

**DESARROLLO DE UN CAMPO DE FUERZA PARA LA  
DESCRIPCIÓN DINÁMICA DE LA SUPERFICIE EXTERNA DE  
ZEOLITAS**

**DIANA MARCELA ABRIL CAMPOS**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN FISCOQUÍMICA TEÓRICA Y  
EXPERIMENTAL**

**Bucaramanga – Santander  
2007**

**DESARROLLO DE UN CAMPO DE FUERZA PARA LA  
DESCRIPCIÓN DINÁMICA DE LA SUPERFICIE EXTERNA DE  
ZEOLITAS**

**DIANA MARCELA ABRIL CAMPOS**

**Proyecto de Maestría**

**Director  
CRISTIAN BLANCO TIRADO  
Químico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN FISICOQUÍMICA TEÓRICA Y  
EXPERIMENTAL**

**Bucaramanga – Santander  
2007**

## **AGRADECIMIENTOS**

*A Dios*

*A mi hogar: mi madre y mi esposo*

**Esta investigación reconoce el apoyo financiero  
COLCIENCIAS-UIS -Proyecto 1102-05-16922- bajo la dirección  
del profesor Cristian Blanco Tirado**

# TABLA DE CONTENIDO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>RESUMEN</b>   | <b>8</b>  |
| <b>INTRODUCCIÓN</b>  | <b>10</b> |
| <b>1 ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS</b>  | <b>13</b> |
| 1.1 APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS   | 15        |
| 1.2 ANÁLISIS VIBRACIONAL DE LA RED CRISTALINA  | 18        |
| <b>2 DINÁMICA MOLECULAR DE ZEOLITAS</b>  | <b>23</b> |
| 2.1 DINÁMICA MOLECULAR   | 23        |
| 2.1.1 Campo de fuerza  | 24        |
| 2.1.2 Dinámica molecular de zeolitas   | 26        |
| <b>3 METODOLOGÍA</b>   | <b>30</b> |
| 3.1 SELECCIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA   | 30        |
| 3.2 DESARROLLO DE CAMPOS DE FUERZA   | 31        |
| 3.3 SIMULACIONES DE DM   | 32        |
| <b>4 RESULTADOS</b>  | <b>36</b> |
| 4.1 PARÁMETROS DEL CAMPO DE FUERZA   | 36        |
| 4.2 MINIMIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA LTA  | 37        |
| 4.3 DM DE LA ZEOLITA LTA   | 38        |
| 4.4 ESPECTRO IR DE LA SUPERFICIE EXTERNA DE LA ZEOLITA LTA                                       | 40        |
| 4.5 INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DEL CAMPO DE FUERZA SOBRE<br>LOS ESPECTROS IR DE LA ZEOLITA LTA | 43        |
| 4.6 INFLUENCIA DEL GRADO DE MOVILIDAD SOBRE LOS ESPECTROS IR DE<br>LA ZEOLITA LTA                | 49        |
| <b>CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES</b>  | <b>52</b> |
| <b>BIBLIOGRAFÍA</b>  | <b>54</b> |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1. Estructura de las zeolitas.   | 13 |
| Figura 2. Representación de los canales y cavidades en una zeolita LTA. a) Vista tridimensional. b) Vista superior.   | 14 |
| Figura 3. Conformación de la estructura LTA. a) Vista tridimensional. b) Vista frontal.   | 15 |
| Figura 4. Espectro IR para zeolita A sílicea  | 21 |
| Figura 5. Espectros IR para zeolita A sílicea   | 22 |
| Figura 6. Campo de fuerza   | 25 |
| Figura 7. Microcristal de zeolita LTA optimizado por Slater   | 30 |
| Figura 8. Diagrama general de flujo para DM   | 32 |
| Figura 9. Superficie de la zeolita LTA. a) Estructura obtenida por Slater et al. b) Estructura minimizada con nuestro campo de fuerza manteniendo el grupo SiOH móvil. c) Estructura minimizada con nuestro campo de fuerza totalmente flexible | 37 |
| Figura 10. Perfiles de Energía y Temperatura para una simulación de DM de la zeolita LTA.   | 38 |
| Figura 11. Espectro IR de la parte interna de la zeolita LTA.   | 40 |
| Figura 12 Espectros IR de la zeolita LTA. a) Potencial de Morse. Parámetros $D=8.8246$ eV $\alpha=0.536330$ $r=1.1552$ Å b) Potencial armónico. $K_b=62.3509$ eV/Å <sup>2</sup> $r=1.1225$ Å  | 41 |
| Figura 13. Espectro IR de la molécula OH en fase gaseosa, utilizando potencial armónico. Los parámetros del campo de fuerza son: $K=49.0356017$ eV/Å <sup>2</sup> $r=0.98544$ Å   | 42 |
| Figura 14. Espectro IR de la molécula de OH gaseoso. Utilizando el potencial armónico. Velocidades iniciales iguales a cero.  | 43 |
| Figura 15. Espectros IR de la superficie de la zeolita LTA a diferentes valores de la constante de fuerza del potencial armónico del enlace OH. a) 89.3509 eV/Å <sup>2</sup> ; b) 62.3509 eV/Å <sup>2</sup> ; c) 39.3509 eV/Å <sup>2</sup>      | 44 |
| Figura 16. Espectros IR de la superficie de la zeolita LTA, a diferentes valores de la constante $D_0$ del potencial de Morse para el enlace OH. a) 3.8246 eV; b) 8.8246 eV; c) 14.8246 eV.   | 46 |
| Figura 17. Espectros IR de la superficie de la zeolita LTA utilizando el potencial de Morse para el enlace OH. Aparecen tres valores diferentes de la constante de torsión OSiOH. a) 2.0 eV; b) 1.0 eV; c) 0.4 eV                               | 47 |
| Figura 18. Potencial de torsión para la estructura OSiOH de la superficie de la zeolita LTA. Constante de torsión de 1 eV y 2 eV para las líneas negra y roja, respectivamente.   | 48 |
| Figura 19. Espectro IR de la superficie de la zeolita LTA, utilizando el potencial de Morse, variando la constante armónica del ángulo SiOH. a) 8.0964 eV/rad <sup>2</sup> ; b) 4.0964 eV/rad <sup>2</sup> ; c) 2.0964 eV/rad <sup>2</sup> .    | 50 |
| Figura 20. Influencia del grado de movilidad de los átomos de la zeolita LTA sobre el espectro IR utilizando el potencial armónico. a) OH móviles b) SiOH móviles c) SiOH + 58% de los átomos de la red móviles c) Estructura totalmente móvil. | 51 |

## LISTA DE TABLAS

|  |    |
|--|----|
| Tabla 1. Clasificación de grupos silanol.....  | 15 |
| Tabla 2. Usos de las zeolitas de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas'.....  | 16 |
| Tabla 3. Señales teóricas y experimentales para la tensión OH en zeolitas ( $\text{cm}^{-1}$ ).....                                | 19 |
| Tabla 4. Señales teóricas y experimentales para vibraciones en zeolitas ( $\text{cm}^{-1}$ ).....                                  | 20 |
| Tabla 5. Correlación de señales IR experimentales y calculadas reportada por Smirnov y Bougeard para la zeolita A sílicea .....    | 21 |
| Tabla 6. Correlación de señales IR experimentales y calculadas reportada por Bornhauser y Bougeard para la zeolita A sílicea ..... | 22 |
| Tabla 7. Obtención computacional de espectros por dinámica molecular .....   | 27 |
| Tabla 8. Parámetros de DM utilizados por varios autores para estudiar zeolitas .....   | 28 |
| Tabla 9. Parámetros estructurales del cristal de zeolita sílicea LTA .....   | 31 |
| Tabla 10. Funciones de potencial .....   | 33 |
| Tabla 11. Parámetros del campo de fuerza.....  | 36 |
| Tabla 12. Grado de movilidad del microcristal de zeolita LTA.....  | 51 |

## RESUMEN

TITULO: DESARROLLO DE UN CAMPO DE FUERZA PARA LA DESCRIPCIÓN DINÁMICA DE LA SUPERFICIE EXTERNA DE ZEOLITAS \*

AUTOR: DIANA MARCELA ABRIL CAMPOS \*\*

PALABRAS CLAVES: Zeolitas, dinámica molecular, campo de fuerza

### CONTENIDO

Nosotros usamos dinámica molecular para desarrollar un nuevo campo de fuerza con el objetivo de estudiar cómo la superficie externa de la zeolita LTA evoluciona dinámicamente. El campo de fuerza considera interacciones electrostáticas y de rango corto vía Coulomb y potenciales de rango corto respectivamente. Cada átomo de zeolita es representado por una carga fija puntual y los enlaces O-H terminales son simulados usando aproximaciones armónicas y de Morse. Además consideramos potenciales de tres y cuatro cuerpos para representar completamente la dinámica tanto de la superficie externa como de la red interna de la zeolita. Todas las simulaciones fueron corridas sobre un nanosegundo en el ensamble NVE con variaciones imperceptibles en la energía total.

La transformada de Fourier de las funciones de autocorrelación dipolo-dipolo fueron calculadas para obtener el espectro IR con diferentes grados de movilidad de la estructura. Así asignamos frecuencias vibracionales de acuerdo a las reportadas experimentalmente por incremento o decrecimiento de las constantes de fuerza asociadas a cada grado de libertad de la superficie de la zeolita. Nuestros espectros vibracionales simulados muestran que las frecuencias de enlace O-H terminales se encuentran a  $3750\text{ cm}^{-1}$ , mientras que los ángulos SiOH terminales vibran alrededor de los  $1000\text{ cm}^{-1}$ , de acuerdo con los resultados experimentales. A frecuencias menores a  $1000\text{ cm}^{-1}$  es posible además identificar frecuencias asociadas con el movimiento interno de la estructura de la zeolita así como bajas frecuencias debidas a la rotación del hidrógeno superficial alrededor del enlace SiO.

---

\* Proyecto de maestría

\*\* Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director Cristian Blanco Tirado.

## ABSTRACT

TITLE: DEVELOPMENT OF A FORCE FIELD TO STUDY THE EXTERNAL SURFACE OF ZEOLITES \*

AUTHOR: DIANA MARCELA ABRIL CAMPOS \*\*

KEYWORDS: Zeolites, molecular dynamics, force field

### CONTENT

We used molecular dynamics to develop a new force field to study how the external surface of zeolite LTA evolves dynamically. The force field considers both electrostatic and short-range interactions via Coulomb and short-range potentials, respectively. Each zeolite atom is represented by a fixed-point charge and terminal O-H bonds are simulated using either Morse or Harmonic approximations. We also considered three and four body potentials to fully represent both the external surface and the zeolite bulk dynamics. All simulations were run for over a nanosecond in the NVE ensemble with imperceptible drift in the total energy.

The Fourier Transform of the dipole-dipole autocorrelation functions was calculated in order to obtain IR spectra at different degrees of framework mobility. We thus assigned vibrational frequencies to those obtained experimentally by either increasing or decreasing each of the force constants associated to each degree of freedom of the zeolite surface. Our simulated vibrational spectra show that terminal O-H bond frequencies resonate at  $3750\text{ cm}^{-1}$ , while terminal SiOH angles vibrate around  $1000\text{ cm}^{-1}$ , in agreement with experimental results. Below  $1000\text{ cm}^{-1}$  it was also possible to identify frequencies associated with normal breathing of the inner zeolite structure, as well as the low frequencies due to the rotation of surface hydrogen around the SiO bond.

---

\* Master Thesis

\*\* Science Faculty. Chemistry Department. Director Cristian Blanco Tirado.

## INTRODUCCIÓN

Las zeolitas son materiales nanoporosos utilizados en la industria petroquímica, especialmente en la producción de gasolinas con mayor octanaje y de combustibles diesel con mayor índice de cetano.

Los procesos catalíticos mediados por zeolitas son controlados por la adsorción y la difusividad de las diversas especies que ingresan en los poros del material. En las dos últimas décadas, diferentes autores<sup>1-4</sup> han encontrado evidencia experimental que plantea la posibilidad de que la superficie externa de las zeolitas juega un papel importante en los procesos catalíticos. Esta idea ha sido bastante controvertida debido a que la superficie externa representa aproximadamente sólo el 0.5% de la superficie total del material.<sup>5-6</sup> Esta controversia persiste debido a la falta de una visión atomística detallada de cómo ocurren los procesos de adsorción en la superficie externa de las zeolitas, así como de la manera en que las moléculas, una vez adsorbidas, se difunden hacia el interior del material.

Para los procesos de separación y catálisis, las moléculas orgánicas se deben adsorber sobre la superficie de la zeolita para luego difundirse a través de los canales y permitir su separación o llegar hasta los sitios catalíticamente activos para realizar la reacción deseada. Mediante estudios experimentales y teóricos se han logrado describir los procesos de difusión en zeolitas y de igual manera se ha investigado sobre la relación entre la geometría y la energía de adsorción de moléculas orgánicas dentro de los cristales.<sup>7</sup> Sin embargo, en muchas otras aplicaciones los fundamentos físicos y químicos relacionados con la reactividad, la difusión y la adsorción en zeolitas son desconocidos.

---

<sup>1</sup> W. Souverijns, A. Hovenaghel, E. J. P. Feijen, J. A. Martens and P. A. Jacobs, *Journal of Catalysis*, 174 (1998) 201

<sup>2</sup> W. Souverijns, J. A. Martens, G. F. Froment and P. A. Jacobs, *Journal of Catalysis*, 174 (1998) 177

<sup>3</sup> E. F. S. Aguiar, M. L. Murta Valle, M. P. Silva, D. F. Silva, *Zeolites*, 15 (1995) 620

<sup>4</sup> A. Jentys, H. Tanaka and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 2254

<sup>5</sup> P. Pramatha and P. K. Dutta, *Zeolites: A Primer*, En: S. M. Auerbach, K. A. Carrado and P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, 2003

<sup>6</sup> G. Sastre, A. Chica and A. Corma, *Journal of Catalysis*, 195 (2000) 227

<sup>7</sup> J. M. Thomas, R. G. Bell, C. R. A. Catlow, *Zeolites and Related Molecular Sieves*, In *Handbook of Heterogeneous Catalyst*, Vol. 1, Wiley-Vch, Weinheim, Germany, 1997, p.p. 286 En A. Jentys et al, *Op. Cit.*, pp. 2254

Como ejemplo particular, los mecanismos de transferencia de las especies moleculares a través de la superficie del material poroso, desde la fase externa hasta el interior del enrejado, no son completamente entendidos,<sup>8,9</sup> por lo tanto consideramos que se ha convertido en un reto científico entender a nivel atómico el proceso de adsorción sobre la superficie de las zeolitas y la posterior inserción en los poros del enrejado.<sup>10</sup>

Por otra parte, existe evidencia experimental que la adsorción de las moléculas está limitada por el tamaño de los poros y las diferencias energéticas entre los mínimos de adsorción localizados sobre la superficie de la zeolita o dentro de los canales.<sup>11</sup> A su vez, la actividad catalítica de las zeolitas está condicionada al grado de penetración que tengan las moléculas en los poros del enrejado. Existe un área emergente de investigación relacionada con la actividad catalítica de las zeolitas en casos en los que las moléculas no alcanzan a entrar totalmente en los canales, conocida como catálisis en la boca del poro. Un caso especial de este tipo de catálisis superficial es la isomerización de isoheptadecanos en zeolita Pt/H-ZSM-22.<sup>1</sup> Se cree que la isomerización de estas moléculas ocurre en la boca de los poros sobre la superficie externa de la zeolita lo cual se evidencia en la ausencia de productos típicos del craqueo, escisión beta, observados cuando las reacciones se llevan a cabo en zeolitas con poros y canales más amplios y sitios activos menos impedidos estéricamente. Sin embargo, esta teoría ha suscitado gran controversia ya que, como se había mencionado, en general la superficie externa de la zeolitas constituye aproximadamente solo el 0.5% de la superficie del material.<sup>5,6</sup>

Los estudios de Jacobs y colaboradores<sup>1,12</sup> indican que las superficies externas de las zeolitas juegan un papel importante en el desarrollo de nuevas tecnologías de separación y en el diseño de nuevos catalizadores. Por esta razón consideramos que un estudio teórico riguroso brinda la oportunidad de describir y predecir el funcionamiento de la superficie externa de las zeolitas, como una herramienta para diseñar materiales con aplicaciones específicas.

En este trabajo se desarrolló un campo de fuerza para estudiar dinámicamente la superficie externa de la zeolita LTA, siendo una primera aproximación para entender cómo funcionan estos materiales. El sistema

---

<sup>8</sup> B. Slater, C. R. A. Catlow, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki and M. A. Camblor, *Angewandte Chemie-International*, Edition 41, 7 (2002) 1235

<sup>9</sup> L. Whitmore, B. Slater and C. R. A. Catlow, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2 (2000) 5354

<sup>10</sup> B. Slater, J. O. Titiloye, F. M. Higgins and S. C. Parker, *Current Opinion In Solid State & Materials Science*, 5 (2001) 417

<sup>11</sup> S. SIRCAR and A. MYERS, Gas separation by zeolites. En: S. M. Auerbach, K. A. Carrado and P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, 2003

<sup>12</sup> J. F. Denayer, W. Souverijns, P. A. Jacobs, J. A. Martens and G. V. Baron, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 4588

está constituido por una membrana que se repite periódicamente en las direcciones x y y, mientras que en la dirección z el material se termina en grupos hidroxilo.

El estudio dinámico de la superficie externa de las zeolitas implica conocer las expresiones matemáticas que gobiernan el movimiento de las partículas de manera determinística en función del tiempo. Este conjunto de expresiones es conocido como campo de fuerza. En estudios anteriores,<sup>13</sup> se han desarrollado campos de fuerza que describen correctamente la dinámica del interior del material, por lo tanto, en este trabajo se presentan los parámetros del campo de fuerza utilizados para describir la superficie externa de la zeolita tipo LTA.

El desarrollo de este trabajo de investigación es de gran importancia desde el punto de vista científico y tecnológico porque, en principio, brinda la oportunidad de diseñar nuevos materiales con novedoso potencial catalítico.

En los siguientes capítulos se introduce al lector en los conceptos básicos relacionados con las zeolitas, la dinámica molecular y el desarrollo de campos de fuerza.

