

**DINÁMICA MOLECULAR DE ZEOLITAS UTILIZANDO DOS METODOLOGÍAS
PARA EL CÁLCULO DE LAS FUERZAS DE LARGO ALCANCE**

AUTORES

Jorge David Taitte Barros

2012457

Marco Antonio Blanco Medina

2020004

DIRECTOR DEL PROYECTO DE GRADO

Cristian Blanco Tirado

Químico Ph.D.

BUCARAMANGA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER

FACULTAD DE FISICOQUÍMICA

ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

2006

CONTENIDO

	Pág.
1 Planteamiento del problema	7
2 Justificación	9
3 Objetivos	11
3.1 <i>Objetivo general</i>	11
3.2 <i>Objetivos específicos</i>	11
4 Metodología	12
5 Marco Teórico	14
4.1 <i>Sumatoria de Ewald</i>	14
4.2 <i>Método de Wolf</i>	16
4.3 <i>Técnica de Dinámica Molecular</i>	20
4.4 <i>Potenciales Interatómicos</i>	21
6 Resultados	22
6.1 <i>Zeolita Tipo MFI</i>	23
6.2 <i>Zeolita Tipo LTA</i>	24
6.3 <i>Zeolita Tipo FAU</i>	33
7 Conclusiones	35
8 Bibliografía	36

TÍTULO: DINÁMICA MOLECULAR DE ZEOLITAS UTILIZANDO DOS METODOLOGÍAS PARA EL CÁLCULO DE LAS FUERZAS DE LARGO ALCANCE*

AUTORES: Jorge David Taitte Barros y Marco Antonio Blanco Medina**

PALABRAS CLAVES: Zeolitas, Dinámica Molecular, Potencial Electrostático, Método de Ewald y Método de Wolf

El objetivo principal de este trabajo es validar el Método de Wolf para calcular el potencial electrostático de tres zeolitas utilizando Simulaciones de Dinámica Molecular. Esto se realiza, tomando los resultados del Método de Ewald, ampliamente utilizado, como los correctos.

Es necesario la implementación de otras técnicas de cálculo de la energía electrostática ya que este potencial depende de manera inversa con respecto a las distancias interatómicas, generando así poca convergencia y alto costo computacional.

Las simulaciones de dinámica molecular emplean algoritmos que resuelven las ecuaciones de la mecánica clásica de Newton para sistemas atómicos que interactúan a través de un potencial V .

Se implementó el método de Wolf para el cálculo de la energía de Coulomb en zeolitas del tipo LTA, MFI y NaY. Los resultados obtenidos muestran que es posible determinar la energía electrostática para sistemas complejos mediante el uso del método de Wolf. Estos cálculos muestran que el método de Wolf es más eficiente que el método de Ewald, ya que los tiempos de simulación se hacen aproximadamente cuatro veces menores. Adicionalmente, la diferencia en los resultados de la energía entre los dos métodos, Wolf y Ewald, es tan solo del orden de 10^{-3} , lo cual hace del método de Wolf una excelente opción cuando se trata de desarrollar simulaciones que involucren un gran número de partículas.

* Trabajo de grado

** Facultad Físicoquímica, Ingeniería Química, Director: PhD. Cristian Blanco (Química)

TITLE: MOLECULAR DYNAMICS OF ZEOLITES USING TWO METHODOLOGIES FOR THE CALCULATION OF THE LONG REACH FORCES*

AUTHORS: Jorge David Taitte Barros and Marco Antonio Blanco Medina** **

KEY WORDS: Zeolites, Molecular Dynamics, Electrostatic Potencial, Ewald's method and Wolf's method

The primary aim of this work is to validate the Wolf's Method to calculate the electrostatic potential of three zeolites being used Simulations of Molecular Dynamics. This is made, taking the results from the Method of Ewald, widely used, like the correct ones.

The implementation of other techniques of calculation of the electrostatic energy is necessary since this potential depends on inverse way with respect to the interatomic distances, thus generating little convergence and high computacional cost. The simulations of molecular dynamics use algorithms that solve the equations of the classic mechanics of Newton for atomic systems that interact through a potential V .

The method of Wolf for the calculation of the energy of Coulomb in zeolites of the type LTA, MFI and NaY was implemented. The obtained results show that it is possible to determine the electrostatic energy for complex systems by means of the use of the method of Wolf. These calculations show that the method of Wolf is more efficient than the method of Ewald, since the times of simulation approximately four smaller times are made. Additionally, the difference in the results of the energy between both methods, Wolf and Ewald, is only of the order of 10^{-3} , which makes of the method of Wolf an excellent option I lock is to develop simulations that involve a great one I number of particles.

* Work of degree

** Physics-Chemical Faculty, Chemical Engineering, Director: PhD. Cristian Blanco (Chemical)

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Entender la difusión de moléculas a la entrada, a lo largo y a la salida de los poros de las zeolitas, es de crucial importancia en las aplicaciones de catálisis y de separación. Por ejemplo, la penetración a través de los poros de membranas zeolíticas, depende críticamente tanto de los procesos difusivos intra- como intercrystalino.^{1,2} Generalmente se asume que la etapa crítica en este proceso es la difusión intracrystalina, sin embargo no es siempre el caso, porque ciertas zeolitas se caracterizan por tener alta resistencia superficial, lo que contribuye a su selectividad.^{3,4}

La naturaleza exacta de la resistencia superficial aún no es clara. Aunque muchos estudios se han realizado para entender los mecanismos de las reacciones catalizadas por sólidos ácidos nanoporosos, especialmente en la industria petroquímica,⁵⁻⁷ las discusiones sobre el rol de la superficie externa de la zeolita es materia de arduo debate.⁸⁻¹⁰ Muchas veces los resultados catalíticos consisten en una interpretación ambigua de si la reacción ocurre en la superficie externa (catálisis en la boca del poro) o adentro de la estructura nanoporosa (catálisis intracrystalina).¹¹⁻¹³

La simulación molecular provee una visión directa de los detalles microscópicos de un sistema (masas atómicas, interacciones entre las partículas que componen el sistema, geometría molecular, etc.), los cuales se pueden correlacionar con las propiedades macroscópicas de interés experimental (ecuaciones de estado, coeficientes de difusión, parámetros de orden estructural y muchos otros). Los resultados de las simulaciones están controlados primordialmente por las expresiones de energía total, las cuales son referidas en conjunto como el campo de fuerza. Los campos de fuerza consideran contribuciones energéticas de corto y largo alcance, i.e. potenciales de enlace o de van der Waals, y potenciales electrostáticos, respectivamente. Por un lado, los potenciales de corto alcance representan las interacciones entre dos, tres o cuatro partículas, unidas o no

mediante un enlace químico. Por el otro, los potenciales electrostáticos se evalúan utilizando la ecuación de Coulomb para todas las posibles interacciones entre pares de partículas en el sistema. Sin embargo, esta sumatoria difícilmente converge debido a la dependencia inversa del potencial con la distancia interatómica.¹⁴ Por tal razón, históricamente se han desarrollado una serie de algoritmos para el cálculo de las energías electrostáticas en materiales periódicos tridimensionales. Entre estos algoritmos tenemos el método de Ewald,^{15,24} el cual, a pesar de haber sido utilizado ampliamente, es costoso computacionalmente debido a su implementación ($O(N^2)$). Adicionalmente, el método de Ewald converge muy pobremente para sistemas bidimensionales.¹⁴ A raíz de estas deficiencias se desarrollaron otros métodos basados en la expansión de la ecuación de Coulomb en multipolos.^{16 - 18} A pesar de ser mas eficientes que el método de Ewald ($O(N^{3/2})$) y reflejar mejor la física de los sistemas iónicos, aun presentan problemas relacionados con el alcance efectivo de las fuerzas electrostáticas. Recientemente, Wolf y colaboradores desarrollaron un algoritmo que promete mejorar sustancialmente tanto la interpretación física como la eficiencia de los cálculos electrostáticos.¹⁴

El objetivo de este trabajo es la implementación y validación del método de Wolf en el programa Dizzy para el estudio de las superficies externas de las zeolitas utilizando dinámica molecular. Para lograr este objetivo se compararán los resultados obtenidos con las dos técnicas en términos del tiempo de respuesta del código, exactitud en el cálculo de las energías y temperaturas de zeolitas en equilibrio. El desarrollo de este trabajo es de gran importancia debido a que permitirá estudiar la dinámica de sistemas bidimensionales, i.e. membranas de zeolitas. Estos estudios proveerán una visión atomística detallada de la manera como estos sistemas se comportan dinámicamente, lo cual posibilita el desarrollo de nuevos materiales con novedosa actividad catalítica para la industria del petróleo.

2. JUSTIFICACIÓN

Los modelos teóricos y las simulaciones computacionales juegan un papel importante en la solución de problemas de naturaleza científica.

Puede ser difícil o imposible realizar experimentos bajo condiciones extremas de temperatura y presión, mientras que la simulación computacional del material en cuestión sería perfectamente posible.²⁴ Detalles muy sutiles de estructura y movimiento molecular, por ejemplo en catálisis heterogénea o acción enzimática¹¹, son difíciles de verificar experimentalmente, pero pueden ser mejor comprendidos a partir de una simulación computacional.

