un utensilio de arcilla correspondiente a la cultura maya.

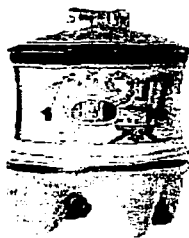


Fig. 1.1 Utensilio perteneciente a la cultura maya.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

El conocimiento de la naturaleza de la arcilla y la sistematización de sus propiedades comenzó lentamente en el Siglo XVIII. En 1923 Hadding en Suecia, y en 1924 Rinne en Alemania publicaron los primeros análisis de difracción de rayos X en arcillas, los cuales tuvieron poca difusión. En 1935 Ross y Shanonn de Estados Unidos llegaron a la conclusión de que los componentes de la bentonita son cristalinos, pudieron diferenciar la montmorillonita y la beidellita, a los que posteriormente se agregó la nontronita. Antes de estos estudios se suponía que las arcillas eran materiales amorfos.

Actualmente la importancia de las arcillas se extiende a diversas actividades, por ejemplo:

1. En la industria cerámica, para la fabricación de porcelana, lozas, ladrillos y tuberías;
2. Industria del cemento;
3. Industria del papel, en los papeles transparentes que requieren el uso de bentonita cálcica;
4. Industria de los aceites, por sus propiedades adsorbentes;
5. Agricultura, en problemas de contaminación por pesticidas o insecticidas agrícolas;
6. Nutrición animal, en alimentación del ganado como vehículo de ayuda en los procesos de transformación de los alimentos; en la alimentación de las aves, para estimular el desarrollo de la cáscara del huevo;
7. Industria del vino, como clarificante;
8. Industria del petróleo como catalizadores en el proceso del "cracking", en oxidaciones catalíticas;
9. Electrónica, en la confección de aislantes;
10. Industria farmacéutica;
11. Ingeniería de suelos, como factor determinante de muchas propiedades mecánicas;
12. Fabricación de ciertas grasas y lubricantes;
13. Industria del caucho y los plásticos.

Las arcillas son importantes también como condicionadoras de la fertilidad del suelo, retención de nutrientes catiónicos y aniónicos, disponibilidad de nutrientes, en los movimientos de agua del suelo, fenómenos de intercambio iónico y salinidad de suelos.

Debido a la importancia de las arcillas en la vida del hombre, se creó la A.I.P.E.A. (Association International pour l'étude des Argiles) que efectúa reuniones mundiales cada cuatro años a las cuales asisten diversos grupos de investigación internacionales.⁽¹⁾

Las arcillas son aluminosilicatos minerales que poseen un arreglo laminar cuyas partículas son generalmente de tamaño inferior a 2μ . Se encuentran en todas partes de nuestro planeta en depósitos geológicos, en ambientes terrestres erosionados y sedimentos marinos. Sus aplicaciones se derivan fundamentalmente del tamaño coloidal y de la carga permanente de las partículas de estos minerales.

La estructura de las arcillas y la de otras estructuras cristalinas pudo ser conocida hasta el descubrimiento de la difracción de rayos X por los físicos W.L. Bragg y M. Laue en 1912 y por el desarrollo del microscopio electrónico en 1931 por E. Ruska, con el cual es posible observar directamente los cristales minerales, su forma y su geometría.

Mediante las técnicas mencionadas se sabe que las arcillas están formadas por hojas de silicatos y de aluminatos. Su estructura es laminar porque está constituida por hojas paralelas bien definidas de átomos de Si, Al, O y OH, a veces Mg, Fe y otros elementos. La hoja de silicatos tiene como unidad básica al tetraedro. El tetraedro está compuesto por un átomo central de Silicio y cuatro átomos de oxígeno en los vértices como se observa en la Fig. 1.2. En ocasiones estos átomos de silicio pueden sustituirse por átomos de Aluminio.

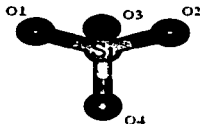


Fig. 1.2 Tetraedro de Silicio y Oxígeno.

Los oxígenos coplanares (O1, O2, y O3 en la Fig. 1.2) son llamados con frecuencia oxígenos basales, mientras que el O4, es llamado oxígeno apical. La hoja de silicatos se constituye a partir de la unión de tetraedros, cada uno está unido con los tetraedros vecinos compartiendo los tres oxígenos basales, formando así un patrón de anillos hexagonales, Fig. 1.3. El oxígeno apical apunta en dirección normal a la lamina de tetraedros y al mismo tiempo forma parte de una lámina de octaedros inmediatamente adyacente. A la superficie de las hojas de tetraedros se le llama superficie de siloxano.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

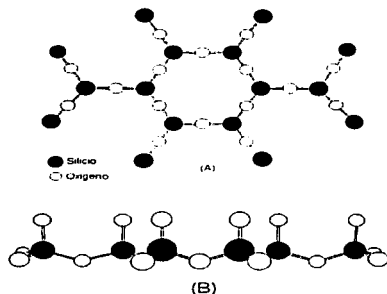


Fig. 1.3 (A) Vista superior y (B) lateral de la hoja de tetraedros de Si-O.

Existen dos reglas básicas que nos dicen cómo unir dos o más tetraedros.

1. La suma de las cargas negativas debe ser igual a la suma de las cargas positivas, de manera que la estructura sea eléctricamente neutra.
2. Todos los elementos con carga positiva (cationes) pueden enlazarse o rodearse de elementos cargados negativamente, coordinándose con ellos de modo que los arreglos coordinados dependen únicamente de los tamaños entre el catión y el anión respectivo.

Existe una tercera regla conocida como Regla de Lowenstein que dice: no es válido enlazar dos tetraedros que tengan un átomo central de aluminio cada uno. Esto quiere decir que dos tetraedros de aluminio sólo pueden enlazarse mediante otro tetraedro intermedio a base de silicio.⁽²⁾

El octaedro es la otra unidad básica en la estructura de las arcillas, Fig. 1.4. En el centro de los octaedros se encuentran cationes trivalentes o bivalentes, los más frecuentes son Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} y Fe^{3+} pero otros cationes de mediano tamaño como Li, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu y Zn también pueden llegar a encontrarse. Los vértices del octaedro están ocupados por los iones $(OH)^-$ o O^{2-} , Fig. 1.4.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

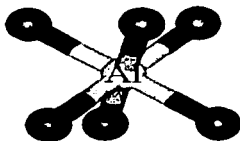


Fig. 1.4 Octaedro de Al-O.

La unión de octaedros en un arreglo geométrico bidimensional se muestra en la Fig. 1.5. En esta lámina, los cationes de los octaedros también forman hexágonos regulares. A una arcilla se lo denomina TRIOCTAÉDRICA cuando todas las posiciones octaédricas están ocupadas y DIOCTAÉDRICA cuando dos de cada tres posiciones octaédricas están ocupadas, en ambos casos por cationes trivalentes principalmente, siendo el más frecuente el Al^{3+} . En la Fig. 1.5 se observa una arcilla dioctaédrica, los sitios vacantes se señalan con un asterisco (*).

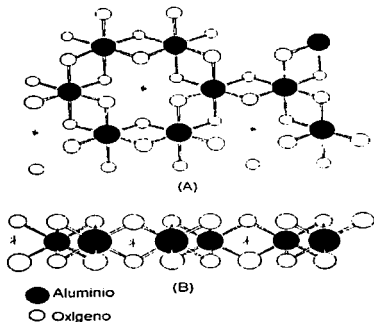


Fig. 1.5 Hoja octaédrica de una arcilla dioctaédrica, los sitios vacantes están señalados con *.
(a) Vista superior (b) Vista lateral.

Pauling⁽³⁾ publicó en 1930 que las estructuras de las arcillas consistían en hojas de tetraedros intercaladas con hojas de octaedros. Esto es posible debido a que los parámetros de las láminas de tetraedros y de octaedros son muy similares. En un arreglo hexagonal regular son:

	a (Å)	b (Å)
Capa de tetraedros de Si-O	5.29	9.16
Capa de octaedros de Al-O	4.62	8.01

donde a y b son los parámetros de la celda unitaria correspondiente.

El ensamble que se da uniendo una hoja de tetraedros con una de octaedros se conoce como capa 1:1, aquí los aniones de la capa de octaedros que quedan sin compartir son grupos OH, Fig. 1.6. En una arcilla de este tipo se encuentran apiladas muchísimas capas 1:1 unidas por enlaces de hidrógeno.

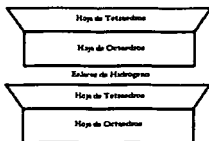


Fig. 1.6 Estructura de una Capa 1:1.

En una capa 2:1 se encuentran unidas dos hojas de tetraedros y una de octaedros. En esta capa una de las láminas de tetraedros tiene que estar invertida de tal manera que los oxígenos apicales siempre apuntan hacia los octaedros, formando parte de ellos, Figura 1.7. Las capas 2:1 se encuentran separadas por un espacio llamado espacio basal, espacio interlaminar o canal.



Fig. 1.7 Estructura de la capa 2:1.

En algunas arcillas, existe la probabilidad de sustituciones de Al^{3+} por Si^{4+} en la hoja tetraédrica o de Mg^{2+} por Al^{3+} en la hoja octaédrica; generando un exceso de carga negativa en el material.

Si las capas 1:1 o 2:1 no son eléctricamente neutras, el exceso de carga se neutraliza por la presencia de otras especies químicas, casi siempre por cationes individuales, cationes hidratados, y grupos de hidróxidos octaédricos, los cuales se alojan en el espacio interlaminar (espacio entre las capas 2:1) o canal. El ensamble total de la capa más el espacio interlaminar se considera la unidad estructural de las arcillas.

Los silicatos laminares se clasifican en ocho grupos de acuerdo con el tipo de capa (1:1 o 2:1), la carga de la capa y el tipo de espacio interlaminar. Las subdivisiones en subgrupos y especies se hacen con base en el tipo de lámina octaédrica (dioctaédrica o trioctaédrica), la composición química y la geometría de superposición de las capas individuales y los espacios interlaminares. Dicho esquema de clasificación se presenta en la Tabla 1.1. Los nombres utilizados para grupos, subgrupos y especies son los aprobados por la Comisión de Nomenclatura de la AIPEA o por la Comisión de los Nuevos Minerales, IMA.⁽¹⁾

Tabla 1.1 Clasificación de las arcillas

Tipo de Capa	Grupo (x= carga por 1/2 celda unitaria)	Subgrupo	Especies
1:1	Serpentina-caolines (x=0)	Serpentinas, caolines	Crisotilo, lizardita, amosita dickita, nacrita, caolinita
2:1	Talco-Pirofilita (x=0)	Talcos	Talco, pirofilita
	Esmectita (x=0.2-0.6)	Saponitas Montmorillonitas	Saponita, hectorita, sauconita Montmorillonita, beidellita, nontronita, volvkonskoita.
	Vermiculita (x=0.6-0.9)	Vermiculitas trioctaédricas Vermiculitas dioctaédricas	Vermiculita trioctaédrica Vermiculita dioctaédrica
	Mica (x=1.0)	Micas trioctaédricas Micas dioctaédricas	Plogopita, biotita, lepidolita Muscovita, paragonita
	Clorita	Cloritas trioctaédricas	Donbasita
	(x variable)	Cloritas dioctaédricas	Cokeita, sudoita

1.2 Esmectitas

La palabra esmectita proviene de la palabra griega *Smectos*, que significa sopa. La saponita fue la primera arcilla mineral que se clasificó como esmectita por Cronstedt en 1788. Las esmectitas

presentan una capa del tipo 2:1 con una estructura expandible que tiene cierto exceso de carga negativa en la capa. La estructura atómica de las esmectitas es parcialmente responsable de sus inusuales propiedades físicas y sus variadas aplicaciones tecnológicas.⁽⁴⁾

Las sustituciones de cationes divalentes por trivalentes en las esmectitas dioctaédricas crean un exceso de carga negativa mientras que las sustituciones de un catión trivalente por uno divalente en las esmectitas trioctaédricas generan exceso de carga positiva en la red octaédrica. Estas cargas tienen implicaciones importantes en las propiedades de hidratación y reológicas de las esmectitas.

1.3 Montmorillonita

1.3.1 Estructura

La montmorillonita es por mucho, la arcilla dioctaédrica más común del grupo de las esmectitas; su nombre se deriva del francés Montmorillon, el lugar de Francia donde Damour y Salvétat en 1847 describieron esta arcilla típica. Hofmann, Endell y Wilm determinaron la estructura de la montmorillonita en 1934⁽⁵⁾, posteriormente Maegdefrau, Hofmann y Hendricks⁽⁶⁾, así como Marshall⁽⁸⁾ contribuyeron con ligeras modificaciones a la estructura que actualmente es la más aceptada. La dificultad en el estudio de la estructura de la montmorillonita se debe al desorden de las capas de la arcilla y a su pequeño tamaño de grano⁽⁷⁾. La fórmula ideal de la montmorillonita (1/2 celda unitaria) es $(Al_{2-x}Mg_x)(Si_{4-y}Al_y)O_{10}(OH)_2M_{x+y}^+nH_2O$ donde M es el contraión, x y y son las sustituciones octaédrica y tetraédrica, respectivamente, y $x > y$, es la sustitución octaédrica la más común en esta arcilla⁽⁴⁾. Las arcillas que contienen más del 50% de minerales del tipo montmorillonita se les llama arcillas bentónicas o bentonitas. México cuenta con yacimientos bentónicos en Tlaxcala, Durango y Puebla. La montmorillonita tiene una estructura de capa 2:1 como todas las esmectitas, pero se diferencia de la pirofilita en la sustitución de Al^{3+} por otros cationes.

El modelo en proyección de la estructura de la montmorillonita propuesta por Hofmann, Endell y Wilm⁽⁵⁾ se muestra en la Figura 1.8; en éste se observan dos hojas de tetraedros de sílice, cuyos oxígenos apicales apuntan hacia la misma dirección y encierran una hoja octaédrica de aluminio. Las hojas tetraédrica y octaédrica se combinan de forma que las puntas de los tetraedros de cada hoja de sílice y los dos planos de O^- y OH^- de la hoja octaédrica forman planos comunes. Estos autores obtuvieron la estructura de la montmorillonita a partir de la estructura de la pirofilita debido a que ambas arcillas tienen gran similitud en sus respectivos patrones de rayos X.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

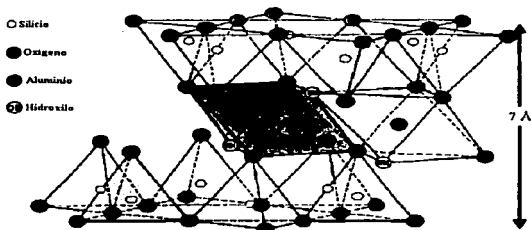


Fig. 1.8 Modelo estructural de la Montmorillonita.

La estructura es eléctricamente neutra y por lo tanto explicaron que la presencia de Ca^{2+} y Mg^{2+} se debía a la adsorción; también atribuyeron a la adsorción el fenómeno de intercambio iónico.

En 1935 Marshall⁽⁸⁾ dedujo que parte del aluminio está contenido en la lámina de tetraedros de silicio donde sustituye al silicio, también propuso que en la lámina de octaedros el aluminio se sustituye por el magnesio. De acuerdo con Marshall, estas sustituciones dan lugar a un exceso de carga negativa por celda unitaria, y es por eso que la montmorillonita tiene una gran capacidad de intercambio iónico.

En 1937 Maegdefrau y Hoffmann⁽⁶⁾ presentaron nuevos resultados sobre la estructura de las capas basados en las observaciones de los patrones de rayos X, llegando a la conclusión de que su arreglo no es regular sino aleatorio. Este modelo es el más aceptado. Las coordenadas atómicas propuestas por estos autores para la estructura con $a = 5.18$ y $b = 8.97$ Å se presentan en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Coordenadas atómicas de Maegdefrau et al.⁽⁶⁾ de la celda unitaria de lamontmorillonita con $a = 5.18$ y $b = 8.97$.

Atomo	x	y	c
O	0.50	0.0	3.28
O	0.25	0.25	3.28
O	0.76	0.25	3.28
H	0.17	0.00	1.43
Si	0.50	0.169	2.73

Continuación de la Tabla 1.2

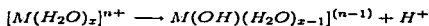
O	0.00	0.00	1.06
Si	0.00	0.340	2.73
O	0.50	0.169	1.06
O	0.00	0.340	1.06
Al	0.849	0.169	0.00
O	0.00	0.882	3.28
O	0.764	0.764	3.28
O	0.25	0.764	3.28
O	0.50	0.50	1.06
H	0.679	0.50	1.434
Si	0.0	0.679	2.73
Si	0.50	0.849	2.73
O	0.0	0.679	1.06
O	0.50	0.849	1.06
Al	1.359	0.679	0.0
Al	1.359	0.340	0.0
O	0.169	1.018	-3.28
O	0.4247	0.464	-3.28
O	-0.0849	0.764	-3.28
O	0.6795	1.018	-1.06
H	0.50	1.018	-1.434
Si	0.169	0.849	-2.73
Si	0.6795	0.678	-2.73
O	0.169	0.849	-1.06
O	0.6795	0.678	-1.06
O	0.6795	0.50	-3.28
Al	0.849	0.849	0.0
O	-0.849	0.25	-3.28
O	0.4247	0.255	-3.28
O	0.169	0.50	-1.06
H	0.00029	0.50	-1.434
Si	0.6795	0.34	-2.73
Si	0.169	0.169	-2.73
O	0.6795	0.34	-1.06
O	0.169	0.169	-1.06

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1.3.2 Adsorción de agua y acidez

La montmorillonita adsorbe agua en el espacio interlamilar en donde se encuentra de distintas formas: i) formando una esfera de coordinación alrededor de los cationes intercambiables, ii) unida por enlaces de hidrógeno a la superficie de silicatos de la arcilla o iii) libre para difundirse por el espacio interlamilar. Las propiedades del agua adsorbida dependen más del catión intercambiable que de la superficie de silicatos. Por ejemplo, cuando el catión es sodio, hay hasta tres capas de moléculas de agua en el espacio interlamilar y cuando la humedad es muy alta las capas 2:1 de la arcilla pueden llegar a dispersarse.⁽⁹⁾ Dependiendo de la cantidad de agua, el espacio interlamilar puede tener distintas longitudes. Tennakoon, et al.⁽¹⁰⁾ han determinado los valores de 1.34 nm, 1.58 nm y 1.92 nm atribuidos a una, dos y tres capas de agua, respectivamente. Para el estado en el que no hay humedad la longitud es de 0.95 nm. Cuando la cantidad de agua excede por mucho a la de la montmorillonita, el espacio interlamilar se expande de 4.1 a 16 nm y la configuración de las capas se vuelve muy irregular; por ejemplo, la montmorillonita-Na se disocia en Na^+ y (capa 2:1 de montmorillonita)⁻ formando una emulsión. Cuando en dicha emulsión se disuelve CaCl_2 o HCl , las capas 2:1 con carga negativa se coordinan a los cationes Ca^{2+} o H^+ formando cristales con un espacio interlamilar de 1.9 nm.

Los cationes Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} se encuentran típicamente en las arcillas pero pueden ser intercambiados por otros cationes. Estos cationes pueden polarizar las moléculas de agua que se hallan coordinadas a ellos e inducir la disociación produciendo acidez.⁽⁹⁾

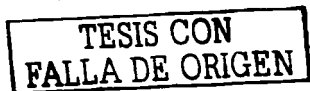


El protón resultante se deslocaliza entre las moléculas de agua del espacio interlamilar, y éstas son capaces de convertir NH_3 en NH_4^+ . La acidez de Brønsted de la arcilla se deriva básicamente del proceso de disociación del agua descrito anteriormente, la concentración de H^+ depende de la naturaleza del catión; se ha encontrado que la concentración es mayor conforme aumenta la relación carga/radio de los cationes (Al^{3+} , Mg^{2+} > Co^{2+} > Li^+ > Na^+ > K^+).

La acidez de Lewis, sin embargo, esta poco influenciada por los cationes intercambiables. Se ha identificado que el sitio ácido de Lewis corresponde al Al^{3+} octaédrico localizado en los bordes. La interacción del agua con un sitio de Lewis, convierte a éste en un sitio de Brønsted. La acidez de Lewis persiste aún después de someter a la arcilla a temperaturas por arriba de 1000 K.

1.3.3 Adsorción de plata sobre la montmorillonita

Los metales de transición y los iones de los metales de transición soportados sobre óxidos metálicos son una clase importante de catalizadores. Se ha demostrado que las propiedades de tales catal-



izadores dependen no sólo de la naturaleza del catión metálico y el soporte sino también de la interacción entre los dos.

La adsorción de los metales sobre las arcillas ocurre por medio de dos mecanismos: adsorción en el espacio interlamilar, principalmente por atracción electrostática, y adsorción en los sitios anfotéricos que existen en los bordes de la arcilla por medio de enlaces covalentes. La distribución de los cationes en el sistema de la montmorillonita depende de la fuerza iónica, el pH y el tipo de ión adsorbido. Cuando la fuerza iónica es alta, los electrolitos que no son de interés (generalmente Na^+) compiten con otros iones por los sitios de adsorción. Para encontrar más información acerca de los mecanismos de adsorción a nivel molecular es necesario combinar experimentos macroscópicos y microscópicos.⁽¹¹⁾

La plata es un metal de transición que ha demostrado ser catalíticamente muy activo cuando se adsorbe sobre varias superficies de óxidos, incluyendo a las zeolitas. Existen evidencias experimentales acerca del mejoramiento de la actividad catalítica de la montmorillonita cuando se intercambian los contraiones por Ag^+ . Además, los cationes Ag^+ actúan como agentes antimicrobianos; para esta aplicación las arcillas son consideradas dentro de los posibles materiales que pueden soportar a este catión.

