

**Universidad de la Habana  
Facultad de Física**

**Estudio computacional de las propiedades  
estructurales, vibracionales y elásticas  
de zeolitas con topología MFI  
en condiciones de alta presión**

**Tesis presentada en opción al Título Académico de Máster en Ciencias Físicas.**

**Autor: Lic. Carlos Torres Pupo**

**Tutor: Dr. Jorge Gulín González**

**La Habana  
2014**

*Dedicado a mi familia  
por su amor y su apoyo permanente.*

*Agradezco a todas las personas que han hecho posible la realización de esta investigación, especialmente:*

- *A mi tutor, el Dr. Jorge Gulín; su dirección ha constituido un estímulo constante que me ha permitido madurar tanto en el plano personal como académico y desarrollar esta tesis en un cálido ambiente de trabajo.*
- *A los claustros de las carreras de Física de las Universidad de la Habana y la de Oriente.*
- *A los trabajadores y al consejo de dirección de la Facultad 6, de la Universidad de las Ciencias Informáticas por el apoyo del que he disfrutado para escribir esta tesis.*
- *Al Dr. Julian D. Gale, del Nanochemistry Research Institute, Curtin University, Australia, por sus sabias orientaciones.*
- *Al pueblo cubano y sus líderes históricos, que han hecho posible la educación universitaria para todos por igual.*

## Resumen

El comportamiento de estructuras cristalinas en condiciones de alta presión ha estado en el foco de diversos estudios experimentales y teóricos en las últimas décadas. En el caso de las zeolitas estas investigaciones se justifican por el hecho de que varias de sus aplicaciones industriales ocurren en tales condiciones. Entre las zeolitas estudiadas se destacan las que presentan topología del enrejado MFI, utilizadas en la industria petroquímica, cuyos miembros más importantes son la silicalita-1 y la ZSM-5. Esta investigación utilizó el método de la Mecánica Molecular y la técnica de Minimización de Energía a presión constante, para estudiar las características estructurales, vibracionales y elásticas de las zeolitas silicalita-1 y ZSM-5 (con una relación Si/Al = 11), en condiciones de alta presión ( $\leq 7.0$  GPa). Los resultados obtenidos muestran importantes deformaciones en los parámetros de la celda elemental y modificaciones apreciables en las dimensiones de los canales de ambas zeolitas. Las distancias de enlace entre los átomos que forman las estructuras muestran poca variación, mientras que sus ángulos se modifican apreciablemente. El espectro vibracional también sufre modificaciones con la presión observándose que la banda de  $385\text{ cm}^{-1}$  se deforma, disminuye en intensidad y se desplaza hacia mayores números de onda. Ambas zeolitas muestran anisotropía mecánica, siendo más rígidos en la dirección [100] y más compresibles hacia [010]. Cuando se retira la presión la topología de los materiales se recupera, así como su espectro vibracional, sugiriendo el carácter reversible del proceso. Finalmente, la presencia del aluminio provoca mayores deformaciones y distorsiones estructurales en las zeolitas estudiadas. Los resultados de las simulaciones concuerdan con los obtenidos por otros autores mediante experimentos de espectroscopia Raman e Infrarroja y de difracción de rayos X.

# Índice

Introducción .....	1
1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión. ....	7
1.1 Zeolitas con topología MFI.....	8
1.2 Propiedades y aplicaciones de las zeolitas. ....	11
1.3 Comportamiento de las zeolitas en condiciones de alta presión. ....	13
2. Métodos de simulación basados en la Mecánica Molecular. ....	20
2.1 Simulación computacional.....	20
2.2 Mecánica Molecular.....	22
2.2.1 Polarizabilidad. ....	26
2.2.2 Condiciones de frontera y truncamiento de potenciales.....	28
2.3 Minimización de la energía.....	29
2.3.1 Criterios de convergencia.....	33
3. Estructuras estudiadas y metodología computacional.....	34
3.1 Estructuras estudiadas. ....	34
3.2 Potencial utilizado.....	35
3.3 Optimización a presión constante. ....	37
3.4 Cálculo de las propiedades.....	39
3.4.1 Función de distribución radial.....	39
3.4.2 Constante elástica y módulos de elasticidad. ....	41
3.4.3 Espectro vibracional.....	44
3.4.4 Cuantificando el desorden.....	46
4. Resultados y discusión.....	48
4.1 Estudio de la silicalita-1.....	48
4.1.1 Parámetros.....	48
4.1.2 Función de distribución parcial.....	54
4.1.3 Espectro vibracional.....	56
4.1.4 Propiedades elásticas.....	59
4.1.5 Estudio de la relajación. ....	63
4.2 Estudio de la ZSM-5. ....	65