Nuestra investigación, busca el mejoramiento del programa de dinámica molecular, especializado en el estudio de zeolitas denominado Dizzy.²⁰ Actualmente este código calcula las fuerzas de largo alcance, i.e. fuerzas electrostáticas, utilizando el método de Ewald, que fue desarrollado originalmente para el estudio de cristales iónicos.¹⁵ Estudios recientes muestran que la superficie externa del material juega un papel importante en los procesos de adsorción, difusión y catálisis mediados por estos materiales.¹¹⁻¹³ En vista que el método de Ewald converge pobremente en superficies bidimensionales²⁴, se hace necesario implementar otras técnicas que consideren el cálculo de las fuerzas electrostáticas en las zeolitas de manera mas eficaz y eficiente.

Una motivación clave para encontrar alternativas al método de Ewald es precisamente el tiempo que demora en llevar a cabo el calculo de la energía electrostática, los tiempos de los cálculos son proporcionales al cuadrado del numero de partículas, i.e. $O(N^2)$. Aún con un balance óptimo de las contribuciones de los términos de la energía Coulómbica, Finchman²¹ ha mostrado que en el mejor de los casos el método de Ewald logra escalar el tiempo hasta $O(N^{3/2})$. El costo computacional se debe a que la evaluación del potencial Coulómbico por sumatoria directa es condicionalmente convergente, i.e., el valor de la energía

Coulómbica depende de la manera en la cual es limitada la sumatoria y en la forma de cómo se agrupan los términos.¹⁴

Ya existen métodos de multipolo rápido o métodos de orden N basados en la sumatoria de la expansión multipolar de la energía Coulómbica, que son particularmente convenientes para la simulación de sistemas grandes; pero desafortunadamente, al igual que el método de Ewald, proveen poca claridad con respecto al rango efectivo del Potencial Coulómbico y son por lo tanto de poca ayuda en esclarecer la física que subyace en los modelos de sistemas iónicos de un punto de vista más intuitivo.

Wolf y colaboradores^{22,23} demostraron que el potencial Coulómbico efectivo de los iones en sistemas condensados es actualmente considerado de corto alcance. Al presentar un método para la evaluación de la constante de Madelung para cristales perfectos que involucra la sumatoria directa de r^{-1} sobre sistemas iónicos bipolares neutros, Wolf mostró que el “verdadero” potencial Coulómbico de un ion debido a su interacción r^{-1} con todos los otros iones cae en r^{-5} . Basados en esta idea, estos autores sugirieron que muchas superficies de cristales iónicos deberían ser sistemáticamente reconstruidas, particularmente superficies en planos cristalinos cargados, una aseveración sustentada por simulaciones de superficies y después verificadas experimentalmente.

Por definición, el potencial Coulómbico es único, porque depende exclusivamente del ambiente local del ion; por esta razón es posible comparar directamente los resultados obtenidos a partir de diferentes técnicas de cálculo. Por esta razón, el desarrollo de este trabajo busca demostrar que el calculo de la energía electrostática, en superficies de zeolitas, utilizando el método de Wolf es mas eficiente que el método de Ewald. Para demostrar la validez de esta hipótesis nos propusimos desarrollar los objetivos que aparecen a continuación.

3. OBJETIVOS

3.1. OBJETIVO GENERAL

Implementar y validar el cálculo de la energía electrostática utilizando el método propuesto por Wolf y colaboradores, compararlo con el método de Ewald mediante la simulación dinámica de diferentes zeolitas.

3.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS

3.1.1 Realizar simulaciones de dinámica molecular utilizando el método de Ewald a una celda de zeolitas NaY, silicalita y LTA.

3.1.2 Implementar el método de Wolf para el cálculo de la energía Coulómbica para las zeolitas NaY, silicalita y LTA.

3.1.3 Comparar los resultados obtenidos en las simulaciones realizadas con el método de Ewald y con el método de Wolf.

3.1.4 Determinar tiempos de respuesta del programa Dizzy utilizando las dos metodologías.

4. METODOLOGÍA

En este trabajo, hemos desarrollado diversos cálculos de Dinámica Molecular para sistemas atómicos y periódicos con miras a determinar la energía electrostática y total de tres zeolitas. La simulación procede asignando primero velocidades iniciales a todos los átomos, de acuerdo con una distribución de Maxwell – Boltzmann, a una temperatura en particular. Desde este punto de partida, las ecuaciones de movimiento de Newton son resueltas usando un paso de tiempo finito por medio del algoritmo de Verlet.²⁴

Las zeolitas utilizadas en este estudio representan diferentes topologías y grados de carga electrostática en el sistema. Como ejemplos de zeolitas neutras tenemos la MFI y la LTA, con 96 y 216 celdas unitarias que equivalen a 27748 y 15552 átomos, respectivamente. Por otra parte, como ejemplo de una zeolita altamente cargada utilizamos 64 celdas unitarias de NaY, con relación Si/Al = 2. Este material presenta iones de Na⁺ distribuidos homogéneamente en la estructura. En total son 40750 átomos en la celda de simulación.

Las celdas se construyeron mediante un programa denominado GENCONFIG, con base en los datos cristalográficos de cada material, contenidos en el Atlas de Zeolitas.²⁵

Asumiendo que los datos obtenidos mediante las sumas de Ewald son correctos, se desarrollaron simulaciones donde se calculaba la energía puntual, con base en la misma configuración de las zeolitas. Una vez encontrados los valores de los parámetros alfa y Rc de Wolf que produjeran el mismo valor de energía electrostática se procedió a minimizar las estructuras, y iniciar las simulaciones de DM.

En todas las simulaciones, se le permitió a cada átomo moverse libremente, aunque esto incrementa sustancialmente el costo computacional. Las simulaciones de Dinámica Molecular (MD) se llevaron a cabo usando el código de programación DIZZY. Este programa está escrito en FORTRAN 77 y presenta aproximadamente 30 mil líneas de código. Las simulaciones se desarrollaron en computadores con procesadores Intel Xeon de 3GHz, dotados con 1GB de memoria RAM.

Durante la simulación se registran los valores de E_k , E_p , E_t y la temperatura del sistema en función del tiempo.

Los parámetros del campo de fuerza utilizados en este estudio corresponden a los desarrollados por Catlow et al.²⁶ Este potencial comprende interacciones de tres cuerpos, términos de corto alcance y del tipo Coulomb.

5. MARCO TEÓRICO

5.1. SUMATORIA DE EWALD

El método de Ewald²⁴ ha sido el método de preferencia para evaluar energías, y fuerzas en las simulaciones de sólidos y líquidos iónicos. El método consiste en una manipulación matemática de la energía Coulómbica total de un set de N iones, con cargas q_i en las posiciones \mathbf{r}_i que hacen parte de un sistema infinito de cargas puntuales.

$$E^{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^{\infty} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1.1)$$

Para alcanzar una convergencia rápida, debido a que es una expresión condicionalmente convergente; aquí $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ y $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$. El “truco” del método consiste de (i) imponer artificialmente periodicidad estructural en el sistema; (ii) multiplicar la expresión resultante por la unidad, reescribiendo la Eq. (1.1) como

$$E^{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \sum_{n=0}^{\infty} \frac{q_i q_j}{|\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|} \left[\text{erfc}(\alpha |\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|) + \text{erf}(\alpha |\vec{r}_{ij} + \vec{n}L|) \right] \quad (1.2)$$

y (iii) tomar la transformada de Fourier de solo la expresión de la función error,

$$\text{erf}(\alpha r) = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{\alpha r} \exp(-t^2) dt, \quad (1.3)$$

[con $\text{erf}(0) = 0$ y $\text{erf}(\infty) = 1$] pero no de la función error complementaria,

$$\text{erfc}(\alpha r) = 1 - \text{erf}(\alpha r). \quad (1.4)$$

El vector $\mathbf{n} = (n_x, n_y, n_z)$ en la Eq. (1.2) denota las imágenes periódicas 3D de la celda de simulación de tamaño lineal L ; la prima indica que, $\mathbf{n} \neq 0$ para $i = j$. La energía total condicionalmente convergente en la Eq. (1.1) se ha convertido así, mediante la ayuda de las matemáticas, en la sumatoria de contribuciones en espacio real y recíproco, convergiendo rápidamente

$$E^{tot} = E_r^{tot} + E_k^{tot}, \quad (1.5)$$

del sistema periódico artificialmente. Aquí \mathbf{k} representa los vectores del enrejado recíproco asociado con la celda de simulación periódica 3D.

Desde un punto de vista conceptual, el sistema original debería, en principio, ser restaurado a medida que el límite de los vectores de la estructura recíproca, \mathbf{k} , tienden a cero. Sin embargo, en la práctica, el término de espacio recíproco, el cual se tiene en cuenta para efectos de largo alcance en el potencial Coulómbico, es usualmente mantenido. Esto ha generado la noción general de la naturaleza de largo alcance al potencial Coulómbico en sistemas iónicos condensados, y la atribución de un fenómeno “típicamente iónico” tal como el ordenamiento de carga de largo alcance en líquidos iónicos²⁷ a la naturaleza de largo alcance del potencial Coulómbico.

Hay mucha evidencia, tanto teórica²⁸ como de simulaciones computacionales,^{29,30} en donde las interacciones efectivas de Coulomb son más bien de corto alcance. En efecto, ha sido demostrado,²⁹ que en la práctica la parte correspondiente al espacio recíproco puede despreciarse completamente de la sumatoria de Ewald sin afectar el entendimiento físico.