---

<sup>13</sup> C. Blanco and S. M. Auerbach, J. Phys. Chem. B, 107 (2003) 2490

# 1 ESTRUCTURA DE LAS ZEOLITAS

Las zeolitas son materiales nanoporosos constituidos por tetraedros de óxidos de silicio y aluminio. El alto grado de cristalinidad de las zeolitas las clasifica dentro de los tectosilicatos debido a que su estructura se encuentra conformada por una extendida red tetraédrica tridimensional donde el oxígeno pertenece simultáneamente a dos tetraedros.<sup>14</sup>

En la Figura 1 se muestra la manera como se unen los tetraedros de silicio y aluminio para formar una estructura regular periódica que al repetirse genera espacios vacíos regulares, formando así un sistema de poros y cavidades comunicados, que resultan en una serie de canales.<sup>15,16</sup>

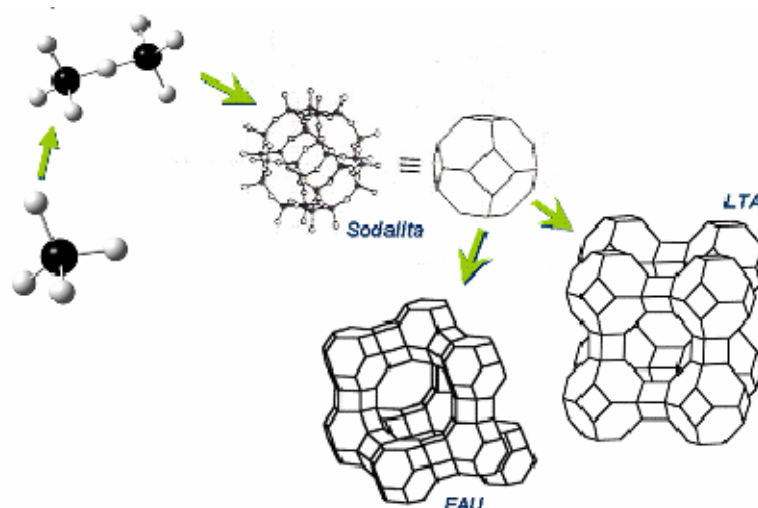


Figura 1. Estructura de las zeolitas.<sup>17</sup>

En la Figura 2 se muestra un cristal de zeolita Linde type A (LTA) en el cual se observa la entrada a los poros (azul claro), los canales (azul oscuro) y las cavidades también conocidas como jaulas al interior o jaulas  $\beta$  (verde). Los átomos de silicio se representan en color amarillo y los átomos de oxígeno en color rojo.

<sup>14</sup> P. Bosch e I. Schifter, La zeolita una piedra que hierve, Segunda Edición, La ciencia para todos, Fondo de Cultura Económica, México, D.F., 1997, ISBN 968-16-5257-6

<sup>15</sup> A. Jentys, H. Tanaka and J. A. Lercher. Op. cit.

<sup>16</sup> M. F. Ottaviani, X-G Lei, Z. Liu and N. J. Turro, Phys. Chem. B, 105 (2001) 7954

<sup>17</sup> S. M. Auerbach, K. A. Carrado and P. K. Dutta, Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker Inc., New York, 2003

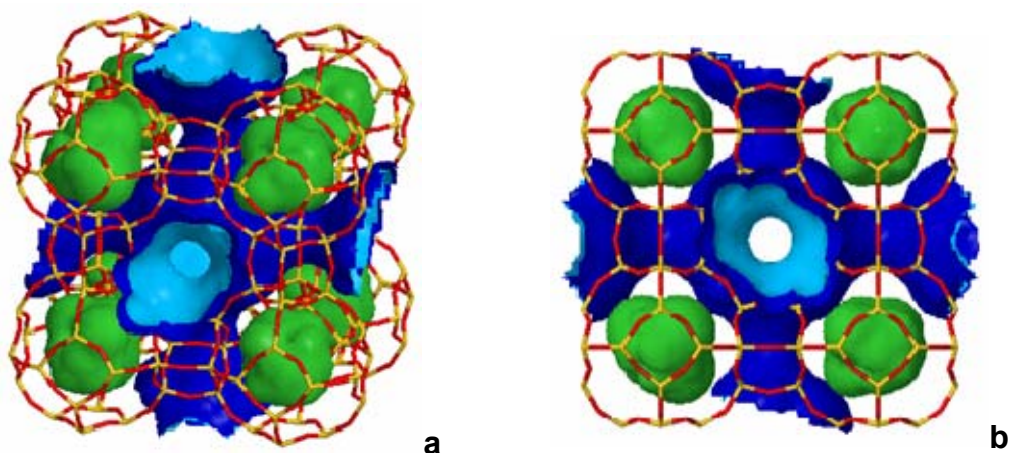


Figura 2. Representación de los canales y cavidades en una zeolita LTA. a) Vista tridimensional. b) Vista superior.<sup>18</sup>

La conformación de la zeolita LTA, empleada en este estudio, se obtuvo a partir de una unidad periódica conocida como caja de sodalita o caja- $\beta$  que consiste de 24 átomos tetraédricos.<sup>19</sup>

La celda unidad de la zeolita LTA se obtiene al unir las proyecciones de la sodalita a través de las caras de cuatro miembros conformando una estructura cúbica con canales constituidos por anillos o ventanas de 8 miembros como se observa en la Figura 3.<sup>19, 20</sup>

La estructura de la zeolita LTA pertenece al grupo espacial  $Pm\bar{3}m$  (#221)<sup>19</sup> con celda primitiva cúbica, planos de reflexión sobre cualquier eje, ejes de orden 3 sobre la diagonal del cubo y planos sobre la diagonal de la cara.

La superficie externa del material se representa mediante grupos hidroxilo unidos a los átomos de silicio. Estos grupos no se encuentran exclusivamente en la superficie externa, en algunos casos también están presentes en las fisuras y defectos de los cristales.<sup>15,21,22</sup>

<sup>18</sup> Database of zeolite structures. Animated drawing of framework type LTA. [Documento electrónico] <<http://crystals.ethz.ch/IZA-SC/3D-images/JmolViewer.php?cifname=LTA&FTC=LTA&acell=%2011.919&bcell=%2011.919&ccell=%2011.919&alpha=%2090.000&beta=%2090.000&gamma=%2090.000>>

<sup>19</sup> H. Van Koningsveld, Atlas Of Zeolite Framework Types: Building Scheme For LTA, [Documento Electrónico] <<http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/LTA.pdf>>

<sup>20</sup> K. S. Smirnov, D. Bougeard, Journal of Molecular Structure, 348 (1995)155

<sup>21</sup> E. Yoda, J. N. Kondo and K. Domen, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 1464

<sup>22</sup> T. Montanari, M. Bevilacqua, G. Busca, Applied Catalysis A General, 307 (2006) 21

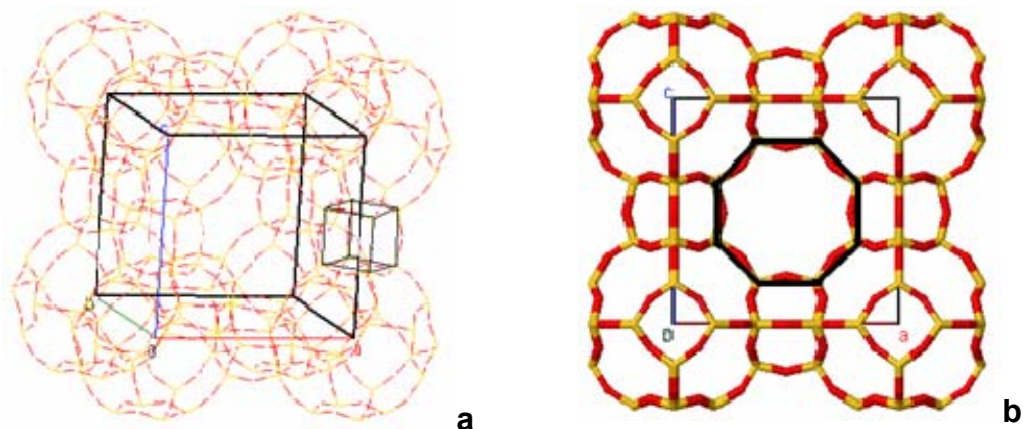


Figura 3. Conformación de la estructura LTA. a) Vista tridimensional. b) Vista frontal.<sup>18</sup>

Ugo<sup>23</sup> reporta una clasificación respecto a los grupos silanol en silica, agrupándolos en la forma presentada en la Tabla 1.

Tabla 1. Clasificación de grupos silanol.<sup>23</sup>

| CLASIFICACIÓN  | Silanol Aislado | Silanol vecinal | Silanol Geminal |
|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| REPRESENTACIÓN |                 |                 |                 |

## 1.1 APLICACIONES DE LAS ZEOLITAS

Debido a su versatilidad química y estructural, las zeolitas son ampliamente utilizadas en la industria como intercambiadores iónicos, adsorbentes selectivos y catalizadores. En la Tabla 2 se muestran algunos campos de aplicación de las zeolitas. Los usos industriales de las zeolitas dependen de la estructura básica del material determinada por el tamaño y la forma de los poros, la carga del enrejado, la geometría de los canales, la configuración de los átomos T y O, el área y composición de las superficies interna y externa así como de la temperatura en la que se efectúa el proceso.<sup>17</sup> Por ejemplo, un alto contenido en sílice crea una mayor resistencia al ataque de ácidos u otras sustancias.<sup>24</sup>

<sup>23</sup> R. Ugo, Molecular Models: A Chemical Approach to the Nanoworld of the Silica Surface. Università degli Studi di Milano. Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari – CNR di Milano. [Documento electrónico] <www.cima.unimi.it/%5CAllegDotRic%5CConferenza%20Ugo.ppt>

Una de las aplicaciones por la que más se destacan las zeolitas es la separación de xileno. Se estima que en el mundo se producen 400.000 toneladas por año de p-xileno purificado con zeolitas.<sup>15</sup>

**Tabla 2. Usos de las zeolitas de acuerdo a sus propiedades fisicoquímicas<sup>24,25</sup>**

| Área                      | Descripción   |
|---------------------------|---|
| <b>Intercambio iónico</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Descontaminación de suelos</li> <li>- Sustratos hidropónicos en agronomía</li> <li>- Inhibición de la proliferación de hongos y bacterias</li> <li>- Reducción de la contaminación ambiental creada por las aguas residuales industriales y municipales</li> <li>- Proceso de reducción de la dureza del agua</li> <li>- Mejoramiento de la productividad agrícola como fertilizantes</li> <li>- Detergentes ecológicos</li> </ul>   |
| <b>Adsorción</b>          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Desecadores y purificadores de gases</li> <li>- Separación de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> del aire</li> <li>- Obtención de oxígeno de alta pureza</li> <li>- Agentes llenadotes en la industria de papel</li> <li>- Agregados ligeros en la fabricación de cemento, ladrillos y otros materiales</li> <li>- Tamices moleculares para la separación de mezclas químicas</li> <li>- Desecantes para nuevos sistemas de enfriamiento</li> <li>- Trampas de hidrocarburos para convertidores catalíticos</li> <li>- Separación de biomoléculas</li> <li>- Materiales electrónicos ópticos con sustancial confinamiento cuántico</li> </ul> |
| <b>Catálisis</b>          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Craqueo catalítico</li> <li>- Petroquímica</li> <li>- Reducción catalítica de óxidos de nitrógeno</li> <li>- Procesos biocatalíticos<sup>26</sup></li> </ul>   |

Jacobs y colaboradores<sup>27-29</sup> recientemente encontraron evidencia experimental que muestra diferencias en la transformación de hidrocarburos lineales y ramificados utilizando como catalizador zeolita HY o zeolita H-ZSM22 dopadas con Platino. En presencia del primer material se producen preferencialmente productos de rompimiento catalítico, en presencia del segundo los productos mayoritarios son isómeros ramificados. Estas observaciones nos hacen pensar que la superficie externa del material juega un papel importante en los procesos mediados por zeolitas.

En estudios realizados por Ottaviani y colaboradores<sup>16,30</sup> se observa que las moléculas se adsorben en la superficie externa de las zeolitas MFI a través de dos sitios principalmente: El primero asociado con las cavidades, que constituye aproximadamente un 30% de la superficie externa donde se tiene

<sup>24</sup> M. Ostroumov Fink, L. E. Ortiz Hernández, P. Corona Chavez, Zeolitas de México: Diversidad mineralógica y aplicaciones [Documento Electrónico] <<http://smm.iim.umich.mx/zeolitas.htm>>

<sup>25</sup> S. M. Auerbach, *Internacional Reviews in Phys. Chem.*

<sup>26</sup> A. Lam, A. Rivera, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91 (2006) 181

<sup>27</sup> W. Souverijns, A. Houvenaghel, E. J. P. Feijen, J. A. Martens and P. A. Jacobs. *Op cit.*

<sup>28</sup> W. Souverijns, J. A. Martens, G. F. Froment and P. A. Jacobs. *Op. cit.*

<sup>29</sup> J. F. Denayer, W. Souverijns, P. A. Jacobs, J. A. Martens and G. V. Baron. *Op.cit.*

<sup>30</sup> N. J. Turro, X.-G. Lei, W. Li, Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 11649

una interacción fuerte y el segundo asociado con la estructura porosa de superficie entre las cavidades que corresponde al restante 70% en donde se observa una interacción débil. A través de análisis EPR (electron paramagnetic resonance) se propone que la interacción responsable para el enlace entre la superficie zeolítica y el adsorbato orgánico, es debida a la presencia de grupos polares del adsorbato y de la superficie (grupos SiOH).

Por otro lado, Aguiar et al.<sup>31</sup> analizaron la reacción de craqueo de 1,3,5-Triisopropilbenceno en dos zeolitas Y con diferente área superficial y modificadas por saturación. En este estudio se encontró que la velocidad de reacción de una zeolita saturada era menor que una zeolita pura, explicando que la diferencia en la velocidad de desaparición de 1,3,5-TIPB, se debía a que la reacción sucedía en la superficie exterior concluyendo que sólo la superficie externa juega un papel importante en el craqueo de compuestos alquilaromáticos voluminosos.

A través de investigaciones realizadas por Yoda et al.<sup>21</sup> relacionadas con la adsorción de alcanos y alquenos, empleando espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier, se ha encontrado que la adsorción tiene lugar en los grupos silanol de la superficie externa de las zeolitas, indicando la existencia de barreras de energía en su movimiento hacia los microporos. Adicionalmente las investigaciones de Yoda et al.<sup>32</sup> demuestran que el tamaño de poro de las zeolitas tiene gran influencia sobre los sitios de adsorción, sobre la estructura de los complejos de adsorción que se forman con las moléculas huésped y sobre las reacciones que ocurren en estos materiales.

De acuerdo con Yoda et al.,<sup>21</sup> la adsorción de alquenos sobre los grupos silanol en la superficie externa se realiza a través de los electrones  $\pi$ . Los estudios de Gutiérrez et al.<sup>33</sup> también con zeolitas H-MOR y H-MFI, demuestran que los procesos de adsorción de anillos aromáticos como el benceno y el naftaleno son producto de las interacciones débiles entre los hidrógenos de los grupos silanol y los electrones  $\pi$ . Según Gutiérrez et al., estas interacciones llevan a la formación de complejos de gran estabilidad debida a las interacciones de tipo van der Waals.

Un estudio de procesos de adsorción reversible de moléculas aromáticas (tolueno, p-xileno y o-xileno) en fase gaseosa sobre sitios ácidos de ZSM-5, realizado por Jentys et al.<sup>15,34</sup> utilizando espectroscopia IR, concluye que los grupos hidroxilo de la superficie externa son importantes en la generación de los complejos de adsorción. En esta investigación se plantea que una vez

---

<sup>31</sup> E. F. S. Aguiar, M. L. Murta Valle, M. P. Silva, D. F. Silva. Op.cit

<sup>32</sup> J. N. Kondo, E. Yoda, H. Ishikawa, F. Wakabayashi, K. J. Domen, Catal., 191 (2000) 275

<sup>33</sup> A. Gutiérrez-Alejandre, M. A. Larrubia, J. Ramírez, G. Busca, Vibrational Spectroscopy, 41 (2006) 42

<sup>34</sup> A. Jentys, R. R. Mukti and J. A. Lercher, J. Phys. Chem. B, Published On Web 08/17/2006

sucede la colisión de las moléculas sobre la superficie, se produce la formación de un estado precursor de enlace débil sobre la misma, en donde la rápida ocupación de grupos SiOH sobre la superficie externa depende de la disponibilidad de los sitios de adsorción. Estos autores proponen que la adsorción ocurre mediante un estado fisiadsorbido sobre la superficie externa, sugiriendo que las moléculas aromáticas se mueven libremente sobre la superficie antes de enlazarse reversiblemente a grupos OH para posteriormente entrar a los poros.

## 1.2 ANÁLISIS VIBRACIONAL DE LA RED CRISTALINA

La necesidad tecnológica de optimizar los diferentes procesos industriales en que se emplean zeolitas, ha conducido el interés científico a explicar y describir las propiedades de este material. Para ello se han empleado diferentes técnicas de análisis espectroscópico<sup>35</sup> como la espectroscopia vibracional.

La espectroscopia vibracional se basa en los cambios instantáneos en el momento dipolar producido por la variación en las distancias de enlace y ángulos, debidos al movimiento normal de los átomos en las zeolitas. El acoplamiento de ese cambio de momento dipolar con la radiación externa, en la región del infrarrojo, produce la absorción de la radiación, promoviendo el enlace a un estado energético excitado.

Con respecto a los grupos SiOH, se ha determinado que la vibración de tensión O-H en silanoles externos se caracteriza por la aparición de una banda débil de adsorción alrededor de  $3750\text{ cm}^{-1}$ . En la Tabla 3 se observan diferentes referencias de la señal espectral por espectroscopia infrarroja para las vibraciones de tensión de los grupos OH en zeolitas y materiales silíceos.

Cabe citar que Kondo et al.<sup>32</sup> muestran que los grupos silanol sobre la superficie externa de las zeolitas presentan una señal de tensión OH a la misma frecuencia que la silica amorfa. De manera comparativa se incluyen las señales para grupos hidróxido presentes en zeolitas ácidas.

---

<sup>35</sup> W. Mozgawa, W. Jastrzębski, M. Handke., Journal of Molecular Structure, 792–793 (2006) 163

**Tabla 3. Señales teóricas y experimentales para la tensión OH en zeolitas (cm<sup>-1</sup>)**

| ZEOLITA  | TÉCNICA                                    | SILANOL VECINAL                | SILANOL AISLADO | GRUPOS OH PUENTE |
|--|--|--------------------------------|-----------------|------------------|
| H-ZSM-5  | IR de reflectancia difusa <sup>36</sup>    | 3747                           |                 |                  |
| H/ZSM-5  | IR de rápido tiempo resuelto <sup>15</sup> | 3745                           | 3725            | 3610             |
| ZSM-5  | IR-FT <sup>37</sup>                        | 3741                           | 3721            | 3610 / 3683      |
| H-mordenita                                      | IR-FT <sup>38</sup>                        | 3747                           |                 | 3609             |
| MFI  | IR <sup>39</sup>                           | 3741- 3746                     |                 | 3606-3614        |
| H-FER, H-MFI, H-BEA, H-MOR and H-FAU, silicalita | IR <sup>40</sup>                           | 3750-3740                      | 3725            | 3650-3500        |
| H-MOR  | IR-FT <sup>33</sup>                        | 3747                           |                 | 3605             |
| H/ZSM-5, Silicalita-1/MFI                        | IR <sup>34</sup>                           | 3745                           | 3725            | 3610             |
| H-FER, H-MFI, H-MOR                              | IR-FT <sup>22</sup>                        | 3745-6                         | 3650            | 3595             |
|  | IR-FT                                      | 3620, 3653, 3669, 3696         |                 |                  |
| Caolinita  |  | 3656 con pequeño hombro a 3668 |                 |                  |
|  | DM <sup>41</sup>                           |                                |                 |                  |
|  | DM   | 3856, 3864, 3872 y 3880        |                 |                  |
| Vermiculita                                      |  | Picos entre 3200 a 3700        |                 |                  |
|  | IR <sup>42</sup>                           |                                |                 |                  |
| MOR  | IR-FT <sup>43</sup>                        | 3723                           | 3679            | 3600             |
| SiO <sub>2</sub>                                 | IR <sup>44</sup>                           | 3000-3750                      |                 |                  |
| Silanol aislado en sílica porosa                 | IR <sup>45</sup>                           |                                | 3748            |                  |
| Ferrierita, H/ZSM-5 y sílica amorfa              | IR <sup>32</sup>                           | 3750                           |                 | 3608             |
| Beta-aluminada                                   | IR-FT <sup>46</sup>                        | 3740                           |                 | 3610             |

En la Tabla 4 se muestran las frecuencias de vibración para las señales espectroscópicas debidas a otros modos vibracionales del enrejado.