4.2.1 Parámetros.....	65
4.2.2 Función de distribución parcial.....	71
4.2.3 Espectro vibracional.....	73
4.2.4 Propiedades elásticas.....	75
4.2.5 Estudio de la relajación.....	77
Conclusiones y recomendaciones.....	79
Conclusiones.....	79
Recomendaciones.....	80
Referencias bibliográficas.....	81

### Introducción

Las zeolitas son aluminosilicatos<sup>1</sup> cristalinos microporosos con un sistema de canales y cavidades bien definidos [1-3]. Debido a su capacidad para actuar como tamices moleculares, separando y almacenando moléculas, han estado en el foco de investigaciones por más de 60 años; en la actualidad son empleadas en diversos campos tecnológicos tales como: la catálisis, la adsorción y separación de gases, la fotoquímica y la nanoquímica [1-3]. En este contexto, las zeolitas con enrejado de topología MFI, particularmente la zeolita sintética ZSM-5 (del inglés *Zeolite Socony Mobil 5*), se destaca por su amplio uso en la industria petroquímica [4-12].

La zeolita ZSM-5, patentada por Argauer y Landolt [13], es el miembro más importante de la familia MFI, que se caracterizan por un alto porcentaje de silicio, generalmente 10 átomos de silicio por cada uno de aluminio ( $\text{Si/Al} > 10$ ). La zeolita ZSM-5 está formada por 96 átomos T (T = silicio o aluminio) y 192 de oxígeno, típicamente cristaliza en el grupo espacial  $Pnma$ , con simetría ortorrómbica y constantes de red:  $a = 20.1 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.9 \text{ \AA}$  y  $c = 13.4 \text{ \AA}$  [1,14]. La variante todo silicio de la ZSM-5 es conocida como silicalita-1, formada por sílice pura ( $\text{SiO}_2$ ), por lo que su relación  $\text{Si/Al} = \infty$ . Su contraparte natural es la mutinaíta con una relación  $\text{Si/Al} = 7.6$  y constantes de red:  $a = 20.201 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.991 \text{ \AA}$  y  $c = 13.469 \text{ \AA}$  [15].

La importancia económica derivada de sus múltiples aplicaciones ha sido acompañada por diversas investigaciones para comprender los fenómenos y procesos físicos-químicos involucrados en esas aplicaciones industriales. Dentro de los procesos que han sido estudiados se encuentran las transiciones de fase de estos materiales en condiciones críticas de presión y temperatura [16,17]. Particularmente, el comportamiento de estos sistemas cuando son sometidos a altas presiones externas ha estado en el foco de diversos estudios experimentales y teóricos

---

<sup>1</sup> U otras variantes, como los aluminofosfatos.

[18-40]. La mayor parte de las investigaciones en este campo han estudiado la existencia de transformaciones estructurales cristal-cristal y cristal-amorfa, inducidas por presión. Este último fenómeno se conoce como amorfización inducida por presión (PIA, del inglés *pressure induced amorphization*) [16]. Las investigaciones, tanto de difracción de rayos X como de espectroscopia Infrarroja (IR) y Raman, han mostrado el carácter reversible del proceso al retirar la presión aplicada [21], dependiendo del valor máximo de esta última y de las características de la zeolita.