Kevan, et al.⁽¹²⁾ realizaron estudios utilizando EPR (Resonancia Paramagnética de Electrones) y ESEM (Modulación de la Resonancia Electrón-Spin) para caracterizar directamente la posición y la geometría de solvatación de la plata en la montmorillonita. Encontraron que las propiedades de hinchamiento de la montmorillonita-Ag son esencialmente las mismas que aquellas observadas en la montmorillonita-Na. El estudio de ESEM sugiere que Ag^+ no entra en las cavidades hexagonales de la superficie de la arcilla en condiciones de mayor hidratación, estos autores piensan que en condiciones de completa deshidratación los iones Ag^+ se moverían hacia el interior de las cavidades.

Estudios más recientes⁽¹³⁾ revelan que la formación de cúmulos de plata se favorece más en un medio metanólico que en un medio acuoso a la misma temperatura. No se observa un cúmulo dimérico de plata, sino un cúmulo Ag_3^{2+} solvatado por tres moléculas de metanol. Hay matrices que pueden ofrecer sitios específicos que puedan estabilizar otros tamaños de cúmulo como Ag_6 en la zeolita A.

Keller-Berest, et al.⁽¹⁴⁾ reportaron la formación de cúmulos de tres átomos de plata en la montmorillonita empleando espectroscopía EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure). Encontraron que cada átomo de plata tiene como vecinos a dos átomos de plata a una distancia de 2.86, la cual es del orden de la distancia Ag-Ag en la plata metálica, y cada plata tiene como promedio 0.8 átomos de oxígeno como vecinos. De dicho análisis inferen que los átomos de plata pueden estar sobre los tetraedros de silicio en los anillos hexagonales.

1.3.4 Adsorción de moléculas orgánicas

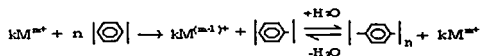
La adsorción de moléculas orgánicas sobre las arcillas ha sido estudiada desde varios puntos de vista. Algunas investigaciones se dirigen principalmente hacia los usos prácticos de los complejos montmorillonita-compuesto orgánico, por ejemplo, en pinturas, tintas, cosméticos, recubrimientos, catálisis, cromatografía y fijación de contaminantes. Sin embargo, es importante la investigación básica porque permite optimizar las condiciones para lograr las propiedades deseadas, debido a que la mayoría de las combinaciones de catión-arcilla da lugar a un complejo con propiedades únicas. Los procesos de adsorción dependen del tipo de catión que se encuentre en la superficie de la montmorillonita como se puede apreciar en los siguientes ejemplos.

La adsorción de tiofeno, piperidina, piridina, dioxano, tetrahidrofurano, metanol, etanol y *n*-propanol en la montmorillonita ha sido estudiada por Agzamkhadzhaev.⁽¹⁵⁾ Los resultados mostraron que pocas moléculas se unen a la superficie de la arcilla mediante enlaces de hidrógeno, la mayoría se unen mediante grupos funcionales con los sitios de Lewis. La energía de adsorción se incrementa conforme aumenta la electronegatividad del heteroátomo (para compuestos cíclicos).

Soma⁽¹⁶⁾ estudió la adsorción de N,N'-dimetilnilina (DMA) y de anilina sobre Cu²⁺ y Fe³⁺-Montmorillonita; en fase vapor dimerizan para formar tetrametilbenzidina (TMB) y dicaciones de benzidina, respectivamente. Esta reacción no ocurre sobre Na-Montmorillonita. En presencia de iones Cu²⁺ el grupo amino de la anilina se oxida para formar un radical libre, posiblemente por abstracción de un átomo de hidrógeno del grupo amino; el cobre (II) se reduce a Cu (I). Por su parte el Fe³⁺, presente en los espacios interlaminares de la montmorillonita, interactúa con los electrones del anillo aromático para formar radicales catiónicos.

La adsorción de fenoles sobre las arcillas es un proceso importante desde el punto de vista ambiental ya que este tipo de compuestos se consideran dentro de los contaminantes más importantes. Se sabe que los fenoles se adsorben en las arcillas y éstas promueven transformaciones químicas sobre las moléculas adsorbidas produciendo compuestos menos tóxicos. Estas interacciones son muy complejas, Isaacson y Sawhney⁽¹⁷⁾ mostraron que el fenol y los fenoles metil sustituidos se adsorben de la fase vapor y acuosa por Na⁺, H⁺, Ca²⁺, Cu²⁺, Al³⁺ y Fe³⁺-montmorillonita, pero son modificados de diferente forma dependiendo del catión de que se trate, de la cantidad y el tipo de fenol-alquil sustituido. Los mecanismos sugeridos para la adsorción y transformación de los fenoles incluyen una secuencia de reacciones de radicales generados por metales de transición y/o acidez de la superficie.

Cuando compuestos como el benceno, el bifenilo y p-terfenilo son adsorbidos sobre Cu²⁺, Fe³⁺, Ru³⁺, Pd²⁺-montmorillonita se piensa que ocurre la siguiente secuencia de reacciones en el espacio interlaminar:



Esta reacción de polimerización fue propuesta por Soma, et al.⁽¹⁸⁾, quien empleó Espectroscopía Raman mejorada por medio de otras técnicas. La eficiencia de la reacción depende del potencial de ionización del compuesto aromático y del poder oxidante del catión metálico interlamilar. La formación de los polímeros procede más rápido sobre Fe⁺³ o Ru⁺³ que sobre Cu²⁺ o Pd²⁺-montmorillonita. Los bencenos monosustituídos (anisol, halobenceno, tolueno, fenol) se comportan de manera similar dando como producto final el bifenilo 4,4'-sustituído.⁽¹⁹⁾

El estudio de la interacción de la montmorillonita con proteínas y nucleótidos es de gran interés por el posible papel que tuvieron las arcillas en el proceso del origen de la vida. Se demostró que la montmorillonita puede adsorber nucleótidos en disolución y que los cationes presentes en la superficie de la arcilla son determinantes en los procesos de adsorción y catálisis de estas biomoléculas. La adsorción de los derivados de la adenina sobre la Na⁺ y Cu²⁺-montmorillonita se estudió por Ferris, et al.,⁽²⁰⁾ reportaron que el anillo de la adenina se protona por la acidez superficial de la montmorillonita-Na⁺ y se mantiene unida a la arcilla por una interacción electrostática entre la base protonada y la superficie negativa.

1.3.5 Reacciones catalizadas por la montmorillonita

La forma montmorillonita-Na⁺ presenta una actividad catalítica baja hacia las moléculas orgánicas; sin embargo, muchos cationes intercambiados son muy efectivos en varias reacciones orgánicas ya que tienden a aumentar la acidez de la superficie de la arcilla.

a) Reacciones debidas a la Acidez de Brønsted

Los alquenos se protonan en el espacio interlamilar de la montmorillonita como consecuencia de la acidez generada por los cationes; como ya se mencionó, la acidez es mayor con cationes trivalentes (Cr³⁺, Al³⁺ y Fe³⁺). Los carbocationes generados reaccionan con el agua interlamilar para formar alcoholes y éteres a bajas temperaturas (<100b0C). Si el disolvente es un alcohol en lugar de agua, se producen éteres, por ejemplo, el metanol se adiciona al isobuteno para producir metil-terbutil éter con rendimiento del 60%. Otras reacciones con carbocationes pueden llevarse a cabo sobre las arcillas; los acetales se adicionan a los enol-éteres para formar precursores de aldehídos α,β -insaturados. Los ésteres se producen por medio de una adición directa de un ácido carboxílico a un alqueno.⁽²¹⁾

Con respecto a las reacciones análogas, que se llevan a cabo en disolución catalizadas por ácidos, las que suceden sobre la superficie de las arcillas presentan al menos cuatro ventajas: (i) las reacciones interlaminares no están limitadas a que los intermediarios (carbocationes) sean muy

estables: (ii) se llevan a cabo de forma muy eficiente con alquenos terminales; (iii) son muy selectivas; y (iv) su manipulación es simple.⁽²¹⁾

Las arcillas se pueden utilizar como ácidos sólidos para ciertas reacciones que normalmente son catalizadas por ácidos minerales en soluciones acuosas. Por ejemplo, las esterificaciones de ácidos carboxílicos, formación de lactona y conversión de cetonas para formar en-aminas.

Algunas arcillas naturales tienen una gran acidez de Brønsted. Un caso interesante, debido a su relevancia en la formación de biomoléculas durante la era prebiótica, es el de las arcillas ácidas japonesas formadas por la descomposición de las cenizas volcánicas⁽²¹⁾.

b) Reacciones debidas a la Acidez de Lewis

Las reacciones de Diels-Alder en los furanos son muy difíciles de realizar y requieren condiciones de reacción a altas presiones sin embargo, esta cicloadición se puede llevar a cabo empleando la arcilla montmorillonita-Fe³⁺ K-10, bajo condiciones de reacción menos drásticas. También se pueden catalizar reacciones de Friedel-Crafts, por ejemplo, reacciones de sustitución electrofílica aromática reemplazando así, catalizadores ácidos de Lewis.⁽²¹⁾

1.3.6 Estudios teóricos de la montmorillonita

Los primeros estudios teóricos de la montmorillonita se refieren al proceso de hidratación de la arcilla con capa 2:1. Gran parte de los procesos que ocurren con las arcillas en la naturaleza, así como en los procedimientos industriales están relacionados con la estructura y la movilidad del agua y los iones que se encuentran en el espacio interlaminar; sin embargo, es difícil estudiar estas interacciones con las técnicas experimentales convencionales. Los métodos de simulación computacional son un auxiliar en el estudio de sistemas arcilla-agua-catión. Karaborni, et al.⁽²²⁾ utilizando Dinámica Molecular y Simulación Monte Carlo (MC) reportaron que en la hidratación de la montmorillonita-Na hay cuatro espacios interlaminares estables: 9.7, 12.0, 15.5 y 18.3 Å; estos resultados se encuentran muy cercanos a los experimentales. Sposito, et al.⁽²³⁾, utilizando también, Dinámica Molecular y Simulación MC, encontraron que al aumentar la carga de los anillos hexagonales la interacción del agua con la superficie también se incrementa.

La Fig. 1.9 muestra la simulación molecular de la hidratación de la Na-Montmorillonita en el espacio interlaminar con el programa computacional MONTE.⁽²⁵⁾ Como se puede apreciar en estas simulaciones se modelan celdas de grandes dimensiones, aproximadamente 21.12 Å por 18.28 Å y además se emplean ciertas condiciones de frontera periódicas para simular un sistema continuo.

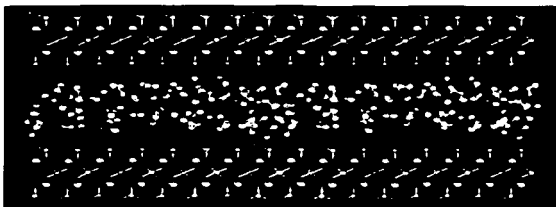


Fig. 1.9 Simulación de las moléculas de agua y cationes Na^+ en el canal de la montmorillonita⁽²⁴⁾.

También es importante el estudio de otros disolventes en el espacio interlaminar, en ese sentido, Skipper, et al.⁽²⁵⁾ realizaron una simulación de la movilidad del metano en una esmectita hidratada en función de la temperatura, encontraron que las moléculas de metano son solvatadas por aproximadamente 12-13 moléculas de agua.

Delville⁽²⁶⁾ utilizó las cargas atómicas calculadas con métodos semiempíricos con el objeto de ajustar los potenciales electrostáticos de las simulaciones Monte Carlo. Con el método semiempírico MNDO encontró que la energía del HOMO y del LUMO es la misma, para un cúmulo (fragmento de la montmorillonita) conformado por un anillo de tetraedros y dos octaedros y para un cúmulo con dos octaedros adicionales.

El estudio de la estructura de la montmorillonita con métodos de primeros principios es muy reciente. El primero de ellos corresponde a un estudio con la teoría de los funcionales de la densidad de Chatterjee, et al.⁽²⁷⁾ en el cual se utiliza el funcional local Vosko-Wilk-Nusair con una base doble numérica polarizada para realizar la optimización de un cúmulo de montmorillonita constituido por un anillo hexagonal de silicatos y dos octaedros. Los parámetros geométricos encontrados por los autores son aproximados a los correspondientes al estudio de difracción de rayos-X. La distancia promedio del enlace Al-O fue de 1.986 Å (la distancia encontrada por rayos X es de 2.042 Å), y se encontró además que el enlace Si-O del oxígeno apical es más corto que los enlaces Si-O de los oxígenos basales lo que está de acuerdo con la evidencia experimental. Además hallaron que en su estructura optimizada los aluminios de los dos octaedros muestran un comportamiento distinto, uno de ellos es energéticamente más estable que el otro. Los mismos autores realizaron el estudio de la adsorción del cesio por medio de simulaciones computacionales, ya que este metal es un producto de la fisión nuclear⁽²⁸⁾, encontrando dos sitios de adsorción; un sitio sobre uno de los tetraedros y el segundo en el centro de la cavidad hexagonal. Posteriormente se analizó la reactividad de varias

arcillas en función de la carga concluyendo que ésta juega un papel importante en la determinación del sitio activo; el Na^+ por ejemplo, se sitúa cerca del sitio en donde se encuentra la sustitución isomórfica.⁽³⁰⁾

Un aspecto poco estudiado desde el punto de vista teórico ha sido la catálisis en sistemas montmorillonita-M, donde M es un metal de transición. Estos sistemas cada vez son más utilizados en el área experimental por su gran eficiencia en procesos catalíticos. Sin embargo, actualmente existen varias especulaciones acerca del papel que a nivel molecular desempeñan los metales de transición en el proceso catalítico, así como la relación que hay entre la estructura electrónica y la actividad catalítica de los sistemas montmorillonita-M.

El estudio teórico de esta arcilla con métodos de funcionales de la densidad es muy reciente y aún pueden estudiarse muchos detalles moleculares que en este momento no se logran explorar con las técnicas experimentales. En ese sentido el estudio con los métodos de la química cuántica puede ayudar a esclarecer parte de los procesos que se llevan a cabo en las superficies de los materiales arcillosos de origen natural.

Capítulo 2

Métodos empleados

2.1 Ecuación de Schrödinger

La estructura electrónica de la materia puede describirse por medio de una ecuación introducida en 1926 por el físico austriaco Schrödinger. En el estudio de moléculas que no tienen interacciones dependientes del tiempo se utiliza la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo y no relativista. El principal objetivo en la química cuántica es encontrar las soluciones de esta ecuación,

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E|\Psi\rangle \quad (2.1)$$

donde Ψ es la función de onda, E es la energía y \hat{H} es el operador Hamiltoniano para un sistema de N electrones y M núcleos, que en unidades atómicas se formula como

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.2)$$

M_A es la masa del núcleo A y Z_A es su número atómico. Los operadores Laplacianos ∇_i^2 y ∇_A^2 consisten en una diferenciación con respecto a las coordenadas del i -ésimo electrón y A -ésimo núcleo. El primer término es el operador energía cinética de los electrones; el segundo término es el operador energía cinética de los núcleos; el tercer término representa la atracción coulombiana entre electrones y núcleos, el cuarto y quinto términos corresponden a la repulsión entre los electrones y entre los núcleos respectivamente. Tanto el término energía cinética como los términos de interacción se deducen de las correspondientes ecuaciones de la mecánica cuántica y se obtienen en virtud del Postulado 2 que se refiere a la construcción de operadores².

Los núcleos son más pesados que los electrones y por lo tanto su movimiento es lento con respecto al de los electrones. Una buena aproximación es considerar que los electrones en una

²Para más detalles sobre la construcción de los operadores, se sugiere la lectura de Lowe, J.P., *Quantum Chemistry* 2nd. ed. A.C. Press; E.U.A. (1993) pp 162.

molécula se mueven en un campo donde los núcleos están fijos. Esta aproximación central para la química cuántica es la aproximación de Born-Oppenheimer. Con esta aproximación el término energía cinética de los núcleos puede ser despreciado y la repulsión entre ellos puede considerarse constante y sumarse al final del cálculo. Los términos que quedan constituyen el Hamiltoniano Electrónico, que describe el movimiento de N electrones en un campo de M cargas puntuales,

$$\hat{H}_{elec} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.3)$$

$$\hat{H}_{elec} \psi_{elec} = E_{elec} \psi_{elec} \quad (2.4)$$

La solución de la ecuación de Schrödinger con el Hamiltoniano electrónico es la función de onda electrónica, que describe el movimiento de los electrones y explícitamente depende de las coordenadas electrónicas. La energía total para una configuración fija de los núcleos debe incluir la repulsión nuclear, que es el término sumado a la energía electrónica E_{elec} en la siguiente expresión matemática:

$$E_{total} = E_{elec} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>B}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (2.5)$$

La ecuación de Schrödinger independiente del tiempo no se resuelve en forma exacta para átomos o moléculas con más de un electrón. Las técnicas desarrolladas hasta este momento, sólo permiten obtener una aproximación a la verdadera solución, pero con ellas se pueden lograr resultados con cierta precisión. Las más importantes se basan en la teoría de perturbaciones o en el método variacional, siendo éste último el más empleado, su fundamento es un teorema llamado principio variacional.

2.2 Principio variacional

El Principio variacional establece: "Dado un sistema con hamiltoniano \hat{H} , si ϕ es cualquier función normalizada, bien comportada, que satisface las condiciones de frontera requeridas, se cumple que

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau \geq E_0 \quad (2.6)$$

donde E_0 es el menor de los valores propios de \hat{H} ."

Si ψ es la función que describe al sistema en consideración en el estado basal,

$$\hat{H}|\Psi\rangle = E_0|\Psi\rangle \quad (2.7)$$

el principio variacional asegura que si se emplea cualquier otra función ϕ , el valor esperado de la energía siempre es una cota superior de E_0 .

En los métodos variacionales se busca siempre una función ϕ mediante la cual se minimice la integral

$$E = \int \phi^* H \phi d\tau \quad (2.8)$$

ya que, de esta forma nos acercaremos más al valor propio real. Las formas explícitas que puede tomar la función de onda de prueba se obtienen de varias maneras. Una muy conveniente consiste en emplear el hecho que establece que una función ϕ puede ser expresada como una combinación lineal de un conjunto completo de funciones $\{\chi_j\}_{j=1, \infty}$, es decir,

$$\phi = \sum_{k=1}^{\infty} C_k \chi_k \quad (2.9)$$

Las funciones χ_k se denominan *funciones base*, las cuales son linealmente independientes por lo que este método se conoce como el método variacional lineal. En la práctica, el conjunto de funciones base se trunca a un número finito ($\{\chi_k\}_k \rightarrow \{\chi_k\}_k, \infty$).

La expresión 2.6 para ϕ normalizada es la siguiente

$$E[\phi] \leq \frac{\int \phi^* H \phi d\tau}{\int \phi^* \phi d\tau} \quad (2.10)$$

sustituyendo la expresión 2.9 en el denominador de 2.10 se obtiene,

$$\int \phi^* \phi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int \chi_j \chi_k d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k S_{jk} \quad (2.11)$$

donde $\int \chi_j \chi_k d\tau$ se define como la integral de traslape S_{jk} porque su valor, en ciertos casos, señala la magnitud en la que dos funciones ϕ_j y ϕ_k ocupan el mismo espacio. Y sustituyendo 2.9 en el numerador tenemos

$$\int \phi^* H \phi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k \int \chi_j^* H \chi_k d\tau \quad (2.12)$$

En esta se define $H_{jk} = \int \chi_j^* \hat{H} \chi_k d\tau$ y por lo tanto, llegamos a la siguiente expresión

$$\int \phi^* \hat{H} \phi d\tau = \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n c_j c_k H_{jk} \quad (2.13)$$

La integral variacional E es una función de las n variables independientes c_1, c_2, \dots, c_n . La condición necesaria para obtener un mínimo en E es que su derivada parcial con respecto a cada una de las variables sea nula:

$$\frac{\partial E}{\partial C_i} = 0 \quad i = 1, 2, 3, \dots \quad (2.14)$$

La derivación implícita de 2.11 lleva al sistema homogéneo de ecuaciones

$$\sum_{k=1}^n [H_{ik} - ES_{ik}] c_k = 0 \quad (i = 1, 2, 3, \dots) \quad (2.15)$$

que sólo acepta una solución no trivial si el determinante de sus coeficientes se anula

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & \dots & H_{1n} - ES_{1n} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & \dots & H_{2n} - ES_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ H_{n1} - ES_{n1} & H_{n2} - ES_{n2} & \dots & H_{nn} - ES_{nn} \end{vmatrix} = 0 \quad (2.16)$$

Este determinante se conoce como Determinante Secular, el cual puede resolverse para la energía, y posteriormente, para los coeficientes c_{ik} en las n ecuaciones seculares.

Otra alternativa en el método variacional consiste en construir una función de onda de prueba que dependa de un conjunto de parámetros $\{\alpha_i\}$ de manera *no lineal*.

La función de onda de prueba, además de ser una función cuadrado integrable y normalizada, debe cumplir una propiedad más importante: ser antisimétrica con respecto al intercambio de electrones para así satisfacer el principio de exclusión de Pauli. A continuación se describe la manera de formular funciones de onda antisimétricas.

2.3 Determinante de Slater

Un orbital es una función de onda para una partícula, en este caso un electrón así, los orbitales moleculares son las funciones de onda de los electrones en una molécula. Un orbital espacial describe la distribución espacial de un electrón de tal manera que $|\psi_i(r)|^2 dr$ es la probabilidad de encontrar al electrón en un elemento de volumen dr . Normalmente se asume que los orbitales moleculares forman un conjunto de funciones ortonormales.