5.2. MÉTODO DE WOLF

Los problemas que se encuentran cuando se intenta determinar la energía Coulómbica por sumatoria directa sobre capas de estructuras cristalinas a alguna distancia R_c están ilustrados en la Fig. 1 para el caso sencillo de un cristal perfecto de roca de sal. Lo que se muestra en la Fig. 1(a) es la energía, $E_i^{tot}(R_c)$, de remover un ión, i , del cristal perfecto. $E_i^{tot}(R_c)$ está relacionado con la energía total del sistema como sigue [ver Eq. (1.1)]:

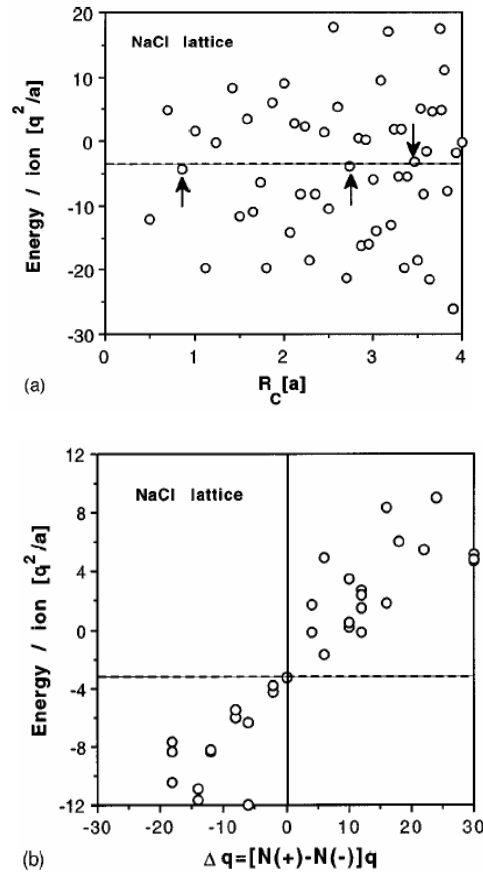


FIG. 1¹⁴ Energía Coulomb total por ión.(a) Energía por ión vs. Radio de corte, R_c , las flechas indican el radio de corte en donde el enrejado cristalino es neutro o cercanamente neutro. (b)

energía por ión vs. la diferencia, $N(+)-N(-)$, entre el número total de cationes y aniones contenidos en una esfera de radio r .

$$E^{tot}(Rc) = \frac{N}{2} \sum_{\substack{j \neq i \\ (r_{ij} < Rc)}} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} = \frac{N}{2} E_i^{tot}(Rc). \quad (1.6)$$

De acuerdo a la Fig. 1(a), la energía por ión fluctúa dramáticamente entre grandes valores positivos y negativos, sin ninguna tendencia de converger hacia la energía correcta de Madelung, $E^{Mad} = -3.495129q^2/a$,²⁸ para la roca salina. Este comportamiento ilustra la convergencia condicional de la sumatoria en la Eq.(1.1), i.e. el valor de la energía Coulómbica depende de la manera en la cual la sumatoria en la Eq.(1.1) es limitada y de la manera en la cual sean agrupados los términos.

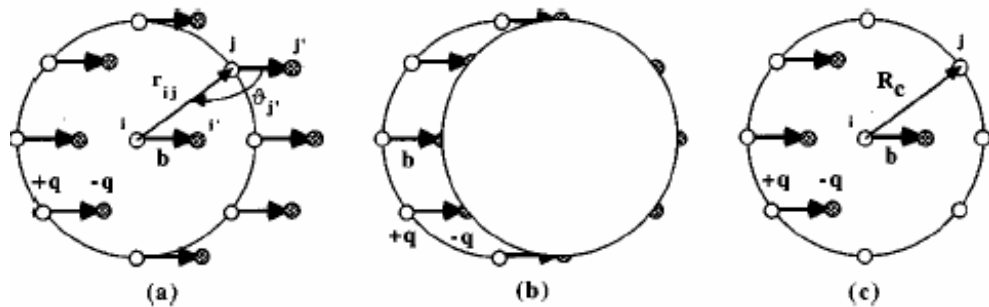


FIG. 2.¹⁴ (a) Capas neutras de moléculas de NaCl son obtenidas por el ataque de los dipolos Na^+Cl^- a los sitios de la estructura FCC de Bravais (círculos abiertos y cerrados denota a iones de Na^+ y Cl^- respectivamente). Como se ilustra en (b), esto resulta en la generación de de dos subenrejados idénticos y cargados opuestamente que son desplazados uno del otro por el vector b . (c) Truncación esférica de capas del enrejado usualmente resulta en un alrededor local cargado del ión en el centro.

La figura 1(b), muestra las energías de la Fig.1(a) vs. carga neta, $\Delta q(R_c)$, en el volumen esférico entre $r = 0$ y $r = R_c$, dando una indicación del origen de este comportamiento.²³ Las desviaciones de la energía correcta de Madelung (línea discontinua) son aproximadamente proporcional a $\Delta q(R_c)$, sugiriendo que un valor razonable de E^{Mad} podría ser obtenido si se pudiera encontrar una forma de

representar el volumen limitado de manera neutra. Cuando el sistema es neutro o casi neutro, se obtienen valores cercanos a la energía correcta de Madelung.

Basado en la idea de neutralización de carga, Wolf²² diseñó un método sencillo para determinar la constante de Madelung de un cristal perfecto, como se ilustra en la Fig. 2(a), este procedimiento involucra una suma r^{-1} sobre las capas neutras del enrejado de *Bravais*, con la condición que la molécula base no pueda ser cortada y así garantizar siempre neutralidad de carga en donde sea truncado el potencial Coulómbico; por el contrario, la suma representada en la Fig. 2(c) involucra las capas cargadas del enrejado cristalino. Por ejemplo, la estructura de la roca salina consiste en un enrejado de Bravais FCC (círculos huecos en Fig.2) y una molécula base bipolar Na^+Cl^- ; esta última se caracteriza por el vector base \mathbf{b} . Como se observa en las Figs. 2(a) y 2(b), esto genera dos subenrejados idénticos FCC con cargas opuestas que se encuentran desplazados uno del otro por el vector \mathbf{b} . La energía Coulómbica “molecular” total de un ión i en el origen es dado por²²

$$E_i^{Mol} = -\frac{q^2}{b} + q^2 \sum_{j \neq i=1}^{N/2} \sum_{j'=1}^2 \left(\frac{1}{r_{ij}} - \frac{1}{r_{ij'}} \right) \quad (1.7)$$

$$E_i^{Mol} = E_i^{int\ ra} + \sum_{r_s} E_i^{int\ er}(r_s),$$

Donde el primer término representa la interacción “intramolecular” ($i - i'$) mientras el segundo es la interacción “intermolecular” del ión i con las moléculas en las capas con radio $r_{ij} \equiv r_s$ [ver Fig. 2(a)].

De forma intuitiva, uno esperaría que la sumatoria doble en la Eq. (1.6) es de rápida convergencia por las siguientes tres razones, primero, la energía de interacción del ión i con una molécula completa, $q^2/r_{ij} - q^2/r_{ij'}$, es pequeña en comparación con su energía de interacción con cada ión individual en la molécula; segundo, la dirección de \mathbf{b} es fija mientras que r_{ij} está promediado sobre un set

discreto de puntos de Bravais en una esfera [ver Fig. 2(a)], dentro de una capa dada de radio fijo, r_s , los valores de $1/r_{ij} - 1/r_{ij'}$ varía dentro de un rango de valores pequeños negativos y positivos, porque el ángulo u_j , entre r_{ij} y \mathbf{b} , está distribuido simétricamente; por tanto, la suma sobre j , en la Eq. (1.7), involucra todas las moléculas en una capa de Bravais dada; tercero, los valores capa – capa, positivos y negativos, $E_{inter}(r_s)$, son promediados mientras están siendo sumados sobre todas las capas de Bravais, como r_s aumenta, estos decrecen rápidamente a valores pequeños, promediándose así a cero.

Mientras esta aproximación dipolar garantiza que la estructura cristalina es neutra, sin importar en donde sea truncada la sumatoria, se sufre el problema que una suma sobre capas de dipolos no pueda ser determinada sin tener en cuenta la polarización [ver Fig. 2(b)]. Para obtener la energía correcta de Madelung, la energía de polarización por unidad de volumen, E^{pol} , debe ser sustraída de la Eq. 1.7,

$$E_i^{Mad} = E_i^{Mol} - E^{pol} \quad (1.8)$$

De acuerdo con Leeuw et al.,³¹ E^{pol} está dada por el momento dipolar $q\mathbf{b}$, que cada molécula contribuye a la polarización del sistema, $E^{pol} = (2\pi/3\Omega)(qb)^2$, donde Ω es el volumen “molecular”.

Una investigación formal del comportamiento de convergencia de E_i^{mol} en Eqs. (1.7) y (1.8), muestra que ésta puede ser escrita como una expansión de potencia de $(b/r_s)^{n+1}$ ($n=4, 6, 8, \dots$). El término tiene la forma

$$E_i^{Mol} \approx \frac{7}{8} \frac{q^2}{b} \sum_{r_s} N(r_s) \left(\frac{b}{r_s} \right)^5 [1 - 5c_4(r_s)] \quad (1.9)$$

donde $N(r_s)$ es el número de sitios en una capa de Bravais dada, y $c_n(r_s) \equiv \langle \cos^n \nu \rangle_{r_s} = [1/N(r_s)] \sum_{j(r)} \cos^n \nu_j$ representa un promedio realizado sobre cada capa de Bravais.