<sup>36</sup> Ch. E. Webster, A. Cottone and R. S. Drago, J. Am. Chem. Soc, 121 (1999) 12127

<sup>37</sup> M. Ghiaci, A. Abbaspur, R. J. Kalbasi, Applied Catalysis A: General, 298 (2006) 32

<sup>38</sup> S. Bordiga, C. Lamberti, F. Geobaldo, A. Zecchina, G. Turnes Palomino, A. Zecchina, Langmuir, 11 (1995) 527

<sup>39</sup> T. Armaroli, L. J. Simon, M. Digne, T. Montanari, M. Bevilacqua, V. Valtchev, J. Patarin, G. Busc, Applied Catalysis A General, 306 (2006) 78

<sup>40</sup> M. Bevilacqua, T. Montanari, E. Finocchio, G. Busca, Catalysis Today, 116 (2006) 132

<sup>41</sup> D. Bougeard, K. S. Smirnov and E. Geidel, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 9210

<sup>42</sup> M. Arab, D. Bougeard and K. S. Smirnov, Phys. Chem. Chem. Phys., 4 (2002) 1957

<sup>43</sup> J. L. De Macedo, S. C. L. Dias, J. A. Dias, Microporous and Mesoporous Materials, 72 (2004) 119

<sup>44</sup> J. González-Hernández, J. F. Pérez-Robles, F. Ruiz y J. R. Martínez, Superficies y Vacío, 11 (2000) 1

<sup>45</sup> A. Burneau and C. Carteret, Phys. Chem. Chem. Phys, 2 (2000) 3217

<sup>46</sup> S. Ramírez, P. Schacht, J. Ancheyta, J. Mex. Chem. Soc. 49 (2005) 271

**Tabla 4. Señales teóricas y experimentales para vibraciones en zeolitas (cm<sup>-1</sup>)**

|                                    |                           | $\tau$<br>OH      | $\delta$<br>OSiOH | $\delta$ OSiO (bulk)   | $\delta$ SiOH | $\nu$ simétrica Si-O-Si | $\nu$ asimétrica Si-O-Si       | $\nu$ Si-OH            | $\nu$ OH + $\delta$ OH + $\nu$ Si-OH |
|------------------------------------|---------------------------|-------------------|-------------------|------------------------|---------------|-------------------------|--------------------------------|------------------------|--------------------------------------|
| H-MFI                              | IR-FT <sup>33</sup>       |                   |                   |                        |               | 800                     | 1064                           |                        |                                      |
| LTA                                | DM <sup>35</sup>          |                   |                   |                        |               |                         | 958                            | 1227                   |                                      |
| silica                             | DM <sup>47</sup>          |                   |                   |                        |               |                         |                                | 900 / 935              | 4515 y 4590                          |
| Silica                             |                           |                   |                   | 454                    |               | 796                     | 1102 con un hombro en          | 1221                   |                                      |
| Zeolitas silíceas                  | IR <sup>39</sup>          |                   |                   |                        |               |                         | 1100 1045                      |                        |                                      |
| Silicalita pura                    |                           |                   |                   | 546                    |               | 700-500                 | 1104                           |                        |                                      |
| Sodalita, silicalita y FAU silícea | DM <sup>48</sup>          |                   |                   |                        |               | ~850                    | ~1000                          |                        |                                      |
| EMT                                | IR <sup>49</sup>          |                   |                   |                        |               | 752, 810                | 1045, 1080, 1102               |                        |                                      |
| caolinita                          | IR-FT<br>DM <sup>41</sup> | 195<br>205<br>203 |                   | 468 – 537<br>488 - 538 |               | 697 – 755<br>675 – 774  | 1007 – 1031 -1115<br>1050      | 912 – 937<br>920 – 945 |                                      |
| Zeolita A silícea                  | IR <sup>50</sup>          |                   | <400              | 400 a 700              |               | ~800                    | ~1100 (1151 débil-1044 fuerte) |                        |                                      |
| LTA silícea                        | DM <sup>51</sup>          |                   |                   |                        |               | <1000                   | <1000                          |                        |                                      |
| vermiculita                        | IR <sup>42</sup>          |                   |                   |                        |               |                         |                                | $\nu$ O-H<br>~1200     |                                      |
| MOR                                | IR-FT <sup>43</sup>       |                   |                   |                        |               |                         | 1226                           | 949                    |                                      |
| SiO <sub>2</sub>                   | IR <sup>44</sup>          |                   |                   | ~450                   |               | ~850                    | 1000 - 1250                    | 900 - 980              |                                      |
| O <sub>3</sub> SiOH                | IR <sup>52</sup>          |                   | 380               | 440-475                | 795           | 810                     | 1060                           | 970                    |                                      |
| Silanol en silica                  | IR <sup>45</sup>          | 105               |                   |                        | 767 / 834     |                         |                                | 975±5                  | 3748 a 5390                          |
| Silica                             | IR <sup>53</sup>          |                   | 380               | 450                    |               |                         | 1000 - 1200                    |                        |                                      |
| Vibraciones atómicas <sup>54</sup> |                           | 201               |                   |                        | 816           |                         |                                | 947                    |                                      |
| silasesquioxanos                   | IR <sup>55</sup>          |                   |                   | 399                    |               | 465, 566                | 1141                           |                        |                                      |

<sup>47</sup> V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard, Surface Science, 368 (1996) 147

<sup>48</sup> V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard, Chemical Physics, 202 (1996) 53

<sup>49</sup> D. Bougeard, C. Brémard, D. Dumont and M. Le Maire, J. M. Manoli and C. Potvin, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 10805

<sup>50</sup> E. M. Flanigen, H. Khatami, H. A. Szymanski, Adv. Chem. Ser., 101 (1971) 201.

<sup>51</sup> K. S. Smirnov, D. Bougeard, Catalysis Today, 70 (2001) 243

<sup>52</sup> E. J. Heilweil, M. P. Casassa, R. R. cavanagh and J. C.J. Stephenson, Chem. Phys. 82 (1985) 5216

<sup>53</sup> C. C. Perry and X. Li, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87(1991) 761

<sup>54</sup> G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I, Spectra of Diatomic Molecules. Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company

<sup>55</sup> C. Marcolli, P. Lainé, R. Bühler and G. Calzaferri, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 1171

Smirnov y Bougeard<sup>56</sup> calcularon un espectro IR para la zeolita A sílicea el cual se observa en la Figura 4. La correlación de las señales calculadas con datos experimentales se presenta en la Tabla 5. La banda débil a 260 cm<sup>-1</sup> la asignan a la vibración de apertura de poro del anillo doble de 4 miembros.

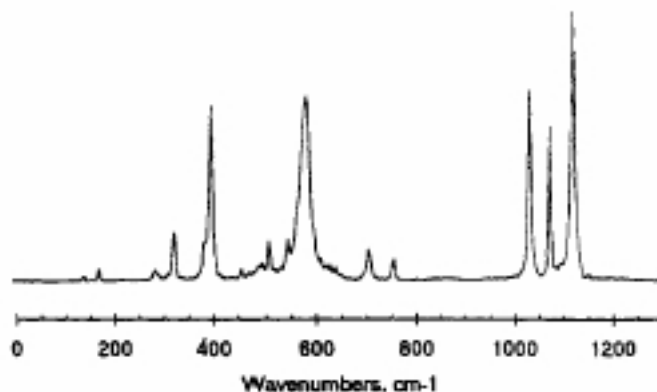


Figura 4. Espectro IR para zeolita A sílicea<sup>56</sup>

Tabla 5. Correlación de señales IR experimentales y calculadas reportada por Smirnov y Bougeard para la zeolita A sílicea<sup>56</sup>

|              |     |       |     |     |       |       |       |       |       |       |        |        |
|--------------|-----|-------|-----|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|
| calculado    | 180 | 285   | 330 | 402 | 510 d | 550 d | 580 f | 710 d | 760 d | 1035  | 1085   | 1125   |
| experimental |     | 260 d |     | 378 | 464   | 550   |       | 660   |       | 995 f | 1050 h | 1090 h |

d. débil f. fuerte h. hombro

Bornhauser y Bougeard<sup>57</sup> también compararon las señales de vibración para una zeolita A sílicea calculadas con diferentes modelos matemáticos del momento dipolar, respecto a las obtenidas experimentalmente por Flaningen et al.<sup>50</sup> Los espectros y las señales respectivas se observan en la

Figura 5 y en la Tabla 6.

<sup>56</sup> K. S. Smirnov, D. Bougeard. Op. cit.

<sup>57</sup> P. Bornhauser and D. Bougeard, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 36

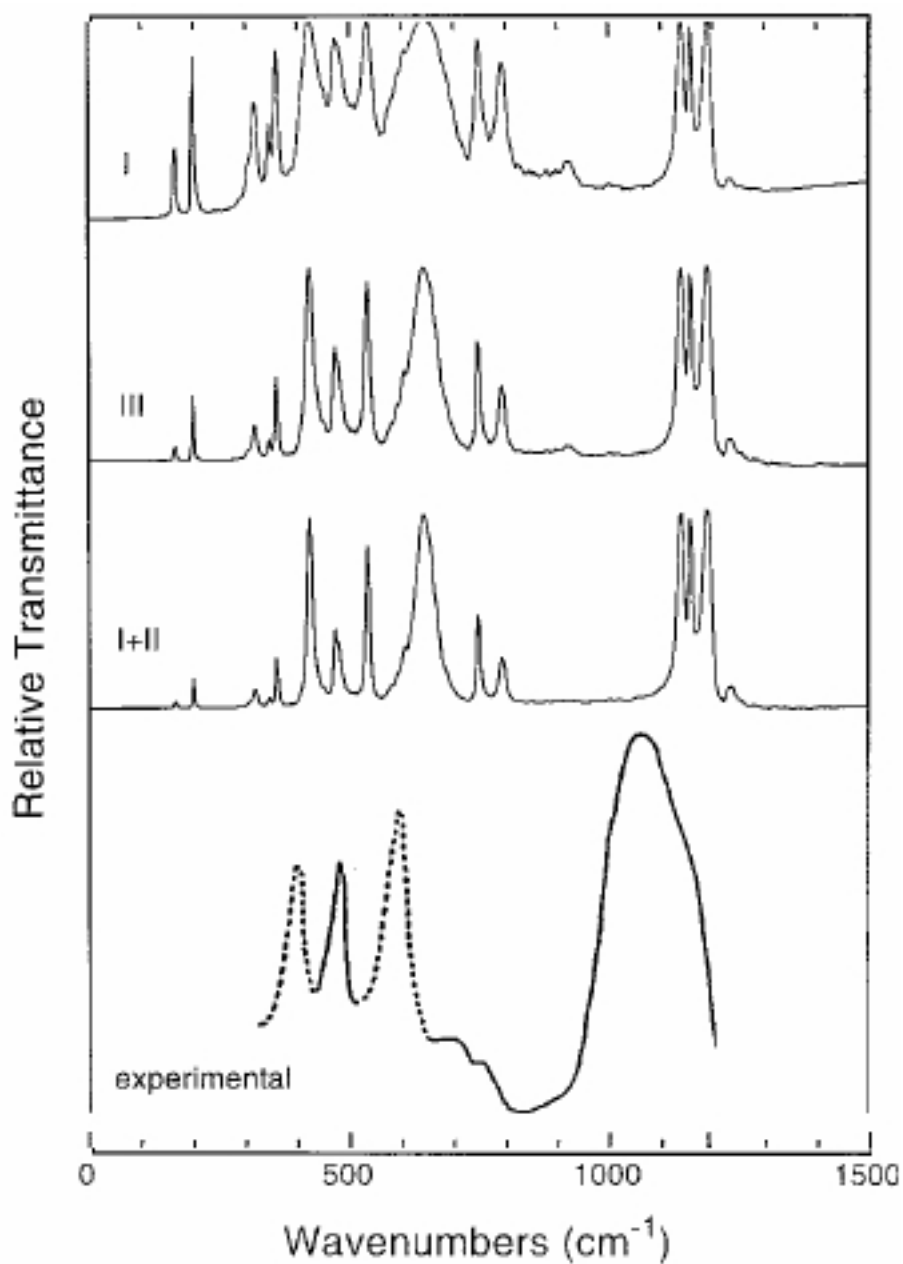


Figura 5. Espectros IR para zeolita A sílicea<sup>50,57</sup>

Tabla 6. Correlación de señales IR experimentales y calculadas reportada por Bornhauser y Bougeard para la zeolita A sílicea<sup>57</sup>

|              |           |          |           |           |          |          |          |          |          |           |           |           |            |            |            |
|--------------|-----------|----------|-----------|-----------|----------|----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| calculado    | 166<br>md | 199<br>d | 316<br>md | 345<br>md | 358<br>d | 423<br>m | 472<br>d | 534<br>m | 642<br>f | 746<br>d  | 792<br>d  | 1140<br>m | 1156<br>m  | 1189<br>f  | 1238<br>md |
| experimental |           |          |           |           |          | 393<br>m |          | 475<br>m | 581<br>f | 698<br>md | 750<br>md |           | 1044<br>mf | 1151<br>md |            |

md. muy débil d. débil m. medio f. fuerte mf. muy fuerte

## 2 DINÁMICA MOLECULAR DE ZEOLITAS

Diversas técnicas experimentales son utilizadas para el estudio de las zeolitas. Estas técnicas se basan en analizar de manera estática las propiedades magnéticas, ópticas, estructurales, microscópicas, térmicas y de difracción (de rayos X y de neutrones) de los materiales nanoporosos.<sup>58</sup> En la actualidad se tiene una compilación topológica de las zeolitas naturales y sintéticas de acuerdo al tipo de estructura, composición química, datos cristalográficos y propiedades estructurales.<sup>59,60</sup>

Otros métodos experimentales como las espectroscopias infrarroja, Raman y de dispersión inelástica de neutrones -INS<sup>61,62</sup> exploran la dinámica de estas estructuras al analizar las vibraciones de los átomos en la red. La más utilizada ha sido la espectroscopia IR dada la rapidez con que se obtiene los espectros.<sup>58</sup> De acuerdo con Jobic,<sup>63</sup> la espectroscopia INS es particularmente dedicada al estudio de compuestos que contienen átomos de hidrógeno debido a la alta sensibilidad de esta técnica hacia los movimientos vibracionales del hidrógeno.

A pesar de las diferentes técnicas espectroscópicas utilizadas en el estudio de las propiedades de las zeolitas, aun no es posible estudiar de manera detallada los mecanismos por los cuales las zeolitas son eficientes en catálisis y separación. Por tal razón, en las últimas décadas se han utilizado técnicas computacionales para entender los procesos mediados por zeolitas.

Dentro de los métodos computacionales para el estudio de zeolitas, se encuentran los cálculos cuánticos, el análisis de modo normal – NMA, el método Monte Carlo – MC y la técnica de Dinámica Molecular – DM.<sup>64</sup> Estos métodos han permitido estudiar las zeolitas a un nivel microscópico que no es posible mediante métodos experimentales.<sup>65</sup>

### 2.1 DINÁMICA MOLECULAR

---

<sup>58</sup> C. Brémard and D. Bougeard, *Ad. Mater.*, Vol. 7, 1 (1995) 10-25

<sup>59</sup> S. M. Auerbach, K. A. Carrado and P. K. Dutta. *Op. cit.*

<sup>60</sup> P. Bosch e I. Schifter. *Op. cit.*

<sup>61</sup> D. Dumont, D. Bougeard, *Spectrochimica Acta Part A*, 51 (1995) 1671

<sup>62</sup> H. Jobic, K. S. Smirnov, D. Bougeard, *Chemical Physics Letters*, 344 (2001) 147

<sup>63</sup> H. Jobic, *Specfrochim. Acta*, 48a (1992) 293

<sup>64</sup> K. S. Smirnov, D. Bougeard, *J. Phys. Chem.*, 97 (1993) 9434

<sup>65</sup> K. S. Smirnov, D. Bougeard and P. Tandon, *J. Phys. Chem. A*. 110 (2006) 4516

La dinámica molecular consiste en permitir que los átomos evolucionen dinámicamente siguiendo las ecuaciones de movimiento de Newton, a partir de ciertas condiciones iniciales.<sup>66,67</sup> Esta técnica se basa en la aproximación de Born-Oppenheimer donde se asume que el movimiento de los núcleos es independiente del movimiento de los electrones, el cual es asumido de manera indirecta, y que todas las interacciones nucleares son aditivas.<sup>68</sup> Al desprejarse los aspectos cuánticos del movimiento nuclear, se evita calcular la energía electrónica para una configuración nuclear dada y se resuelve como una función paramétrica de las coordenadas nucleares, de manera que se permite que la dinámica de los átomos sea tratada por mecánica clásica, a través de la siguiente relación:<sup>69</sup>

$$\mathbf{F} = \mathbf{m} \cdot \mathbf{a}$$
$$-\frac{dV}{dr} = m \frac{d^2r}{dt^2}$$

La solución numérica a las leyes de Newton en las simulaciones de dinámica molecular requiere conocer las posiciones iniciales de los átomos, asignar las velocidades iniciales y calcular la energía potencial por medio de la evaluación de las fuerzas que influyen sobre cada uno de los átomos en el sistema.<sup>70</sup> Con esta información se pueden describir las interacciones entre los átomos que conforman el sistema en estudio.<sup>71</sup>

### 2.1.1 Campo de fuerza

El estudio dinámico de la superficie externa de las zeolitas implica conocer las expresiones matemáticas que describen el movimiento de las partículas en el sistema. Al conjunto de estas expresiones matemáticas se le conoce como el campo de fuerza. En general el campo de fuerza representa discretamente las interacciones entre dos, tres o cuatro partículas. En la Figura 6 se muestra la representación general de un campo de fuerza.