El proceso de PIA tiene marcada importancia debido a que las propiedades catalíticas y selectivas de las zeolitas varían de acuerdo al porcentaje de cristalinidad de la estructura. Por ejemplo, una reacción industrialmente relevante es la conversión de alcanos ligeros en compuestos aromáticos para la obtención de combustibles de alto octano, la zeolita ZSM-5 se utiliza para este tipo de reacciones [41-44]. Los experimentos muestran que la actividad óptima y la selectividad BTX (benceno, tolueno y xilenos) se hallan para una cristalinidad entre 50% - 85% [45].

Diversos autores han reportado que las zeolitas bajo compresión pueden transformarse en dos fases amorfas, una de baja (LDA, del inglés *low density amorphous*) con cierto orden estructural, y otra de alta densidad (HDA, del inglés *high density amorphous*) [63,64]. Esto sugiere que el proceso de amorfización ocurre progresivamente: a bajas presiones la fase amorfa de baja densidad coexiste con la fase cristalina. Las fases amorfas inducidas por presión de muchas zeolitas pueden retornar parcial o totalmente a la fase cristalina después de la descompresión [16,17,46]. El fenómeno de la ocurrencia de más de una fase amorfa con la misma composición química pero con diferentes densidades y entropías se conoce como poliamorfismo [38]. Usualmente, la topología del material en la fase cristalina se preserva en la fase LDA, pero se pierde en la HDA [39,40].



Yueqiao y col. [21] estudiaron el efecto de la presión en muestras de la silicalita-1 tanto sin calcinar (tal como fue sintetizada, con iones de tetrapropilamonio en el interior de sus canales) como calcinada, mediante espectroscopia Raman y difracción de rayos X. De acuerdo a esos autores la silicalita-1 calcinada sufre sucesivamente dos transiciones de fase durante la PIA, la LDA se inicia alrededor de los 1.5 GPa y comienza a evolucionar hacia la HDA alrededor de los 3 GPa, en este punto puede recristalizar si se retira la presión. Por encima de 11 GPa, solo existe la fase HDA y la amorfización es irreversible.

Entre las técnicas para estudiar los materiales se destaca la simulación computacional. Su aplicación ha sido proporcional al incremento en la velocidad del procesamiento de datos en las computadoras. A nivel atómico-molecular uno de sus objetivos es la determinación de la energía interna de un sistema de partículas como una función de sus coordenadas y a partir de ella obtener sus propiedades.

La energía del sistema puede ser calculada a partir de aproximaciones que utilizan métodos clásicos o cuánticos; en cada uno se han desarrollado un subconjunto de herramientas matemáticas para la solución del problema que interesa resolver. Entre las técnicas computacionales más utilizadas en el estudio de los sólidos se destacan por su nivel de aplicación la Minimización de la Energía, la Dinámica Molecular y el Método de Monte Carlo [47].

La simulación computacional supone un ahorro considerable en términos económicos, expresado en la disminución de los costos en materiales y experimentos. Además brinda una comprensión a escala microscópica de los procesos físicos y químicos de interés que es imposible obtener directamente de mediciones experimentales.

A pesar de que las propiedades de las zeolitas de la familia MFI han sido estudiadas ampliamente en los últimos años, restan un número de aspectos por dilucidar:

1. La determinación precisa de la presiones a la cuales ocurren las transiciones hacia las fases LDA y HDA.
2. Las características estructurales en condiciones de alta presión: ángulos y distancias de enlace, función de distribución radial, etc.; esto en general no se reporta en la literatura consultada.
3. Comportamiento elástico de los materiales, a partir de la determinación de las constantes elásticas y módulos elásticos.
4. El mecanismo estructural a partir del cual ocurre la pérdida de ordenamiento estructural. Es decir, qué papel desempeñan las unidades secundarias (por ejemplo, anillos de 5-miembros) y los ángulos durante este proceso.

Considerando lo antes expuesto se identificó el siguiente Problema Científico: ¿Cómo influyen las altas presiones externas ( $\leq 7.0$  GPa) en las propiedades estructurales, vibracionales y elásticas de zeolitas con topología del enrejado MFI?