5.3. TÉCNICA DE DINÁMICA MOLECULAR (MD).

Dinámica molecular (MD) es el término usado para describir la solución de las ecuaciones clásicas del movimiento (Ecuaciones de Newton) para un sistema de N átomos por medio de un potencial V . Si consideramos un sistema de átomos, con coordenadas cartesianas \vec{r}_i tenemos:

$$\begin{aligned}
 m_i \left(\frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial \vec{r}_i^2} \right) &= \vec{f}_i \\
 \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial \vec{r}_i^2} &= \vec{a}_i \\
 \vec{f}_i &= -\nabla_{\vec{r}_i} V
 \end{aligned}
 \tag{1.10}$$

La simulación comienza asignando velocidades iniciales a todos los átomos de acuerdo a una distribución Maxwell-Boltzmann que depende de la temperatura del sistema, junto a las coordenadas respectivas de cada átomo. Dadas las posiciones atómicas, velocidades y otra información dinámica en el tiempo t , intentamos obtener las posiciones, velocidades, etc. a un tiempo después $t + \Delta t$. Las ecuaciones se resuelven de manera sistemática e iterativa; el tiempo Δt es típicamente 1 fs, el cual es aproximadamente tres órdenes de magnitud menor que la frecuencia normal de vibración de un enlace C-C. Quizás el método de integración de las ecuaciones de movimiento más ampliamente utilizado es el adoptado inicialmente por Verlet.²⁴ Mediante el método de Verlet se solucionan las ecuaciones de movimiento de Newton, truncando la serie en el tercer término. El método se basa en posiciones $\mathbf{r}(t)$, aceleraciones $\mathbf{a}(t)$, y las posiciones $\mathbf{r}(t - \Delta t)$ de el paso siguiente. La ecuación para avanzar las posiciones se lee como sigue:

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) + \Delta t^2 \mathbf{a}(t) \quad (1.11)$$

Las velocidades no son necesarias para calcular las trayectorias, pero ellas son útiles para estimar la energía cinética (y por lo tanto la energía total). Pueden ser obtenidas de la fórmula:

$$\mathbf{v}(t) = [\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)] / 2\Delta t \quad (1.12)$$

Un paso de tiempo de 1 fs ha de ser empleado en las simulaciones. El sistema comprende macro celdas de zeolitas, donde las posiciones iniciales del material se toman de los reportes de cristalografía.²⁵

5.4. POTENCIALES INTERATÓMICOS (V).

La energía potencial del sistema se calcula a partir de una serie de ecuaciones matemáticas que representan las interacciones entre pares, tríos y cuartetos de partículas. Al conjunto de parámetros que describen estas ecuaciones se les conoce como campo de fuerza. La forma funcional del campo de fuerza involucra la tensión de enlace, generalmente armónico (interacciones de dos cuerpos), la flexión angular armónica (contribución de tres cuerpos), las energías de torsión (energía de cuatro cuerpos) y términos Coulómbicos mas Lennard–Jones (par potencial) para partículas no enlazadas. El par potencial es importante, y depende únicamente de la magnitud de la separación de los pares atómicos $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$, y de las cargas atómicas q_i y q_j .

6. RESULTADOS

Se emplearon tres tipos de zeolitas para representar diferentes topologías y cargas en el enrejado. Una zeolita de tipo MFI, conformada únicamente por tetraedros de óxido de silicio; otra de tipo LTA, que al igual que la MFI, sólo está compuesta por tetraedros de óxido de silicio; y una de tipo Faujasita (Na-Y), compuesta por tetraedros de aluminosilicatos con iones de sodio.

Para implementar el método de Wolf se requirió de dos parámetros (R_c , α), que dependen de la forma de cristalización y el tamaño del cristal. Se estableció un procedimiento iterativo para encontrarlos, debido que al realizar los cálculos, las energías electrostáticas deben ser iguales, tanto para el método de Ewald como para el método de Wolf. Inicialmente, se llevaron a cabo las simulaciones mediante el método de Ewald para los tres tipos de zeolitas; seguidamente, se escogieron dos valores de α iniciales, y diez valores de R_c en intervalos equidistantes, de acuerdo al menor valor de distancia de la celda, y se realizaron los cálculos empleando el método de Wolf, obteniendo la energía electrostática para ambos α en cada R_c . Tomando el valor de energía para el máximo R_c se realizó una interpolación lineal con el valor obtenido por Ewald, hallando un nuevo valor de α , y repitiendo el procedimiento hasta obtener una precisión de once cifras significativas entre el valor de energía hallado mediante Ewald y el obtenido mediante Wolf, con lo cual se determina el parámetro α para la zeolita. En el caso de la zeolita tipo Na-Y, no se empleó la energía en el máximo R_c , sino el promedio de las energías de todos los R_c , a causa de que la presencia de iones de sodio genera grandes fluctuaciones en la energía, permitiendo al igual que los dos casos anteriores una precisión de once cifras significativas.

Una vez obtenido α , se encuentra el intervalo donde pueda estar el valor correcto de R_c , y se subdivide en 10 intervalos más, realizando nuevamente los cálculos para cada uno de los 10 R_c , obteniendo el valor a partir del cual la energía se estabiliza.

6.1. ZEOLITA TIPO MFI

Este tipo de zeolita presenta los siguientes parámetros de celda²⁵:

$$a = 20.090\text{\AA} \quad b = 19.738\text{\AA} \quad c = 13.142\text{\AA}$$

$$\alpha = 90.000^\circ \quad \beta = 90.000^\circ \quad \gamma = 90.000^\circ$$

$$\text{volumen} = 5211.28\text{\AA}^3.$$

La Fig. 3 es un esquema tridimensional de la zeolita MFI, en donde se observa su estructura tridimensional y la forma propia de sus cajas y cavidades.

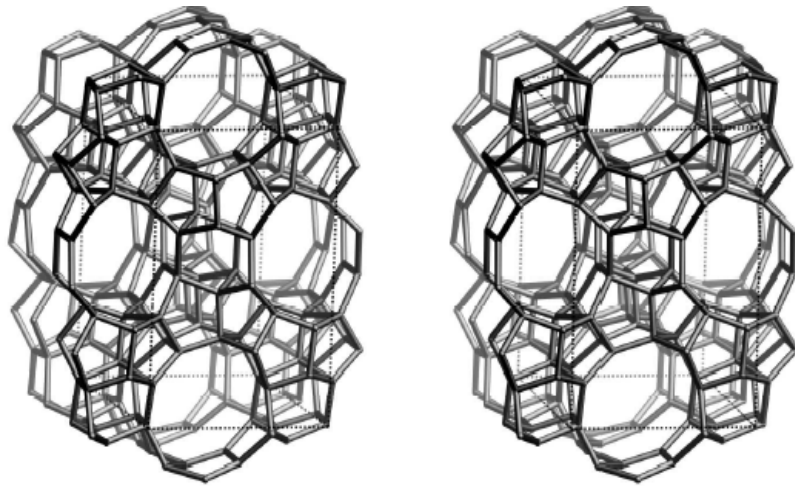


FIG. 3 Estructura cristalina de la Zeolita tipo MFI

En la Fig. 4 se encuentra ilustrada la convergencia del método de Wolf hacia el valor de Ewald en un $\alpha = 0.171603227702$, el R_c límite en donde el valor de la energía Coulómbica no sufre variación considerable, se presenta a los 26.50\AA .

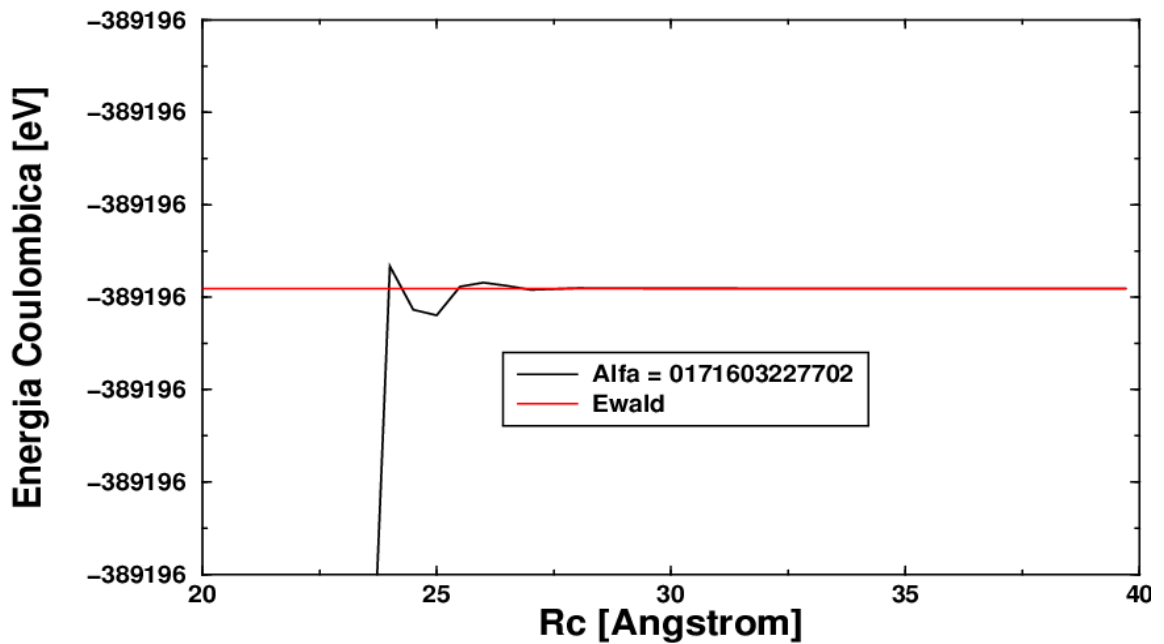


FIG. 4 Radio de corte (Rc) para MFI

6.2 ZEOLITA TIPO LTA

Las zeolitas tipo Linde Type-A (LTA) presentan los siguientes parámetros de cristalización:

$$a = 11.919\text{\AA} \quad b = 11.919\text{\AA} \quad c = 11.919\text{\AA}$$

$$\alpha = 90.000^\circ \quad \beta = 90.000^\circ \quad \gamma = 90.000^\circ$$

$$\text{Volumen} = 1693.24\text{\AA}^3$$

En la Fig. 5 se muestra el enrejado cristalino correspondiente a la zeolita LTA, a diferencia de la anterior, se observa una cavidad central rodeada por cajas e unidas entre sí por pequeños cubos.