El conjunto de parámetros del campo de fuerza es construido en función de los tipos de átomos y tipos de enlace presentes en el modelo. Cada tipo de átomo depende del número atómico y el tipo de enlace en el que está involucrado, teniendo en cuenta características como radio covalente, parámetros de van der Waals, conectividad, entre otras.<sup>69</sup>

---

<sup>66</sup> D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995

<sup>67</sup> D. Frenkel and B. Smit, *Understanding molecular simulations*, Academic Press, Londres, 1996

J. O. M. Herrera, L. Coelho Paes, A. M. Canavarró Benites, R. Marchiori, S. P. Machado, B. C. Machado, *Quim. Nov.*, Vol. 29, 2 (2006) 269

<sup>69</sup> F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Jhon Wiley.& Sons, Chichester, 1999, pp. 6

<sup>70</sup> G. Cuevas y F. Cortés, *Introducción a la química computacional*, Fondo de Cultura Económica, México, 2003, pp. 28

<sup>71</sup> I. Hussain, J. O. Titiloye, *Microporous and Mesoporous Materials*, 85 (2005) 143

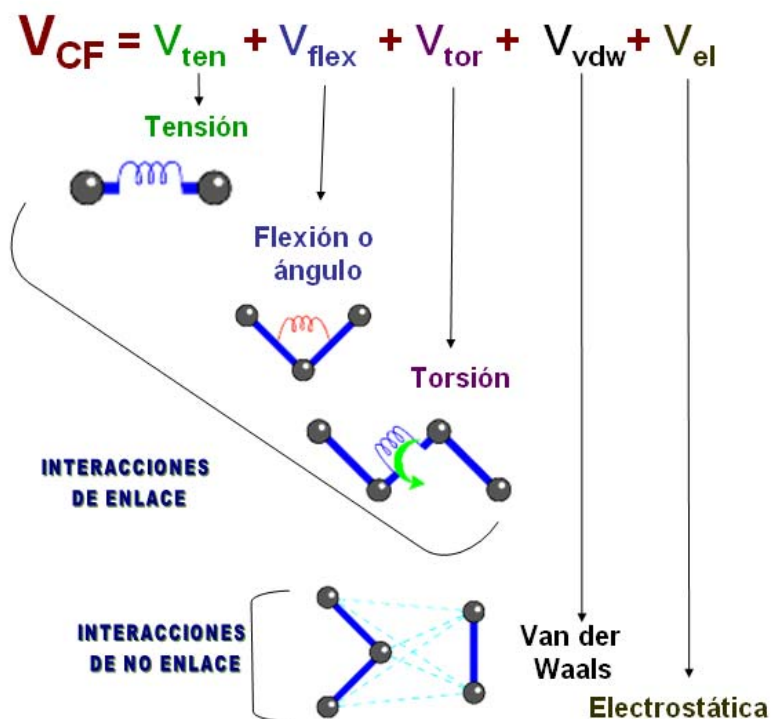


Figura 6. Campo de fuerza

Cada término en el campo de fuerza tiene una expresión derivada de la energía potencial. Dentro de las diferentes formas funcionales para determinar los parámetros de potencial, en el desarrollo de un campo de fuerzas, se encuentran las interacciones de corto y largo alcance. En las interacciones de corto alcance encontramos los potenciales debidos a enlaces, ángulos, torsiones y potenciales no enlazantes, mientras que los de largo alcance hacen referencia a las interacciones del tipo Coulomb. Así, la representación de la energía potencial a través de campos de fuerza permite determinar las contribuciones debidas a: el alargamiento del enlace (tensión), la deformación del ángulo de enlace (flexión), la deformación fuera del plano, la rotación interna alrededor de un enlace (torsión), los acoplamientos entre los términos de tensión, flexión y torsión (términos cruzados), las atracciones y repulsiones de van der Waals entre los átomos no enlazados y las interacciones electrostáticas asociadas.<sup>70,72</sup>

<sup>72</sup> E. Jaramillo and S. M. Auerbach, J. Phys. Chem B, 103 (1999) 9589

El éxito en la aplicación de la técnica de dinámica molecular depende de qué tan bien represente el campo de fuerza desarrollado a la realidad física del sistema molecular.<sup>73</sup>

Los parámetros de un campo de fuerza se han venido calculando de diferentes maneras, la más sencilla ha sido el ajuste de los potenciales de interacción entre partículas a valores experimentales, obtenidos mediante espectroscopia IR y Microondas.<sup>74</sup> Los valores de las constantes del campo de fuerza se han venido determinado tanto de manera empírica, es decir a prueba y error con base en resultados experimentales, así como utilizando métodos mecano-cuánticos de diferente grado de precisión de acuerdo con el tipo de correlación electrónica que se desee.<sup>70,74,75</sup> También es común el uso de cargas electrostáticas parciales sobre cada átomo.<sup>76,77</sup>

Los campos de fuerza utilizados en el estudio de zeolitas se pueden clasificar de la siguiente forma:<sup>78</sup>

- Modelos iónicos que representan a la zeolita como una colección de especies cargadas que interaccionan a través de fuerzas de corto y largo alcance, evaluadas a través del método de Ewald o del método de multipolo rápido
- Modelos de enlace de valencia que representan a la zeolita a través de interacciones de corto alcance de dos y tres cuerpos, evaluadas en un radio de corte de acuerdo a la convención de mínima imagen
- La combinación de los dos modelos mencionados anteriormente

Nuestro programa de DM, DIZZY, puede desarrollar las simulaciones utilizando cualquiera de las tres metodologías descritas anteriormente.

## 2.1.2 Dinámica molecular de zeolitas

En DM se sigue la evolución en el tiempo de un ensamble de partículas. Este ensamble en coordenadas de espacio fase, también llamado caja de simulación, representa la estructura del sistema en estudio. Todas las partículas del sistema interaccionan a través del potencial interatómico que representa la suma de las fuerzas que actúan sobre los átomos de la

---

<sup>73</sup> X. Guo, S. Huang, J. Teng, Z. Xie, Acta Phys. -Chim. Sin, Vol 22, 3 (2006) 270

<sup>74</sup> J. B. Foresman and A. Frisch, Exploring chemistry with electronic structure methods, Second Edition, Gaussian, Inc., Pittsburg, 1996, ISBN 0-9636769-3-8

<sup>75</sup> A. Szabo and N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover Edition, New York, 1989, ISBN 0-486-69186-1

<sup>76</sup> S. W. Rick, S. J. Stuart, and B. J. Berne, J. Chem. Phys. 101 (October, 1994) 6141

<sup>77</sup> E. Demiralp, T. Çağın and W. A. Goddard, A. William, Physical Review Letters, 82 (February, 1999) 1708

<sup>78</sup> S. M. Auerbach. Op. cit.

estructura. La temperatura de la simulación se define *a priori* mediante la asignación de velocidades, a cada una de las partículas, de acuerdo con una distribución de Maxwell-Boltzmann. La integración de las ecuaciones de Newton permite la determinación de las posiciones y las velocidades de todos los átomos como una función del tiempo. A partir de las trayectorias es posible extraer información termodinámica del sistema molecular, estos resultados se pueden comparar directamente con los datos experimentales.<sup>58</sup>

La dinámica molecular ha permitido realizar simulaciones dependientes del tiempo de redes cristalinas con mayor número de átomos de lo que permiten los cálculos cuánticos. Sin embargo la cuántica, a través de métodos ab initio por ejemplo,<sup>79,80,81</sup> ha sido empleada para calcular parámetros estructurales y constantes de fuerza a partir de subunidades estructurales o bloques de construcción de la red. Estos parámetros son utilizados en el diseño de campos de fuerza, empleados a su vez en DM.

La validez de los campos de fuerza ha sido posible mediante comparación de los espectros obtenidos por DM con espectros experimentales y teóricos obtenidos por otras técnicas como análisis de los modos normales - NMA.<sup>64,65</sup> En la Tabla 7 se muestran las diversas formas de obtener información espectroscópica a partir de las simulaciones de DM.

**Tabla 7. Obtención computacional de espectros por dinámica molecular**

| ESPECTRO                           | CÁLCULO   |
|------------------------------------|---|
| Infrarrojo                         | Transformada de Fourier de la función de autocorrelación de los vectores de momento dipolar <sup>82</sup>                                   |
| Raman                              | Transformada de Fourier de la función de autocorrelación del tensor de polarizabilidad. <sup>58</sup>                                       |
| Dispersión de neutrones inelástica | Transformada de Fourier de la función de autocorrelación de las velocidades proporcionado los estados de densidad vibracional <sup>61</sup> |

Existe una correspondencia unívoca entre el espectro vibracional y el movimiento de cada uno de los átomos en el sistema. De acuerdo con Bornhauser y Bougeard<sup>82</sup> las técnicas de NMA y DM permiten encontrar esta correspondencia. En sus estudios desarrollaron campos de fuerza para reproducir las propiedades estructurales de varias zeolitas donde las frecuencias vibracionales y la intensidad de los espectros se obtuvo usando modelos con cargas puntuales fijas. Bornhauser y Bougeard<sup>82</sup> emplearon dos modelos basados en parámetros electro-ópticos y un modelo usando aproximación de carga fija para calcular las intensidades IR de los modos vibracionales deducidos por Dinámica molecular para zeolitas cúbicas silíceas, entre ellas la zeolita tipo A. Sin embargo sus estudios se enfocaron

<sup>79</sup> M. Arab, D. Bougeard and K. S. Smirnov. Op. cit.

<sup>80</sup> D. Bougeard, K. S. Smirnov and E. Geidel. Op. cit.

<sup>81</sup> V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard, Chemical Physics. Op.cit.

<sup>82</sup> P. Bornhauser and D. Bougeard. Op. cit.

exclusivamente en medir dinámicamente las frecuencias vibracionales de la parte interna del enrejado, es decir, los espectros que midieron se limitan a la región del espectro por debajo de los 1200 cm<sup>-1</sup>.

Smirnov y Bougeard<sup>64</sup> hicieron un estudio comparativo de los espectros vibracionales (IR y Raman) en sodalita zeolita A, faujasita y silicalita utilizando dos campos de fuerza que suponen fuerzas armónicas en función de la distancia y de los ángulos de enlace: Uno propuesto por Demontis (DHFF)<sup>83</sup> que emplea funciones de potencial entre pares de partículas y otro conocido como campo de fuerza de valencia general simplificado (SGVFF)<sup>64,80,84-86</sup> que emplea funciones de potencial de tres cuerpos. Con los dos tipos de campos de fuerza se obtienen las mismas características estructurales pero diferentes propiedades dinámicas a juzgar por los espectros obtenidos, siendo mejores los obtenidos por SGVFF. Smirnov y Bougeard,<sup>84</sup> también encontraron en sus estudios que no existe una correlación general de los movimientos de apertura de poro de los anillos de 4R y 6R en redes zeolíticas con los espectros IR computacionales obtenidos por DM.

En estudios realizados por Auerbach et al.<sup>72</sup> sobre zeolitas FAU cargadas, encontraron que cuando se utilizan campos de fuerza que distinguen explícitamente los átomos tetraédricos (Si / Al) y los diferentes tipos de oxígeno en la estructura, se tiene una alta concordancia con los datos experimentales en términos de las posiciones de los cationes, los sitios de ocupación y las frecuencias vibracionales.

En cuanto a los parámetros de simulación, estudios de Smirnov et al.,<sup>62,65,79-82,84</sup> llevaron a cabo simulaciones de DM bajo condiciones periódicas utilizando el algoritmo de Verlet para integrar las ecuaciones de movimiento bajo el ensamble NVE. Las simulaciones de DM las realizaron en su mayoría a 300 K. El paso de tiempo empleado varía entre 0.2 a 2.0 fs. En la Tabla 8 se muestran parámetros utilizados por varios autores para desarrollar las simulaciones de DM de zeolitas.

**Tabla 8. Parámetros de DM utilizados por varios autores para estudiar zeolitas**

| REFERENCIA | PASO (fs) | PASOS TOTALES | PASOS DE EQUILIBRIO | PASOS DE ALMACENAMIENTO DE INFORMACIÓN | TEMPERATURA (K) |
|------------|-----------|---------------|---------------------|--|-----------------|
| 58         | 0.5-2.0   |               |                     |  | 300             |

<sup>83</sup> P. Demontis, G. B. Suffritti, S. Quartieri, E. S. Fois, A. Gamba, J. Phys. Chem, 92 (1988) 867

<sup>84</sup> K. S. Smirnov, D. Bougeard. Op. cit.

<sup>85</sup> K. S. Smirnov, D. Bougeard, Journal of Molecular Structure. Op. cit

<sup>86</sup> D. Bougeard, C. Brémard, D. Dumont and M. Le Maire, J. M. Manoli and C. Potvin. Op. cit.

---

|    |     |        |       |       |     |
|----|-----|--------|-------|-------|-----|
| 61 | 0.5 | 88000  | 6000  | 84000 | 300 |
| 62 | 1   | 65960  | 20000 | 40960 | 414 |
| 64 | 2.0 | 50960  | 20000 | 40960 | 300 |
| 79 | 0.4 | 100000 | 50000 | 30000 | 300 |
| 82 | 2   | 50960  | 20000 | 40960 | 300 |
| 80 | 0.4 | 100960 | 50000 | 40960 | 300 |
| 85 | 2.0 | 61200  | 20000 | 51200 | 300 |
| 86 | 0.2 | 500000 |       |       | 300 |

---

### 3 METODOLOGÍA

En este trabajo se muestran los resultados del estudio por DM de la zeolita LTA y en este capítulo se presentan las consideraciones metodológicas para su desarrollo. Las simulaciones se llevaron a cabo utilizando el programa DIZZY.

DIZZY es un código modular, de aproximadamente cuarenta mil líneas, escrito originalmente en Fortran77 y diseñado exclusivamente para estudiar dinámicamente las zeolitas.<sup>87</sup> Últimamente el código se ha ampliado para calcular la adsorción y difusión de mezclas binarias de moléculas orgánicas en el interior de materiales porosos.<sup>88,89,90</sup>

#### 3.1 SELECCIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA

En este trabajo se decidió estudiar un material lo suficientemente sencillo que nos permitiera, de manera eficaz, encontrar parámetros para estudiar dinámicamente las zeolitas, i.e. zeolita LTA (Linderg Type A). La estructura original utilizada en nuestros estudios corresponde a la configuración de mínima energía obtenida por Slater et al.,<sup>91</sup> la cual refleja la fase más estable del material y corresponde, de acuerdo con los resultados obtenidos mediante Espectroscopia Electrónica de Alta Resolución, a una de las dos terminaciones posibles de la red. En la Figura 7 se observa el cristal de LTA.

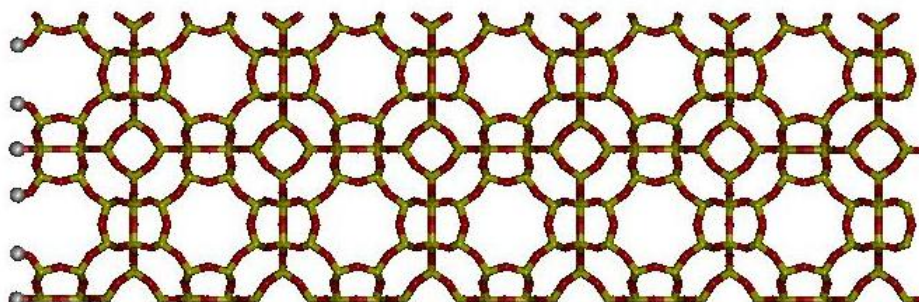


Figura 7. Microcristal de zeolita LTA optimizado por Slater<sup>91</sup>

<sup>87</sup> N. J. Henson, Phd Thesis, Oxford University, 1996

<sup>88</sup> C. Blanco and S. M. Auerbach, J. Am. Chem Soc, 124 (2002) 6250

<sup>89</sup> S. M. Auerbach, N. J. Henson, A. K. Cheetham and H. I. Metiu, J. Phys. Chem, 99 (1995) 10600

<sup>90</sup> E. Jaramillo and S. M. Auerbach. Op. cit.

<sup>91</sup> B. Slater, J. O. Titiloye, F. M. Higgins and S. C. Parker. Op. cit.

Debido a la manera como se unen las cajas de sodalita para formar la zeolita LTA, los poros de este material son relativamente pequeños comparados con otras topologías de zeolitas. El tamaño del poro de este material es de 3.7Å. Otros datos estructurales importantes de la zeolita LTA se encuentran en la Tabla 9.

**Tabla 9. Parámetros estructurales del cristal de zeolita silícea LTA**

| <b>Enlace (Å)</b>          |                    |
|----------------------------|--------------------|
| Hz-Oz                      | 0.985              |
| Oz-Si                      | 1.53               |
| Si-O                       | 1.6                |
| <b>Ángulo (°)</b>          |                    |
| Hz-Oz-Si                   | 135.5              |
| Oz-Si-O                    | 109.1              |
| O-Si-O                     | 109.3              |
| <b>Ángulos dihedro (°)</b> |                    |
| Hz-Oz-Si-O                 | 180 / 58.8 / -58.8 |

Hz. Hidrógeno en la superficie externa. Oz. Oxígeno en la superficie externa. O. Oxígeno dentro de la red

### 3.2 DESARROLLO DE CAMPOS DE FUERZA

En estudios anteriores, se han desarrollado campos de fuerza que describen correctamente la dinámica del interior del material<sup>88</sup> involucrando potenciales entre dos y tres cuerpos<sup>92 93</sup> y empleando solo parámetros de torsión exclusivamente para adsorbatos<sup>90</sup>. En este estudio se incluyeron varios términos al cálculo del campo de fuerza para tener en cuenta la dinámica de los grupos hidroxilo en la superficie de la zeolita. Es decir, se incluyeron los términos relacionados con enlaces, ángulos y torsiones de los grupos SiOH de la zeolita LTA. La forma general de la energía potencial empleado en este estudio es:

$$V_T = V_s + V_i$$

donde  $V_T, V_s, V_i$ , son las energías potenciales total, superficial y del interior de la zeolita. La energía superficial se calcula mediante la siguiente expresión:

$$V_s = \sum_{OHenlaces} \frac{1}{2} K_b (r - r_0)^2 + \sum_{SiOHangulos} \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{OSiOHtorsiones} K_t (1 + \alpha \cos \beta \phi)$$

<sup>92</sup> Y. Wang, J. Zhuang, G. Yang, D. Zhou, D. Ma, X. Han and X. Bao, Phys. Chem. B., 108 (2004) 1386

<sup>93</sup> K. Kleestorfer, A. Jentys and H. Vinek. Simulation of catalytic materials.

donde las sumatorias se calculan sobre todos los enlaces OH, los ángulos SiOH y sobre todas las torsiones OSiOH. La energía del interior de la zeolita se calculó con base en los potenciales utilizados por Auerbach et al.<sup>88,90</sup> Las formas funcionales se encuentran en la Tabla 10. Los parámetros que se utilizaron para desarrollar las simulaciones de DM se encuentran en el capítulo de análisis de resultados.

Las estructuras construidas se minimizaron con el objeto de obtener estructuras idénticas a las reportadas por Slater et al.<sup>91</sup> Posteriormente se calibró el campo de fuerza hasta encontrar los parámetros adecuados que reprodujeran la estructura del material en equilibrio a través de un método comparativo entre los valores de los parámetros y las señales de vibración obtenidas posteriormente en las simulaciones de dinámica molecular.

Cabe resaltar que debido a que nuestro campo de fuerza incorpora cargas parciales sobre cada átomo, nuestras simulaciones mostraban una tendencia a disminuir la longitud de los enlaces OH, a pesar que los parámetros de enlace se ajustaran a los valores experimentales. Precisamente como consecuencias de contar dos veces las interacciones electrostáticas en el sistema. Para solucionar este inconveniente, decidimos aumentar el valor del parámetro correspondiente al enlace OH, para que después de minimizada la estructura el enlace permaneciera en la posición de equilibrio deseada.