Para describir completamente al electrón es necesario especificar su spin para lo cual se requiere de las funciones ortonormales $\alpha(\omega)$ y $\beta(\omega)$. La función de onda que describe tanto la distribución espacial como su spin constituye un orbital spin, $\chi(x)$, donde x se refiere a las coordenadas espaciales y de spin. Para cada función espacial, $\psi_i(r)$, se pueden tener dos funciones spin-orbital.

$$\chi(x) = \psi(r) \alpha(\omega)$$

$$\chi(x) = \psi(r) \beta(\omega) \quad (2.17)$$

La forma más simple de formular una función de onda es considerar un sistema de electrones que no interactúan entre sí, entonces el hamiltoniano de este sistema sería una sumatoria de hamiltonianos unielectrónicos $h(i)$ y la función de onda un simple producto de los orbitales spin de cada electrón.

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (2.18)$$

$$\Psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\dots\chi_N(x_N) \quad (2.19)$$

Esta función de onda es llamada Producto Hartree, la cual asume un comportamiento independiente de los electrones y tiene una deficiencia: no toma en cuenta la indistinguibilidad de los electrones.

Sin embargo, se pueden obtener funciones antisimétricas mediante una combinación lineal apropiada de productos Hartree. La función antisimétrica se puede formular como un determinante llamado determinante de Slater. Para un sistema de N electrones el determinante de Slater se formula como

$$\Psi^{(N)}(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \chi_1(x_1) & \chi_2(x_1) & \dots & \chi_N(x_1) \\ \chi_1(x_2) & \chi_2(x_2) & \dots & \chi_N(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(x_N) & \chi_2(x_N) & \dots & \chi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad (2.20)$$

donde N es un factor de normalización. Los determinantes de Slater satisfacen el principio de antisimetría porque si se intercambian las coordenadas de dos electrones, el signo del determinante cambia. Si dos electrones ocupan el mismo spin-orbital equivale a tener dos columnas iguales en el determinante lo cual anula hace que éste se anule, por lo tanto, el determinante también satisface el Principio de Exclusión de Pauli.

2.4 Hartree-Fock-Roothaan

Hartree propuso una forma de tratar un sistema multielectrónico utilizando el método autoconsistente³. En este método la idea es asumir que cada electrón o par de electrones no interactúa explícitamente con el resto de los electrones del sistema sino con un potencial promedio creado por ellos. La solución de la ecuación de Schrödinger se reduce a resolver $N/2$ ecuaciones de valores propios. Cada una de estas ecuaciones depende sólo de un conjunto de coordenadas espaciales. Físicamente, esto corresponde a que la probabilidad de encontrar un electrón en $d\tau$ no está influenciada por la presencia o ausencia de otro electrón en las cercanías y en este sentido es un modelo de electrones independientes.

La función de onda molecular se escribe como un producto antisimétrico (determinante de Slater) de orbitales-spin. Las funciones orbital-spin que minimizan la integral variacional se encuentran resolviendo las ecuaciones diferenciales de Hartree-Fock, que son

$$F(1) \chi_i(1) = \epsilon_i \chi_i(1) \quad (2.21)$$

En la expresión 2.21, ϵ_i es la energía orbital y $F(1)$ el operador de Fock efectivo, que en unidades atómicas se expresa de la siguiente forma⁴

$$F(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum \frac{Z_a}{r_{1a}} + \sum [2J_j(1) - K_j(1)] \quad (2.22)$$

³D. R. Hartree, *Proc. Camb. Phil. Soc.* 24 (1928) 89.

⁴J. P. Lowe, *Quantum Chemistry*, 2a. ed., AC. Press, E.U.A. (1993) pp 627.

J_j es el operador de Coulomb y K_j es el operador de intercambio, definidos como

$$J_j(1)\chi_i(1) = \chi_i(1) \int |\chi_j(2)|^2 \frac{1}{r_{12}} dx_2 \quad (2.23)$$

$$K_j(1)\chi_i(1) = \chi_j(1) \int \frac{\chi_j^*(2)\chi_i(2)}{r_{12}} dx_2 \quad (2.24)$$

El primer término de 2.22 es el operador para la energía cinética de un electrón; el segundo término es el operador energía potencial para las atracciones entre un electrón y los núcleos. El operador de Coulomb J es la energía potencial de interacción entre el electrón 1 y una nube electrónica con densidad $-\left|\phi_j(2)\right|^2$; el factor 2 aparece porque hay dos electrones en cada orbital espacial. El operador de intercambio no tiene una interpretación física sencilla, toda vez que no tiene una naturaleza clásica, proviene del requerimiento de que la función de onda sea antisimétrica con respecto al intercambio de electrones y puede asociarse con una energía de interacción electrostática en la región donde las nubes electrónicas asociadas a χ_i y χ_j se traslapan. Todos los orbitales moleculares son funciones propias del mismo operador de Fock. El hamiltoniano y función de onda verdaderos llevan consigo las coordenadas de los n electrones; el operador de Fock es un operador de un electrón. El operador F tiene la peculiaridad de depender de sus funciones propias, que no son conocidas inicialmente; por tanto, las ecuaciones de Hartree-Fock debe resolverse por un proceso iterativo.

Así, el objetivo crucial del modelo de Hartree-Fock (HF) es encontrar el estado electrónico que corresponde al valor más bajo de energía (estado basal), esto es, la mejor función de onda electrónica para describir el sistema en cuestión, formulada como un producto antisimétrico de funciones unielectrónicas.

No es sencillo obtener soluciones numéricas de manera práctica de la ecuación (2.21) para moléculas. En 1951, Roothaan⁵ realizó una contribución importante al demostrar que introduciendo un conjunto de funciones base conocidas, las ecuaciones diferenciales pueden convertirse en un conjunto de ecuaciones algebraicas y por tanto pueden resolverse por medio de técnicas del álgebra matricial. Lo anterior conduce a las llamadas ecuaciones de Hartree-Fock-Roothaan. Dicha aproximación permite el tratamiento no sólo de sistema atómicos, sino también de los moleculares. Para el caso de los sistemas con capa cerrada las ecuaciones son las siguientes

$$\varphi_i = \sum_k c_{ik} \phi_k \quad (2.25)$$

donde ϕ_k son funciones atómicas.

⁵C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.* **23** (1951) 69.

Sustituyendo 2.25 en 2.21 obtenemos

$$\sum c_{ik} F \phi_k = \varepsilon_i \sum c_{ik} \phi_k \quad (2.26)$$

Multiplicando por ϕ_j^* e integrando se obtiene

$$\sum_k c_{ik} \int dr_1 \phi_j^* F \phi_k = \varepsilon_i \sum_k c_{ik} \int dr_1 \phi_j^* \phi_k \quad (2.27)$$

De la ecuación 2.27 se definen dos matrices:

1. La matriz de solapamiento S que tiene como elementos

$$S_{jk} = \int dr_1 \phi_j^* \phi_k \quad (2.28)$$

2. La matriz Fock F que contiene los elementos

$$F_{jk} = \int dr_1 \phi_j^* F \phi_k \quad (2.29)$$

Con las definiciones anteriores, se puede escribir la ecuación de Hartree-Fock como

$$\sum_k F_{jk} c_{ik} = \varepsilon_i \sum_k S_{jk} c_{ik} = 0 \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (2.30)$$

Estas son las ecuaciones de Roothaan, que se pueden escribir de una manera más compacta como se presenta a continuación:

$$FC = SC\varepsilon \quad (2.31)$$

donde C es una matriz cuadrada de $K \times K$ de la expansión de coeficientes C_{ik}

$$C = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & \dots & \dots & C_{1K} \\ C_{21} & C_{22} & \dots & \dots & C_{2K} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \ddots & \ddots & \vdots \\ C_{K1} & C_{K2} & \dots & \dots & C_{KK} \end{pmatrix} \quad (2.32)$$

y ϵ es una matriz diagonal de las energías de los orbitales.

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_1 & & & & \\ & \epsilon_2 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \ddots & \\ 0 & & & & \epsilon_K \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

Las columnas de la matriz C describen a los orbitales moleculares, siendo los elementos de cada columna los coeficientes de los orbitales. Por ejemplo, los coeficientes de la primera columna corresponden al primer orbital. Las ecuaciones 2.21 constituyen un sistema de ecuaciones lineales homogéneas en las incógnitas c_{ik} ; para tener una solución distinta de la trivial, es preciso que

$$\det(F - \epsilon_i S_{jk}) = 0 \quad (2.34)$$

donde

$$F_{jk} = \langle f_j | F | f_k \rangle, \quad (2.35)$$

$$S_{jk} = \langle f_j | f_k \rangle \quad (2.36)$$

Las raíces de la ecuación secular 2.34 son las energías orbitales. Las ecuaciones de Roothaan se resuelven por un proceso iterativo, ya que las integrales F dependen de los orbitales ϕ_i , que a su vez dependen de los coeficientes desconocidos c_{ik} .

Una limitación del modelo HF lo constituye el hecho de no describir las interacciones instantáneas electrón-electrón, en consecuencia el fenómeno de correlación electrónica; esto es, la tendencia de los electrones a "acomodarse" en distribuciones de mínima repulsión electrónica, manteniéndose lo más alejados posible unos de otros en cada instante. La diferencia entre la energía calculada con el modelo HF y la exacta es llamada Energía de Correlación, su valor representa cerca del 1% del total de la energía. La consecuencia de esta deficiencia es que las energías de disociación, los estados de transición, todo aquello que implique formación y ruptura de enlaces no se predicen bien con este método. La inclusión en el modelo de HF de este término ha llevado a otros métodos que incluyen configuraciones de estados excitados o utilizan métodos perturbativos con el propósito de mejorar los resultados del método HF; sin embargo, el costo computacional se incrementa en

potencias de N , donde N puede ser el número de funciones base o número de electrones. Si el método HF escala a N^4 , estos métodos escalan a potencias superiores; por ejemplo, el MP2 a N^6 y el QCISD (T) a N^7 ⁽³¹⁾. Estos métodos que no utilizan parámetros experimentales son conocidos como métodos *ab initio*.

La teoría de los funcionales de la densidad (TFD) surge como una alternativa importante ya que siendo un método *ab-initio*, el costo computacional escala entre N^2 y N^3 ⁽³¹⁾ y ha dado buenos resultados en el estudio de los sistemas moleculares.

2.5 Modelo de Thomas Fermi

El concepto de expresar parte o toda la energía molecular como un funcional de la densidad electrónica se remonta a los inicios de la teoría cuántica, con el modelo de Thomas Fermi (TF). Estos autores propusieron independientemente, entre 1927 y 1928, lo que podemos considerar actualmente como el funcional de la densidad más simple, ya que en éste la energía cinética se aproxima a la de un gas de electrones libres (sistema homogéneo) y la energía de intercambio y correlación se desprecia, incluyéndose únicamente la interacción coulombica entre los electrones y la interacción de éstos con el núcleo. La hipótesis de Thomas (1927) consiste en que los electrones están distribuidos uniformemente en un espacio de fase de 6 dimensiones (x, p) moviéndose bajo un potencial efectivo. Este espacio puede ser dividido en celdas de volumen h^3 ; asociando entonces, a cada celda de volumen h^3 del espacio de fase un estado cuántico, cada celda podrá acomodar a dos electrones, siempre que se cumpla el Principio de Antisimetría de Pauli. La ecuación para el funcional de la energía en el modelo TF es el siguiente

$$E[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) d - Z \int \frac{\rho(r)}{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} \quad (2.37)$$

donde sólo se toman en cuenta los términos de energía cinética, la atracción núcleo electrón y la repulsión electrón-electrón. Debido a las aproximaciones que se hacen al formular la ecuación, el modelo no reproduce la estructura en capas que caracteriza a los átomos ⁽³²⁾.

2.6 Teoría de los funcionales de la densidad (TFD)

2.6.1 Matriz densidad

Si se tiene un electrón descrito por la función de onda $\psi_a(r)$, entonces la probabilidad de encontrarlo en el elemento de volumen dr es $|\psi_a(r)|^2 dr$. La función distribución de probabilidad (densidad de carga) es $|\psi_a(r)|^2$. Si se tiene una molécula con capa cerrada con dos electrones en cada orbital molecular, la densidad de carga total es

$$\rho(r) = 2 \sum_a^{N/2} |\psi_a(r)|^2 \quad (2.38)$$

de tal manera que $\rho(r)$ es la probabilidad de encontrar un electrón en dr . Introduciendo la expansión del orbital molecular (2.25) en la expresión (2.37)

$$\begin{aligned} \rho(r) &= 2 \sum_a^{N/2} \sum_\nu C_{\nu a}^* \phi_\nu^*(r) \sum_\mu C_{\mu a} \phi_\mu(r) \\ \rho(r) &= \sum_{\mu\nu} \left[2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \right] \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) \\ \rho(r) &= \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu(r) \phi_\nu^*(r) \end{aligned} \quad (2.39)$$

en donde se define la matriz densidad, como

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{N/2} C_{\mu a} C_{\nu a}^* \quad (2.40)$$

2.6.2 Postulados de Kohn-Sham-Hongberg

En el Hamiltoniano (2.1), la energía y la función de onda del estado base dependen de la configuración nuclear, que genera un potencial externo, y del número de electrones; así, las ecuaciones de HF dependen de las funciones ϕ_i . En lugar de lo anterior, W. Kohn⁶, P. Honheberg y L. Sham⁷, entre 1964 y 1965, propusieron resolver la ecuación de Schrödinger utilizando la densidad electrónica; para ello demostraron que la energía total obtenida variacionalmente se relaciona de forma biunívoca con la densidad electrónica. Esto se resume en dos postulados:

i) El potencial externo $v_{ext}(r)$ es un funcional de la densidad electrónica $\rho(r)$. Como $\rho(r)$ determina el número de electrones, entonces también determina el estado base de la función de onda y todas las propiedades electrónicas de el sistema.

ii) Para cualquier función de densidad electrónica de prueba, $\rho'(r)$ la energía obtenida es una cota superior de la energía exacta en el estado basal.

⁶P. Hohenberg & W. Kohn. *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.

⁷W. Kohn, & L. J. Sham. *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.

$$E[\rho(r)] \leq E[\rho^t(r)] \quad (2.41)$$

Del primer postulado resulta que la energía puede expresarse como un funcional de la densidad electrónica del estado base,

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (2.42)$$

donde T_s es la energía cinética de un sistema imaginario donde los electrones no interactúan, V_{ne} la energía potencial generada por la interacción entre los núcleos y los electrones, V_{ee} es la energía potencial generada por interacciones electrón-electrón y $\phi_i(r)$ son los orbitales KS

$$T_s[\rho] = -\frac{1}{2} \int \nabla^2 \rho(r) dr \quad (2.43)$$

$$V_{ne}[\rho] = \int v_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (2.44)$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(r)|^2 \quad (2.45)$$

No es conveniente asociar únicamente el término de interacción electrón-electrón (V_{ee}) con la parte clásica V_{class} ; y así la diferencia $V_{ee} - V_{class}$ es la parte de la interacción electrón-electrón no clásica, conocida como la energía de intercambio y correlación, E_{xc} . La parte clásica corresponde a la repulsión de Coulomb Entonces:

$$V_{ee}[\rho] = V_{class}[\rho] + E_{xc} \quad (2.46)$$

$$V_{class}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} dr_1 dr_2 \quad (2.47)$$

El único funcional desconocido es el correspondiente a la energía de intercambio y correlación. El resto de los funcionales son conocidos o son fácilmente calculados a través de la función de onda de un sistema sin interacciones. Una vez conocido E_{xc} , la energía total puede ser minimizada con respecto a la densidad, dando lugar a las ecuaciones de Kohn-Sham que se pueden resolver con el método autoconsistente,

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ext} + v_{class} + v_{xc} \right] \phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2.48)$$

donde v_{class} y v_{xc} son los potenciales correspondientes a la energía de repulsión de Coulomb clásica entre los electrones y a la energía de intercambio y correlación, respectivamente,

$$v_{class}(r) = \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (2.49)$$

y

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (2.50)$$

para encontrar la energía del estado base correspondiente al funcional de la energía, se requiere resolver la ecuación (2.49) con un método autoconsistente, antes de lo cual, la ecuación se formula en función de la matriz densidad P (2.39). La ecuación 2.49 corresponde al hamiltoniano KS.

Para obtener los coeficientes de la ecuación, se tienen que construir y diagonalizar matrices $N \times N$, aquí N es el número de funciones base.

2.6.3 Funcionales de Intercambio y Correlación

Se requiere una forma explícita para el funcional de intercambio y correlación para especificar las ecuaciones de Kohn y Sham. La búsqueda de un funcional apropiado sigue siendo un gran reto para la teoría de los funcionales de la densidad. Kohn y Sham propusieron la aproximación más simple de este funcional, y se trata de la Aproximación Local de la Densidad, que consiste en utilizar la fórmula del gas de electrones uniforme para el funcional de intercambio y correlación.

$$E_{xc}^{LDA} = \int \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(r)] \rho(r) dr \quad (2.51)$$

donde ϵ_{xc}^{LDA} es la distribución de la energía de intercambio y correlación por unidad de volumen, la cual depende de la densidad sólo en el punto donde es evaluada. La función E_{xc} se puede dividir en sus contribuciones de intercambio y correlación

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (2.52)$$

Los primeros funcionales relacionados con el funcional de intercambio y correlación fueron creados con el objeto de describir los efectos de intercambio, varias décadas anteriores al surgimiento formal de la teoría de los funcionales de la densidad.

En 1929, Bloch obtuvo un potencial de intercambio proporcional a $\rho^{1/3}$. Posteriormente Slater (1951) utilizó dicha relación para simplificar el método de HF, sustituyéndolo por el término de intercambio HF que era más complicado. No había una única manera de determinar la constante de proporcionalidad asociada a $\rho^{1/3}$. Así, Slater introdujo una constante α determinada para cada caso particular, usualmente para reproducir la energía de intercambio HF; este método se llama $X\alpha$ o método HFS.

A través de cálculos numéricos se han obtenido funcionales de correlación locales precisos, este funcional es complicado aún para el caso de densidad electrónica uniforme. Dentro de los más importantes se consideran los siguientes:

- a) (vBH) de von Barth y Hedin (1972)⁽³³⁾. Es un funcional dependiente del spin y está basado en el funcional Hedin-Lundqvist.
- b) (VWN) de Vosko, Wilk y Nusair⁽³⁴⁾ (1980). Es un funcional que se deriva de cálculos numéricos muy precisos realizados por Ceperley y Alder.
- c) (PW92) de Perdew y Wang (1992)⁽³⁵⁾.

La aproximación local no reproduce la formación y ruptura de enlaces, debido a que las moléculas están muy lejos de tener una distribución uniforme de electrones como lo asume este modelo.

Para obtener mejores resultados, se expandieron las expresiones de los funcionales introduciendo términos relacionados con los gradientes de la densidad; se crearon funcionales no locales o semilocales. Muchos autores señalaron que la mayor fuente de error en la aproximación local se encuentra en la energía de intercambio. La primera aproximación de gradiente, Aproximación de Expansión de Gradiente (GEA), no condujo a la solución del problema, de hecho mostró peores resultados que la aproximación local. En 1985 Perdew propuso un modelo que fue simplificado en 1986 para dar la llamada Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA). Los funcionales de Perdew-Wang (PWS0) para el intercambio y Perdew (P86) para la correlación se emplean ampliamente en los programas más importantes de funcionales de la densidad⁽³⁶⁾⁻⁽³⁸⁾.

Otros funcionales importantes son Becke-88 (1988) para el intercambio y el de Lee, Yang y Parr (1988) para la correlación^{(39),(40)}.

$$\epsilon_x^{B88} = \epsilon_x^{LDA} [\rho] \left[1 - \frac{\beta}{2^{1/3} A_x} \frac{x^2}{1 + 6\beta x \sinh^{-1}(x)} \right]$$

donde

$$x = 2^{1/3} \frac{|\nabla\rho|}{\rho^{4/3}}, \quad A_x = (3/4)(3/\pi)^{1/3} \quad y \quad \beta = 0.0042$$

$$\varepsilon_c^{L^2 P V} = -a \frac{1}{1 + d\rho^{-1/3}} \left\{ \rho + b\rho^{-2/3} \left[C_F \rho^{5/3} - 2t_w + \frac{1}{9} \left(t_w + \frac{1}{2} \nabla^2 \rho \right) \right] e - c\rho - 1/3 \right\}$$

donde

$$t_w = \frac{1}{8} \left(\frac{15\rho_0^2}{\rho} - \nabla^2 \rho \right), C_F = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}, \quad \alpha = 0.04918, \quad b = 0.132, \quad c = 0.2533 \quad \text{y} \quad d = 0.349$$

2.7 Funciones base

La necesidad de formular una matriz densidad en el formalismo de la teoría de los funcionales de la densidad, lleva a disponer de un conjunto de funciones base. Por su importancia, revisaremos algunas de las más relevantes.

2.7.1 Orbitales de Slater

Generalmente, cada orbital molecular (OM) se escribe como una combinación lineal de funciones espín-orbital unielectrónicas centradas en cada átomo, donde la parte orbital es la que más atención ha recibido. Para moléculas diatómicas, las funciones base se toman habitualmente como orbitales atómicos, algunos centrados sobre un átomo y los restantes sobre el otro, representándose cada orbital atómico como una combinación lineal de uno o más orbitales de tipo Slater. Se pueden obtener resultados muy precisos empleando solamente unos cuantos orbitales de Slater adecuadamente elegidos.

De esta forma, los orbitales del tipo Slater (STO) tienen la forma normalizada

$$\frac{[2\zeta/a_0]^{n+1/2}}{[(2n)!]^{1/2}} r^{n-1} e^{-\zeta r/a_0} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

Nótese que estas funciones, por analogía con las funciones hidrogenoides, son el producto de una función radial y otra angular en su parte espacial. El parámetro ζ recibe el nombre de exponente orbital, el conjunto de todas estas funciones, con n , l y m enteros y todos los valores positivos para ζ , es un conjunto completo. En moléculas poliatómicas, la presencia de más de dos átomos origina integrales de hasta cuatro centros que son más difíciles de calcular utilizando este tipo de funciones.