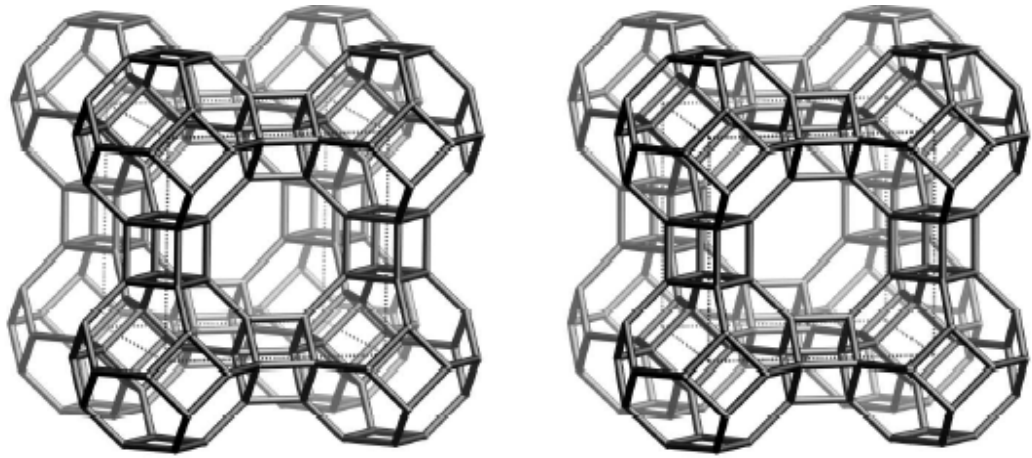


FIG. 5 Zeolita LTA

Al igual que la anterior zeolita, la LTA recibió el mismo procedimiento para calcular los parámetros correspondientes al método de Wolf. En la Fig. 6 se ilustra esta convergencia en un $\alpha = 0.194339135002$ y a un Rc de 23.50Å.

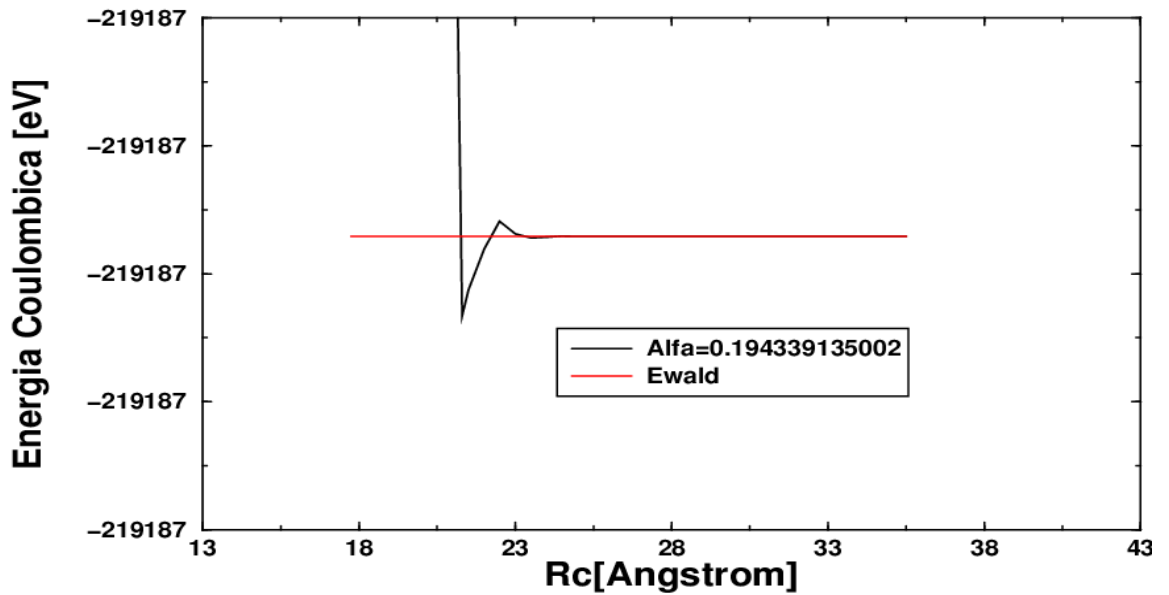


FIG. 6 Convergencia del radio de corte para LTA

Inicialmente una simulación de 1000 ciclos fue realizada, empleando las dos técnicas que se están considerando (Fig. 7). Se puede observar la estrecha similitud del comportamiento de la energía de los dos métodos con respecto al tiempo; pero que en algunos intervalos, a nivel cuantitativo, se presentan “desfases” entre las dos técnicas de cálculo.

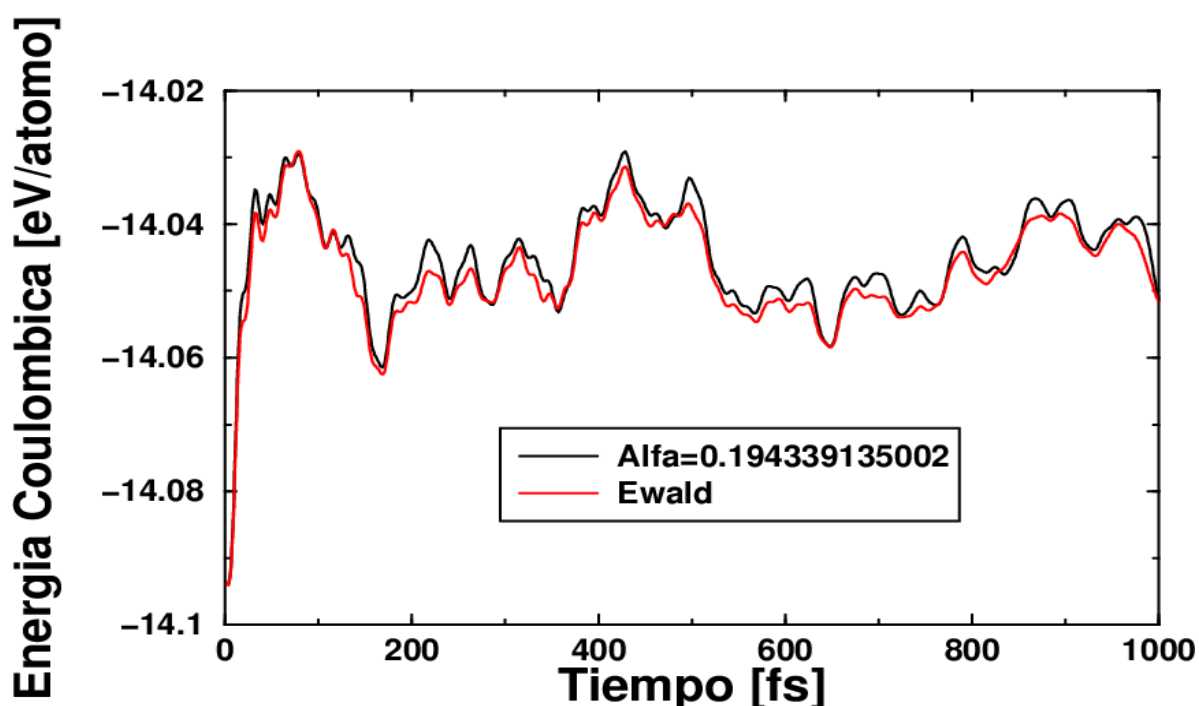


FIG. 7 Comparación de la energía Coulómbica entre Wolf y Ewald en 1000 ciclos

Para conocer un poco más el comportamiento de este error, ya que se tratan de dos técnicas de cálculo diferentes, ampliamos el tiempo de simulación a 2000 fs, para así confirmar si la diferencia entre los dos métodos aumenta, se mantiene, o mejor aún, disminuye a través del tiempo.

Como se puede observar en la Fig. 8, entre los 1000 – 2000 ciclos la diferencia se mantiene constante. Sin embargo, las oscilaciones son mas suaves, lo que nos indica que se esta alcanzando la estabilidad para los dos métodos.