### 3.3 SIMULACIONES DE DM

La Figura 8 muestra esquemáticamente una simulación de DM.

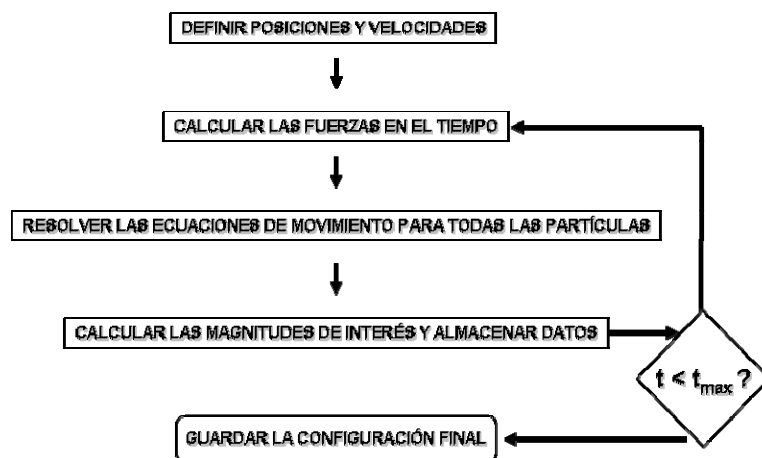


Figura 8. Diagrama general de flujo para DM

Tabla 10. Funciones de potencial

|                                    |               | FUNCIÓN  | PARÁMETROS   |
|------------------------------------|---------------|--|--|
| <b>INTERACCIONES ENLAZANTES</b>    |               |  |  |
| <b>Interacciones de 2 cuerpos</b>  |               |  |  |
| H-Oz                               | Morse         | $V_{Morse} = D_0 \left[ \left( 1 - e^{-\alpha(r-r_0)} \right)^2 \right]$   | <p><math>D_0</math> = energía de disociación (eV)</p> <p><math>\alpha = \sqrt{\frac{K}{2D_0}}</math> (Å)</p> <p><math>r</math> = Distancia de enlace (Å)</p> <p><math>r_0</math> = Distancia de equilibrio (Å)</p> |
| H-Oz                               | Armónico      | $V_{Harmonico} = \frac{1}{2} K (r - r_0)^2$  | <p><math>K</math> = constante de fuerza armónica (eV/Å<sup>2</sup>)</p> <p><math>r_0</math> = Distancia de equilibrio (Å)</p> <p><math>r</math> = Distancia de enlace (Å)</p>                                      |
| Si-O                               | Buckingham    | $V_{Buck} = A \cdot e^{-r/\rho} - \frac{C}{r^6}$   | $A$ = (eV)   |
| O-O                                | Buckingham    |  | $\rho$ = (Å)   |
| <b>Interacciones de 3 cuerpos</b>  |               |  |  |
| H-Oz-Si                            | Armónico      | $V_{Harmonico} = \frac{1}{2} K (\theta - \theta_0)^2$  | <p><math>K</math> = constante de fuerza armónica (eV/rad<sup>2</sup>)</p> <p><math>\theta_0</math> = Ángulo de equilibrio (°)</p> <p><math>\theta</math> = Ángulo de flexión (°)</p>                               |
| O-Si-O                             | Buckingham    | $V_{Buck} = \frac{1}{4} A_{ijk} \cdot B_{ijk}^2 \cdot e^{-r_{ij}/\rho_1} \cdot e^{-r_{kj}/\rho_2}$ $A_{ijk} = \frac{K_{ijk}}{[2(\theta_0 - \pi)^2]}$ $B_{ijk} = (\theta_0 - \pi)^2 - (\theta_{ijk} - \pi)^2$ | <p><math>K</math> = (eV rad<sup>2</sup>)</p> <p><math>\rho</math> = (Å)</p> <p><math>\theta_0</math> = Ángulo de equilibrio (°)</p>  |
| <b>Interacciones de 4 cuerpos</b>  |               |  |  |
| H-Oz-Si-O                          | Torsión       | $V_{Torsion} = K_t (1 + \alpha \cos \beta \phi)$   | <p><math>K</math> = Barrera torsional (eV)</p> <p><math>\alpha = 1.0</math></p> <p><math>\beta</math> = Orden de enlace = 3.0</p>  |
| <b>INTERACCIONES NO ENLAZANTES</b> |               |  |  |
|                                    | Lennard-Jones | $V_{LJ} = 4 \cdot \epsilon_{ij} \cdot \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]$   | <p><math>\epsilon_{ij}</math> = (meV)</p> <p><math>\sigma_{ij}</math> = (Å)</p> <p><math>r_{ij}</math> = Distancia interatómica (Å)</p>  |
|                                    | Coulomb       | $V_{Coulomb} = \frac{q_i q_j}{r}$  | <p><math>q</math> = Carga parcial</p> <p><math>r_{ij}</math> = Distancia interatómica (Å)</p>  |

DIZZY dispone de un módulo de Dinámica Molecular que utiliza el integrador de velocidad Verlet el cual permite integrar las ecuaciones de movimiento de la siguiente manera:<sup>94</sup>

$$\mathbf{r}(\mathbf{t} + \Delta\mathbf{t}) = \mathbf{r}(\mathbf{t}) + \mathbf{v}(\mathbf{t})\delta\mathbf{t} + \frac{1}{2}\mathbf{a}(\mathbf{t})\delta\mathbf{t}^2$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{t} + \Delta\mathbf{t}) = \mathbf{v}(\mathbf{t}) + \frac{1}{2}[\mathbf{a}(\mathbf{t}) + \mathbf{a}(\mathbf{t} + \Delta\mathbf{t})]\delta\mathbf{t}$$

donde  $\mathbf{r}$  es la posición en el espacio fase,  $\mathbf{v}$  es la velocidad y  $\mathbf{a}$  es la aceleración. Estas variables se calculan teniendo en cuenta las ecuaciones de Newton y la energía potencial obtenida a través del campo de fuerzas. Las velocidades iniciales de cada átomo se asignan de acuerdo con una distribución de Maxwell-Boltzmann<sup>95</sup>

$$p_{v_{ix}} = \left( \frac{m_i}{2k_B T} \right)^{1/2} * e^{-\left[ \frac{1}{2} \frac{m_i v_{ix}^2}{k_B T} \right]}$$

$$T = \frac{1}{3N} \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i}$$

donde  $P_{v_{ix}}$  es la probabilidad de la distribución,  $T$  es la temperatura,  $k_B$  la constante de Boltzmann y  $m_i$  la masa de cada átomo. La asignación de velocidades iniciales determina entonces la temperatura de equilibrio de la simulación.

Para estudiar la influencia de la movilidad de la zeolita en el espectro IR se seleccionaron al inicio de cada simulación la lista de átomos que permanecen rígidos. A los demás átomos se les permite evolucionar dinámicamente durante la simulación. De esta manera fue posible diferenciar las contribuciones de la parte interna y de la superficie de la zeolita en el espectro IR.

La caja de la simulación contiene, generalmente, 2160 átomos. Para garantizar la periodicidad del sistema se utilizó la convención de la imagen

<sup>94</sup> Theory of molecular dynamics simulations. [Documento electrónico] <[http://www.ch.embnet.org/MD\\_tutorial/pages/MD.Part1.html](http://www.ch.embnet.org/MD_tutorial/pages/MD.Part1.html)>

<sup>95</sup> S. M. Davis Irarrázabal. Estudio del orden a nivel atómico en sistemas magnéticos y amorfos por medio de simulación computacional. Universidad de Santiago de Chile, 2003

mínima, metodología que garantiza las condiciones periódicas en la frontera del material.

Las contribuciones electrostáticas se calculan mediante las sumas de Ewald.<sup>96</sup>

Todas las simulaciones se realizaron en ensamble microcanónico (NVE) a 300K, a partir de estructuras minimizadas. Debido a la naturaleza cuasi armónica del enrejado en las simulaciones se observa que parte de la energía cinética inicial se convierte en energía potencial, ya que la estructura inicial esta minimizada.

El cálculo de los espectros IR se obtuvieron mediante la aplicación de la transformada rápida de Fourier (FFT, por sus siglas en inglés) a las funciones de autocorrelación del momento dipolar del sistema. Durante la simulación se guarda en un archivo plano el registro del momento dipolar en función del tiempo. A partir de esta variable se determina la función de autocorrelación.<sup>97</sup>

Para la identificación de las señales espectrales se cambiaron los parámetros de enlace, ángulo y torsión de la superficie. Adicionalmente se vario el grado de movilidad de la estructura para identificar plenamente el origen de las señales en el espectro IR.

Posterior a la identificación de las bandas se realizaron simulaciones donde se distinguían los oxígenos externos e internos, y utilizando dos potenciales para representar el enlace OH, i.e. potencial armónico y potencial de Morse.

---

<sup>96</sup> Frenkel, D. and Smit, B. Op. cit.

<sup>97</sup> A. Hassanali and S. J. Singer, J. Phys. Chem. (submitted, 2007)

## 4 RESULTADOS

En este capítulo se muestran los resultados del estudio de la superficie externa de la zeolita LTA utilizando DM.

### 4.1 PARÁMETROS DEL CAMPO DE FUERZA

En la Tabla 11 aparecen los parámetros del campo de fuerza que utilizamos en el presente estudio.

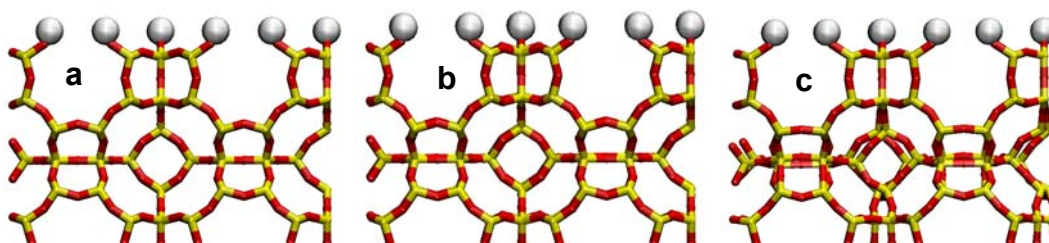
Tabla 11. Parámetros del campo de fuerza.

| <b>Cargas electrostáticas</b>  |                                   |                             |           |                                 |
|--|-----------------------------------|-----------------------------|-----------|---------------------------------|
| Especie  | Carga Parcial                     |                             |           |                                 |
| H  | +0.5125                           |                             |           |                                 |
| O  | -1.0250                           |                             |           |                                 |
| Si   | +2.0500                           |                             |           |                                 |
| <b>Parámetros de dos cuerpos</b>   |                                   |                             |           |                                 |
|  | $K_b$ (eV/Å <sup>2</sup> )        | $r_0$ (Å)                   |           |                                 |
| H-O (Armónico)   | 62.3509                           | 1.1225                      |           | $1/2K_b(r-r_0)^2$               |
|  | $D_0$ (eV)                        | $\alpha$ (Å <sup>-1</sup> ) | $r_0$ (Å) |                                 |
| H-O (Morse)  | 8.8246                            | 1.1552                      | 0.5363    | $D_0[1-\exp(-\alpha(r-r_0))]^2$ |
| <b>Parámetros de tres cuerpos: <math>1/2K_\theta(\theta-\theta_0)^2</math></b> |                                   |                             |           |                                 |
|  | $K_\theta$ (eV/rad <sup>2</sup> ) | $\theta_0$ (grados)         |           |                                 |
| H-O-Si   | 2.0964                            | 135.7                       |           |                                 |
| <b>Parámetros de cuatro cuerpos: <math>K_t(1+\alpha\cos\beta\phi)</math></b>   |                                   |                             |           |                                 |
|  | $K_t$ (eV)                        | $\alpha$                    | B         |                                 |
| H-O-Si-O   | 2.0000                            | +1                          | 3.0       |                                 |

Las cargas parciales para los hidrógenos se asignaron teniendo en cuenta que la zeolita debe ser eléctricamente neutra. Como se mencionó en la parte metodológica, en este trabajo se utilizaron dos potenciales para describir los enlaces OH de la superficie del material. Utilizar el potencial de Morse para este tipo de sistemas es de gran utilidad ya que permite tener un potencial reactivo, es decir a futuro es posible utilizar este campo de fuerza para estudiar la reactividad de la superficie de las zeolitas. Los valores del potencial de tres cuerpos se ajustaron de tal manera que nuestro campo de fuerza reprodujera los ángulos de enlace observados experimentalmente, al igual que los parámetros de cuatro cuerpos.

## 4.2 MINIMIZACIÓN DE LA ESTRUCTURA DE LA ZEOLITA LTA

Los parámetros que aparecen en la Tabla 11 se obtuvieron después de hacer varias simulaciones de minimización de la estructura. El objeto de estas simulaciones era encontrar un conjunto de parámetros que, después de realizada la simulación, reprodujera la estructura de la superficie del material de partida. El material de partida hace referencia a la estructura de mínima energía obtenida por Slater y colaboradores.<sup>98</sup> Para garantizar que siempre se obtiene una estructura de mínima energía, se calienta el sistema a 500 K, por 1 ps, para posteriormente eliminar (“quench”) la energía rápidamente hasta obtener el mínimo. La Figura 9 muestra tres estructuras minimizadas de la superficie externa de zeolita LTA.



**Figura 9. Superficie de la zeolita LTA. a) Estructura obtenida por Slater et al. b) Estructura minimizada con nuestro campo de fuerza manteniendo el grupo SiOH móvil. c) Estructura minimizada con nuestro campo de fuerza totalmente flexible**

De la Figura 9 se puede concluir que nuestro campo de fuerza reproduce correctamente la superficie externa del material. La Figura 9c presenta cierta distorsión en la parte interna de la zeolita, este comportamiento es normal si se tiene en cuenta que la superficie de energía potencial para la parte interna

<sup>98</sup> B. Slater, J. O. Titiloye, F. M. Higgins and S. C. Parker. Op. cit.

del material es relativamente plana, por lo tanto la minimización de la estructura queda atrapada en uno de los varios mínimos locales de energía. Sin embargo es importante resaltar que la superficie externa del material mantiene la simetría a pesar del grado de movilidad utilizado para desarrollar la minimización. También es importante resaltar que cuando utilizamos los parámetros que aparecen en la Tabla 11 se obtiene una estructura minimizada que reproduce cuantitativamente la geometría de la zeolita de partida.

### 4.3 DM DE LA ZEOLITA LTA

Una vez validado los parámetros con base en los datos estructurales de la zeolita LTA , se utilizaron esos parámetros para desarrollar las simulaciones de DM. En la Figura 10 se muestra el perfil energético para una simulación típica de 50 ps.

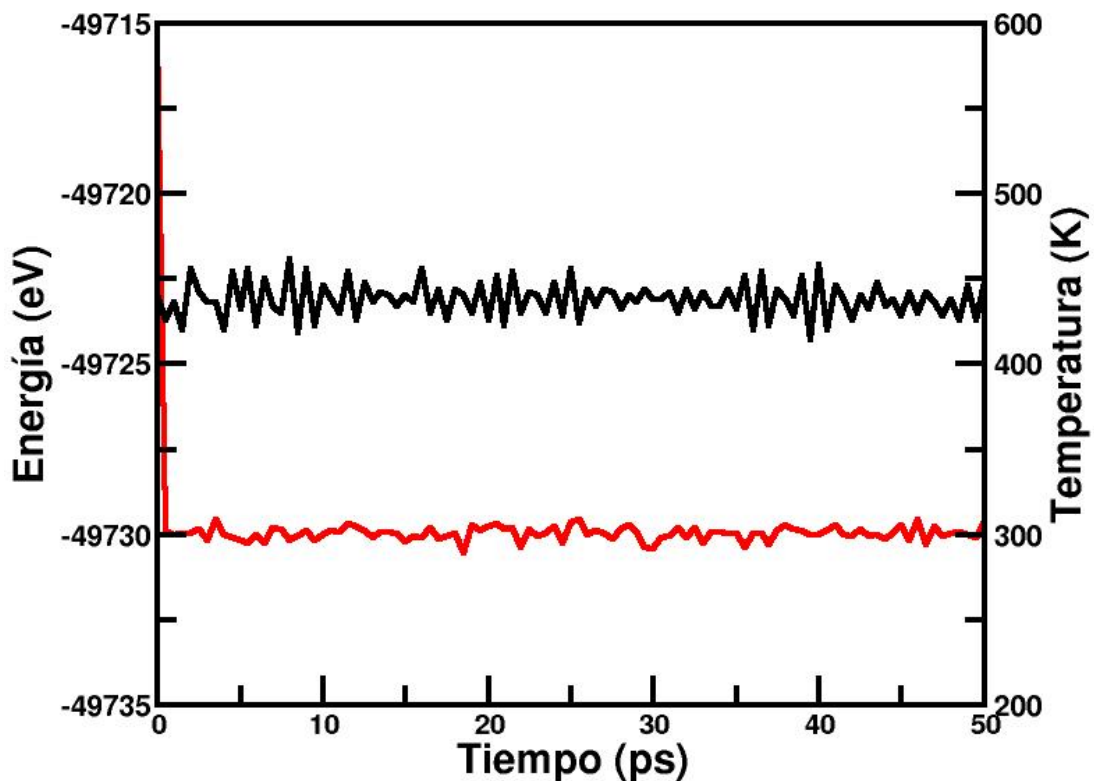


Figura 10. Perfiles de Energía y Temperatura para una simulación de DM de la zeolita LTA.

La simulación inicia a 600 K y se equilibra después de 1 ps a los 300 K. Esta disminución en la temperatura es normal debido a que todas las simulaciones se inician con estructuras cuyos átomos se encuentran en las posiciones de equilibrio, i.e. en el estado de menor energía. El hecho que la temperatura del sistema se equilibre aproximadamente a la mitad de la energía cinética inicial es una muestra de la naturaleza cuasi armónica del campo de fuerza utilizado para describir la zeolita. En la Figura 10 también se aprecia que la energía total del sistema permanece esencialmente constante debido a que la simulación se llevo a cabo en el ensamble microcanónico, es decir manteniendo N,V,E constantes. Las fluctuaciones de la energía total del sistema son del orden de 0.02%, bastante razonable para una simulación de DM, donde por lo general se espera que se conserve la energía alrededor del 0.1%.

El principal propósito de realizar las simulaciones de DM es calcular los espectros IR, los cuales nos indican, junto con las posiciones atómicas después de minimizar las estructuras, que tanta validez tiene nuestro campo de fuerza. Los espectros IR se obtuvieron a partir del cálculo de las funciones de autocorrelación del momento dipolar del sistema en función del tiempo. Estas simulaciones, como se explicó en la metodología, se desarrollaron para sistemas con diferentes grados de movilidad. Iniciamos presentando los resultados relacionados con la movilidad del interior de la zeolita LTA, manteniendo los grupos SiOH rígidos.