2.7.2 Funciones gaussianas

Para soslayar las dificultades de las integrales de tres o cuatro centros que aparecen al utilizar las funciones de Slater, Boys⁽⁴¹⁾ propuso en 1950 el empleo de orbitales tipo o (GTO) en lugar de STO para orbitales atómicos. Una función a centrada en el núcleo a tiene la forma

$$N r^l e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi)$$

que contrasta con las funciones hidrogenoides y de Slater, cuyo factor exponencial es $\exp(-\zeta r_a)$. Es posible emplear potencias más elevadas de r en la ecuación pero no se ha encontrado ninguna ventaja en ello. Una función α no tiene la cúspide deseada en el núcleo γ , por tanto, da una pobre representación precisa de un orbital atómico para valores pequeños de r . Para obtener una representación precisa de un orbital atómico se utiliza una combinación lineal de varias α s, por lo que el cálculo de los orbitales moleculares de una molécula implica la evaluación de muchas integrales gaussianas. Sin embargo, la evaluación de integrales gaussianas requiere un tiempo de cálculo mucho menor que la evaluación de las integrales de Slater. Esto se debe a que el producto de dos funciones gaussianas centradas en dos puntos diferentes es igual a una sola gaussiana centrada en un tercer punto. Un sistema ampliamente empleado con las funciones base GTO es el del conjunto gaussiano contraído. En este caso, no todos los coeficientes de las funciones base se varían independientemente, sino que las razones entre los coeficientes de ciertas funciones base se fijan a valores predeterminados. Esto origina un ahorro importante en el tiempo de cálculo con poca pérdida de precisión.

Distintos tipos de bases gaussianas

En 1969 Pople comenzó a publicar una serie de bases GTO, de las que puede decirse han llegado a convertirse en las más populares hasta nuestros días.

1. Bases Mfminas

La más popular de las bases mfminas del grupo de Pople es la denominada STO-3G⁽⁴²⁾. Consiste en simular la correspondiente base STO mfmina utilizando para ello tres funciones GTO por cada función STO. Las bases STO mfminas no proporcionan resultados adecuados para la mayor parte de los propósitos y por lo tanto las bases STO-3G adolecen de lo mismo.

2. Bases Split-Valence

Uno de los problemas que acompañan el uso de las funciones mfminas (como las STO-3G) en cálculos moleculares es su escasa flexibilidad. Los cálculos moleculares muestran que los orbitales atómicos más profundos (core) sufren menos cambios que los orbitales atómicos más externos (valencia) cuando los átomos se unen para formar moléculas. En efecto, los orbitales de valencia juegan el papel preponderante en la actividad química. Las bases denominadas split-valence (SV) aumentan la flexibilidad de los orbitales de valencia, manteniendo para los orbitales más internos una representación mfmina. El grupo de Pople ha generado muchas bases GTO-SV (3-21G, 4-31G, 5-21G, ...)^{(43),(44)}. La notación indica, por ejemplo para la 6-31G, que cada uno de los orbitales internos (core) viene representado por una función de base (contraída) compuesta por 6 GTO's (primitivas) y que cada uno de los orbitales de valencia viene representado por dos funciones de base (contraídas), la primera de ellas formada a partir de 3 funciones GTO (primitivas) y la segunda a partir de una función GTO (primitiva). La base 6-311G⁽⁴⁵⁾, que es una de las mejores, está constituida en sus orbitales de valencia por una tercera base de una función GTO (primitiva).

3. Bases Extendidas mediante funciones difusas y de polarización.

Cuando un átomo forma parte de una molécula, el resto de los átomos producen sobre él un campo eléctrico (no uniforme) y por tanto la adición de funciones del tipo p , d , etc. (según sea el caso) utilizada para describir a dicho átomo ayudará a reflejar los cambios experimentados por dicho átomo en el entorno molecular. Estas funciones juegan el papel de funciones de polarización, en la mayor parte de los casos los exponentes de las funciones de polarización son obtenidos a partir de cálculos moleculares sobre moléculas sencillas (CH_4 , NH_3 , H_2O , HF , N_2 , C_2H_2 ...). En el cálculo de algunas propiedades, los estados excitados o iónicos son muy importantes y una forma muy adecuada de abordar este problema consiste en construir bases extendidas que incluyan las denominadas funciones difusas. Los exponentes de tales funciones pueden obtenerse minimizando la energía de estados procedentes de configuraciones atómicas excitadas próximas energéticamente a la configuración de la que procede el estado fundamental.

Un ejemplo de bases generadas por el grupo de Pople incluyendo funciones de polarización lo constituyen las denominadas bases 6-31G* y 6-31G**(46). La realización de un cálculo molecular a nivel 6-31G* al benceno, supondría la adición de seis funciones de polarización de tipo d a la base 6-31G del Carbono, manteniendo la base 6-31G para describir al Hidrógeno. El mismo cálculo a nivel 6-31G** supondría aumentar también la base 6-31G del hidrógeno mediante la adición de tres funciones de polarización de tipo p .

Asimismo, el grupo de Pople también ha generado nuevas bases a partir de las 6-31G** mediante la adición de funciones difusas(47). Estas bases producen, en general, resultados muy satisfactorios pero exigen una potencia de cálculo a la que pocos laboratorios del mundo tienen acceso o de lo contrario trabajar moléculas pequeñas.

2.7.3 Potenciales efectivos de core

Los cálculos que involucran átomos pesados son computacionalmente costosos, por lo que el advenimiento de los cálculos de los electrones de valencia basados en potenciales efectivos de core (ECP, por sus siglas en inglés Effective Core Potential) ab initio han tenido mucho éxito en la química cuántica. Los electrones del core prácticamente no participan en las reacciones químicas, por lo que se han generado potenciales que reemplazan las interacciones coulómbicas y de intercambio de los electrones de core, inertes químicamente en los metales de transición(48). Además algunos de estos potenciales incorporan efectos relativistas en los cálculos que involucran átomos pesados ($Z > 54$). Los procedimientos para generar los potenciales efectivos de core se han refinado cada vez más de tal manera que la precisión y la confiabilidad de los cálculos de los electrones de valencia basados en un potencial efectivo de core se aproximan a aquellos de todos los electrones.

Uno de los potenciales de core efectivo que se emplea con gran frecuencia es el de Wadt y Hay(49),(50) (1985), el cual incluye efectos relativistas para los átomos pesados. La base LanL2DZ

es una base que incluye este potencial para los electrones de core y últimamente ha sido ampliamente utilizada en los cálculos de los metales de transición. Estos metales tienen una gran importancia catalítica por lo que hay un gran interés en el cálculo de sus propiedades, incluso catalizadores como la montmorillonita, experimentalmente muestran mejorar su actividad catalítica al adsorber en su superficie ciertos metales de transición. De ahí que las bases que emplean potenciales efectivos de core constituyan una opción casi obligada para el estudio de estos importantes catalizadores.

2.8 TFD en el estudio de sistemas sólidos y moleculares

Originalmente la teoría de los funcionales de la densidad estaba dirigida al estudio de los sólidos pero actualmente se está convirtiendo en una herramienta importante en el estudio de sistemas moleculares. Por ejemplo, en la Tabla 2.1 se presentan algunos resultados encontrados al optimizar algunas moléculas con diferentes niveles de teoría: Hartree-Fock (HF), Møllere-Plesset (MP2) y la aproximación de espín local de la teoría de los funcionales de la densidad (LSD). Se puede observar que con LSD se obtienen resultados comparables con los resultados experimentales y también con MP2. Con MP2 y LSD se obtienen mejores resultados que con HF, con excepción de las distancias que implican al hidrógeno. En los enlaces con hidrógeno, LSD sobreestima la distancia del enlace en aproximadamente 0.02 Å.⁽⁵¹⁾

Tabla 2.1 Comparación de los parámetros geométricos obtenidos al optimizar las moléculas metanoamina y metanol con LSD/DZVPP, HF/6-G* y MP2/6-31G*, donde DZVPP es una base que corresponde a la base 6-31G**.

Molécula	Enlace, Ángulo	LSD	HF	MP2	Exp.
H₂CO	CO	1.212	1.184	1.221	1.208
	CH	1.123	1.092	1.104	1.116
	HCH	115.9	115.7	115.6	116.5
CH₃NH₂	CN	1.274	1.250	1.282	1.273
	CH_a	1.110	1.084	1.096	1.103
	CH_b	1.106	1.080	1.090	1.081
	NH	1.035	1.006	1.027	1.023
	H_aCN	125.4	124.7	125.4	123.4
	H_bCN	118.2	119.2	116.1	119.7
	HCN	111.0	111.6	109.7	110.5
CH₃OH	CO	1.410	1.400	1.424	1.421
	CH_t	1.103	1.081	1.090	1.094
	CH_g	1.110	1.087	1.097	1.094
	OH	0.974	0.946	0.970	0.963
	HOC	108.6	109.4	107.4	108.0

Es muy conocido el hecho de que las energías de enlace, obtenidas a partir de LSD, se encuentran sobrestimadas y que los hamiltonianos de TFD con gradiente corrigen esta situación. En la Tabla 2.2 se presentan las energías de disociación de los enlaces A-H utilizando LSD (VWN), el Hamiltoniano con gradiente Becke-Stoll (BSPP).⁽⁶¹⁾ Los resultados están comparados con cálculos HF y MP2. Los cálculos se realizaron con DGauss y Gaussian 88, las base utilizada fue 6-31G**.

Tabla 2.2 Energías de disociación de los enlaces A-H (kcal/mol).

Enlace	Exp.	DGauss:		Gaussian:	
		LSD	BSPP	HF	MP2
LiH	58	60	62	32	45
BeH(2σ)	56	61	58	52	52
BH	82	92	87	62	77
CH(2π)	84	91	88	55	73
CH(4σ)	67	80	62	62	68
OH(2π)	107	123	103	67	96

Nótese que los resultados con LSD son mejores que aquellos de HF sin embargo, LSD encuentra

al enlace BeH más fuerte que el enlace LiH, contrario a la evidencia experimental. Con BSPP se corrigen los errores de LSD considerablemente.

Un sistema muy semejante al que se abordará en los siguientes capítulos es el de la zeolita, en las últimas décadas el uso de las zeolitas como catalizadores ha llevado a la necesidad de modelar este tipo de sistemas. Así como la montmorillonita, las zeolitas están constituidas por aluminatos y silicatos, la diferencia entre ellas consiste en que las arcillas contienen, además de tetraedros de silicio, octaedros de aluminio mientras que las zeolitas sólo tienen tetraedros formando anillos de diversos tamaños. Limtrakul, et al.⁽⁶²⁾ realizaron un estudio en el cual analizaron varios cúmulos de zeolita con distintas teorías: Hartree-Fock, Moller-Plesset (MP2) y funcionales de la densidad (TFD) utilizando las bases G-31G y G-311G con funciones de polarización y algunas también de difusión. Entre los funcionales BLYP, VWN y B3LYP, el funcional de intercambio y correlación B3LYP⁽⁶³⁾ es el que mejor reproduce los resultados experimentales. Este funcional proporciona básicamente los mismos resultados que el cálculo con MP2, por tanto este funcional se utilizará también en este trabajo de tesis.

2.9 Paquete GAUSSIAN98⁽⁶⁴⁾

Gaussian98 es un sistema de programas que puede realizar una variedad de cálculos semiempíricos y ab-initio. Entre las propiedades que puede calcular destacan:

1. Energías moleculares
2. Energías y estructuras de estados de transición
3. Frecuencias de vibración
4. Espectros de Infrarrojo y Raman
5. Propiedades termoquímicas
6. Energías de enlace y reacción
7. Rutas de reacción
8. Orbitales moleculares
9. Cargas atómicas
10. Momentos multipolos
11. Desplazamientos de Resonancia Magnética Nuclear
12. Afinidades electrónicas y potenciales de ionización
13. Potenciales electrostáticos y densidades electrónicas

En el presente trabajo se realizan algunas optimizaciones parciales, así como cálculos tipo "Single Point". En las optimizaciones parciales el objetivo es relajar la posición de algún o algunos átomos para obtener su posición de menor energía. Uno del tipo "Single Point" tiene como objeto el cálculo de las propiedades de una configuración nuclear fija. La metodología que se siguió en el estudio de las propiedades electrónicas, la acidez y la interacción con Ag^+ en la montmorillonita se va

definiendo en cada momento antes de presentar los resultados. Los cálculos fueron realizados con un procesador Intel-Pentium III, 1GHz y 128 MB de memoria RAM.

Capítulo 3

Modelación molecular de la montmorillonita

El modelo del retículo de la montmorillonita se construyó a partir de los datos de difracción de rayos X de la celda unitaria de Maegdefrau, et al.⁵ obteniendo la estructura observada en la Fig. 3.1.

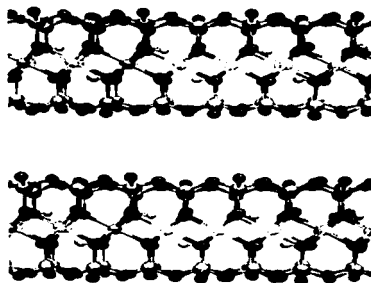


Fig. 3.1 Modelo del retículo de Montmorillonita a partir de los Rayos X de Maegdefraue et al.

La estructura laminar de la montmorillonita que se aprecia en la Fig. 3.1, se extiende a lo largo

⁵Maegdefrau E. & Hofmann U. Der Kristallstruktur des Montmorillonits. *Z. Kristallogr. Kristallgeom.* 98, (1937) 229-323.

de los ejes x , y y z . Debido a que la arcilla es un sólido extendido, su estudio teórico se puede abordar con la teoría de bandas; sin embargo, este método no es muy recomendable para estudios de reactividad. Por lo anterior, se prefirió adoptar el esquema de cúmulo finito, esto es, trabajar con un fragmento o cúmulo de la estructura de la montmorillonita. Sin embargo, cualquier cúmulo que se tome, tiene átomos en los bordes con valencias no saturadas que afectarían la estabilidad del fragmento o cúmulo y la confiabilidad de las propiedades calculadas; esto se resuelve saturando las valencias con hidrógenos.

Es cuestionable la dimensión del cúmulo y la función base que se debe utilizar para el estudio de la montmorillonita. Lo anterior no se puede resolver simultáneamente; sin embargo, en ambos casos el mejor cúmulo y la mejor base deben reproducir lo mejor posible los parámetros geométricos del material o las propiedades experimentales como por ejemplo el potencial de ionización, el calor de formación o el patrón de los modos de vibración.

A lo largo de este capítulo, en el cálculo de las propiedades se preservarán los datos estructurales de la difracción de rayos X, por lo que se realizarán en todos los cúmulos ensayados cálculos "Single Point" utilizando TFD con B3LYP y la base especificada.

3.1 Efecto de la serie base sobre las propiedades electrónicas

En un estudio teórico se requiere seleccionar un método, en este caso se seleccionó la teoría de los funcionales de la densidad, específicamente el funcional de intercambio y correlación B3LYP por las razones mencionadas en el capítulo anterior. Se requiere también seleccionar una base para generar la función de onda de prueba, con este objeto se tomó un cúmulo pequeño de la montmorillonita que permitiera el estudio del efecto de la base con un tiempo de cómputo aceptable; la Fig. 3.2 muestra el cúmulo utilizado, M1, formado por un fragmento del anillo hexagonal de tetraedros de silicio y dos octaedros que son los elementos estructurales fundamentales de la montmorillonita. Este cúmulo contiene una información mínima de las características geométricas del material. En la Tabla 3.1 se presentan las bases ensayadas y las energías de formación, E_f^0 del cúmulo, las cuales se calcularon a partir de las energías totales.

$${}^0E_f = E_T - \left(\sum^N n_i \epsilon_i \right)$$

E_T = Energía total del cúmulo

ϵ_i = Energía total del átomo i

N = Total de átomos de diferente tipo que forman el cúmulo.

n_i = Total de átomos del tipo i

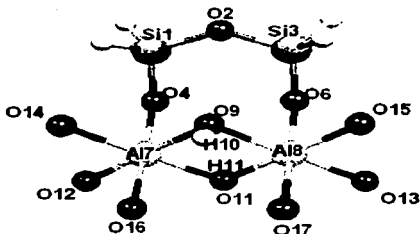


Fig. 3.2 Cúmulo M1, los átomos de hidrógeno de saturación han sido omitidos para mayor claridad.

Tabla 3.1 Energía total y de formación (eV) con el tiempo de cómputo, en función de la serie base.

Base	Energía Total	$\sum \epsilon_i$	ΔE_f	Tiempo de cómputo
3-21G	-51459.945	-51315.590	-144.355	7 hr 14 min 45 s
6-31G	-51728.524	-51590.503	-138.021	94 hr 1 min 51 s
6-311G	-5.1740.444	-51601.882	-138.562	34 hr 11 min 10 s
LANL2DZ	-23108.540	-22968.388	-140.153	8 hr 39 min 28 s

En la Tabla 3.1 se aprecia que la energía de formación obtenida con las diferentes bases es del mismo orden, aunque las bases 3-21G y LanL2DZ confieren ligeramente más estabilidad al cúmulo.

Particularmente la base 3-21G, siendo una base muy corta da un valor de estabilización significativamente mayor que las demás, por lo que se considera que debe haber una sobreestimación del valor por parte de esta base.

Es muy notable el gran tiempo de cómputo que requiere el cálculo utilizando la base 6-311G con respecto al resto de las bases; desde este momento puede considerarse que no es una base idónea para realizar los cálculos que se requieren realizar posteriormente sobre cúmulos más grandes de

montmorillonita; sin embargo, se sabe que la base 6-311G proporciona resultados muy precisos por ser una base más extendida con respecto a 3-21G y 6-31G. Por lo anterior es importante comparar los resultados obtenidos con la base 6-311G y los que resultan al utilizar particularmente la base LANL2DZ, muy efectiva computacionalmente y con un valor de ΔE_f ligeramente más negativo.

Tabla 3.2 Energías de los orbitales (eV) HOMO y LUMO con la serie base para el cúmulo M1.

Base	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$
3-21G	-4.4151	-0.9671	-3.4479
6-31G	-5.0999	-1.7187	-3.3813
6-311G	-5.4219	-2.4069	-3.0150
LANL2DZ	-5.1754	-1.5097	-3.6657

En la Tabla 3.2 se presentan las energías de los orbitales frontera así como la separación HOMO-LUMO¹⁰ del cúmulo; la separación HOMO-LUMO es un parámetro relacionado con la reactividad; mientras más pequeña sea la separación más reactivo es el cúmulo. Se puede observar que la base 6-311G otorga la mayor reactividad al cúmulo; el resto de las bases se alejan de este valor en menos de 1 eV (10-15 kcal). Aunque la base LANL2DZ presenta la mayor diferencia, esta es de aproximadamente 0.65 eV.

Un índice de la distribución de cargas atómicas lo constituyen las Poblaciones de Mulliken¹¹. En la Gráfica 3.1 se presentan las Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno, en ésta se aprecia el mismo patrón para todas las bases; 3-21G y 6-311G asignan las cargas más negativas y menos negativas respectivamente. El oxígeno 2 (ver Fig. 3.2) que se encuentra en los tetraedros es el más negativo, seguido por los oxígenos apicales O4 y O5. Los oxígenos puente, O8 y O9, exhiben una menor carga negativa. Los oxígenos 12, 13, 14, 15 16 y 17 tienen sus valencias saturadas con átomos de hidrógeno y presentan una carga entre -0.7 y -0.6.

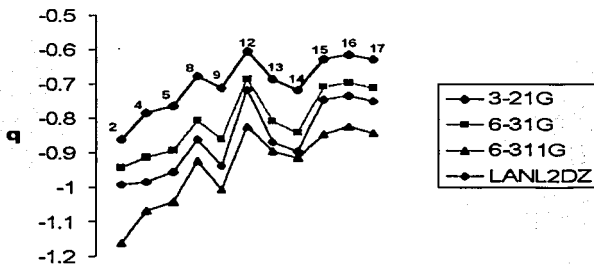
¹⁰HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital), LUMO (Lowest Unfilled Molecular Orbital)

¹¹R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23** (1955) 1833.

R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23** (1955) 1841.

Mulliken sugirió que un electrón en un orbital molecular (OM) contribuye c_j^2 a la población total de un orbital atómico χ_j , c_k^2 , a la población de χ_k , etc. Sumando las contribuciones

$$q_j = \sum_{OM} n_i c_{ij}^2$$



Gráfica 3.1 Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno del cúmulo M1 con la serie base.

Con el cálculo del Potencial Electroestático de Merz-Kollman-Singh¹² se encuentran resultados equivalentes con respecto a las Poblaciones de Mulliken. La proyección bidimensional del Potencial Electroestático se puede apreciar en las Fig. 3.3 (a-d), las zonas más claras comprenden la zona con carga más negativa. Nótese que las proyecciones obtenidas con las bases 6-311G y LANL2DZ son muy parecidas, sobre todo en los patrones de los tetraedros de silicio y los oxígenos apicales.

Hasta aquí el análisis de las bases ha tenido un carácter algo subjetivo, en la medida en que hemos utilizado como referencia los resultados que se obtienen con la base 6-311G en relación con bases más cortas como 6-31G y 3-21G. No obstante, se observa que la base LANL2DZ es muy eficiente computacionalmente, lo cual es de esperarse ya que se basa en la aproximación de potencial efectivo de core⁽⁴⁴⁾⁽⁴⁵⁾ y se acerca bastante a los parámetros y de carga calculados con 6-311G.