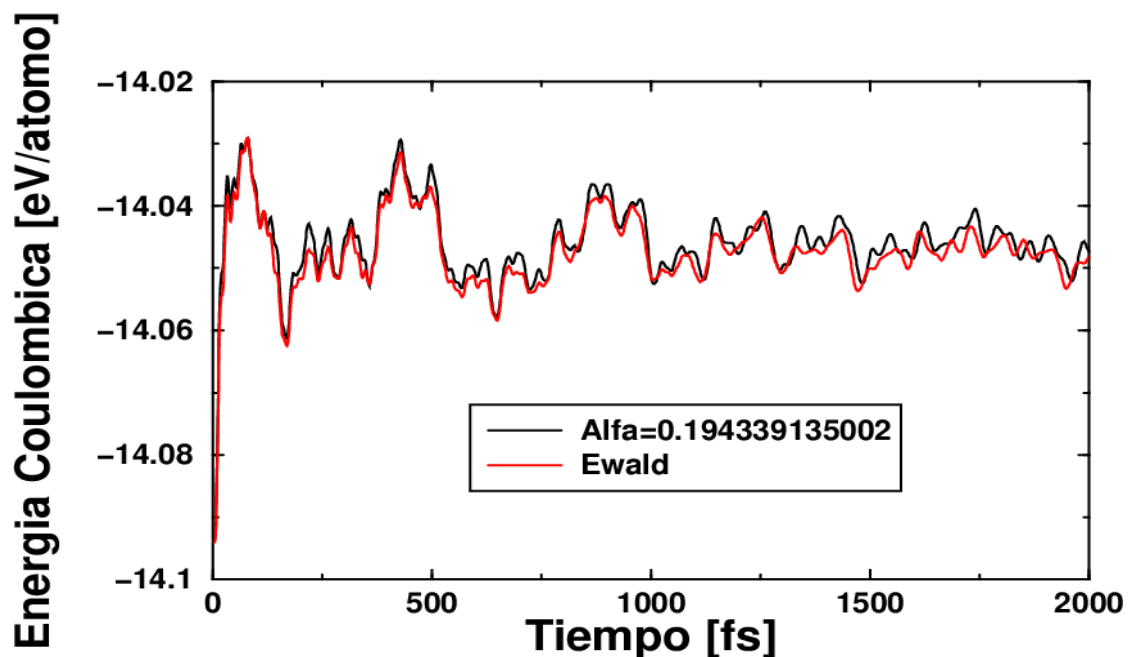


FIG. 8 Comparación de la energía Coulómbica entre Wolf y Ewald en 2000 ciclos

A pesar de que se intentó minimizar la diferencia entre las energías coulómbicas calculadas con el método de Ewald y el de Wolf, no fue posible encontrar parámetros que garantizaran una correspondencia del 100%. Lo cual sugiere que las diferencias no se pueden eliminar y que estas son inherentes a las técnicas matemáticas que emplean los dos métodos.

Uno de ellos, fue observar la variación de la función error complementaria, necesaria en el método de Wolf, con respecto a valores de alfa comprendidos entre 0 – 1. La Fig. 9 muestra este comportamiento. Podemos estudiar la gráfica en 3 secciones: 1°. Alfa comprendido entre 0 – 0.1: cualquier cambio, por pequeño que sea, del valor de alfa resulta en una gran variación del valor de la ERFCKER; 2°. Alfa comprendido entre 0.1-0.2: hay una variación lineal y negativa; 3°. Alfa mayor a 0.2: el valor de la ERFCKER se mantiene constante en un valor igual a cero.

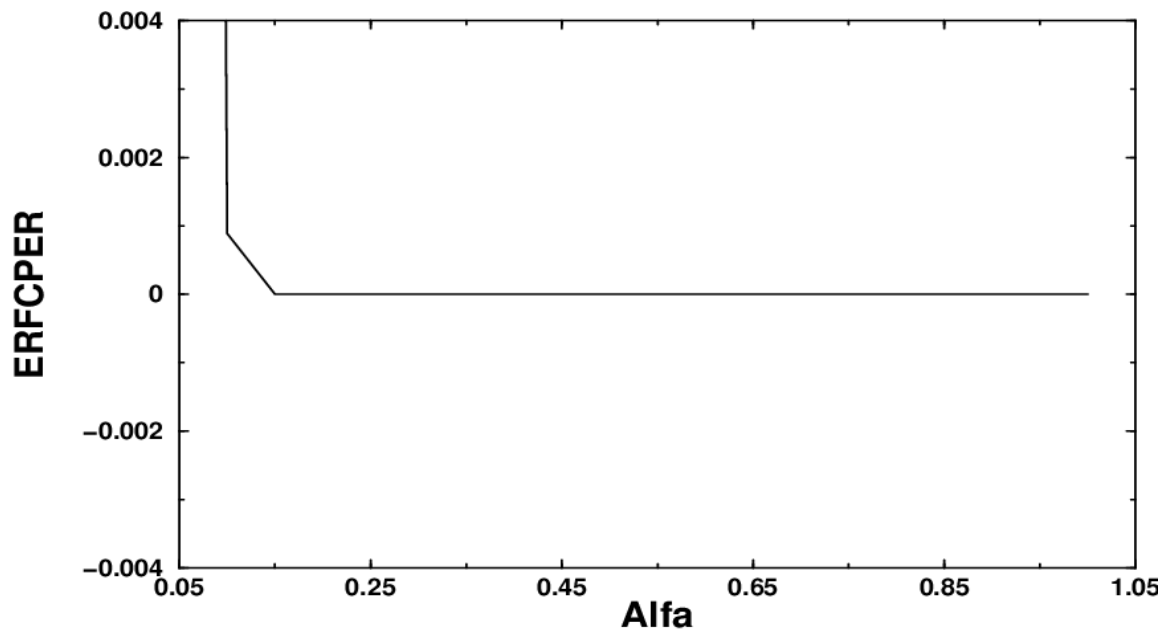


FIG. 9 Variación de ERFPCPER vs Alfa para la LTA a un valor de $R_c=23.50$ Angstrom

Por otro lado, se realizó un “ajuste” en el valor de la energía calculada con Wolf al final de los mil ciclos. Este ajuste se efectuó recalculando un alfa y un R_c que diera una energía Coulómbica exactamente igual al valor de la energía Coulómbica de Ewald a los mil ciclos; seguidamente, se simulaba nuevamente hasta los mil ciclos.

Se esperaba que al primer ajuste, al final de los mil ciclos, se obtuviera el mismo valor de energía tanto para Ewald como para Wolf, pero no fue así. Se realizaron siete ajustes, arrojando una gráfica muy interesante (Fig. 10), en donde muestra que hay un valor mínimo de energía Coulómbica a un alfa determinado pero que este valor no alcanza al valor de la energía con Ewald. El valor que se obtuvo para el alfa fue de 0.178919030095. El R_c para cada ajuste no sufrió ninguna variación, siendo siempre de 23.50A.

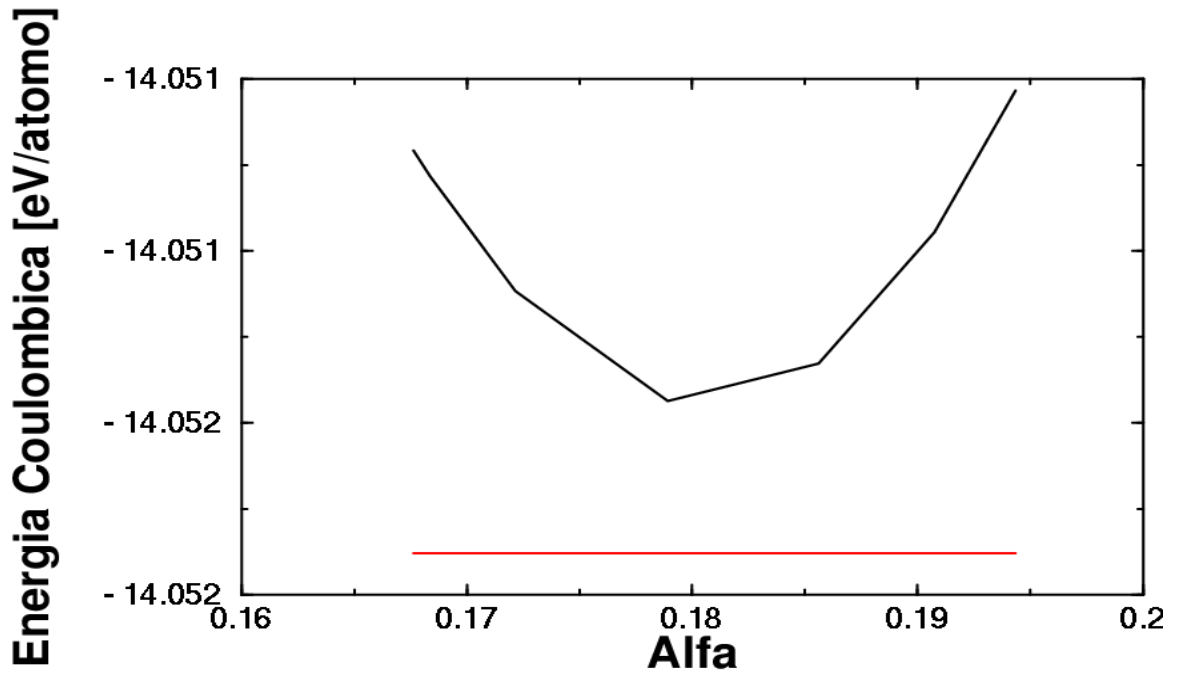


FIG. 10 Curva de ajuste del valor de la Energía calculada con Wolf con respecto a Ewald.

Conociendo el valor de alfa en donde la energía con Wolf se acerca más a la de Ewald, nos dispusimos a realizar una simulación de mayor tiempo: 10000fs. En la Fig. 11 se muestra el comportamiento de las dos curvas, repitiéndose lo mismo que las anteriores: un error que se mantiene y que además la curva de Wolf siempre se mantiene por encima de Ewald.