La Figura 11 muestra el espectro IR de la parte interna de la zeolita LTA. EL espectro de la zeolita muestra tres bandas principales alrededor de 400, 650 y 1050  $\text{cm}^{-1}$ . Estas señales corresponden a las encontradas, tanto experimental como teóricamente, por Flanigen<sup>99</sup> y Bougeard<sup>100,101</sup> respectivamente.

Al comparar el espectro de la Figura 11 con el obtenido experimentalmente (Figura 4) se observa que los dos espectros comparten el mismo número de señales y que estas aparecen hacia los mismos valores de energía. Debido a que este estudio se enfoca en diseñar el campo de fuerza para la superficie externa y que a futuro pensamos utilizar este nuevo campo de fuerza para estudiar la adsorción de diferentes especies sobre la superficie externa de las zeolitas, consideramos que los parámetros que describen el interior del material lo reproduce correctamente, en virtud de la semejanza cualitativa y

---

<sup>99</sup> E. M. Flanigen, H. Khatami, H. A. Szymanski. Op. cit..

<sup>100</sup> P. Bornhauser and D. Bougeard. Op. cit.

<sup>101</sup> C. Brémard and D. Bougeard. Op. cit.

cuantitativa de los espectros IR, por lo tanto no haremos mayor énfasis en discutir esta parte de los resultados.

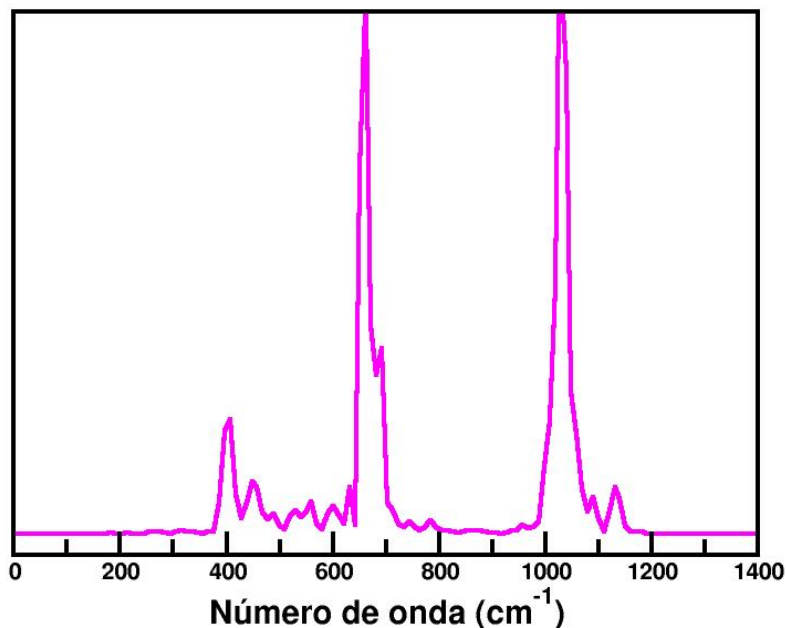


Figura 11. Espectro IR de la parte interna de la zeolita LTA.

#### 4.4 ESPECTRO IR DE LA SUPERFICIE EXTERNA DE LA ZEOLITA LTA

En la Figura 12 se muestra el espectro IR de la superficie de la zeolita LTA, manteniendo rígida la estructura interna y flexible los grupos terminales OH.

La Figura 12 muestra los espectros típicos que se obtienen cuando la parte interna de la red se mantiene rígida en las posiciones de equilibrio, mientras que los átomos de la superficie se dejan flexibles durante la simulación. Es preciso resaltar que los dos potenciales evaluados durante este estudio, i.e. Morse y armónico, convergen a bajas energías, lo cual se ve reflejado en el espectro IR. En el espectro aparecen cuatro bandas características. Las dos primeras aparecen a bajas frecuencias, una señal que aparece alrededor de  $980\text{ cm}^{-1}$  y que corresponde a la flexión del ángulo Si-O-H y finalmente la banda que aparece a  $3756\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la tensión del enlace O-H. También aparecen otras señales por encima de  $6000\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al ángulo de torsión, sobre las cuales se hablará más adelante. Las señales que aparecen en este espectro sorprenden de cierta manera, considerando que los únicos átomos flexibles en la simulación son

O y H terminales, se esperaría que solo aparecieran señales por encima de  $900\text{cm}^{-1}$ . Sin embargo, como se mencionó anteriormente aparecen otras dos señales por debajo de este valor. Con miras a establecer cual es el origen de estas señales decidimos utilizar un modelo sencillo que representara la estructura de un enlace OH. Para esto escogimos precisamente la molécula OH en fase gaseosa.

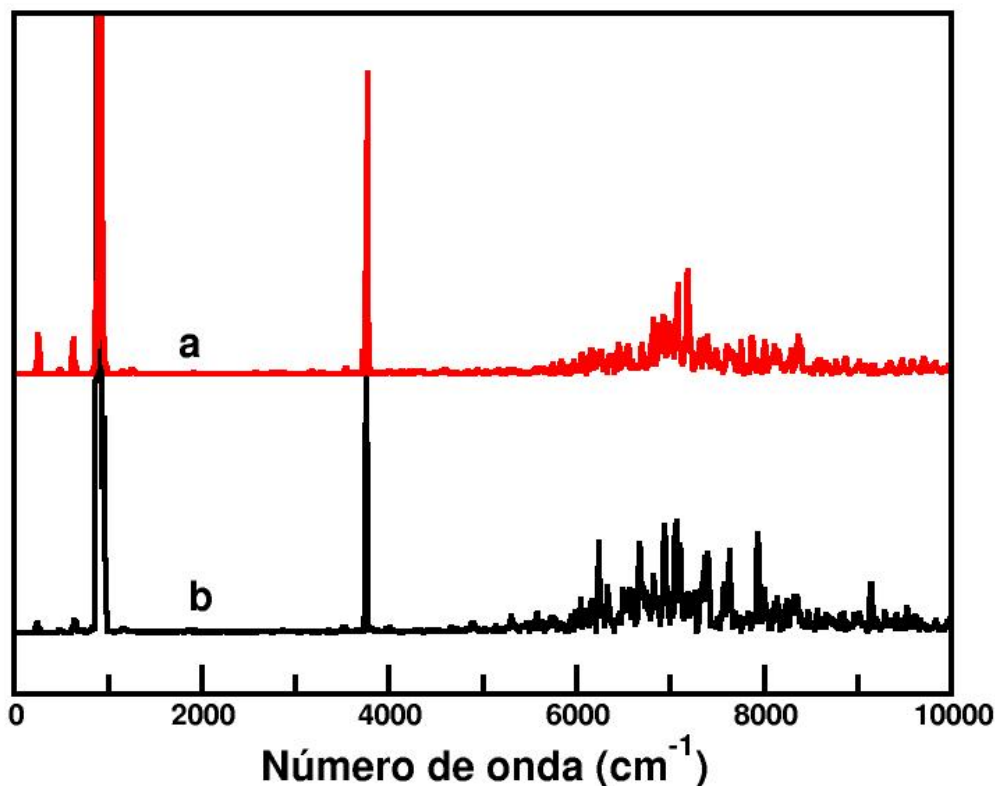
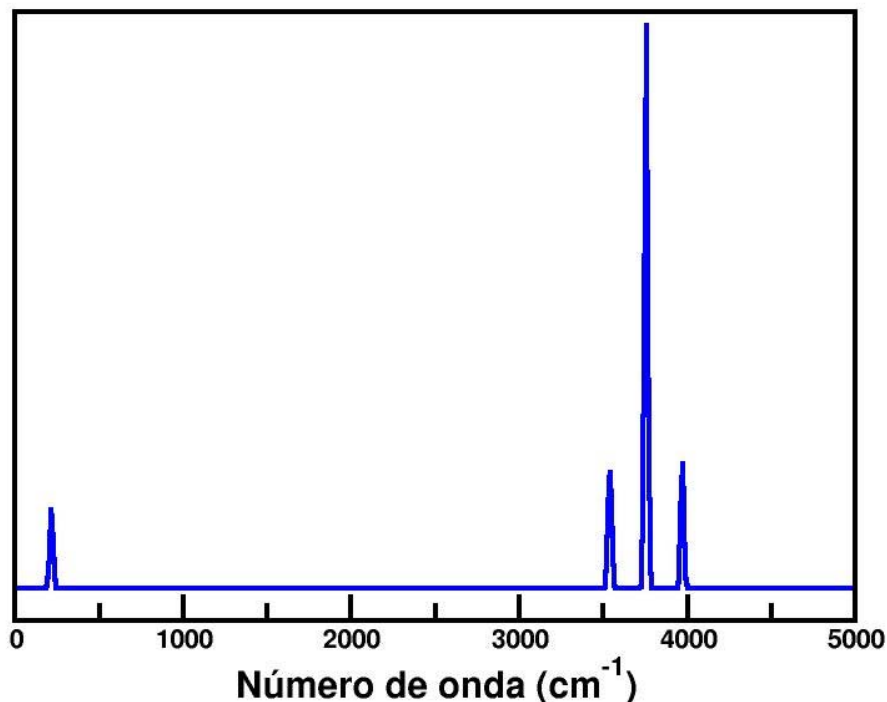


Figura 12 Espectros IR de la zeolita LTA. a) Potencial de Morse. Parámetros  $D=8.8246$  eV  $\alpha=0.536330$   $r=1.1552$  Å b) Potencial armónico.  $K_b=62.3509$  eV/Å<sup>2</sup>  $r=1.1225$  Å

La Figura 13 muestra el espectro IR de la molécula OH en fase gaseosa, utilizando parámetros obtenidos de la literatura.

Esta simulación sencilla nos muestra que existe una banda a  $214\text{cm}^{-1}$ , valor que coincide exactamente con la diferencia entre la banda mas intensa a  $3756\text{cm}^{-1}$  y cada una de las dos bandas satélite que aparecen a  $3542$  y  $3970\text{cm}^{-1}$ . Inicialmente creímos que este tipo de desdoblamiento de la señal, a  $3756\text{cm}^{-1}$ , correspondía a la población de ciertos modos rotacionales de la molécula de OH. Sin embargo, el hecho de que estábamos utilizando un

modelo netamente clásico nos hacía pensar que el modelo no podía capturar esta información.



**Figura 13.** Espectro IR de la molécula OH en fase gaseosa, utilizando potencial armónico. Los parámetros del campo de fuerza son:  $K=49.0356017\text{eV/\AA}^2$   $r=0.98544\text{\AA}$

Para entender la razón por la cual aparecían estas bandas en el espectro IR decidimos correr una nueva simulación, esta vez sin inicializar las velocidades de los átomos en el sistema y desplazando la molécula del equilibrio mediante el aumento del radio de enlace en la dirección x. De esta manera garantizamos que el sistema tenga un solo grado de libertad, ya que se permite únicamente el movimiento en la dirección del enlace. El espectro resultante de esta simulación se puede observar en la Figura 14.

Como se esperaba aparece una sola señal debida a la vibración del enlace OH a  $3756\text{ cm}^{-1}$ . Este resultado sugiere que las demás bandas que aparecen en el espectro de la Figura 13 se deben al acoplamiento del movimiento rotacional con el vibracional de la molécula OH. También sugiere que la señal que aparece a  $214\text{ cm}^{-1}$ , en la Figura 12, corresponde al acoplamiento del movimiento vibracional y rotacional de los grupos OH localizados en la superficie de la zeolita LTA. En vista que el espectro de la

Figura 13 no aparece ninguna señal que se pueda relacionar con la que aparece alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$  en la Figura 12, creemos que este pico se debe a la oscilación del enlace SiO de los átomos de la superficie de la zeolita LTA.

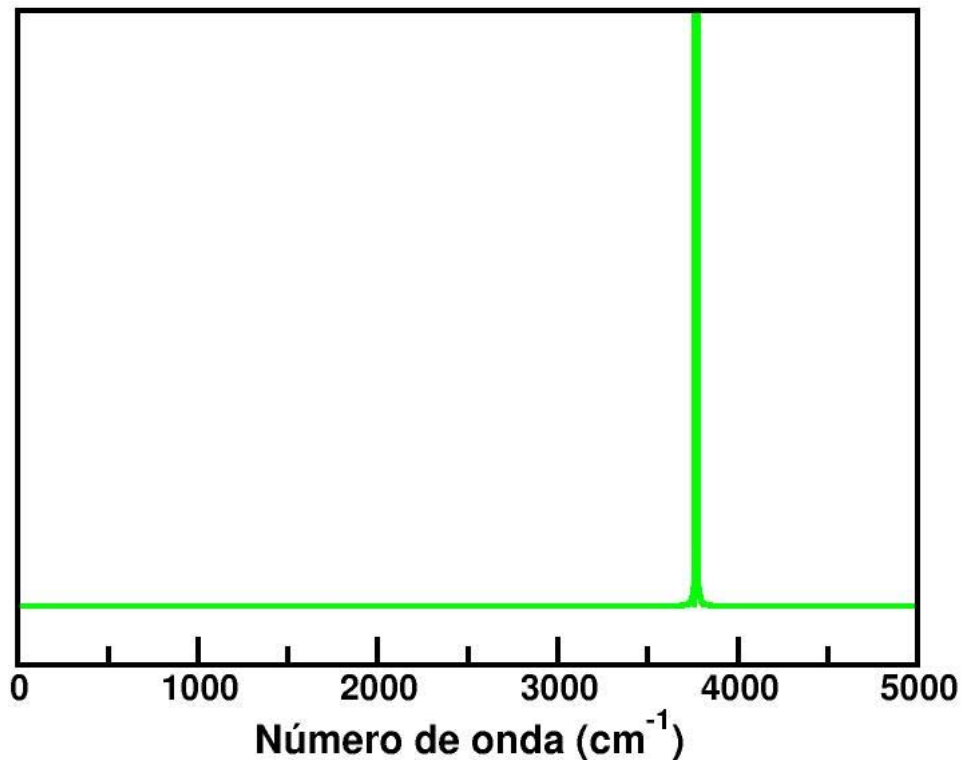


Figura 14. Espectro IR de la molécula de OH gaseoso. Utilizando el potencial armónico. Velocidades iniciales iguales a cero.

Una vez descrito el origen de las señales que aparecen en el espectro IR se procedió a verificar la validez de los parámetros del campo de fuerza, mediante la variación de los parámetros asociados con las oscilaciones de los enlaces OH y las torsiones OSiOH. Los resultados se describen en la siguiente sección.

#### 4.5 INFLUENCIA DE LOS PARÁMETROS DEL CAMPO DE FUERZA SOBRE LOS ESPECTROS IR DE LA ZEOLITA LTA

Una de las formas de confirmar que la asignación de las señales en el espectro IR es la adecuada, consiste en evaluar que tanto influyen los

parámetros en las posiciones de estas señales. Nosotros decidimos monitorear la constante de fuerza del enlace OH y la constante de fuerza de la torsión asociada a los átomos OSiOH de la superficie del material.

En la Figura 15 se aprecian los espectros IR de la superficie de la zeolita LTA utilizando el potencial armónico para diferentes valores de la constante de fuerza del enlace OH. En la Figura se observa que a medida que aumenta la constante de fuerza, aumenta la rigidez del enlace, por lo tanto las bandas asociadas con la vibración del enlace OH se corren hacia la región azul del espectro. Estas frecuencias pasan de 2464 a 3756 y luego a 4703  $\text{cm}^{-1}$ , para constantes de 39.3509, 62.3509 y 89.3509  $\text{eV/\text{Å}^2}$ , respectivamente. Sin embargo, no solo las bandas asociadas directamente con el enlace OH se vieron afectadas por este cambio en las frecuencias de vibración.

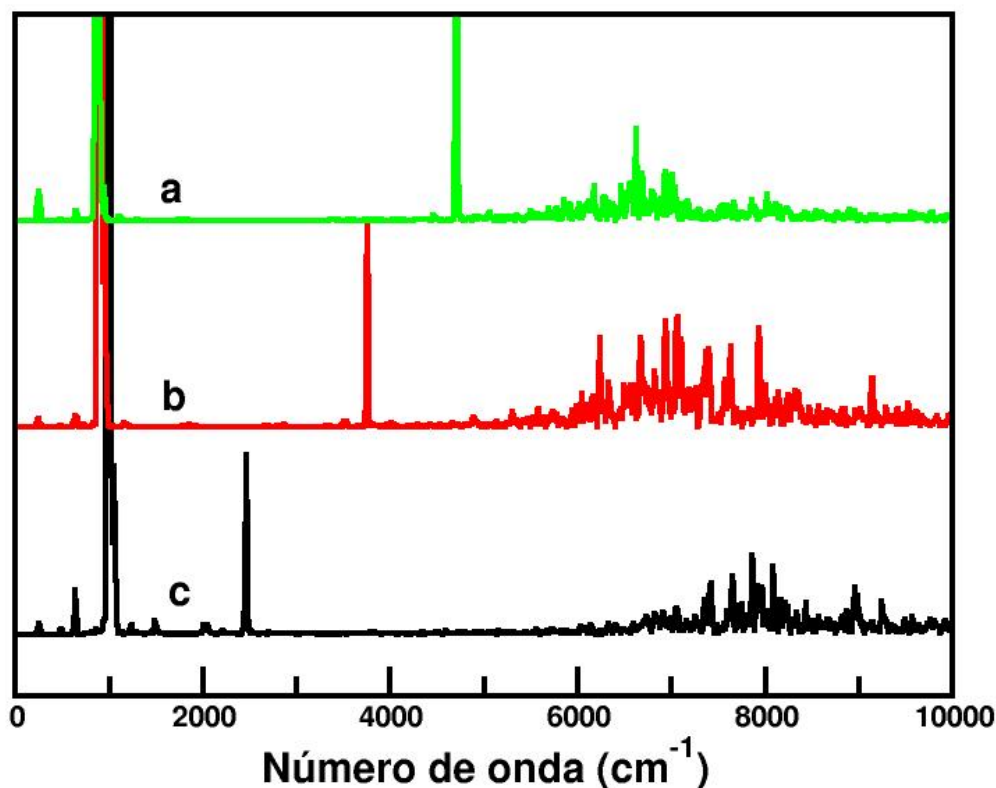


Figura 15. Espectros IR de la superficie de la zeolita LTA a diferentes valores de la constante de fuerza del potencial armónico del enlace OH. a) 89.3509  $\text{eV/\text{Å}^2}$ ; b) 62.3509  $\text{eV/\text{Å}^2}$ ; c) 39.3509  $\text{eV/\text{Å}^2}$

También se observa que las frecuencias relacionadas con la flexión del ángulo SiOH mostraron una tendencia contraria, es decir, las señales presentaron un corrimiento hacia el rojo. Esta observación tiene sentido si se considera, por un lado, que al hacer el enlace OH más rígido existe menos probabilidad de acoplar los movimientos vibracionales del enlace OH y del ángulo SiOH. Este corrimiento es de unos  $200\text{ cm}^{-1}$ , lo cual concuerda con las evidencias experimentales de que la fuerza del enlace OH afecta la flexión del ángulo SiOH. Adicionalmente se observa la misma tendencia para la banda por encima de  $6000\text{ cm}^{-1}$ . Como se mencionó anteriormente, esta banda corresponde al movimiento de torsión de los diferentes hidrógenos alrededor del enlace SiO. Otra manera de entender que a mayor rigidez del enlace OH pierda energía la vibración del ángulo SiOH y la torsión OSiOH, es considerar que la energía total del sistema permanece constante, debido a que los cálculos se realizan en el ensamble microcanónico. La energía necesaria para hacer vibrar el enlace OH a mayores frecuencias es suministrada por los demás modos vibracionales, debido a que el sistema permanece aislado y no se encuentra en contacto con un termostato que le garantice el flujo de energía para mantener las señales, correspondientes a la vibración angular y de torsión, a las mismas frecuencias.