Sin embargo, en el análisis de estas bases, es crucial efectuar la validación respecto a algún resultado experimental, en este caso se cuenta con las frecuencias de vibración de la montmorillonita¹³. Experimentalmente, las bandas fundamentales de la montmorillonita son las siguientes: 468, 525 cm^{-1} del modo "bending" del enlace Si-O; 584 cm^{-1} del modo "bending" del O-H en (AlMg-OH), 885 cm^{-1} en (AlFe-OH), y 917 cm^{-1} en (Al₂-OH); y a 1047 cm^{-1} el modo "stretching" del enlace Si-O. El enlace O-H es el que se señala en la Fig. 3.4, el cual corresponde a los oxígenos puente entre dos átomos de Aluminio, en el caso de sustituciones isomórficas entre átomos de Al y Mg o Al y Fe. Otras bandas reportadas son: 622, 780, 799 y 1120 cm^{-1} .

¹²U. C. Singh & P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.* 5 (1984) 129.

¹³Esposito, F. et al. *J. Geophys. Res.*, 105 (2000) 17673-17654.

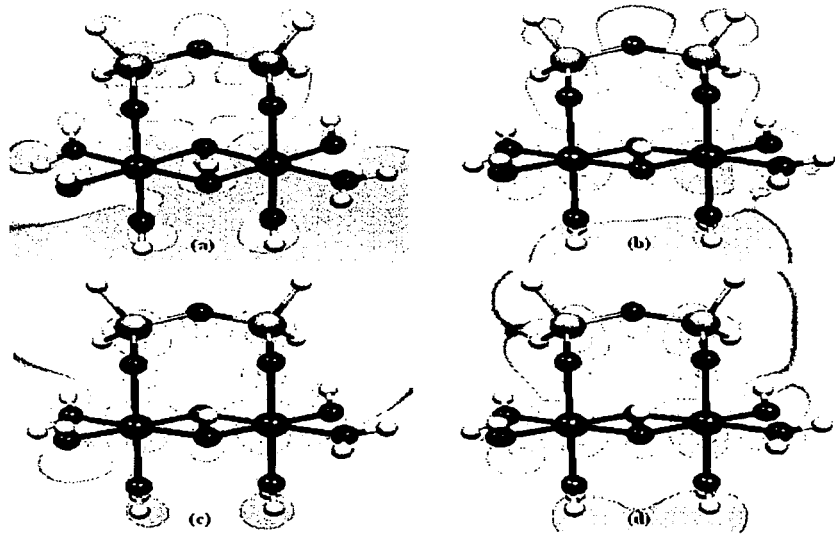


Fig. 3.3 Potenciales Electrostaticos del cúmulo M1 con la serie base. (a) 3-21G, (b) 6-31G, (c) 6-311G y (d) LANL2DZ.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

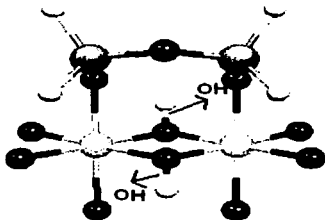


Fig. 3.4 Grupos O-H que se encuentran en la montmorillonita.

En la Tabla 3.3 se comparan las frecuencias obtenidas con los valores experimentales reportados; las que se encuentran en la misma fila corresponden a los mismos modos de vibración. La base 3-21G predice mejor la frecuencia de vibración del modo bending del enlace Si-O seguida por la base LanL2DZ. Sin embargo, la base LanL2DZ predice también, las frecuencias de vibración del modo stretching del enlace Si-O seguida por la base 6-311G.

Tabla 3.3 Frecuencias y modos de vibración con la serie base.

3-21G		6-31G		6-311G		LANL2DZ		Exp.	Modo de Vibración
cm ⁻¹	%error	cm ⁻¹	%error	cm ⁻¹	%error	cm ⁻¹	%error		
454	2.99	446	4.7	485	2.50	458	2.1	468	Bending de Si-O
539	2.67	551	4.95	551	4.98	557	6.09	525	Bending de Si-O
1149	9.70	1119	6.87	1095	4.58	1092	4.29	1047	Stretching asimétrico de Si-O
1212	8.21	1173	4.79	1147	2.41	1143	2.05	1120	Stretching simétrico de Si-O

En el trabajo citado¹³ no se encuentra especificado el tipo de vibración que corresponde a la frecuencia 1120 cm⁻¹, teóricamente encontramos que se debe al modo stretching simétrico del

enlace Si-O; la dirección del movimiento se puede apreciar en la Fig. 3.5. La frecuencia 1047 cm^{-1} corresponde al modo stretching asimétrico del enlace Si-O, Fig. 3.6. Todas las bases tienen una deficiencia para predecir el modo "bending" del enlace O-H en la estructura (Al_2OH); por ello, este modo de vibración no aparece consignado en la tabla. Las diferencias se deben en gran medida a que se está utilizando un cúmulo; en la estructura real los enlaces de este cúmulo están sometidos a una mayor tensión porque forma parte de un retículo muy grande.

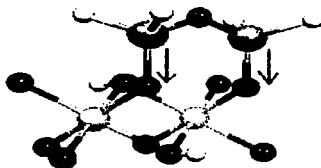


Fig. 3.5 Modo "stretching" simétrico del enlace Si-O.

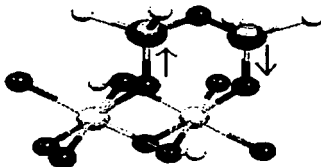


Fig. 3.6 Modo "stretching" asimétrico del enlace Si-O.

el análisis anterior podemos concluir que la base LanL2DZ resulta la más adecuada, ya que predice la estabilidad del cúmulo, tiene un patrón de carga y de Potencial Electroestático muy semejante al encontrado por 6-311G, pero principalmente, describe bien los modos de vibración experimental con un tiempo de cómputo razonable. Por lo tanto, será la base utilizada para computar las propiedades electrónicas de los cúmulos de montmorillonita.

3.2 Propiedades electrónicas de la montmorillonita

Con el objeto de estudiar las propiedades electrónicas de la montmorillonita, se modeló un cúmulo que contiene seis octaedros intercalados entre dos anillos hexagonales. El cúmulo seleccionado, constituye un fragmento, tomado del modelo construido a partir de los datos de difracción de rayos X de Maegdefrau, et al.⁽⁶⁾ (Fig. 3.7) con lo cual tenemos parte de las tres hojas que conforman la capa 2:1 de la montmorillonita, la Fig. 3.7 muestra una vista lateral del cúmulo. Como se sabe, la estructura presenta sustituciones isomórficas de cationes divalentes (en especial Mg^{2+}) que producen un exceso de carga negativa. Por lo anterior se modeló un cúmulo eléctricamente neutro y un cúmulo en el que se sustituyó uno de los seis aluminios por Mg^{2+} , para generar un exceso de carga negativa y así, estudiar los efectos de esta sustitución; éstos se llamarán cúmulos 1a y 1b respectivamente.

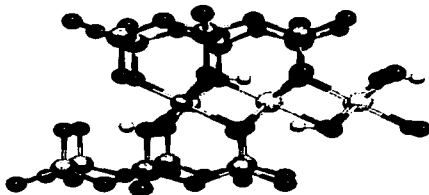


Fig. 3.7 Cúmulo 1a (vista lateral), con el cual se estudiaron las propiedades electrónicas de la montmorillonita. El cúmulo 1b presenta la sustitución de un catión Al^{3+} por Mg^{2+} .

3.2.1 Índices energéticos y orbitales frontera

En la Tabla 3.4(a) se presentan los índices energéticos del cúmulo sin (1a) y con (1b) sustitución isomórfica, la energía de formación predice que ambos cúmulos son estables, aunque el cúmulo neutro lo es más. La menor estabilidad del cúmulo negativo se puede deber al desbalance eléctrico de la estructura por efecto de la sustitución isomórfica; en la naturaleza, este desbalance es neutralizado por algunos cationes que no hemos considerado todavía en esta modelación. Con ayuda de la Gráfica 3.2, también podemos apreciar que debido a la sustitución isomórfica, los orbitales frontera HOMO-LUMO, ver Tabla 3.4(b), aumentan su energía, siendo el HOMO el más desestabilizado, esto es una consecuencia del desbalance eléctrico que existe en la estructura. La disminución de la separación HOMO-LUMO del cúmulo 1a al 1b, nos dice que la presencia del magnesio en posiciones estadísticamente distribuidas en el material, le confiere más reactividad como catalizador

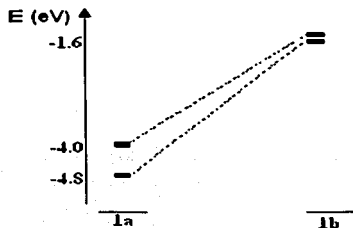
a la montmorillonita. El tiempo de cómputo aumenta considerablemente al realizar la sustitución isomórfica.

Tabla 3.4(a) Energía de formación (eV) y tiempo de cómputo del cúmulo1a(b)

Cúmulo	E_{total}	$E_{formación}$	Tiempo de Cómputo
1a	-104133.88	-552.71	14 hr 12 min 53 s
1b	-104083.62	-532.61	37 hr 58 min 39 s

Tabla 3.4(b) Energía y separación (eV) de los los orbitales frontera.

Cúmulo	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta_{HOMO-LUMO}$
1a	-4.828	-4.092	-0.74
1b	-1.675	-1.518	-0.16



Gráfica 3.2. Energía de los orbitales frontera HOMO-LUMO de los cúmulos 1a y 1b.

3.2.2 Poblaciones de Mulliken

En la Gráfica 3.3 se presentan las Poblaciones de Mulliken de los átomos de Silicio del anillo superior de los cúmulos 1a y 1b (sin y con sustitución isomórfica respectivamente), mientras que en la Fig. 3.8 se presenta la numeración para las posiciones de los átomos del anillo en el cúmulo; en esta figura se omitió el anillo inferior para efectos de claridad. Podemos apreciar que en ambos cúmulos

la distribución de la carga de los silicios no es homogénea, siendo Si1 y Si3 menos positivos; el resto de los silicios más o menos tienen la misma carga. Se puede apreciar que, independientemente de la influencia que tiene el carácter finito del cúmulo por la deficiencia de octaedros en el entorno, la sustitución isomórfica afecta solamente la carga de Si1 haciéndolo eléctricamente más positivo.

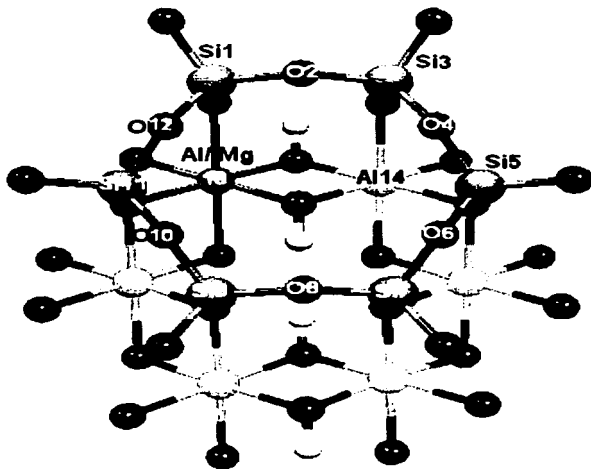
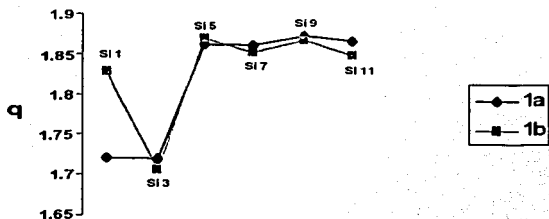


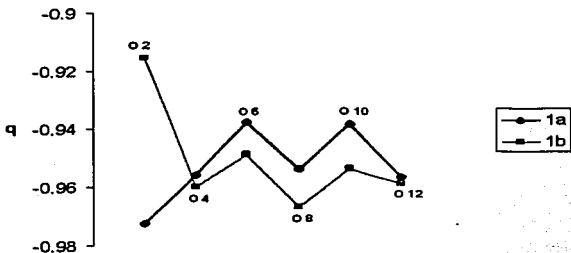
Fig. 3.8 Etiquetas de los átomos del anillo hexagonal (Vista Superior).

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Gráfica 3.3 Poblaciones de Mulliken de los átomos de Silicio del anillo hexagonal superior en los cúmulos 1a y 1b.

En la gráfica 3.4, se aprecia que en ambos cúmulos, 1a y 1b, la carga de los oxígenos no es homogénea. En el primero se observa una carga alternada, con la siguiente distribución: O2>O4=O8=O12>O6=O10, cuando ocurre la sustitución isomórfica el O2 pierde carga negativa, el resto de los oxígenos conserva prácticamente el mismo patrón aunque adquieren cierta carga negativa adicional. La Fig. 3.8 permite percatarnos de que el O2 se encuentra precisamente entre Si1 y Si3.



Gráfica 3.4 Poblaciones de Mulliken de los átomos de Oxígeno del anillo hexagonal superior en los cúmulos 1a y 1b.

Pero al tener este cúmulo un anillo hexagonal inferior, es importante comparar lo que ocurre como efecto de la sustitución; la Gráfica 3.5 presenta la carga de los cúmulos 1a y 1b en el anillo

inferior. Con la sustitución isomórfica apreciamos que todos los oxígenos aumentan su carga negativa, específicamente O48 es el oxígeno más negativo de los anillos hexagonales; su posición en el anillo inferior pueden visualizarse en la Fig. 3.9.

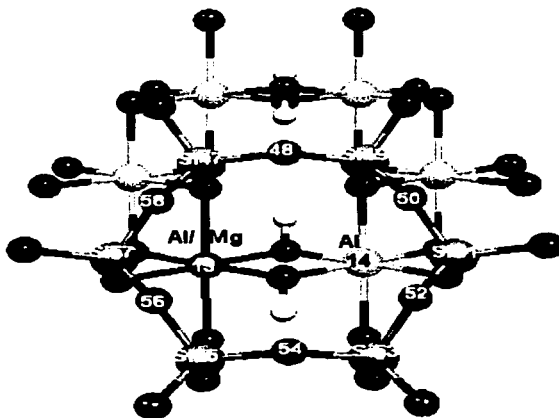
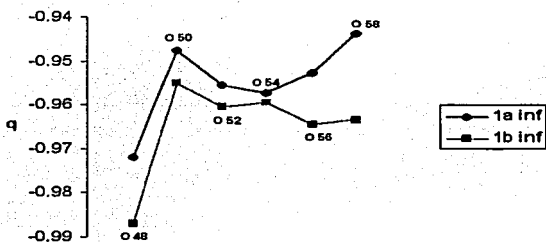
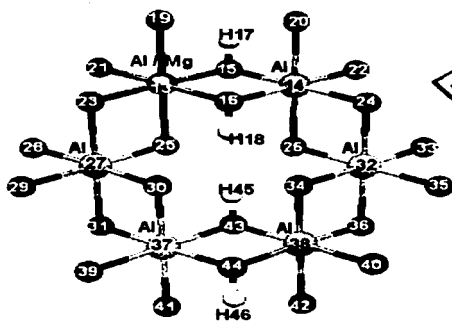


Fig. 3.9 Etiquetas de los átomos del anillo hexagonal inferior.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Gráfica 3.5 Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno del anillo inferior de los cúmulos 1a y 1b.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

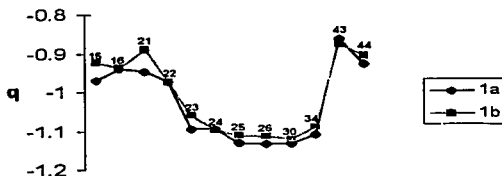
Fig. 3.10 Etiquetas de los átomos de los octaedros de los cúmulos 1a y 1b.

Hasta aquí hemos analizado la distribución de la carga de los silicios y oxígenos y cómo ésta cambia por efecto de la sustitución isomórfica. Es importante analizar también las poblaciones de Mulliken de los oxígenos en los octaedros; en cuanto a éstos, conviene observar la Fig. 3.10. Podemos apreciar que en el material se encuentran dos tipos de oxígenos octaédricos: los oxígenos

apicales (que son los que se comparten con los tetraedros) y los oxígenos puente (son los que se encuentran unidos a un átomo de hidrogeno).

Debido a que este modelo es finito, muchos de los oxígenos de la Fig. 3.10 tuvieron sus valencias saturadas con átomos de hidrógeno, las cargas atómicas de estos oxígenos se encuentran entre -0.6 y -0.7^{14} , que es una carga muy diferente de la que presentan los oxígenos a los cuales se saturaron las valencias. Por lo anterior en la Gráficas 3.6 se presentan las Poblaciones de Mulliken de los oxígenos que no manifiestan la deficiencia ya expuesta.

En la Gráfica 3.6 se puede apreciar que los oxígenos puente (15, 16, 43 y 44) son oxígenos con menor carga negativa que los oxígenos apicales; la excepción son los oxígenos apicales 21 y 22. Como resultado de la sustitución isomórfica, se observa que a diferencia de los oxígenos de los tetraedros, la mayoría de los oxígenos pierden algo de carga negativa. En la Gráfica 3.6 se han omitido los oxígenos 19 y 20 porque carecen de un enlace que se encuentra en el material con el objeto de mantener la electroneutralidad; más adelante se incluyen estos oxígenos en el análisis.



Gráfica 3.6. Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno de los octaedros en los cúmulos 1a y 1b.

Los resultados sugieren que la hoja octaédrica no es capaz de estabilizar el exceso de carga negativa cuando se lleva a cabo la sustitución isomórfica, por lo tanto *las hojas tetraédricas tanto inferior como superior funcionan como el reservorio de carga negativa al estabilizar éstas, el desbalance eléctrico. Pero dentro de las hojas tetraédricas hay un sitio en una de ellas, que se encuentra más activado por la sustitución, el cual corresponde al O4S, y en la otra hay uno más desactivado, O2. Como se puede apreciar en la Fig. 3.1, las hojas tetraédricas inferior y superior se encuentran expuestas a un canal monomillonfónico, por ello, la distribución de la carga en las hojas tetraédricas constituye un factor importante, al posibilitar el acercamiento de H_3O^+ , cationes y otras especies químicas a través de los canales.*

¹⁴Para mayores detalles, consultar el Apéndice.



La zona de sustitución isomórfica carece de cierta conectividad con otros octaedros, como se aprecia en la Fig. 3.7, de manera particular los oxígenos 19 y 20. Con el propósito de conocer si los resultados arriba observados se ven modificados como consecuencia de esta omisión, se modeló un cúmulo en el cual todos los oxígenos unidos al sitio de sustitución, Mg/Al13 y Al14, tienen todos los enlaces que normalmente se encuentran en el material arcilloso. El cúmulo se presenta en la Fig 3.11.

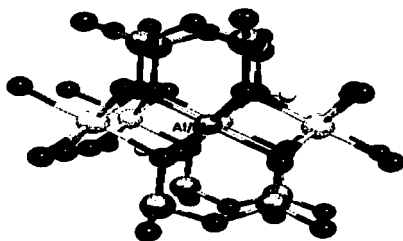
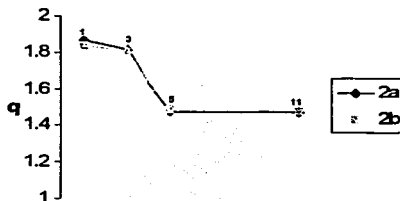


Fig. 3.11 Cúmulo 2a(b)

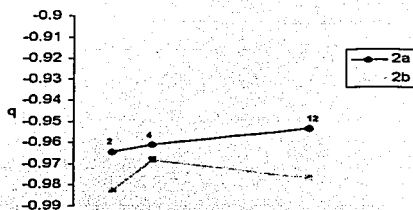
En la Gráfica 3.7 se encuentran las Poblaciones de Mulliken de los átomos de Silicio del anillo superior de los cúmulos 2a y 2b. Se puede apreciar que en ambos cúmulos el Si1 y el Si3 son los más positivos.



Gráfica 3.7 Poblaciones de Mulliken de los átomos de Silicio en los cúmulos 2a y 2b.

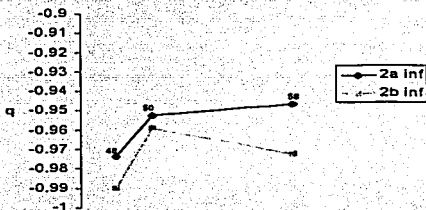
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En la Gráfica 3.8, se presentan las Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno del anillo superior en los cúmulos 2a y 2b. Se puede observar que O2 y O12 se activan por efecto de la sustitución isomórfica más que O4.



Gráfica 3.8 Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno de los anillos superiores de los cúmulos 2a y 2b.

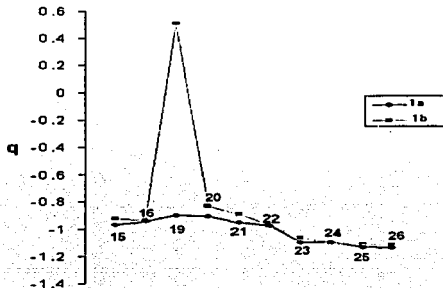
En el anillo inferior se activan también los oxígenos O48 y O58 por la sustitución isomórfica, ver Fig. 3.9. En términos numéricos, O48 es el más negativo en los cúmulos 2a y 2b.



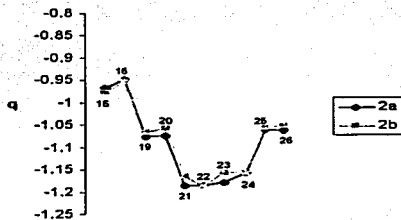
Gráfica 3.9 Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno de los anillos inferiores de los cúmulos 2a y 2b.