Así, a partir de las potencialidades de la simulación computacional aplicada al estudio de materiales, se presenta como hipótesis de trabajo la siguiente: “La selección de un modelo adecuado basado en la Mecánica Molecular y la utilización de los métodos de minimización de la energía de la red permitirán la obtención de las propiedades de zeolitas con topología del enrejado MFI en condiciones de alta presión.”

El objetivo de esta investigación es el siguiente: Caracterizar dos zeolitas con topología de enrejado MFI en condiciones de alta presión, tanto en sus propiedades estructurales como vibracionales y elásticas.

Como objetivos específicos se establecieron los siguientes:

- i) Obtener las propiedades estructurales (ángulos, distancias de enlace, funciones de distribución radial y números de coordinación) de las estructuras estudiadas a alta presión.
- ii) Determinar otros parámetros que caracterizan estos materiales y que pueden tener impacto en las propiedades y posibles aplicaciones catalíticas, entre ellos están: la elipticidad, el espectro vibracional y las constantes elásticas.

La novedad científica consiste en la realización de un estudio computacional detallado de las zeolitas con topología del enrejado MFI (con y sin presencia de aluminio), en condiciones de alta presión, en el que se caracterizan estas estructuras tanto desde el punto de vista estructural como de otras propiedades vibracionales y elásticas, considerando lo reportado por el experimento. Esto permite tener una idea más completa del efecto de la presión a nivel local en estos materiales.

Este documento se divide en cuatro capítulos cuyo contenido se indica a continuación.

En el Capítulo 1 se realiza una descripción del material estudiado en nuestro trabajo, destacándose sus propiedades y aplicaciones. Se presentan algunos resultados, obtenidos por otros autores, relacionados con el comportamiento de los parámetros estructurales de las zeolitas con topología MFI en condiciones de alta presión.

En el Capítulo 2 se realiza una descripción de la técnica de simulación computacional mediante el método de la Mecánica Molecular. Se analizan aspectos como la forma funcional de la energía potencial y el método del gradiente conjugado empleado en su minimización para la obtención de la geometría de equilibrio.

En el Capítulo 3 se describe la metodología de cálculo utilizada mediante Mecánica Molecular. Se presentan detalles sobre las aproximaciones utilizadas para establecer la forma del potencial utilizado en el análisis de las estructuras, y la manera en que se determinan las propiedades de interés.

En el Capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos en la simulación y se comparan con los obtenidos por otros autores, aplicando otras técnicas ya sean experimentales o teóricas.

Finalmente en las Conclusiones y Recomendaciones, se resumen los resultados más importantes de la investigación realizada y se valoran las posibilidades de futuras investigaciones.

Los resultados que se presentan referentes a la silicalita-1 fueron publicado en: *Torres, C., Gulín-González, J., Navas-Conyedo, E., Demontis, P., Suffritti, G. B. The behavior of silicalite-1 under high pressure conditions studied by computational simulation Struct. Chem., 24, 909 (2013)*. Y los correspondientes a la ZSM-5 fueron aceptados (Sep. 2014) para su publicación en la Revista Cubana de Física, con el título: *Estudio computacional de las propiedades estructurales y vibracionales de las zeolitas con topología MFI a alta presión*. Además, el trabajo: *The behavior of silicalite-1 under high pressure conditions studied by computational simulations*, fue presentado en la sección de Posters del XIII Simposio y XI Congreso de la Sociedad Cubana de Física, celebrado en La Habana, del 16 al 21 de marzo de 2014.

### Capítulo 1

#### Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión.

El descubrimiento de las zeolitas data de 1756 cuando el geólogo sueco A. Cronstedt [48] observó que ciertos minerales, como la estilbita, al ser calentados fundían y hervían al mismo tiempo, por lo que las denominó zeolitas (del griego “zeo” hervir y “lithos” piedra). Posteriormente se encontró que estos minerales eran capaces de intercambiar sus iones metálicos en disoluciones acuosas y que, una vez anhidros, podían adsorber selectivamente diferentes compuestos. Por todo ello también se les llamaron tamices moleculares [1-3].