Un aspecto interesante de los resultados mostrados en la Figura 15 es que las frecuencias de vibración por debajo de  $600\text{ cm}^{-1}$  permanecen inalteradas a pesar del cambio en la constante de fuerza del enlace OH. Este resultado da mayor credibilidad al hecho de que las bandas asociadas a esas frecuencias corresponden a la rotación del enlace OH en el espacio. Como veremos mas adelante, este movimiento está desligado de la rotación del hidrogeno alrededor del enlace SiO, movimiento relacionado exclusivamente con el ángulo de torsión en la superficie.

De manera análoga, se calculó el espectro IR para la superficie de la zeolita LTA, utilizando el potencial de Morse y variando las constantes de fuerza. En este caso también se utilizaron tres valores de la constante de fuerza  $D_0$ , 3.8246, 8.8246 y 14.8246 eV, los cuales se tradujeron en bandas en el espectro IR a 3003, 3756 y  $4388\text{ cm}^{-1}$ . En la Figura 16 se aprecian los espectros para estas simulaciones. En este caso también se observó un corrimiento marcado de la señal correspondiente al ángulo SiOH, como consecuencia del aumento en la fuerza del enlace OH. La consistencia en los resultados, a pesar de la diferencia de potencial utilizado, también es una forma de validar que los resultados que obtenemos con nuestro campo de fuerza son formalmente correctos.

En vista de la influencia tan marcada que tiene la variación de la rigidez del enlace OH sobre las señales debidas la vibración del ángulo SiOH y a las señales de la torsión OSiOH, decidimos evaluar si la variación de la constante de torsión tendría algún efecto sobre las demás señales del espectro IR de la zeolita LTA.

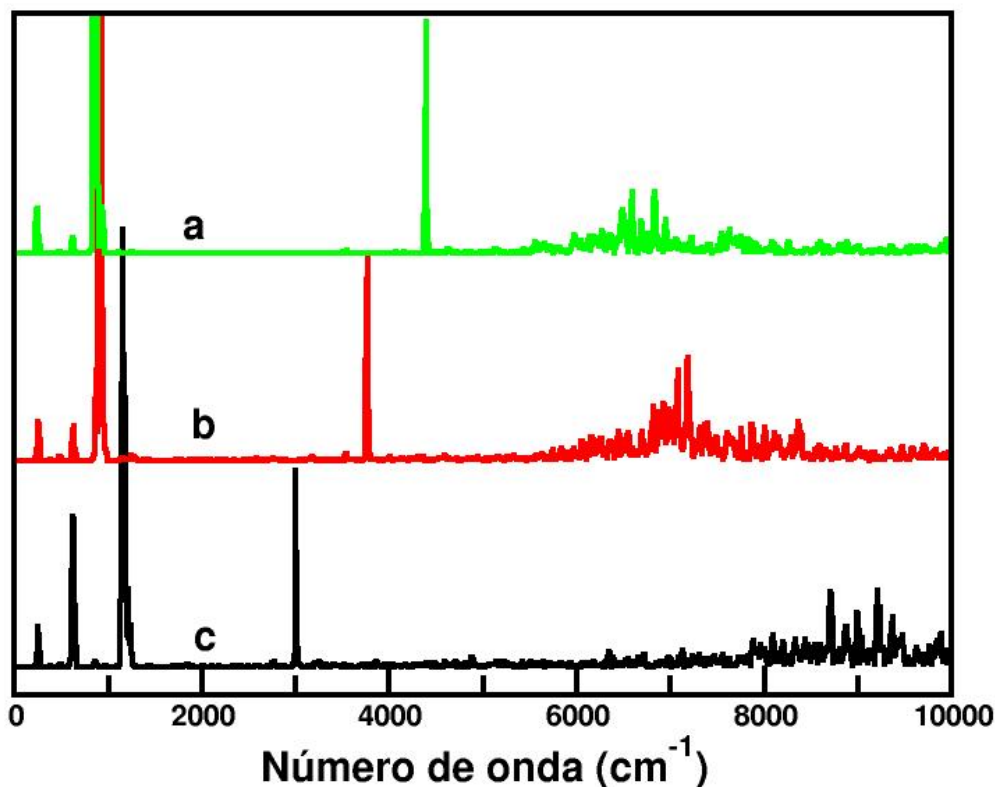


Figura 16. Espectros IR de la superficie de la zeolita LTA, a diferentes valores de la constante  $D_0$  del potencial de Morse para el enlace OH. a) 3.8246 eV; b) 8.8246 eV; c) 14.8246 eV.

La Figura 17 muestra los espectros IR de la superficie de la zeolita LTA cuando se varia la constante de torsión. El cambio de la constante no tiene efecto sobre las señales debidas a los demás modos vibracionales de la superficie del material. Sin embargo, el cambio en la banda, debida a la torsión, es dramático. A medida que se disminuye la constante de torsión, la banda se desplaza a menores frecuencias, adicionalmente se hace más angosta y se divide en dos bandas como se aprecia en la Figura 17b.

Cabe anotar que a pesar que no se muestran los espectros IR cuando se utiliza el potencial armónico, para el enlace OH, los resultados son esencialmente los mismos.

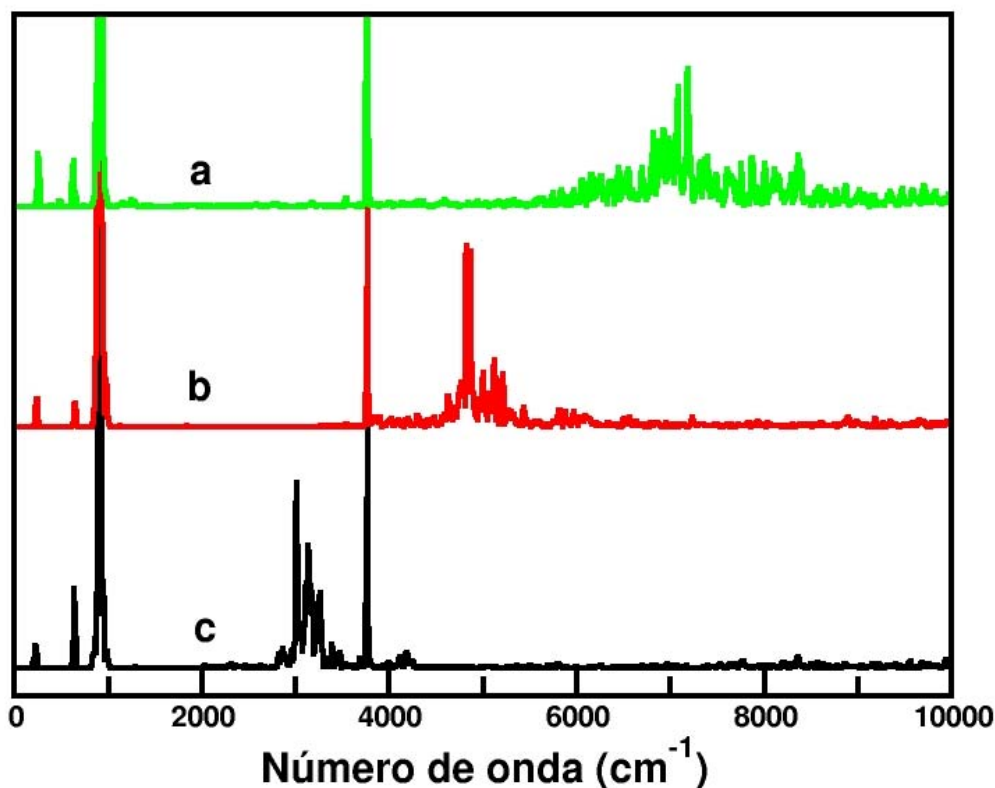


Figura 17. Espectros IR de la superficie de la zeolita LTA utilizando el potencial de Morse para el enlace OH. Aparecen tres valores diferentes de la constante de torsión OSiOH. a) 2.0 eV; b) 1.0 eV; c) 0.4 eV

De la Figura 7 se intuye que para el modelo de la superficie externa de las zeolitas, es necesario contar con un potencial de torsión para garantizar que el grupo OH de la superficie se mantiene apuntando hacia el exterior del material. De otra manera, el hidrógeno giraría libremente alrededor del enlace SiO, apuntando en algunas ocasiones hacia el interior de las cavidades del material. Precisamente, para mantener el grupo OH apuntando hacia el exterior de la zeolita la barrera energética del potencial de torsión debe ser lo más alta posible. ¿Qué tan alta?, no lo sabemos con seguridad. Para evitar el solapamiento con las demás señales de interés, decidimos mantener esta banda en la región de alta frecuencia. Sin embargo esta explicación no resuelve la pregunta inicial sobre la estructura ancha de

la banda de torsión a valores altos de la constante que aparecen en la Figura 17.

Para entender un poco mejor los resultados de la Figura 17, en especial la aparición de múltiples líneas a medida que aumenta la constante de torsión, decidimos graficar el potencial de torsión en función del ángulo. En la Figura 18 se observa el potencial de torsión a dos valores de la constante, i.e. 1.0 y 2.0 eV. Los mínimos del potencial corresponden a localizar los átomos O y H, de los extremos de la estructura OSiOH, en posición trans. Por otro lado los máximos ocurren cuando los átomos O y H de esta estructura se encuentran en posición eclipsada.

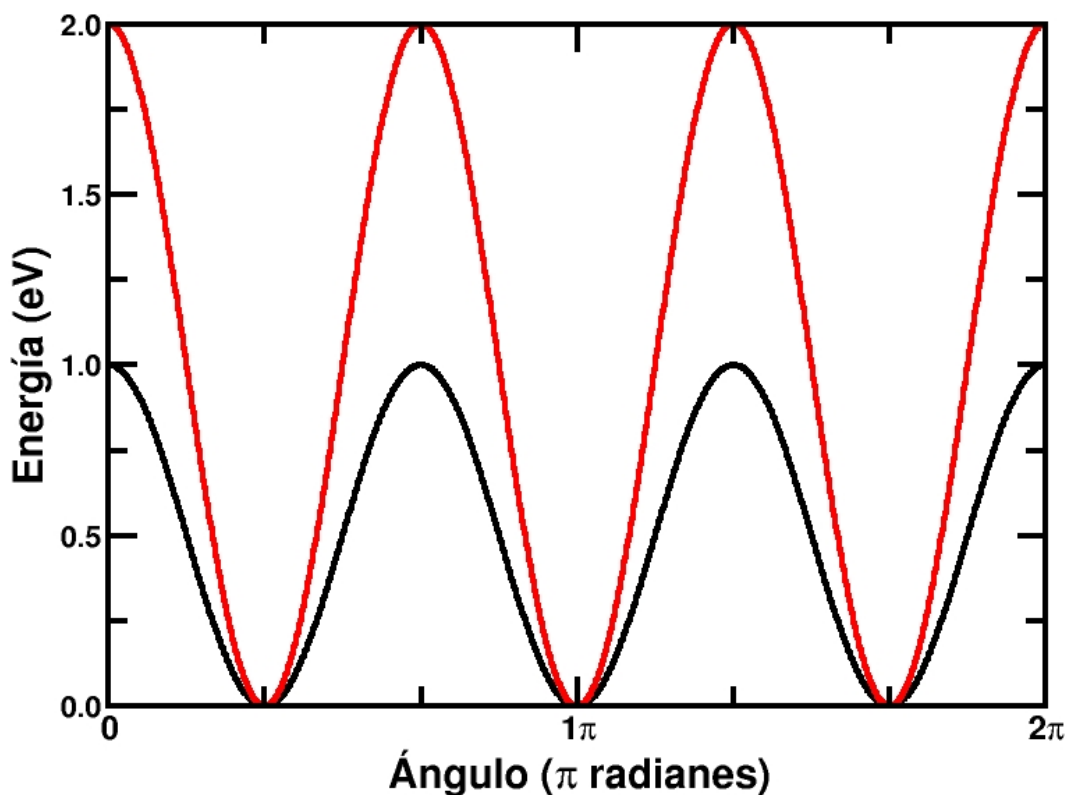


Figura 18. Potencial de torsión para la estructura OSiOH de la superficie de la zeolita LTA. Constante de torsión de 1 eV y 2 eV para las líneas negra y roja, respectivamente.

Como se aprecia en la Figura 18, a medida que se aumenta la constante, la barrera energética para la rotación del hidrógeno se hace mayor. Adicionalmente, el pozo de potencial se hace menor. Consideramos que a

medida que aumenta la constante existe una partición de energía entre todos los átomos de hidrógeno, de manera que la banda se ensancha. Por el contrario, si se disminuye la barrera energética, la mayoría de átomos comparten la misma energía rotacional, puesto que la superficie de energía es relativamente plana. Esta explicación suena razonable, pero se podría pensar que lo mismo debería suceder con las señales correspondientes al enlace OH, por ejemplo. Sin embargo, es necesario tener en cuenta que la energía del potencial armónico, o de Morse, para el enlace OH es mayor en, por lo menos, un orden de magnitud por  $\text{\AA}^2$ .

La fuerza restauradora en el enlace armónico hace que las partículas se muevan a lo largo del enlace unos pocas centésimas de  $\text{\AA}$ . Mientras que la fuerza restauradora de la torsión le permite al hidrógeno moverse décimas de  $\text{\AA}$ . Nuestros resultados sugieren que es necesario desarrollar experimentos de IR sobre superficies de zeolitas que nos permitan entender completamente el funcionamiento dinámico de estos materiales.

Finalmente, para determinar como afecta la constante armónica del ángulo SiOH la localización de las señales en el espectro IR, de la superficie de la zeolita LTA, se desarrollaron las simulaciones de DM. La Figura 19 muestra los espectros correspondientes a esta variación. De la Figura se concluye que la señal debida a la vibración del ángulo aumenta de  $916\text{ cm}^{-1}$  a  $1192$  y llega hasta  $1635\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente para los valores de la constante de fuerza de 2.0964, 4.0964 y 8.0964  $\text{eV/rad}^2$ . Se observa adicionalmente que la señal debida a la vibración del enlace OH permanece invariable, mientras que la de la banda de torsión sufre un cambio significativo. Esto implica que existe un acoplamiento fuerte entre el ángulo SiOH y la torsión OSiOH para este material.

#### **4.6 INFLUENCIA DEL GRADO DE MOVILIDAD SOBRE LOS ESPECTROS IR DE LA ZEOLITA LTA**

Nosotros también probamos el efecto que tenía el grado de movilidad de la zeolita sobre el espectro IR. Para llevar a cabo este estudio se utilizaron diferentes modelos de la zeolita LTA que se diferenciaban porque antes de iniciar la simulación se creaba una lista de los átomos que permanecerían inmóviles durante la corrida.

De esta manera se escogieron sistemas donde a todos los átomos se les permitía plena libertad de movimiento y gradualmente se congelaban algunos átomos hasta terminar con solo los grupos SiOH y finalmente OH móviles.

Con estas simulaciones pretendíamos además determinar como era el solapamiento de las señales debidas a las vibraciones naturales de la red y las vibraciones de los átomos de la superficie del material.

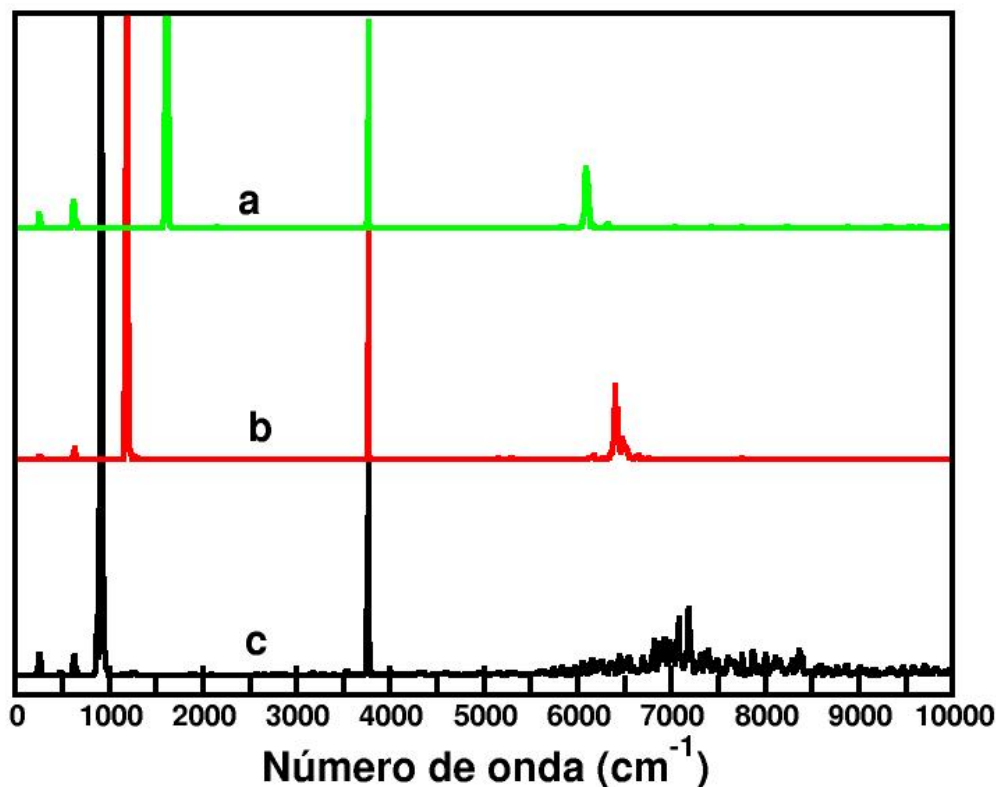


Figura 19. Espectro IR de la superficie de la zeolita LTA, utilizando el potencial de Morse, variando la constante armónica del ángulo SiOH. a) 8.0964 eV/rad<sup>2</sup>; b) 4.0964 eV/rad<sup>2</sup>; c) 2.0964 eV/rad<sup>2</sup>.

En la Tabla 12 aparece el número de átomos móviles, de la zeolita LTA, correspondientes a las simulaciones de donde se obtuvieron los espectros que aparecen en la Figura 20. De los espectros podemos concluir que a medida que aumenta la movilidad de la zeolita se desaparecen las señales de la superficie del material. Es necesario resaltar que este es un defecto de la metodología utilizada para calcular el espectro, ya que la relación entre átomos de la superficie y los del interior del material es de 1 a 21, es decir que las señales de los átomos de la superficie no son estadísticamente representativas, por lo tanto quedan mimetizadas en la línea base. Sin embargo, es necesario recalcar que no por esto las líneas están ausentes del espectro, sino porque las bandas correspondientes a los átomos de la parte

interna de la estructura son más intensas. También es necesario mencionar que en nuestros estudios no hemos tenido en cuenta las correcciones de la intensidad de las bandas. De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 20 es posible separar el movimiento de la parte interna de la zeolita del movimiento de la superficie externa, sin correr el riesgo de cometer un error.