En las Gráficas 3.10 y 3.11 se comparan las Poblaciones de Mulliken para los oxígenos de los octaedros de los cúmulos 2a(b) y 1a(b), las posiciones de estos oxígenos se presentan en la Fig. 3.12. En el cúmulo 2a y 2b se aprecia que los oxígenos apicales son más negativos que los oxígenos

punte; por su parte, el cúmulo 1a y 1b presenta a los oxígenos apicales 19, 20, 21 y 22 con cargas casi iguales y menos negativas que aquellas de los oxígenos puente, destaca el oxígeno 19 que llega a tener una carga positiva de 0.5 en el cúmulo 1b (con sustitución isomórfica). La información más confiable es la que nos proporciona el cúmulo 2a(b), porque en él se encuentran las conectividades que normalmente presentan los átomos de oxígeno.



Gráfica 3.10 Poblaciones de Mulliken para los átomos de oxígenos en los cúmulos 1a y 1b.



Gráfica 3.11 Poblaciones de Mulliken para los correspondiente oxígenos octaédricos en los cúmulos 2a y 2b.

Los oxígenos puente prácticamente permanecen con la misma carga atómica por efecto de la sustitución isomórfica, mientras que casi todos los oxígenos apicales disminuyen su carga negativa.

Por lo tanto el cúmulo 2a y 2b nos permiten demostrar que el excedente de carga negativa generado por la sustitución se desplaza hacia las hojas de tetraedros, ver Gráfica 3.8.

A diferencia del cúmulo 1(a,b), el cúmulo 2(a,b) describe que tanto el oxígeno O2 y O48 adquieren carga negativa como efecto de la sustitución isomórfica. Ambos oxígenos son equivalentes desde el punto de vista geométrico en los cúmulos 2a y 2b, así como en el material arcilloso.

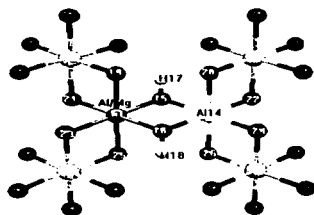


Fig. 3.12 Etiquetas de los átomos en el cúmulo 2a(b).

A pesar de las diferencias que existen en el patrón de cargas atómicas entre los cúmulos 1(a,b) y 2(a,b), como resultado de la falta de conectividad de algunos oxígenos octaédricos, ambos coinciden en que la carga negativa se desplaza hacia las hojas tetraédricas como efecto de la sustitución isomórfica, aspecto muy importante en los procesos de adsorción. Sin embargo, tanto el cúmulo 1a(b) como el 2a(b) implican un tiempo de cómputo muy elevado, por tanto no son convenientes para estudiar la interacción de la montmorillonita con otras especies químicas; lo cual a la larga constituye un objetivo de estudio. Por lo tanto, en la siguiente sección se hace un desmembramiento del cúmulo 1a, con el objeto de buscar un fragmento de menor tamaño que describa adecuadamente las propiedades electrónicas de la montmorillonita sin el inconveniente del tiempo de cómputo.

3.3 Propiedades electrónicas de cúmulos de montmorillonita de menor tamaño.

En el proceso de desmembramiento, primero se comparan las consecuencias de quitar octaedros al cúmulo contra las de quitar el anillo inferior. En la Fig. 3.13 se presenta el cúmulo 3, el cual tiene dos octaedros menos que el cúmulo 1; el cúmulo 4 (Fig. 3.14), tiene sólo un anillo hexagonal. Los

cúmulos *a* no tienen sustitución isomórfica y por tanto son eléctricamente neutros, mientras que los cúmulos *b* tienen sustitución isomórfica con carga negativa neta de -1.

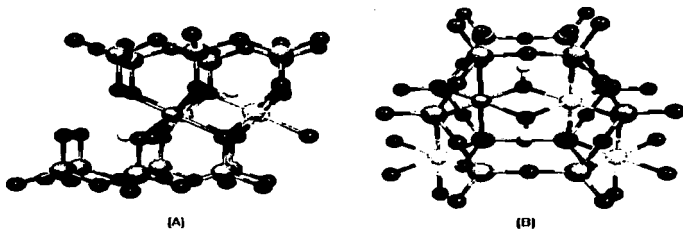


Fig. 3.13 Cúmulo 3a(b) que consiste de cuatro octaedros entre dos anillos (A) Vista superior (B) Vista lateral.

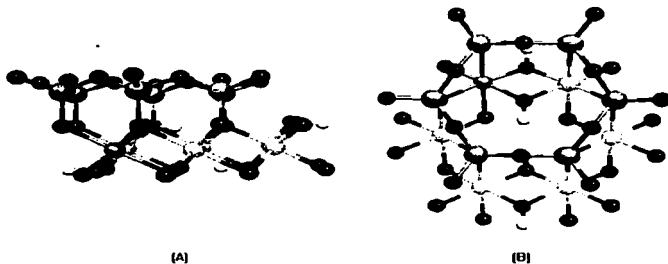


Fig. 3.14 Cúmulo 4a(b) en el cual se encuentra ausente un anillo (A) Vista Lateral (B) Vista superior.

En la tabla 3.5 se aprecia que todos los cúmulos son estables y que del mismo modo que la es más estable que 1b, así 3a y 4a son más estables que 3b y 4b respectivamente. El tiempo de computo es menor al prescindir del anillo inferior.

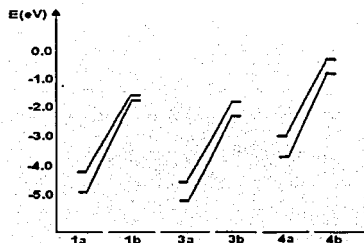
Tabla 3.5 Energía total, de formación (eV) y tiempo de cómputo para los cúmulos 1a(b), 3a(b) y 4a(b).

Cúmulo	Energía Total	$\sum \epsilon_i$	ΔE_f	Tiempo de Cómputo
1a	-74870.51	-74474.99	-395.52	17 hr 37 min 10 s
1b	-74839.10	-74444.83	-394.27	42 hr 52 min 32 s
3a	-91686.45	-91203.56	-482.89	15 hr 24 min 34 s
3b	-91633.42	-91173.39	-460.03	37 hr 58 min 39 s
4a	-104133.88	-103581.17	-552.71	10 hr 55 min 41 s
4b	-104083.02	-103551.00	-532.01	22 hr 54 min 22 s

Las energías de los orbitales frontera HOMO-LUMO se desestabilizan y la separación entre éstos disminuye en cada cúmulo por efecto de la sustitución isomórfica, ver la tabla 3.6. En la Gráfica 3.12 se observa que en el cúmulo 3 los orbitales HOMO y LUMO están más estabilizados que en los cúmulos 1 y 4; esto se puede explicar a partir de lo que se ha encontrado en la sección anterior: los orbitales frontera tienen la energía más alta en el cúmulo 4 que tiene sólo un anillo y seis octaedros, lo cual es de esperarse debido a que el excedente de carga generado por los octaedros no cuenta con más tetraedros a los cuales trasferirla, como en el cúmulo 1a(b).

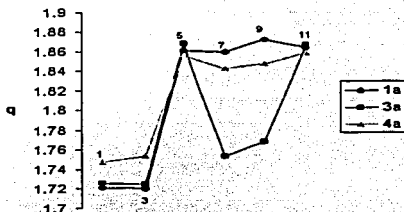
Tabla 3.6 Energías (eV) de los orbitales frontera HOMO y LUMO de los cúmulos 1a(b), 3a(b) y 4a(b).

Cúmulo	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta_{HOMO-LUMO}$
1a	-4.828	-4.092	-0.74
1b	-1.675	-1.518	-0.16
3a	-5.128	-4.459	-0.67
3b	-2.197	-1.702	-0.49
4a	-3.62	-2.929	-0.69
4b	-0.765	-0.258	-0.50



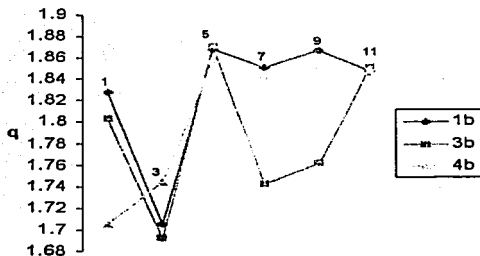
Gráfica 3.12 Energías de los orbitales frontera.

En la Gráfica 3.13 se encuentran las cargas atómicas de los átomos de silicio en cúmulos sin sustitución isomórfica, se puede apreciar que los patrones de 1a y 4a son semejantes, ambos cúmulos tienen seis octaedros. El cúmulo 3a (cuatro octaedros) exhibe un patrón distinto por lo que las cargas atómicas de los átomos de silicio depende en buena medida del número de octaedros.



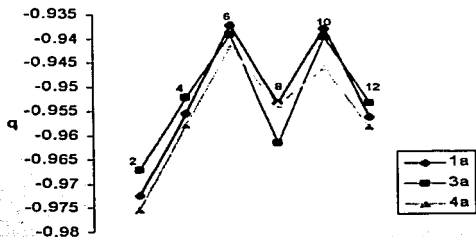
Gráfica 3.13 Poblaciones de Mulliken de los átomos de Silicio en cúmulos sin sustitución isomórfica.

Cuando se lleva a cabo la sustitución isomórfica, se aprecia que el anillo inferior influye en la carga de Si1 que se encuentran más cercano a la sustitución. En los cúmulos con dos anillo hexagonales Si1 aumenta su carga positiva, mientras que en el cúmulo 4b disminuye su carga positiva. Lo anterior se presenta en la Gráfica 3.14.



Gráfica 3.14 Poblaciones de Mulliken de los átomos de Silicio en cúmulos con sustitución isomórfica.

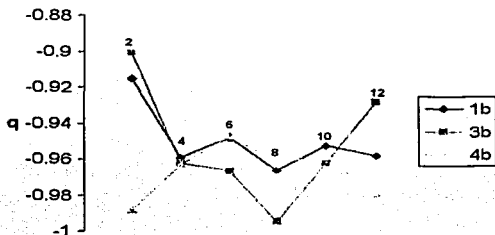
En la Gráfica 3.15 se muestran las cargas atómicas de los átomos de oxígeno de los cúmulos sin sustitución isomórfica. Podemos apreciar que el patrón de 1a y 4a es muy semejante, el cúmulo 3a se diferencia en que asigna una carga más negativa al O8. En el cúmulo 3a se observa un desplazamiento de carga hacia el oxígeno 8 por la ausencia de dos octaedros.



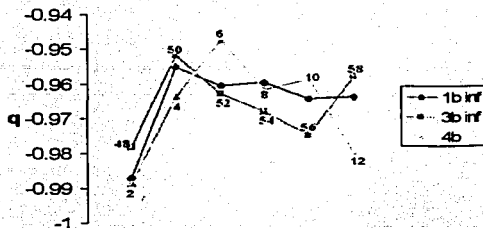
Gráfica 3.15 Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno en cúmulos sin sustitución isomórfica.

En los cúmulos 1b y 3b destaca la disminución de la carga negativa de O2 (Gráfica 3.16). El cúmulo 4b no tiene anillo inferior y O2 aumenta su carga negativa, su distribución de cargas en

el resto de los oxígenos es semejante a la del cúmulo 1b. En la Gráfica 3.17 se encuentran las poblaciones de Mulliken de los oxígenos de los anillos inferiores en los cúmulo 1b y 3b comparadas con las del cúmulo 4b. En los anillos inferiores el O48 del cúmulo 1b presenta una carga negativa muy semejante a la del cúmulo 4b, si bien en el anillo superior esta posición queda desactivada, en el anillo inferior se activa.



Gráfica 3.13 Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno en cúmulos con sustitución isomórfica.



Gráfica 3.14 Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno en cúmulos con sustitución isomórfica, en el anillo hexagonal inferior para los cúmulos 1b y 3b.

Con estos resultados podemos concluir que el número de octaedros influye en gran medida en la distribución de cargas de las hojas tetraédricas, ya que transfieren carga hacia éstas. Además,

el anillo inferior de 1a(b) no es indispensable porque el cúmulo 4a(b), carece de un anillo inferior presentando prácticamente el mismo comportamiento que 1a(b). Aunque en el anillo superior de 1b el sitio del O2 se desactiva como consecuencia de la sustitución isomórfica, en el inferior queda activada, lo cual es equivalente a lo que acontece en el único anillo del cúmulo 4b, nótese que ambos anillos están expuestos a un canal montmorillonítico. Se puede utilizar el cúmulo 4b para modelar la interacción entre la montmorillonita y una especie química porque describe el desplazamiento la carga negativa hacia las hoja de tetraedros y la activación de un sitio como consecuencia de la sustitución isomórfica.

Siguiendo con la fragmentación del cúmulo 1a y 1b, y viendo que los cúmulos 4a y 4b resultan adecuados, se retiran más octaedros con el mismo objetivo planteado al inicio de esta sección. Se realizaron los cálculos de los cúmulos 5, 6 y 7 con cuatro, tres y dos octaedros respectivamente; todos con un sólo anillo hexagonal. Estos cúmulos se pueden visualizar en las Fig. 3.15-3.18.

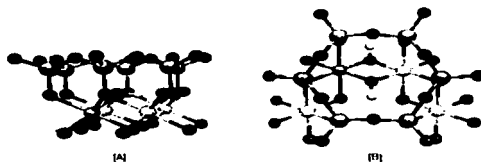


Fig. 3.15 Cúmulo 5a(b), el cual tiene cuatro octaedros y un anillo. (A) Vista lateral (B) Vista superior.

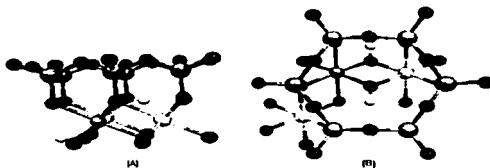


Fig. 3.16 Cúmulo 6a(b), el cual tiene un anillo hexagonal y tres octaedros.

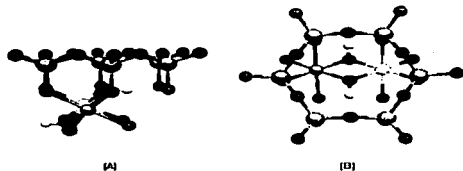


Fig. 3.17 Cúmulo 7a(b), consiste en un anillo y dos octaedros. (A) Vista lateral (B) Vista superior.

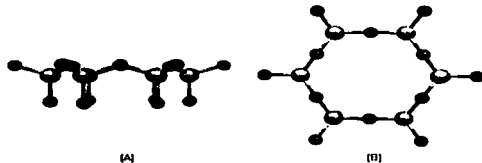


Fig. 3.18 Cúmulo 8a (A) Vista lateral (B) Vista superior.

En la Tabla 3.7 se aprecia que en los cúmulos con dos y tres octaedros, la energía de estabilización de los cúmulos con sustitución es ligeramente mayor que en los cúmulos neutros, lo cual es de esperarse por efecto de la disminución del número de octaedros y con ello la disminución de carga negativa hacia el anillo. El tiempo de cómputo disminuye notablemente al disminuir el tamaño del cúmulo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Tabla 3.7 Energía de formación (eV) y tiempo de cómputo de los cúmulos 1a(b), 5a(b), 6a(b), 7a(b) y 8a

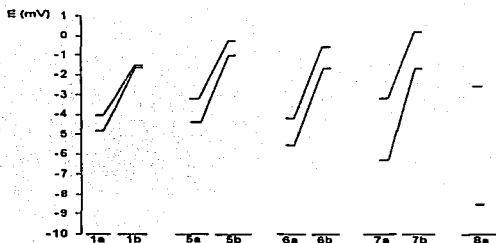
Cúmulo	Energía Total	$\sum \epsilon_i$	ΔE_f	Tiempo de cómputo
1a	-107133.88	-103581.17	-552.71	17 hr 37 min 10 s
1b	-104083.62	-103551.00	-532.61	42 hr 52 min 32 s
5a	-62424.48	-62097.38	-327.10	6 hr 54 min 3 s
5b	-62393.37	-62067.21	-326.15	15 hr 56 min 16 s
6a	-56204.35	-55908.57	-295.78	3 hr 4 min 29 s
6b	-56174.23	-55878.41	-295.83	7 hr 22 min 56 s
7a	-49983.35	-49719.77	-263.58	1 hr 51 min 12 s
7b	-49954.76	-49689.60	-265.16	4 hr 3 min 57 s
8a	-37540.27	-37342.15	-198.11	31 min 1 s

En la Tabla 3.8 se presentan las energías de los orbitales frontera así como su separación, lo correspondiente a la Gráfica 3.18, donde se pueden analizar de una forma más conveniente

Tabla 3.8 Separación entre los orbitales frontera HOMO y LUMO.

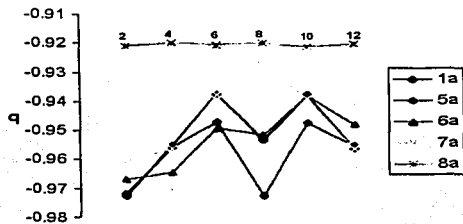
Cúmulo	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta_{HOMO-LUMO}$
1a	-4.828	-4.092	-0.74
1b	-1.675	-1.518	-0.16
5a	-4.442	-3.234	-1.21
5b	-1.075	-0.325	-0.75
6a	-5.534	-4.220	-1.31
6b	-1.750	-0.0665	-1.09
7a	-6.297	-3.179	-3.12
7b	-1.754	0.131	-1.88
8a	-8.584	-2.661	-5.92

En todos los casos se predice la desestabilización de los orbitales frontera, así como la disminución de la separación HOMO-LUMO, ambos, producto de la sustitución isomórfica y con ello el aumento de la reactividad. A diferencia de lo que se encuentra en un cálculo semiempírico con MINDO⁽²⁰⁾ (que las energías de orbitales HOMO y LUMO son iguales en los cúmulos 5a(b) y 7a(b)), con TFD encontramos que son diferentes.

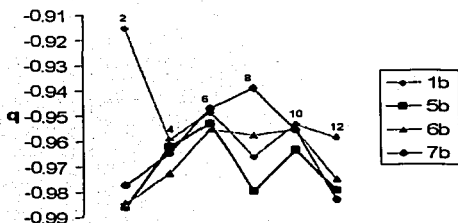


Gráfica 3.18 Energías de los orbitales frontera.

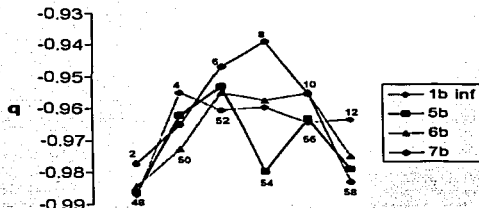
En cuanto al comportamiento de las cargas, las Gráficas 3.19 y 3.20 muestran la distribución de cargas para los átomos de oxígeno de los anillos de tetraedros de la arcilla sin y con sustitución isomórfica respectivamente. Puede observarse que todos los cúmulos predicen que O2 es el más negativo, aunque en el cúmulo 5a (con 4 octaedros) es O8 el más activado, mientras que el cúmulo 7a (con 2 octaedros) es en el que está menos activado O8. El cúmulo 8a, que no contiene octaedros en su estructura, no reproduce el comportamiento observado con el resto de los cúmulos, en ésta los átomos de oxígeno prácticamente presentan la misma carga negativa; lo cual demuestra la gran influencia que tienen estas unidades estructurales en las propiedades de la montmorillonita.



Gráfica 3.19 Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno en cúmulos sin sustitución isomórfica.



Gráfica 3.20 Poblaciones de Mulliken en átomos de oxígeno en cúmulos con sustitución isomórfica.



Gráfica 3.21 Poblaciones de Mulliken en átomos de oxígeno de cúmulos con sustitución isomórfica, comparados con el anillo inferior del cúmulo 1b.

Al realizar la sustitución isomórfica observamos que en todos los cúmulos se activa la posición O2, en el caso del 1b esta activación ocurre en el anillo inferior, como puede apreciarse en la Gráfica 3.21.

En el análisis de todos cúmulos se encuentra la misma tendencia a activar los átomos de oxígeno cercanos al sitio de sustitución, así como la transferencia del exceso de carga negativa fundamentalmente hacia los oxígenos del anillo hexagonal.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, tanto en los índices energéticos (Orbitales HOMO y LUMO y separación de los mismos), como en las cargas (sobre todo oxígenos 2 y 12 que como

veremos más adelante, son importantes en la evaluación de la actividad catalítica), podemos concluir que se podría utilizar en un momento determinado cualquiera de estos cúmulos (a excepción de cúmulo 8a), para estudiar la interacción de la montmorillonita con alguna otra especie química, por lo tanto ahora el criterio que predomina es el que respecta al costo computacional; en este sentido el cúmulo 7a(b) es el más conveniente para calcular las uniones de la montmorillonita con cationes u otras especies químicas.

Capítulo 4

Mont-Na y acidez de la montmorillonita

La teoría de Brønsted-Lowry define un ácido como aquella especie química que actúa como donador de un protón y a una base como una especie que acepta al protón. La teoría de Lewis considera un ácido como aquel que acepta un par de electrones, mientras que la base es la donadora del par de electrones. Toda vez que el protón es un receptor ideal de un par electrónico, la teoría de Lewis incluye a la de Brønsted-Lowry. Sin embargo, en el estudio de la acidez de una superficie, la teoría de Lewis no incluye a la de Brønsted como un caso especial; es más conveniente designar un sitio ácido como sitio de Brønsted o de Lewis.⁽¹⁾

En los aluminosilicatos la fuente de acidez se debe a la sustitución de Al^{3+} por Si^{4+} en los sitios tetraédricos (micas, zeolitas, vermiculitas), la cual produce una carga neta negativa. Si la especie que compensa esa carga negativa es H_3O^+ entonces corresponderá a un sitio ácido de Brønsted. Los sitios de Lewis se pueden encontrar en los bordes del material, en donde los átomos de Aluminio pueden tener una coordinación de tres y pueden actuar como receptores de un par de electrones. Obviamente el agua (una base de Lewis) convertirá un sitio de Lewis en un sitio de Brønsted), un hecho que limita el estudio de los ácidos de los sitios de Lewis a sistemas anhidros.