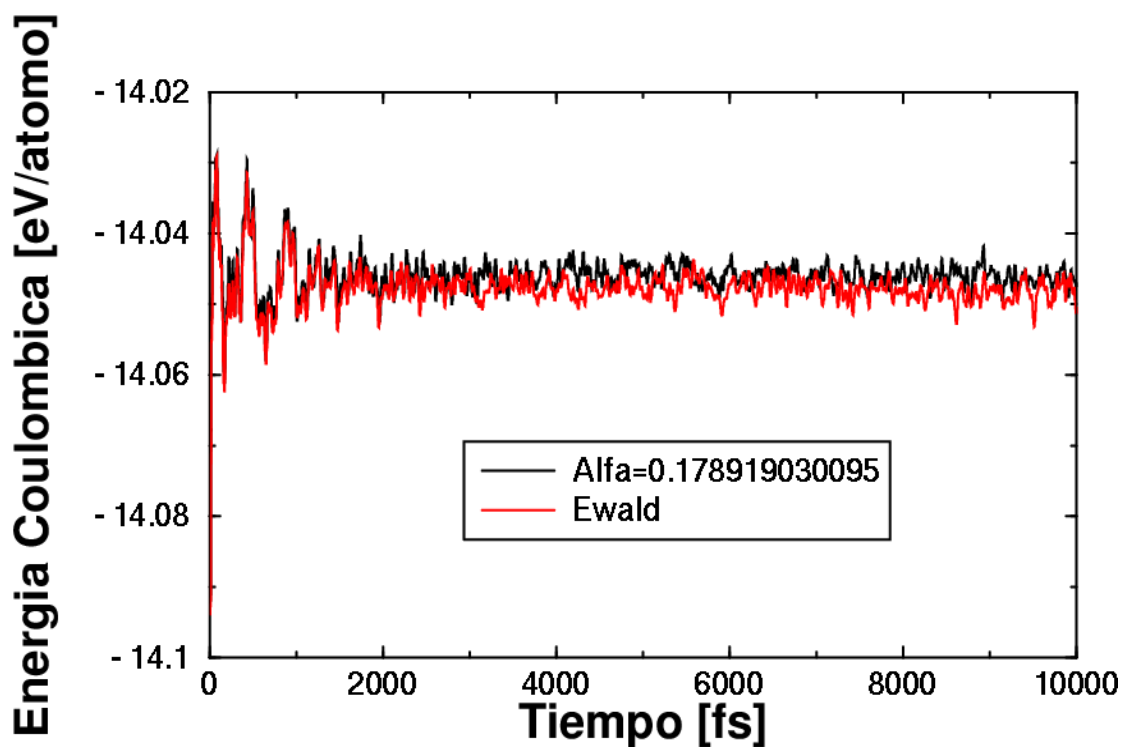


FIG. 11 Comportamiento de la energía Coulómbica al alfa correspondiente al valor más cercano con respecto a Ewald a los mil ciclos.

La siguiente gráfica (Fig.12) representa la diferencia de las energías calculadas con ambos métodos. En ella podemos notar la forma periódica en que el cálculo de Wolf se comporta con respecto al de Ewald.

Algo muy significativo de esta gráfica es que los valores del delta de la energía son extremadamente pequeños, el valor promedio de esta diferencia es del orden de 10^{-3} , lo que se puede considerar insignificante en el momento de calcular las demás variables macroscópicas.

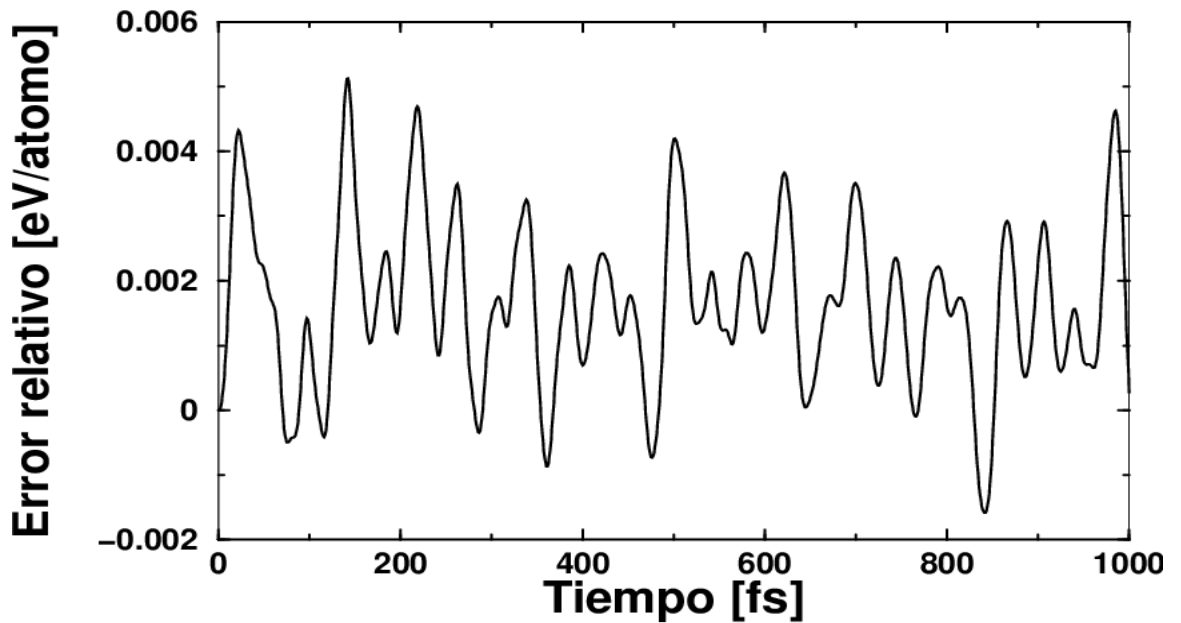


FIG. 12 Esquema del comportamiento del delta de energía para los 1000 ciclos

Una de las variables que recibe mayor atención en todo proceso es la Temperatura. En la Fig. 13 se esquematiza esta variable con el transcurso del tiempo tanto para Ewald como para Wolf, es notorio el mismo comportamiento hacia el equilibrio que se presenta, iniciando a 600 K y manteniéndose al final a un rango de temperaturas entre 301 – 302 K.

Según la gráfica, al igual que la energía Coulómbica, el error que se presenta entre los dos métodos es mínimo, presentándose sectores en donde prácticamente no existe ninguna diferencia considerable.

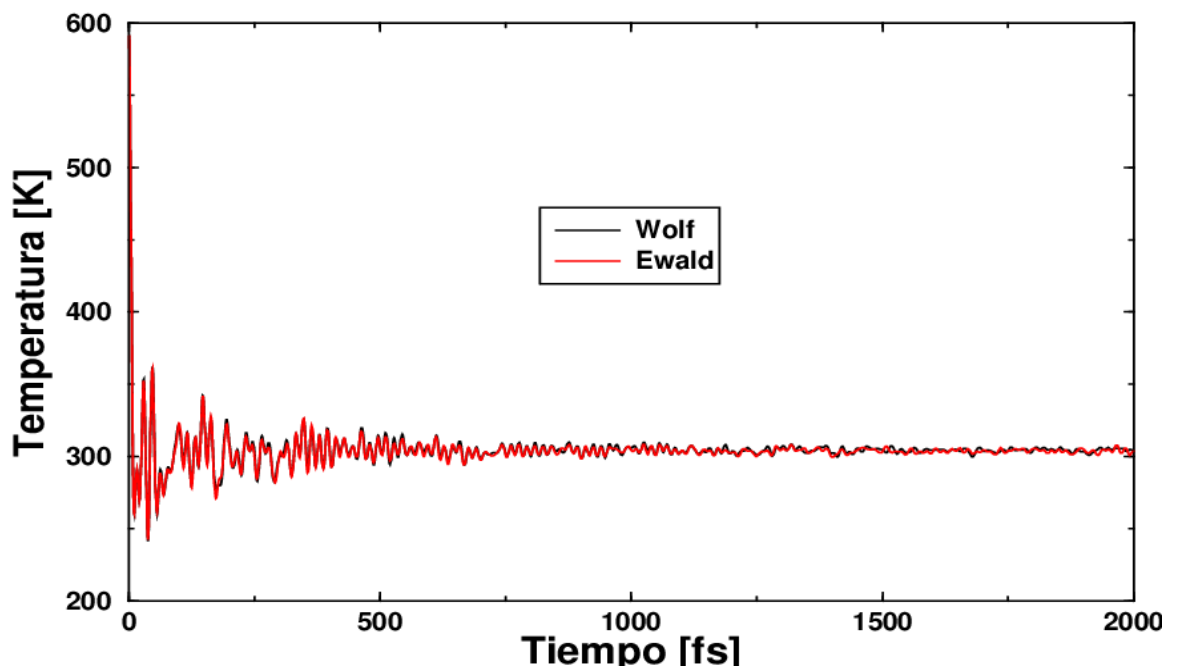


FIG. 13 Temperatura del sistema LTA durante la dinámica hasta 2000 fs.

Aparte de todas las variables que hemos considerado, quizás la más importante de todas y que es la motivación de que este estudio se haya realizado, es el tiempo. Y es de sorprenderse al observar que el método de Wolf le lleva mucha ventaja al método de Ewald al estudiar esta variable.

En la Tabla 1 se muestran los distintos tiempos empleados para simulaciones de diferentes ciclos, se alcanza a ver que el Método de Wolf alcanza a ser cuatro veces más rápido que el de Ewald.