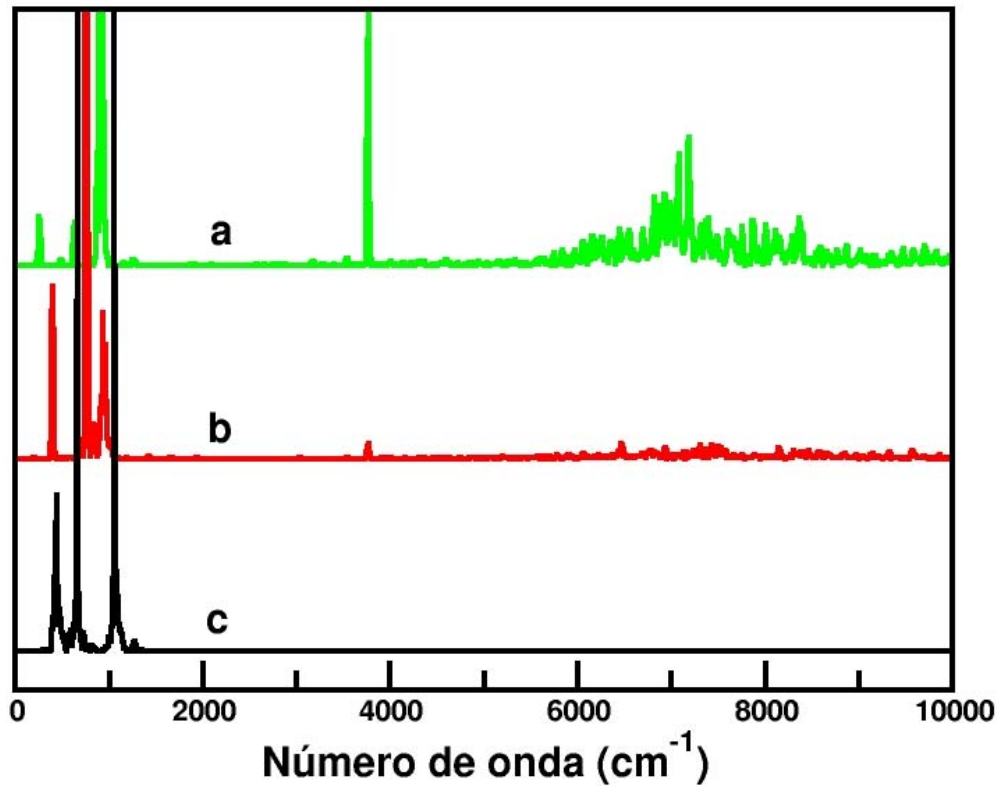


Figura 20. Influencia del grado de movilidad de los átomos de la zeolita LTA sobre el espectro IR utilizando el potencial armónico. a) OH móviles b) SiOH móviles c) SiOH + 58% de los átomos de la red móviles c) Estructura totalmente móvil.

Tabla 12. Grado de movilidad del microcristal de zeolita LTA

| Estructura | Descripción  | Grado de movilidad (%) | Átomos móviles totales (No.) | Átomos móviles del grupo silanol (No.) |    |    | Átomos móviles de la red silíceea (No.) |    |
|------------|--------------|------------------------|------------------------------|--|----|----|---|----|
|            |              |                        |                              | H                                      | O  | Si | O                                       | Si |
| A          | OH móviles   | 3                      | 64                           | 32                                     | 32 | 0  | 0                                       | 0  |
| B          | SiOH móviles | 4                      | 96                           | 32                                     | 32 | 32 | 0                                       | 0  |

|   |                        |     |      |    |    |    |      |     |
|---|------------------------|-----|------|----|----|----|------|-----|
| D | Estructura total móvil | 100 | 2160 | 32 | 32 | 32 | 1392 | 672 |
|---|------------------------|-----|------|----|----|----|------|-----|

Después del análisis detallado de la influencia de la constante de fuerza y del grado de movilidad sobre el espectro IR de la zeolita LTA, podemos concluir que el campo de fuerza, que desarrollamos en este trabajo, es suficientemente robusto para ser utilizado en otro tipo de estudios relacionados con la adsorción de moléculas orgánicas en la superficie de las zeolitas.

## CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

El desarrollo de este trabajo de investigación permite contribuir al conocimiento sobre las condiciones de simulación de la superficie externa como base para entender el mecanismo de los procesos superficiales en zeolitas, de donde se concluye que:

- A partir de un campo de fuerza que incluye potenciales de 2, 3 y 4 cuerpos se realizaron simulaciones de dinámica molecular empleando el programa DIZZY, obteniéndose espectros IR comparables a los experimentales reportados en literatura en la región de baja frecuencia, donde se observan las señales características de la parte interna de la zeolita LTA.
- Se identificaron señales espectrales características para grupos silanol ubicados en la superficie externa de una zeolita de prueba LTA silíceo, diferenciando entre oxígenos externos e internos dando pauta en la consecución de nuevos parámetros para el modelamiento molecular de la superficie externa de zeolitas.
- Partiendo del hecho de que la vibración atómica en los grupos OH es un factor determinante en los procesos de adsorción como punto de primer encuentro ante una molécula de adsorbato, se emplearon dos formas de potencial para describir esta interacción, referidas al potencial armónico y al potencial Morse con las cuales se observa una concordancia en las señales obtenidas por los dos tipos de potencial.

Para continuar con la línea de investigación relacionada con el conocimiento de los procesos superficiales mediados por zeolitas, se propone adelantar las siguientes actividades:

- Aplicar el campo de fuerza desarrollado en la simulación de la adsorción de moléculas sobre la superficie externa de la zeolita LTA
- Aplicar el campo de fuerza desarrollado a otros tipos de zeolitas para

determinar la portabilidad de los parámetros encontrados en este estudio.

- Llevar a cabo mediciones espectroscópicas, rigurosamente controladas, que permitan la asignación de las señales debidas a la rotación de los hidrógenos alrededor del enlace SiO.

## BIBLIOGRAFÍA

- W. Souverijns, A. Houvenaghel, E. J. P. Feijen, J. A. Martens and P. A. Jacobs, *Journal of Catalysis*, 174 (1998) 201
- W. Souverijns, J. A. Martens, G. F. Froment and P. A. Jacobs, *Journal of Catalysis*, 174 (1998) 177
- E. F. S. Aguiar, M. L. Murta Valle, M. P. Silva, D. F. Silva, *Zeolites*, 15 (1995) 620
- A. Jentys, H. Tanaka and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 2254
- P. Pramatha and P. K. Dutta, *Zeolites: A Primer*, En: S. M. Auerbach, K. A. Carrado and P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, 2003
- G. Sastre, A. Chica and A. Corma, *Journal of Catalysis*, 195 (2000) 227
- J. M. Thomas, R. G. Bell, C. R. A. Catlow, *Zeolites and Related Molecular Sieves*, In *Handbook of Heterogeneous Catalyst*, Vol. 1, Wiley-Vch, Weinheim, Germany, 1997, p.p. 286 En A. Jentys et al, *Op. Cit*, pp. 2254
- B. Slater, C. R. A. Catlow, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki and M. A. Camblor, *Angewandte Chemie-International*, Edition 41, 7 (2002) 1235
- L. Whitmore, B. Slater and C. R. A. Catlow, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2 (2000) 5354
- B. Slater, J. O. Titiloye, F. M. Higgins and S. C. Parker, *Current Opinion In Solid State & Materials Science*, 5 (2001) 417
- S. M. Auerbach, K. A. Carrado and P. K. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, Marcel Dekker Inc., New York, 2003

J. F. Denayer, W. Souverijns, P. A. Jacobs, J. A. Martens and G. V. Baron, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 4588

C. Blanco and S. M. Auerbach, *J. Phys. Chem. B.* 107 (2003) 2490

P. Bosch e I. Schifter, *La zeolita una piedra que hierve*, Segunda Edición, La ciencia para todos, Fondo de Cultura Económica, México, D.F., 1997, ISBN 968-16-5257-6

M. F. Ottaviani, X-G Lei, Z. Liu and N. J. Turro, *Phys. Chem. B.* 105 (2001) 7954

Database Of Zeolite Structures, Animated Drawing Of Framework Type LTA  
<<http://crystals.ethz.ch/IZA-SC/3D-images/JmolViewer.php?cifname=LTA&FTC=LTA&acell=%2011.919&bcell=%2011.919&ccell=%2011.919&alpha=%2090.000&beta=%2090.000&gamma=%2090.000>>

H. Van Koningsveld, *Atlas Of Zeolite Framework Types: Building Scheme For LTA*, <<http://www.iza-structure.org/databases/ModelBuilding/LTA.pdf>>

K. S. Smirnov, D. Bougeard, *Journal of Molecular Structure*, 348 (1995)155

E. Yoda, J. N. Kondo and K. Domen, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 1464

T. Montanari, M. Bevilacqua, G. Busca, *Applied Catalysis A General*, 307 (2006) 21

R. Ugo, *Molecular Models: A Chemical Approach to the Nanoworld of the Silica Surface*, Università Degli Studi di Milano, Istituto di Scienze e Tecnologie Molecolari – Cnr di Milano, <[www.cima.unimi.it/%5CAllegDotRic%5CConferenza %20Ugo.ppt](http://www.cima.unimi.it/%5CAllegDotRic%5CConferenza%20Ugo.ppt)>

M. Ostroumov Fink, L. E. Ortiz Hernández, P. Corona Chavez, *Zeolitas de México: Diversidad mineralógica y aplicaciones*  
<<http://smm.iim.umich.mx/zeolitas.htm>>

S. M. Auerbach, <[http://samson.chem.umass.edu/~auerbach/pub\\_pdf/pap30.pdf](http://samson.chem.umass.edu/~auerbach/pub_pdf/pap30.pdf)>

A. Lam, A. Rivera, *Microporous and Mesoporous Materials*, 91 (2006) 181

N. J. Turro, X.-G. Lei, W. Li, Z. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* 122 (2000) 11649

- J. N. Kondo, E. Yoda, H. Ishikawa, F. Wakabayashi, K. J. Domen, *Catal.*, 191 (2000) 275
- A. Gutiérrez-Alejandre, M. A. Larrubia, J. Ramírez, G. Busca, *Vibrational Spectroscopy*, 41 (2006) 42
- A. Jentys, R. R. Mukti and J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B*, Published On Web 08/17/2006
- W. Mozgawa, W. Jastrzębski, M. Handke, *Journal of Molecular Structure*, 792–793 (2006) 163
- Ch. E. Webster, A. Cottone and R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 121 (1999) 12127
- M. Ghiaci, A. Abbaspur, R. J. Kalbasi, *Applied Catalysis A: General*, 298 (2006) 32
- S. Bordiga, C. Lamberti, F. Geobaldo, A. Zecchina, G. Turnes Palomino, A. Zecchina, *Langmuir*, 11 (1995) 527
- T. Armaroli, L. J. Simon, M. Digne, T. Montanari, M. Bevilacqua, V. Valtchev, J. Patarin, G. Busca, *Applied Catalysis A General*, 306 (2006) 78
- M. Bevilacqua, T. Montanari, E. Finocchio, G. Busca, *Catalysis Today*, 116 (2006) 132
- D. Bougeard, K. S. Smirnov and E. Geidel, *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000) 9210
- M. Arab, D. Bougeard and K. S. Smirnov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 1957
- J. L. De Macedo, S. C. L. Dias, J. A. Dias, *Microporous and Mesoporous Materials*, 72 (2004) 119
- J. González-Hernández, J. F. Pérez-Robles, F. Ruiz y J. R. Martínez, *Superficies y Vacío*, 11 (2000) 1
- A. Burneau and C. Carteret, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000) 3217
- S. Ramírez, P. Schacht, J. Ancheyta, *J. Mex. Chem. Soc.* 49 (2005) 271

- V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard, Surface Science, 368 (1996) 147
- V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard, Chemical Physics, 202 (1996) 53
- D. Bougeard, C. Brémard, D. Dumont and M. Le Maire, J. M. Manoli and C. Potvin, J. Phys. Chem. B, 102 (1998) 10805
- E. M. Flanigen, H. Khatami, H. A. Szymanski, Adv. Chem. Ser., 101 (1971) 201.
- K. S. Smirnov, D. Bougeard, Catalysis Today, 70 (2001) 243
- E. J. Heilweil, M. P. Casassa, R. R. cavanagh and J. CJ. Stephenson, Chem. Phys. 82 (1985) 5216
- C. C. Perry and X. Li, J. Chem. Soc., Faraday Trans., 87(1991) 761
- G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I, Spectra of Diatomic Molecules. Second Edition, Van Nostrand Reinhold Company
- C. Marcolli, P. Lainé, R. Bühler and G. Calzaferri, J. Phys. Chem. B, 101 (1997) 1171
- P. Bornhauser and D. Bougeard, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 36
- C. Brémard and D. Bougeard, Ad. Mater, Vol. 7, 1 (1995) 10-25
- D. Dumont, D. Bougeard, Spectrochimica Acta Part A, 51 (1995) 1671
- H. Jobic, K. S. Smirnov, D. Bougeard, Chemical Physics Letters, 344 (2001) 147
- H. Jobic, Specfrochim. Actu, 48a (1992) 293
- K. S. Smirnov, D. Bougeard, J. Phys. Chem, 97 (1993) 9434
- K. S. Smirnov, D. Bougeard and P. Tandon, J. Phys. Chem. A. 110 (2006) 4516
- D. C. Rapaport, The Art of Molecular Dynamics Simulation, Cambridge University Press, Cambridge, 1995

- D. Frenkel and B. Smit, Understanding molecular simulations, Academic Press, Londres, 1996
- J. O. M. Herrera, L. Coelho Paes, A. M. Canavarro Benites, R. Marchiori, S. P. Machado, B. C. Machado, Quim. Nov, Vol. 29, 2 (2006) 269
- F. Jensen, Introduction to Computational Chemistry, Jhon Wiley.& Sons, Chichester, 1999, pp. 6
- G. Cuevas y F. Cortés, Introducción a la química computacional, Fondo de Cultura Económica, México, 2003, pp. 28
- I. Hussain, J. O. Titiloye, Microporous and Mesoporous Materials, 85 (2005) 143
- E. Jaramillo and S. M. Auerbach, J. Phys. Chem B, 103 (1999) 9589
- X. Guo, S. Huang, J. Teng, Z. Xie, Acta Phys. -Chim. Sin, Vol 22, 3 (2006) 270
- J. B. Foresman and A. Frisch, Exploring chemistry with electronic structure methods, Second Edition, Gaussian, Inc., Pittsburg, 1996, ISBN 0-9636769-3-8
- A. Szabo and N. S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory, Dover Edition, New York, 1989, ISBN 0-486-69186-1
- S. W. Rick, S. J. Stuart, and B. J. Berne, J. Chem. Phys. 101 (October, 1994) 6141
- E. Demiralp, T. Çağın and W. A. Goddard, A. William, Physical Review Letters, 82 (February, 1999) 1708
- P. Demontis, G. B. Suffritti, S. Quartieri, E. S. Fois, A. Gamba, J. Phys. Chem, 92 (1988) 867
- N. J. Henson, Phd Thesis, Oxford University, 1996
- C. Blanco and S. M. Auerbach, J. Am. Chem Soc, 124 (2002) 6250
- S. M. Auerbach, N. J. Henson, A. K. Cheetham and H. I. Metiu, J. Phys. Chem, 99 (1995) 10600

Y. Wang, J. Zhuang, G. Yang, D. Zhou, D. Ma, X. Han and X. Bao, Phys. Chem. B, 108 (2004) 1386

K. Kleestorfer, A. Jentys and H. Vinek, Simulation of catalytic materials

Theory of molecular dynamics simulations, <[http://www.ch.embnet.org/MD\\_tutorial/pages/MD.Part1.html](http://www.ch.embnet.org/MD_tutorial/pages/MD.Part1.html)>

D. Irrarázabal, S. Michael, Estudio del orden a nivel atómico en sistemas magnéticos y amorfos por medio de simulación computacional, Universidad de Santiago de Chile, 2003

A. Hassanali and S. J. Singer, (May 15, 2006) <<http://www.chemistry.ohio-state.edu/%7Esinger/Publications/HassanaliSinger2006.pdf>>

C. Carteret, Spectrochimica Acta Part A, 64 (2006) 670

D. M. Abril Campos y C. Blanco Tirado, Memorias XIV Congreso Colombiano de Química, Armenia, 2006

American Institute of Physics Handbook, Third Edition, Mcgraw-Hill Book Company, New York, 1972, pp. 7-179

J. A. Atias and H. De Lasa, Ind. Eng. Chem. Res., 43 (2004) 4709

S. H. Bauer, Journal of Chemical Education, Vol. 76, 3 (March, 1999) 440

T. Buc̃Ko, J. Hafner and L. Benco, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 7345

M. Cook and W. C. Conner En M. M. Treacy, J. B. K. Marcus, M. E. Bisher and J. B. Higgins, Editors, Proceedings Of The 12th International Zeolite Conference, P. Warrendale,: Materials Research Society, 1999, pp. 409

D. E. De Vos, M. Dams, B. F. Sels, P. A. Jacobs, Chem. Rev, (2002) 3615

J. T. Fermann, T. Moniz, O. Kiowski, T. J. Mcintire, S. M. Auerbach, T. Vreven and M. J. Frisch, J. Chem. Theory Comput. Received May 2, 2005

P. Bornhauser and D. Bougeard, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 36

R. Haberlandt, J. Karger, Chem. Eng. J., 74 (1999) 15

- A. Jentys, R. W. Grimes, J. D. Gale and R. A. Catlow, *J. Phys. Chem*, 97 (1993) 13535
- D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, 84<sup>th</sup> Edition, CRC Press, 2003 – 2004. pp. 9-85
- D. A. Mcquarrie, *Statistical Mechanics*, Harper and Row, 1976
- P. Z. Çulfaz, *Synthesis of MFI type zeolite membranes in a continuous system*, Thesis Master of Science in Chemical Engineering, Graduate School of Natural and Applied Sciences of Middle East Technical University, 2005
- B, Rose. *Tables Internationales de Constantes Sélectionnées, Dones Spectroscopiques Relatives Aux Moléculas Diatomiques*, Pergamon Press, 1970
- R. Rungsirisakun, T. Nanok, M. Probst and J. Limtrakul, *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 24 (2005) 373
- N. Sathyamurthy and T. Joseph, *Journal of Chemical Education*, Vol. 61, 11 (November, 1984) 968
- A. Schüring, S. M. Auerbach, S. Fritzsche and R. Haberlandt, [Documento Electrónico] <[http://samson.chem.umass.edu/~auerbach/pub\\_pdf/pap53.pdf](http://samson.chem.umass.edu/~auerbach/pub_pdf/pap53.pdf)>
- W. Song, R. C. Justice, C. A. Jones, V. H. Grassian and S. C. Larsen, *Langmuir*, 20 (2004) 4696