En el caso de la Montmorillonita, el desbalance de la carga se debe a la sustitución isomórfica de Mg^{2+} por Al^{3+} , que genera un exceso de carga negativo, el cual es compensado por contraiones, generalmente K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} ; estos contraiones pueden ser intercambiados por H^+ , por ejemplo, poniendo en contacto a la arcilla con una solución de ácido clorhídrico.

En este Capítulo se realiza la optimización del Na^+ sobre los cúmulos 7a y 7b con sus posiciones congeladas, al nivel HF sin correlación y con la base 3-21G. Posteriormente, se llevo a cabo un cálculo de "Single Point" a nivel B3LYP/LANL2DZ, lo cual permitió calcular las propiedades de la configuración de mínima energía obtenida en la optimización parcial. Finalmente se estudia

el intercambio de Na^+ por H^+ , encontrando así el sitio ácido y se calcula además, la afinidad protónica.

4.1 Adsorción de Na^+ sobre la montmorillonita

Normalmente los contraiones que compensan el exceso de carga negativa en la montmorillonita son los cationes K^+ , Na^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} . Al relajar la posición del catión Na^+ sobre la estructura fija de los cúmulos 7a y 7b, este catión queda casi en el centro del anillo ligeramente más cerca de los oxígenos O2 y O12, Fig. 4.1 y 4.2.

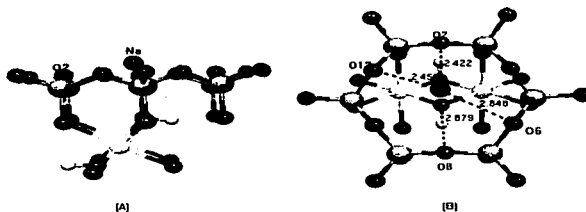


Fig. 4.1 Posición del catión Na^+ sobre el cúmulo 7b, las unidades de distancia son Å.

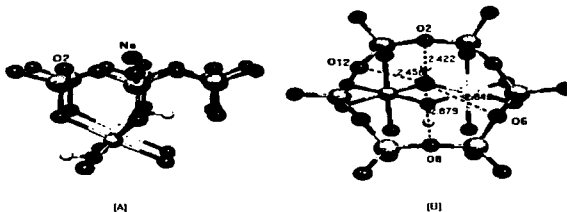


Fig. 4.2 Posición del catión Na^+ en el cúmulo 7a, las distancias son dadas en Å.

En la Tabla 4.1 se presentan las energías de enlace entre los cúmulos 7a y 7b de la montmorillonita con el catión Na^+ ; el proceso que se está analizando es el siguiente, corresponde a la unión entre el cúmulo de montmorillonita y el catión



donde *Mont* corresponde al cúmulo 7a y 7b de la Montmorillonita. Como se puede apreciar, se encuentra más favorecida la adsorción de este catión sobre el cúmulo 7b que presenta el exceso de carga negativa por la sustitución isomórfica. Experimentalmente un material, como la pirofillita que no tiene sustituciones isomórficas no presenta adsorción de cationes.

Cúmulo	Energía Total (Na-7a/7b)	Energía Total (7a/7b)	ΔE_f
7a	-50189.19	-50192.98	-3.7885
7b	-50160.48	-50167.46	-6.9771

4.2 Intercambio de Na^+ por H^+ y sitio ácido de Brønsted

En la optimización del protón en el cúmulo 7b, el protón se sitúa unido al oxígeno 2 en el anillo hexagonal. Como se vio en el capítulo anterior este oxígeno presenta la mayor carga negativa en la superficie del cúmulo, la posición del protón se puede apreciar en las Fig. 4.3.

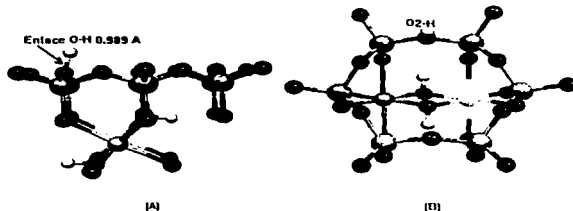
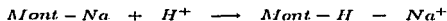


Fig. 4.3 Posición del protón en el cúmulo 7b.

Con el objeto de conocer si el proceso de desplazamiento de Na^+ por H^+ está favorecido, se calcula la energía de formación de *Mont-H* a partir de *Mont-Na* y H^+



En la Tabla 4.2 se puede apreciar que la formación de *H-Mont* está energéticamente favorecida.

Tabla 4.2 Energía de formación de H-7b, a partir de Na-7b.

Cúmulo	Energía Total (H-7b)	Energía Total (Na-7b)	ΔE_f (H-7b)
7b	-50173.924	-50167.458	-6.466

Muchas de las reacciones catalizadas por la montmorillonita implican una transferencia del protón; por tanto es importante analizar la afinidad protónica que presenta el cúmulo 7b-H, es decir, la disposición a donar al protón. La afinidad protónica (A.P.) se calcula como la diferencia de la energía de la base y la energía del ácido en el siguiente proceso



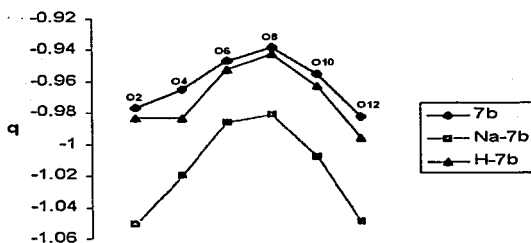
En este caso *Mont* es el cúmulo 7b. En la Tabla 4.3 se presentan las energías del ácido y la base, así como la afinidad protónica en el cúmulo 7b, la cual se calcula con la sustracción de la energía de la base menos la del ácido. El enlace O-H es de 0.989 Å y la afinidad protónica de 13.444 eV.

Tabla 4.3 Afinidad Protónica del cúmulo 7b (eV) y distancia del enlace O-H(Å).

Cúmulo	Energía del ácido H-7b	Energía de la base	Afinidad Protónica (A.P.)	Distancia O-H (Å)
7b	-50173.924	-50160.481	13.444	0.989

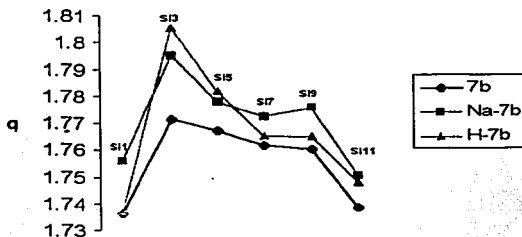
En la Gráfica 4.1, se muestran las Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno en los cúmulos 7b, Na-7b y H-7b; se aprecia que el patrón básicamente es el mismo aunque las cargas son más negativas en el cúmulo con Na^+ .





Gráfica 4.1 Poblaciones de Mulliken para los átomos de oxígeno del anillo hexagonal.

En la gráfica 4.2 se presentan las poblaciones de Mulliken de los átomos de silicio y en conjunto con la gráfica 4.1, se puede observar que en el cúmulo 7b; que no está neutralizado eléctricamente, existe una distribución de carga entre los átomos de oxígeno y los de silicio, la cual se polariza con la presencia del catión. La influencia que ejerce el catión Na^+ hace que los átomos de oxígeno obtengan carga negativa, quedando los átomos de silicio más positivos. El catión H^+ , ejerce su influencia principalmente en el silicio 3 y el oxígeno 2, ya que se encuentra cercano a éstos (Ver. Fig. 4.3)



Gráfica 4.2 Poblaciones de Mulliken de los átomos de silicio del anillo hexagonal.

En la Tabla 4.4 se registra el cambio en la carga del Na^+ y H^+ después de alcanzarse la geometría de equilibrio respecto de la geometría inicial; se observa que el protón se reduce más que el catión

Na^+ , lo cual esta de acuerdo con los potenciales de reducción¹⁵ con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (E. E. H.) de estos cationes, donde Na^+ es un agente reductor más fuerte que el H^+ . Esta reducción explica por qué esta favorecido el intercambio del protón por el sodio, ya que al reducirse más el protón, se estabiliza mejor la carga negativa del anillo hexagonal.

Tabla 4.4 Cargas atómicas de los cationes Na^+ y H^+ y potenciales de reducción.

Catión	Carga inicial (q_0)	Carga final (q)	Δq ($q - q_0$)	Potencial de Reducción (E. E. H.) (Volts)
Na^+	1+	0.7437	0.2537	-2.7143
H^+	1+	0.5403	0.4597	0.0000

4.2.1 Acidez de la montmorillonita vs acidez de zeolitas

En la Tabla 4.3 se presentó la Afinidad Protónica del cúmulo 7b de la Montmorillonita; este resultado prácticamente no manifiesta nada en tanto no sea comparado con otros ácidos. Las zeolitas son también aluminosilicatos como las arcillas, pero a diferencia de éstas, no presentan estructura laminar y tampoco octaedros; sus unidades fundamentales son únicamente tetraedros de silicio formando anillos de diversos tamaños. La acidez de las zeolitas se debe a las sustituciones de Al^{3+} por Si^{4+} en los tetraedros. Las zeolitas han sido ampliamente utilizadas como catalizadores, principalmente en la industria del petróleo por sus propiedades ácidas. Experimentalmente se ha encontrado que las zeolitas tienen una afinidad protónica en el intervalo 12.62-13.00 eV^{16,17}; Limtrakul, et al.⁽⁴⁷⁾ calcularon la afinidad protónica de varios cúmulos de faujasita (un tipo de zeolita) con el funcional B3LYP en combinación con las bases extendidas 6-31G(d) y 6-311G(d,p), obteniendo afinidades protónicas en el intervalo de la experimental. El cúmulo más grande calculado por los autores citados, tiene fórmula condensada $\text{AlSi}_{10}\text{O}_{14}\text{H}_{17}$ y puede ser comparado con el cúmulo 7b de montmorillonita, calculado en la sección anterior .

En la Tabla 4.5, se encuentran las afinidades protónicas del cúmulo de montmorillonita analizado, así como la del correspondiente cúmulo de zeolita; ambas afinidades protónicas son bastante cercanas entre sí y al intervalo del valor experimental, aunque el cúmulo 7b muestra una mayor afinidad por el protón, lo cual quiere decir que es un ácido menos fuerte respecto al cúmulo de faujasita, sin embargo debemos considerar que en el trabajo de Limtrakul, et al. se realizaron

¹⁵D. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*. Ed. Iberoamérica; México, (1999) p 815.

¹⁶J. Datka, M. Boczar & P. Rymarowicz. *J. Catal.* 114 (1988) 365.

¹⁷J. Datka, M. Boczar & B. Gil. *Langmuir*. 9 (1993) 2496.



cálculos de todos los electrones al utilizar estos autores, bases extendidas y polarizadas (6-31G(d) y 6-311G(d,p)) mientras que la base LANL2DZ utiliza la aproximación de Potencial Efectivo de Core.

Tabla 4.5 Afinidad Protónica (A.P.) del cúmulo H-7b y de un cúmulo de faujasita.

Cúmulo	Teoría	Base	A. P. (eV)
H-7b	TFD	LANL2DZ	13.444
	B3LYP		
Faujasita (AlSi₁₀O₁₄H₁₇)	TFD	6-31G(d)	12.991
	B3LYP		
A. P. experimental de las zeolitas: 12.62-13.00 eV			

Capítulo 5

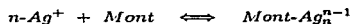
Interacción de Ag^+ con la montmorillonita

Como se ha mencionado en el Capítulo 1, la montmorillonita-Na no presenta prácticamente propiedades catalíticas; sin embargo, algunos metales de transición han demostrado mejorarlas notablemente. En este capítulo se estudia la adsorción de la plata sobre el cúmulo 7b de la Montmorillonita.

Debido a la existencia de evidencias experimentales de la posible formación de cúmulos de plata sobre la superficie de montmorillonita¹⁸, se realizó el cálculo con uno, dos y tres cationes de Ag^+ sobre el cúmulo 7b. La optimización de los cationes de Ag^+ se realizó con la teoría Hartree-Fock sin correlación en combinación con la base 3-21G y una vez encontradas las configuraciones de mínima energía, se calcularon las propiedades con el funcional B3LYP y la base LANL2DZ en un cálculo de "Single Point". En los cúmulos con dos y tres cationes de plata, primero se optimizaron los enlaces Ag-Ag sobre la montmorillonita y posteriormente dejando fijos estos enlaces Ag-Ag se optimizó la posición de estos átomos de plata sobre la montmorillonita.

5.1 Adsorción de Ag^+ sobre Na-Montmorillonita

En la Tabla 5.1 se encuentran las energías de formación de los cúmulos *Na-Mont*, *Ag-Mont*, $\text{Ag}_2^+-\text{Mont}$ y $\text{Ag}_3^+-\text{Mont}$ para los siguientes procesos:



¹⁸F. Koller-Besret, *Materials Letters* 24 (1995) 17.

Así, se puede apreciar que la energía de formación más negativa corresponde al cúmulo Ag_2^+-7b sin embargo, el cúmulo $\text{Ag}_3^{2+}-7b$ tiene casi la misma energía de formación. Experimentalmente se ha encontrado la formación de cúmulos de tres en la montmorillonita.

Tabla 5.1 Energía de formación de los cúmulos Na^+-7b y Ag_n-7b (eV).

Cúmulo	Energía Total	ΔE_f
$\text{Na}-7b$	-50167.4581	-6.977
$\text{Ag}-7b$	-54126.5428	-7.487
Ag_2-7b^+	-58088.3979	-10.767
Ag_3-7b^{2+}	-62046.9411	-10.736

Las posiciones de los cationes Ag^+ al relajarse sobre el cúmulo 7b se observan en las Fig. 5.1, 5.2 y 5.3. En todos los casos uno de los cationes Ag^+ queda casi en el centro del anillo hexagonal, y se encuentran más cerca de los oxígenos 2 y 12 que del oxígeno puente. Nótese que los cationes Ag^+ no entran a la cavidad hexagonal como sugieren Kevan, et al.

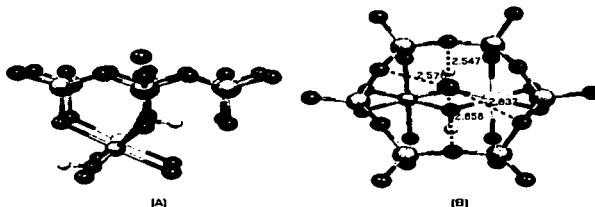


Fig. 5.1 Vista lateral (A) y superior (B) de la posición de un catión Ag^+ en el cúmulo 7b.

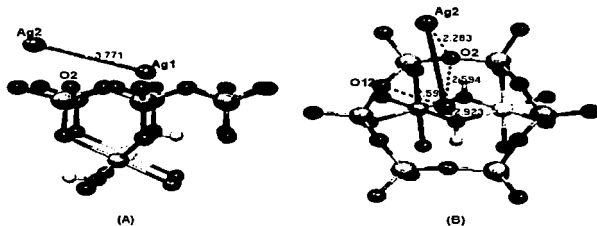


Fig. 5.2 Vista lateral (A) y superior (B) de la posición de dos cationes Ag^+ sobre el cúmulo 7b.

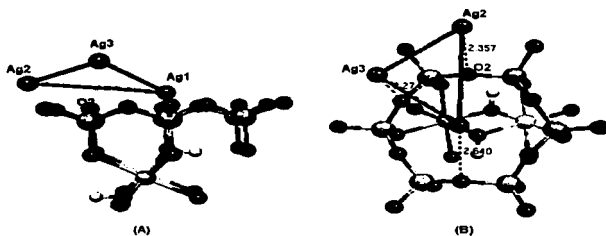


Fig. 5.3 Vista lateral (A) y superior (B) de la posición de tres cationes Ag^+ sobre el cúmulo 7b.

Keller-Besret¹⁵ reportó que los enlaces Ag-Ag tienen una distancia de 2.86 Å y la distancia Ag-O es de 2.00 Å. A partir de los resultados obtenidos este autor formuló la hipótesis de que los átomos de plata tienen un arreglo triangular sobre las bases de los tetraedros del anillo.

En este estudio teórico se encontró que el primer átomo de plata se sitúa en el centro del anillo hexagonal, por encima del plano de este anillo; cuando se agregan más cationes Ag^+ éstos se sitúan cerca de los oxígenos que tienen mayor carga negativa, O2 y O12, ver Figs. 5.1, 5.2 y 5.3. En la

Tabla 5.2 se presentan las distancias Ag-Ag, así como las distancias Ag-O, donde O es el oxígeno más cercano de catión de plata; la distancia promedio Ag-Ag es de 3.894Å y para Ag-O es de 2.43Å.

Tabla 5.2 Distancia de enlaces Ag-Ag y Ag-O(Å).

Cúmulo	Enlace	Distancia (Å)
Ag ₂ -7b	Ag1-Ag2	3.71
	Ag1-O2	2.59
	Ag2-O2	2.28
Ag ₃ -7b	Ag1-Ag2	4.64
	Ag1-Ag3	3.59
	Ag2-Ag3	3.64
	Ag1-O8	2.64
	Ag2-O2	2.36
	Ag3-O12	2.27

En la Tabla 5.3 se presenta la energía de formación de los cúmulos de plata a partir del proceso de intercambio de Na⁺ por cationes de Ag⁺.

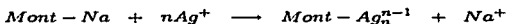


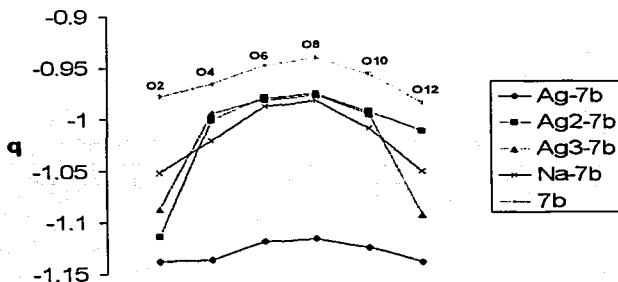
Tabla 5.3 Energía de formación (eV) de los cúmulos Ag_n-7b a partir de Na-7b.

Cúmulo	Energía Total	Energía de Na-7b	ΔE_f
Ag-7b	-54126.5428	-50167.4581	-0.509
Ag ₂ -7b ⁺	-58088.3979	-50167.4581	-3.790
Ag ₃ -7b ²⁺	-62046.9411	-50167.4581	-3.759

De acuerdo con los resultados, se encuentra más favorecido el intercambio de dos cationes Ag⁺ por uno Na⁺. El intercambio de tres cationes Ag⁺ por Na⁺ también está favorecido pero se observa un valor menor, lo que podría indicar una tendencia a la disminución del proceso de adición de más cationes Ag⁺. Por tanto debemos esperar que la adsorción de cuatro o más cationes Ag⁺ se encuentre menos favorecido.

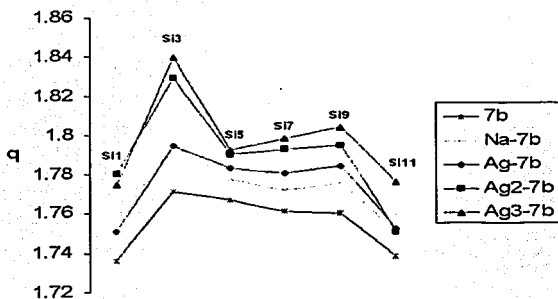
5.2 Poblaciones de Mulliken de los cúmulos Mont-Na y Mont-Ag_n

En las Gráficas 5.1 y 5.2 se presentan las Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno y de silicio del anillo hexagonal respectivamente, de los cúmulos de Na/Ag_n-7b, en donde se observa que el cúmulo Ag-7b presenta las cargas más negativas de los átomos de oxígeno. El patrón de cargas es muy parecido en el caso de Na-7b, Ag₂-7b y Ag₃-7b, aunque O4, O6, O8 y O10 en el cúmulo Na-7b son más negativos que en los cúmulos Ag₂ y Ag₃-7b, los oxígenos O2 y O12 no tienen esta tendencia. Véase el caso del Oxígeno 2, que en los cúmulos Ag₂ y Ag₃-7b es más negativo que en Na-7b y el Oxígeno 12 es más negativo que en el cúmulo Na-7b y en éste a su vez es más negativo que en Ag-7b. Observando las Figs. 1-3 apreciamos que en los cúmulos Ag₂ y Ag₃-7b hay cationes Ag⁺ cerca de O2 en los dos cúmulos y de O12 en el último cúmulo, que pueden estar polarizando los enlaces Si-O.



Gráfica 5.1 Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno del anillo hexagonal.

En las Tabla 5.4 se encuentran las Poblaciones de Mulliken, así como el grado de reducción de los cationes Ag⁺. Como se puede apreciar el grado de reducción del catión en el primer cúmulo, es mayor que la reducción que sufre el sodio; el potencial de reducción de la plata es de 0.799 V (E.E.H.), lo cual corresponde al hecho de que el sodio se reduzca menos. Se puede apreciar que el grado de reducción por catión óptimo en este cúmulo es de -0.3549, por esta razón el cúmulo con un catión Ag⁺ no es tan estable como los cúmulos con 2 y con 3, ya que está mucho más reducido. En los cúmulos de dos y tres cationes de plata, la magnitud de reducción global es mayor pero está repartida logrando un nivel promedio mayor que el grado de reducción de Na⁺ y menor que el de H⁺. La gráfica 5.1 permite apreciar que los patrones de distribución de carga que más se acercan al del cúmulo Na-7b, son los de Ag₂-7b⁺ y Ag₃-7b²⁺.

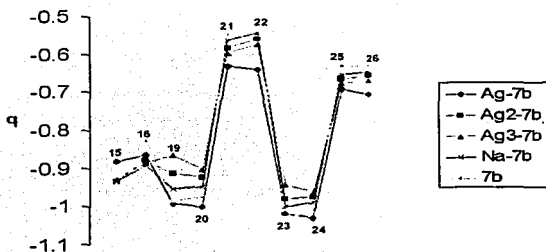


Gráfica 5.2 Poblaciones de Mulliken de los átomos de silicio del anillo hexagonal.