<i>MÉTODO</i>	<i>1000 Ciclos</i>	<i>2000 Ciclos</i>	<i>10000 Ciclos</i>
EWALD	19h 7min 10.09s	37h 43min 22.74s	219h 53min 13.84s
WOLF	4h 25min 49.7s	9h 3min 0.4s	73h 15 min 39.61s
RELACIÓN	4.31545	4.16823	3.00142

6.3 ZEOLITA TIPO FAU

Las zeolitas tipo faujasita se caracterizan por poseer los siguientes parámetros cristalográficos:

$$a = 24.345\text{Å} \quad b = 24.345\text{Å} \quad c = 24.345\text{Å}$$

$$\alpha = 90.000^\circ \quad \beta = 90.000^\circ \quad \gamma = 90.000^\circ$$

$$\text{Volumen} = 14428.77\text{Å}^3$$

Para las simulaciones se empleó un tipo de FAU, Na-Y, cuya relación de Silicio – Aluminio es superior a 1.5.

El esquema tridimensional de esta zeolita, se encuentra en la Fig.14. Aunque no se presentan los iones de Na en la gráfica, es precisamente la presencia de éstos, la que le da una gran importancia a esta zeolita a nivel industrial. En la figura se puede verificar su cavidad central más redondeada y rodeada de mayor número de cajas que la zeolita LTA.

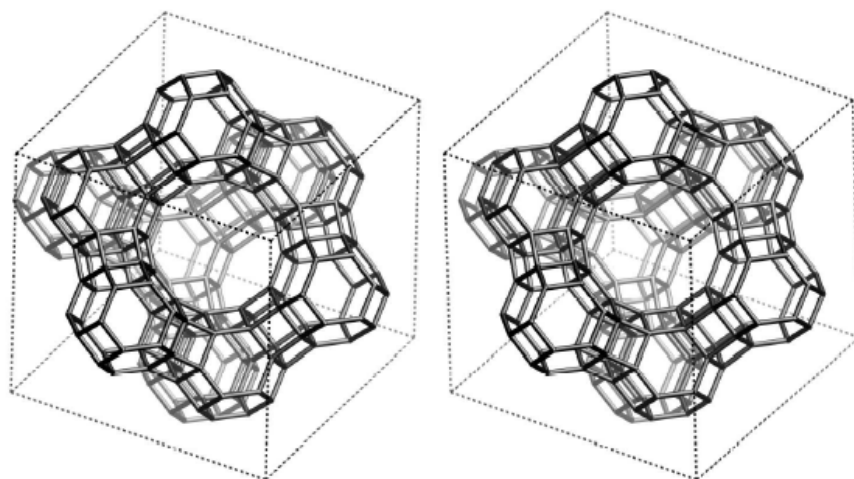


FIG. 14 Zeolita Na-Y

La convergencia de la zeolita Na-Y utilizando el método de Wolf se obtuvo a un valor de $\alpha = 0.093892480522$ y un $R_c = 41.5 \text{ \AA}$. Las oscilaciones alrededor del valor de Ewald, son generadas por la presencia de los iones de Na dentro de la zeolita. (Fig. 15)

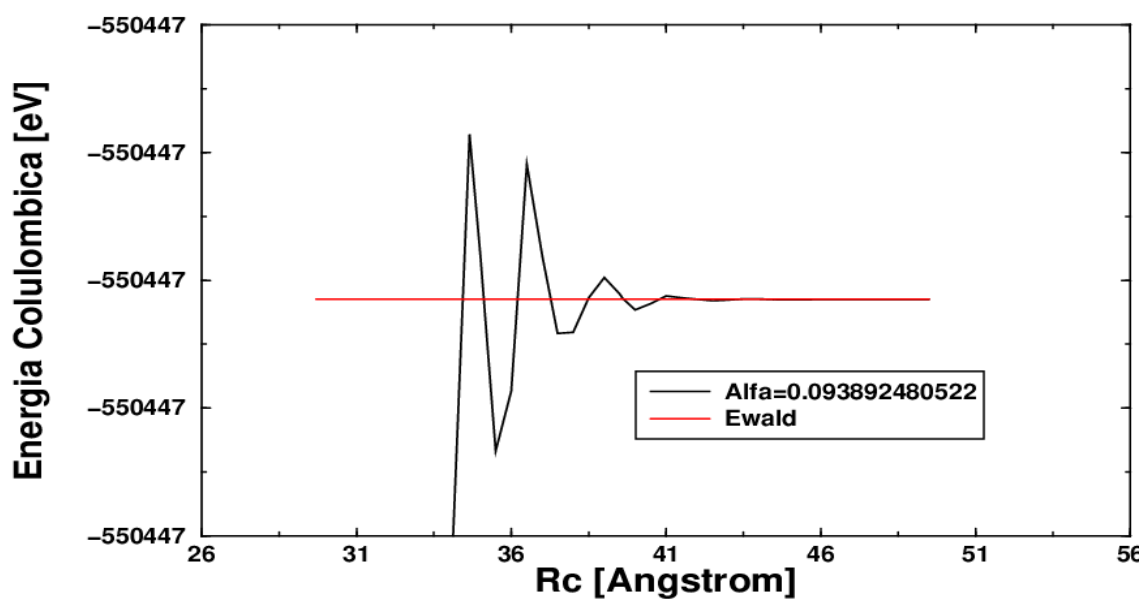


FIG. 15 Convergencia del radio de corte para la zeolita tipo FAU

7. CONCLUSIONES

Se implementó el método de Wolf para el cálculo de la energía de Coulomb en zeolitas del tipo LTA, MFI y NaY. Los resultados obtenidos muestran que es posible determinar la energía electrostática para sistemas complejos mediante el uso del método de Wolf. Estos cálculos muestran que el método de Wolf es más eficiente que el método de Ewald, ya que los tiempos de simulación se hacen aproximadamente cuatro veces menores. Adicionalmente, la diferencia en los resultados de la energía entre los dos métodos, Wolf y Ewald, es tan solo del orden de 10^{-3} , lo cual hace del método de Wolf una excelente opción cuando se trata de desarrollar simulaciones que involucren un gran número de partículas.

Los resultados de dinámica molecular, utilizando el método de Wolf, muestran que el sistema permanece estable, y que es posible calcular diferentes variables termodinámicas, e.g. la temperatura, cuyo valor promedio es igual al obtenido con el método de Ewald.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Martens, J.A.; Froment and Jacobs, P.A. *J. of Cat.* 1998, 174,177
2. Laxmi, C.S.; Thybaut, J.W.; Marín, G.B; Jacobs P.A. *J. of Cat.* 2003, 220, 399-413
3. Bhatia, S. K.; Liu, F.; Arvind, G. *Langmuir* 2000, 16, 4001.
4. Barrer, R. M. *Langmuir* 1987, 3, 309.
5. Corma, A. *Chem. Rev.* 1995, 95, 559.
6. Corma, A.; Martinez, A. *Adv. Mater.* 1995, 7, 137.
7. Rabo, J. A. *Catal. Today* 1994, 22, 201.
8. Sastre, G.; Chica. A.; Corma. A. *Journal of Catalysis* 2000, 195, 227.
9. Arya, G.; Maginn, E. J.; Chang, H. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105, 2725.
10. Webb, E. B., III; Grest, G. S. *In Dynamics in Small Confining Systems IV*; Drake, J. M., Grest, G. S., Klafter, J., Kopelman, R., Eds.; MRS: Warrendale, PA, 1999.
11. Souverijns, W.; Martens, J.A.; Froment, G.F.; and Jacobs, P.A. *J. of Cat.* 1998, 174, 177-184
12. Denayer, J.F.; Baron, G.V.; Vanbutsele, G.; Jacobs, P.A.; Martens, J.A. *Chem. Eng Sci.* 1999, 54, 3553-3561
13. Muñoz, J.A.; Martens G.G.; Froment, G.F.; Marín, G.B.; Jacobs, P.A.; Martens, J.A. *Applied Catalysis A General*, 2000, 192, 9-22
14. Wolf, D.; Keblinski, P.; Phillpot, S.R. and Eggebrecht, J. *J. of Chem Physics*, 1999, 110, 8254-8282
15. Ewald, P.P. *Ann. Phys.(Leipzig)*, 1921, 64, 253
16. Greengard, L and Rokhlin, V. *J. Comput. Phys.* 1987, 73, 325
17. Greengard, L. *Science.* 1994, 265, 909
18. Wang, H.Y. and Lesar, R. *J. Chem Phys.* 1996, 104, 4173
19. Blanco, C.; Auerbach, S.;
20. Henson, N. J. Ph.D. Thesis, Oxford University, 1996

21. Fincham, D. *Mol. Simul.* 1994, 13, 1.
22. Wolf, D. *Phys. Rev. Lett* 1992, 68, 3315.
23. Wolf, D. *Springer Proc. Phys.* 1995, 80, 57
24. Allen, M. P.; Tildesley D. J. *Computer Simulation of Liquids*; Oxford Science Publications: Oxford 2001.
25. www.iza-structure.org/databases
26. Catlow, C.R.A., Freeman, J., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 1947.
27. Hansen, J. P., McDonald, I.R., *Phys. Rev. A* 1975, 11, 2111
28. Evjen, H.M., *Phys. Rev.* 1932, 39, 675
29. Clarke, J.H.R., Smith, W., and Woodcock, L.V., *J. Chem. Phys.* 1984, 84, 2230
30. Woodcock, L.V., *Advances in Molten salt chemistry*, edited by J. Braunstein, G. Mamantov and G. P. Smith (Plenum, New York, 1975), vol 3
31. de Leeuw, S.W, Perram, J.W., and Smith E.R., *Proc. R. Soc. London, Ser. A.* 1980, 373, 27