Tabla 5.4 Reducción de los cationes Na^+ , H^+ y Ag^+ en los cúmulos Na-7b, H-7b y Ag_n -7b.

Cúmulo	Átomo	q inicial	q final	Δq	Promedio de reducción por catión
Na-7b	Na	1	0.7437	-0.2563	-0.2563
H-7b	H	1	0.5403	-0.4597	-0.4597
Ag-7b	Ag1	1	0.3597	-0.6402	-0.6402
Ag ₂ -7b	Ag1	1	0.5519	-0.4480	
	Ag2	1	0.7380	-0.2619	-0.3549
Ag ₃ -7b	Ag1	1	0.5421	-0.4578	
	Ag2	1	0.7358	-0.2641	
	Ag3	1	0.6777	-0.3222	-0.3674

En los octaedros también existe una ganancia de carga negativa para los oxígenos, a excepción del oxígeno puente O16 y O23 (Gráfica 5.2).



Gráfica 5.2 Poblaciones de Mulliken de los átomos de oxígeno en los octaedros.

En la Tabla 5.5 se resumen los resultados correspondientes a las cargas atómicas de los cationes octaédricos; se observa que pierden carga y se vuelven más positivos cuando hay cationes metálicos en el anillo hexagonal. En el cúmulo Ag-7b los cationes Mg^{2+} y Al^{3+} no son tan positivos como en el cúmulo 7b, aunque los hidrógenos H17 y H18 son más positivos que en cualquiera de los demás cúmulos. Los enlaces en los octaedros también se polarizan por la presencia de los cationes, sin embargo, el patrón es muy semejante en todos los casos.

Tabla 5.5 Cargas atómicas de los cationes.

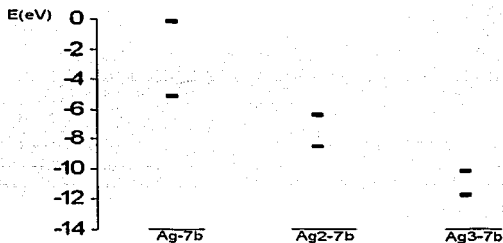
Atomo	7b	Na-7b	Ag-7b	Ag ₂ -7b	Ag ₃ -7b
Mg 13	1.0012	1.1021	0.7161	1.1152	1.1448
Al 14	1.3763	1.3964	1.3351	1.4203	1.4378
H 17	0.2186	0.2261	0.3085	0.2369	0.2391
H 18	0.4412	0.4487	0.4604	0.4444	0.4428

5.3 Reactividad de los cúmulos de Ag_n-Mont

En la Tabla 5.6 se presentan las energías del HOMO y LUMO en el cúmulo Na-7b y los cúmulos Ag_n-7b, en donde se observa que el cúmulo más reactivo sería el Ag₃-7b²⁺. La separación HOMO-LUMO se puede visualizar en la Gráfica 5.3; existe una tendencia a la estabilización de los orbitales frontera con el aumento de números de Ag⁺.

Tabla 5.6 Energía de los orbitales frontera HOMO-LUMO, así como su separación energética.

Cúmulo	E_{HOMO}	E_{LUMO}	$\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$
Na-7b	-5.2173	-2.4439	-2.7734
H-7b	-5.7174	-2.3111	-3.4063
Ag-7b	-5.1247	-0.1895	-4.9352
Ag ₂ -7b	-8.5721	-6.4613	-2.1108
Ag ₃ -7b	-11.796	-10.1784	-1.6182



Gráfica 5.3 Energías de los orbitales frontera.

Estos resultados demuestran que la presencia de la plata en los anillos hexagonales de la Montmorillonita en la forma Ag₂ y Ag₃ aumenta la reactividad del cúmulo de esta arcilla, incluso respecto a la forma ácida. Lo anterior está de acuerdo con las evidencias experimentales que señalan una mayor velocidad en reacciones catalizadas con Montmorillonita cuando ésta es tratada con AgNO₃ que cuando es tratada con HCl.

Capítulo 6

Conclusiones

1. La base LANL2DZ demostró tener un comportamiento adecuado en el cálculo de las propiedades de la montmorillonita, porque reproduce los modos de vibración experimentales mejor que las demás bases probadas con un tiempo de cómputo aceptable en un cúmulo pequeño de montmorillonita.
2. Un cúmulo adecuado para estudiar teóricamente a la montmorillonita debe estar constituido por un anillo hexagonal de tetraedros de silicio y al menos dos octaedros. La hoja octaédrica es en gran medida responsable de la reactividad y la distribución de carga atómica en la montmorillonita porque ésta no estabiliza la carga negativa, la cual se distribuye en las hojas tetraédricas.
3. La sustitución isomórfica influye en la montmorillonita de la siguientes formas:
 - (a) Desestabiliza los orbitales frontera HOMO y LUMO.
 - (b) La reactividad aumenta porque la separación HOMO-LUMO disminuye.
4. La adsorción de Na^+ sobre el cúmulo negativo está más favorecida que la adsorción de este catión en el cúmulo neutro.
5. El proceso de intercambio de H^+ por Na^+ se encuentra favorecido energéticamente. El sitio ácido de Brønsted se encuentra en el anillo hexagonal, ya que el protón se une al oxígeno del anillo que muestra la tendencia a activarse por efecto de la sustitución isomórfica. La afinidad protónica del cúmulo 7b de montmorillonita, es de 13.44 eV, encontrándose en el orden de la afinidad protónica experimental de las zeolitas.

6. La formación de los cúmulos con 2 y 3 cationes de plata se encuentran favorecidos tanto energéticamente como en la distribución de la carga. Los cúmulos formados, $\text{Ag}_2\text{-7b}$ y $\text{Ag}_3\text{-7b}$ son más reactivos que Na-7b y la forma ácida H-7b , lo cual está de acuerdo a las evidencias experimentales.

Bibliografín

1. G. W. Brindley, G. Brown. *Crystal structures of clay minerals and their x-ray identification*. London: Mineralogical Society, (1984).
2. E. Besoain, *Minerología de arcillas de suelos*. Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura, Costa Rica (1985).
3. L. Pauling. *Proc. Natn. Acad. Sci., U.S.A.* **16** (1930) 578-582.
4. N. Güven. *Reviews in Mineralogy*, **19** (1988) 497-559.
5. U. Hofmann, K. Endell. & D. Wilm. *Angew. Chem.*, **47** (1934) 539-547.
6. E. Maegdefrau & U. Hofmann. *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, **98** (1937) 229-323.
7. E. Nemece. *Clay Minerals*, Akademiai kiado, Rumania (1981).
8. C. E. Marshall. *Z. Kristallogr. Kristallgeom.*, **90** (1935) 35-43.
9. J. D. Ortego, M. Kowalska, D. L. Cocke. *Chemosphere*, **22** (1991) 769-798.
10. D. T. Tennakoon, W. Jones, J. M. Thomas, T. Rayment, J. Klinowski. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **93** (1983) 147-155.
11. D. G. Strawn, D.L. Sparks. *J. Colloid Interf. Sci.*, **216** (1999).
12. D. R. Brown, V. Luca, L. Kevan. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87** (1991) 2749.
13. J. Michalik, H. Yamadan, D. R. Brown, L. Kevan. *J. Phys. Chem.*, **100** (1996) 4213.
14. F. Keller-Besrot. *Materials Letters*, **24** (1995) 17.
15. A. A. Agzamkhodzhaev. *Uzb. Khim. Zh.*, **6** (1983) 31-36.

16. Y. Soma, M. Soma. *Clay Miner.*, **23** (1988) 1-12.
17. P. J. Isaacson, B. L. Sawhney. *Clay Miner.*, **18** (1983) 253-265.
18. Y. Soma, M. Soma, I. Harada. *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 3034-3038.
19. Y. Soma, M. Soma, I. Harada. *J. Phys. Chem.*, **89** (1985) 738-742.
20. J. P. Ferris, G. Ertem, V. K. Agarwal. *Origins Life Evol. Biosphere*, **19** (1989) 153-164.
21. P. Laszlo. *Science*. **235** (1987) 1473-1477.
22. S. Karaborni, B. Smit, W. Heidug, J. Urai, E. van Oort. *Science*, **271** (1996) 1102-1104.
23. G. Sposito, N. T. Skipper, F. R. Chou Chang. *Clays and Clay Miner.*, **41** (1995) 294-303.
24. Dirección web: <http://esd.lbl.gov/sposito/>
25. J. O. Titiloye, N. T. Skipper. *Chemical Physics Letters.*, **329** (2000), 23-28.
26. A. Delville. *Langmuir*, **7** (1991) 547.
27. A. Chatterjee, T. Iwasaki, H. Hayashi, T. Ebina, K. Torii. *J. Mol. Catalysis*, **136** (1998) 195.
28. A. Chatterjee, T. Iwasaki, H. Hayashi, T. Ebina, K. Torii. *Computational Materials Science*, **14** (1999)254.
29. Sung Ho Park, G. Sposito. *J. Phys. Chem B*, **104** (2000) 4642.
30. A. Chatterjee. *J. Phys. Chem. A*, **104** (2000) 8216.
31. J.M. Seminario, P. Politzer, Eds. *Modern Density Functional Theory, a tool for Chemistry*. Elsevier (1995).

32. *Fundamentos de Química Cuántica*. Cursos impartidos en el Seminario Latinoamericano de Química Cuántica. Dir. Curso: J. Keller. Fac. de Química, UNAM. (1980).
33. U. von Bargh & L. Hedin. *J. Phys. C*, **5** (1972) 1629.
34. S. J. Vosko, L. Wilk & M. Nusair. *J. Phys.*, **58** (1980) 1200.
35. J.P. Perdew, & Y. Wang. *Phys. Rev.*, **B 45** (1992) 12344.
36. J.P Perdew y Y. Wang. *Phys. Rev.*, **B33**, (1986) 8800.
37. J. P. Perdew. *Phys. Rev.*, **B33** (1986) 8822.
38. J. P. Perdew, *Phys. Rev.*, **B34** (1986) 7406E.
39. A.D. Becke, *Phys. Rev.*, **A33** (1988) 3098.
40. C. Lee, W. Yang, and R.G. Parr. *Phys. Rev.*, **B37**(1988) 785.
41. S.F. Boys. *Proc. Roy. Soc.*, (London) **A200** (1950) 542.
42. W.J. Hehre, F.F. Stewart, J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) 2657.
43. R. Ditchfield, W.J. Hehre, J. A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **54** (1971) 724.
44. W.J. Hehre, R. Ditchfield and J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 2257.
45. P.C. Hariharan and J.A. Pople. *Thero. Chim. Acta.*, **28** (1973) 212.
46. R. Krishnan, J.S. Binkley, R. Seeger, and J.A. Pople. *J. Chem. Phys.*, **72** (1980) 650.
47. M. J. Frisch, J.A. Pople, J.S. Binkley. *J. Chem. Phys.*, **80** (1984) 3265.

48. L.R. Kahn, D.G. Truhlar. *J. Chem. Phys.*, **65** (1976) 3826.
49. P.J. Hay y W.R. Wadt. *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 270.
50. W.R. Wadt, P.J. Hay. *J. Chem. Phys.*, **82** (1985) 284.
51. J. K. Labanowski and J. W. Andzelm, Eds. *Density Functional Methods in Chemistry*, New York, (1991).
52. J. Limtrakul, P. Treesukul, C. Ebnen, R. Sansene, M. Probst. *Chem. Phys.*, **215** (1997) 77.
53. A.D. Becke. *J. Chem. Phys.*, **98** (1993) 5648.
54. Gaussian 98. Revision A.10,
M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria,
M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, Jr.,
R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam,
A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi,
V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo,
S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui,
T. Morokuma, P. Salvador, J. J. Dannenberg, D. K. Malick,
A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski,
J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko,
P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox,
T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe,
P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres,
C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople,
Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2001.
55. S. Fraga, Ed. *Química: Estructura, interacciones y reactividad*. Consejo superior de investigaciones científicas Madrid, (1987).

56. J.L. Gay-Lussac, *Memoires de la Societe d'Arcueil*, **2**, (1808).
57. J. P. Lowe. *Quantum Chemistry 2nd. ed.*, A.C. Press; E.U.A. (1993) p 162.
58. D. R. Hartree. *Pros. Camb. Phil. Soc.*, **24** (1928) 89.
59. C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, **23** (1951) 69.
60. P. Hohenberg & W. Kohn. *Phys. Rev.*, **136** (1964) B864.
61. W. Kohn, & L. J. Sham. *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133.
62. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23** (1955) 1833.
63. R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, **23** (1955) 1841.
64. U. C. Singh & P. A. Kollman, *J. Comp. Chem.*, **5** (1984) 129.
65. F. Esposito et al. *J. Geophys. Res.*, **105** (2000) 17673.
66. D. Harris, *Análisis Químico Cuantitativo*. Ed. Iberoamérica; México, (1999) p 815.

APÉNDICE

Poblaciones de Mulliken

Cúmulo	1a	1b
Si1	1.8292	1.8138
O2	-0.9719	-0.9870
Si3	1.8530	1.8556
O4	-0.9474	-0.9551
Si5	1.7393	1.7398
O6	-0.9556	-0.9604
Si7	1.7027	1.6994
O8	-0.9573	-0.9595
Si9	1.7183	1.7147
O10	-0.9526	-0.9644
Si11	1.7214	1.6946
O12	-0.9438	-0.9635
Al13	1.5856	1.1962
Al14	1.6073	1.6003
O15	-0.9696	-0.9233
O16	-0.9386	-0.9357
H17	0.4934	0.4560
H18	0.4467	0.4189
O19	-0.9040	0.5053
O20	-0.9041	-0.8269
O21	-0.9482	-0.8906
O22	-0.9724	-0.9739
O23	-1.0946	-1.0615
O24	-1.0062	-1.0907
O25	-1.1276	-1.1082
O26	-1.1304	-1.1134
Al27	1.3748	1.3349
O28	-0.6732	-0.6716
O29	-0.6726	-0.6688
O30	-1.1309	-1.1196
O31	-0.9220	-0.9787
O34	-1.1068	-1.0887
O35	-0.6785	-0.6640
O36	-0.9027	-0.9506
O37	1.4013	1.2502
O38	1.4016	1.2690
O39	-0.7281	-0.7009
O40	-0.7210	-0.6908

O41	-0.6807	-0.6483
O42	-0.7021	-0.6675
O43	-0.8614	-0.8740
O44	-0.9263	-0.9034
H45	0.4710	0.4713
H46	0.3715	0.2047
Si47	1.8292	1.8138
O48	-0.9719	-0.9870
Si49	1.8530	1.8556
O50	-0.9474	-0.9551
Si51	1.7393	1.7398
O52	-0.9556	-0.9604
Si53	1.7027	1.6994
O54	-0.9573	-0.9595
Si55	1.7183	1.7147
O56	-0.9526	-0.9644
Si57	1.7214	1.6946
O58	-0.9438	-0.9635

Cúmulo	3a	3b
Si1	1.72611	1.80336
O2	-0.9671	-0.9013
Si3	1.7252	1.6916
O4	-0.9522	-0.9624
Si5	1.8682	1.8712
O6	-0.9392	-0.9672
Si7	1.7535	1.7426
O8	-0.9614	-0.9946
Si9	1.7689	1.7621
O10	-0.9397	-0.9621
Si11	1.8674	1.8513
O12	-0.9533	-0.9287
Al13	1.5720	1.1805
Al14	1.5917	1.4857
O15	-0.9743	-0.9492
O16	-0.9399	-0.9459
H17	0.4950	0.4677
H18	0.4620	0.4310

O19	-0.9018	0.4718
O20	-0.9011	-0.8152
O21	-0.9384	-0.8680
O22	-0.9621	-0.9654
O23	-1.1022	-1.0684
O24	-1.1030	-1.1115
O25	-1.0825	-1.0707
O26	-1.0795	-1.0878
A127	1.3697	1.3943
O28	-0.6898	-0.6876
O29	-0.6513	-0.6515
O30	-0.9833	-0.9852
O31	-0.6362	-0.6231
A132	1.3580	0.9000
O33	-0.6863	-0.6897
O34	-0.9623	-1.0056
O35	-0.6520	-0.6144
O36	-0.6292	-0.5720
Si47	1.8146	1.8000
O48	-0.9623	-0.9783
Si49	1.8365	1.8378
O50	-0.9402	-0.9518
Si51	1.7382	1.7363
O52	-0.9558	-0.9627
Si53	1.7042	1.7034
O54	-0.9579	-0.9677
Si55	1.7198	1.7327
O56	-0.9534	-0.9745
Si57	1.7216	1.6851
O58	-0.9363	-0.9576

Cúmulo	4a	4b
Si1	1.7478	1.7053
O2	-0.9755	-0.9885
Si3	1.7533	1.7440
O4	-0.9578	-0.9636
Si5	1.8573	1.8582
O6	-0.9418	-0.9474
Si7	1.8424	1.8415

O8	-0.9537	-0.9615
Si9	1.8482	1.8500
O10	-0.9461	-0.9586
Si11	1.8594	1.8483
O12	-0.9581	-0.9797
A113	1.4387	1.0093
A114	1.4326	1.4575
O15	-0.8804	-0.8887
O16	-0.9626	-0.9387
H17	0.4121	0.3878
H18	0.4589	0.4304
O19	-0.9641	-0.9508
O20	-0.9673	-0.9587
O21	-0.5404	-0.5143
O22	-0.5605	-0.5503
O23	-1.1288	-1.1010
O24	-1.1256	-1.1248
O25	-0.8115	-0.7136
O26	-0.8320	-0.8126
A127	1.1914	1.1913
O28	-0.6197	-0.6267
O29	-0.6564	-0.6535
O30	-1.1286	-1.1286
O31	-0.8275	-0.8326
A132	1.1657	1.1265
O33	-0.6373	-0.6336
O34	-1.1218	-1.1157
O35	-0.6643	-0.6617
O36	-0.8422	-0.8448
O37	1.3664	1.3490
O38	1.3430	1.3213
O39	-0.7116	-0.6877
O40	-0.6695	-0.6551
O41	-0.7102	-0.6821
O42	-0.7495	-0.7379
O43	-0.8886	-0.8924
O44	-0.8799	-0.8768
H45	0.5303	0.5298
H46	0.3582	0.3429

Cúmulo	5a	5b
SI1	1.7495	1.7079
O2	-0.9719	-0.9861
SI3	1.7538	1.7444
O4	-0.9558	-0.9624
SI5	1.8680	1.8680
O6	-0.9469	-0.9529
SI7	1.7310	1.7243
O8	-0.9723	-0.9796
SI9	1.7492	1.7448
O10	-0.9472	-0.9633
SI11	1.8619	1.8573
O12	-0.9554	-0.9791
A113	1.4059	0.9220
A114	1.4261	1.4314
O15	-0.8893	-0.8928
O16	-0.9667	-0.9442
H17	0.4165	0.3896
H18	0.4815	0.4526
O19	-0.9678	-0.9541
O20	-0.9726	-0.9630
O21	-0.5327	-0.5093
O22	-0.5508	-0.5408
O23	-1.1384	-1.1102
O24	-1.1376	-1.1361
O25	-0.7540	-0.6762
O26	-0.7993	-0.7637
A127	1.2256	1.1924
O28	-0.6339	-0.6330
O29	-0.6535	-0.6442
O30	-0.9673	-0.9701
O31	-0.5578	-0.5412
A132	1.2060	1.1649
O33	-0.6581	-0.6501
O34	-0.9547	-0.9445
O35	-0.6715	-0.6651
O36	-0.6748	-0.6677

Cúmulo	6a	6b
SI1	1.7526	1.7126
O2	-0.9669	-0.9844
SI3	1.7774	1.7664
O4	-0.9646	-0.9728
SI5	1.7689	1.7639
O6	-0.9493	-0.9550
SI7	1.7558	1.7558
O8	-0.9515	-0.9575
SI9	1.7559	1.7555
O10	-0.9381	-0.9551
SI11	1.8560	1.8555
O12	-0.9479	-0.9748
A113	1.4189	0.9589
A114	1.4092	1.3878
O15	-0.9138	-0.9090
O16	-0.9165	-0.9005
H17	0.4431	0.4162
H18	0.3770	0.3524
O19	-0.9667	-0.9634
O20	-0.9804	-0.9793
O21	-0.5330	-0.5117
O22	-0.5466	-0.5404
O23	-1.1419	-1.1091
O24	-1.0063	-1.0163
O25	-0.8634	-0.8185
O26	-0.6181	-0.5948
A127	1.2588	1.2190
O28	-0.6431	-0.6374
O29	-0.6567	-0.6447
O30	-0.9905	-0.9923
O31	-0.5689	-0.5503

Cúmulo	7a	7b
Si1	1.7754	1.7362
O2	-0.9604	-0.9772
Si3	1.7795	1.7712
O4	-0.9564	-0.9650
Si5	1.7689	1.7670
O6	-0.9378	-0.9468
Si7	1.7549	1.7614
O8	-0.9274	-0.9386
Si9	1.7548	1.7601
O10	-0.9391	-0.9550
Si11	1.7724	1.7383
O12	-0.9563	-0.9829
Al13	1.4157	1.0012
Al14	1.3958	1.3764
O15	-0.9406	-0.9371
O16	-0.8380	-0.8261
H17	0.4759	0.4413
H18	0.2502	0.2186
O19	-0.9745	-0.9862
O20	-0.9779	-0.9749
O21	-0.5610	-0.5460
O22	-0.5408	-0.5305
O23	-1.0173	-1.0260
O24	-1.0049	-1.0149
O25	-0.6543	-0.6286
O26	-0.6548	-0.6271