En un inicio no existió mucho interés por las zeolitas hasta que en la tercera década del siglo pasado R.M. Barrer comenzó su caracterización, fundando así la química de las zeolitas [5]. Su trabajo redundó en el primer método de síntesis a partir de geles de silicato de aluminio y en los estudios sobre los cambios que ocurren en el intercambio de iones y en su aplicación como catalizadores selectivos de forma. Estos aportes activaron el interés en la síntesis de catalizadores zeolíticos en compañías como la *Union Carbide* y la *Mobil Oil* [1-3].

En los años setenta los laboratorios de la compañía *Mobil Oil* reportaron la síntesis de varias zeolitas con una relación silicio/aluminio superior a 10, quizás el ejemplo más conocido es la obtención, en 1972, de la ZSM-5 [13]. La búsqueda de zeolitas más ricas en silicio condujo en 1977 a la síntesis de un tamiz molecular formado exclusivamente por sílice y de igual estructura que la ZSM-5, al que se denominó silicalita-1 [50,51].

En la actualidad siguen apareciendo nuevas zeolitas sintéticas y naturales, con nuevas topologías y características. En octubre de 2012 se conocían 206 zeolitas sintéticas y cerca de 40 naturales [52]. En el año 2013, con fines industriales, a nivel mundial se produjeron cerca de tres millones

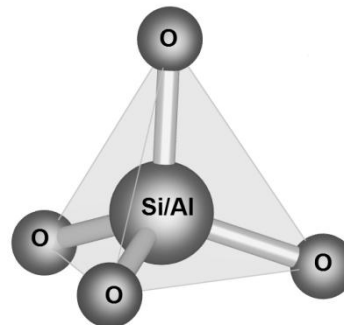
## Capítulo 1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión

---

de toneladas de zeolitas naturales, destacándose como mayor productor la República Popular China con 2 millones de toneladas [53].

### 1.1 Zeolitas con topología MFI.

Las zeolitas [1-3] son aluminosilicatos cristalinos cuyas estructuras primarias están formadas por tetraedros de silicio, aluminio y oxígeno, en los que los átomos de silicio y aluminio se encuentran situados en el centro y los de oxígeno en los vértices (figura 1.1).



**Figura 1.1** Unidad estructural primaria.

Los tetraedros se unen mediante enlaces T-O-T (T=Si o Al) para formar unidades estructurales de construcción (UEC) más complejas [1-3, 54].

Las UEC más simples están formadas por la unión de varios tetraedros, y se conocen como anillos o estructuras secundarias. Los más comunes son los anillos de 4, 5, 6, 10 o 12 tetraedros, habitualmente conectados en un mismo plano. En general estas estructuras se nombran mediante el número de tetraedros que lo componen. El siguiente nivel de complejidad es la existencia de estructuras terciarias, formadas por la unión de varios anillos que se combinan como bloques de construcción para formar diferentes estructuras, dando lugar a una red tridimensional de canales y espacios abiertos denominados microporos. Dos de los bloques de construcción más comunes son las cajas cancrinita y la sodalita formadas por anillos de 4 y 6 miembros. Existe otro tipo de UEC más compleja: las cadenas poliédricas unidimensionales. Un ejemplo de ellas son las compuestas por los anillos de cinco tetraedros que forman las zeolitas con topología del enrejado tipo MFI [1-3, 54].

## Capítulo 1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión

---

Los microporos contienen cationes metálicos intercambiables ( $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , etc.) y pueden contener moléculas huéspedes removibles y reemplazables (agua en las zeolitas naturales). La fórmula química por celda elemental puede escribirse como [1-3]:



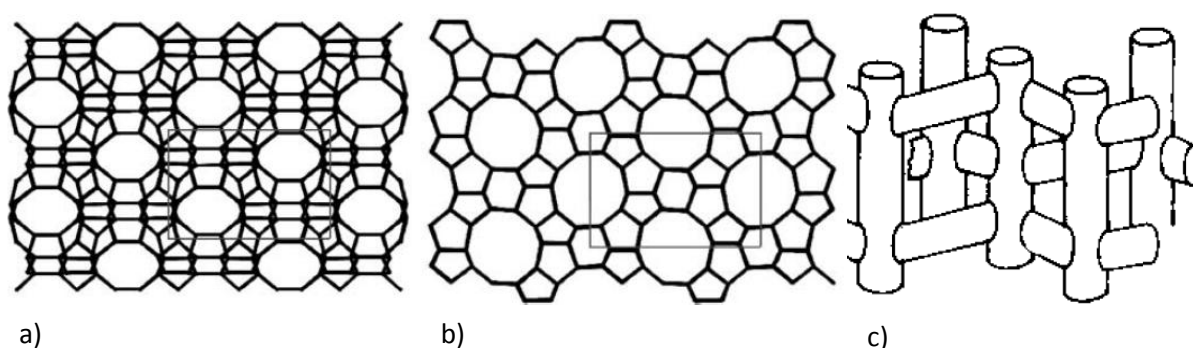
donde  $M$  es un catión de valencia  $n$ ,  $z$  es el número de moléculas de agua, y la suma  $x + y$  indica el número de tetraedros por celda elemental.

El modo de conexión de los poros, que conduce a la formación de canales, puede producirse en una, dos y en tres dimensiones, y determinan la topología de la red. La Comisión de Estructuras de la Asociación Internacional de Zeolitas asigna un código de tres letras a cada topología de red aceptada [54]. A cada una de ellas se le llama estructura, y dentro de una misma ‘estructura’ a cada composición química se le llama material o zeolita. Este sistema sigue las recomendaciones de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) sobre la nomenclatura de las zeolitas [55]; atendiendo exclusivamente a la conectividad de los átomos en coordinación tetraédrica, sin tener en cuenta las diferencias en simetría y tamaño de celda elemental que puedan derivarse de cambios en la composición química del material.

Las estructuras poseen sistemas de canales y cavidades diferentes, y se describen según el número de tetraedros de la ventana que da acceso al interior de los canales, si tiene o no ensanchamientos o cajas, si se extienden en una, dos o tres direcciones del espacio y si los canales se intersectan. Ejemplo de ello es la topología MFI, cuyos principales miembros son: las zeolitas sintéticas ZSM-5 y la silicalita-1, y su análoga mineral, la zeolita mutinaíta [15], descubierta en el año 1997 en el Mt. Adamson, Northern Victoria Land, Antártida.

## Capítulo 1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión

La zeolita ZSM-5, patentada por Argauer y Landolt [13], es el miembro más importante de la familia de zeolitas MFI, que se caracterizan por un alto porcentaje de silicio, generalmente 10 átomos de silicio por cada uno de aluminio ( $\text{Si/Al} > 10$ ). La zeolita ZSM-5 típicamente cristaliza en el grupo espacial  $\text{Pnma}$ , con simetría ortorrómbica y constantes de red:  $a = 20.1 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.9 \text{ \AA}$  y  $c = 13.4 \text{ \AA}$ ; está formada por 96 átomos T (silicio o aluminio) y 192 de oxígeno, o sea, un mínimo de 288 átomos por celda elemental [1]. Los ángulos formados entre los átomos O-T-O varían entre  $105^\circ$  y  $113^\circ$ , promediando  $109^\circ$ , y los formados entre T-O-T se encuentra entre  $145^\circ$  y  $178^\circ$ , promediando  $161.5^\circ$ . Las distancias promedios entre los enlaces T-O es de  $1.59 \text{ \AA}$ .



**Figura 1.2.** Representación de las zeolitas con topología del enrejado tipo MFI en la dirección a) [100], b) [010], y c) esquema del sistema de canales.

Su estructura surge de la combinación de cinco tetraedros formando cadenas que se combinan generando una estructura tridimensional con dos sistemas de canales que se entrecruzan: uno rectilíneo y otro sinusoidal, figura 1.2. A ambos canales se ingresa por aberturas formadas por anillos de 10 tetraedros, los rectilíneos son paralelos a la dirección [010] con una sección transversal elíptica de  $5.7\text{-}5.8 \times 5.1\text{-}5.2 \text{ \AA}$  y los sinusoidales son paralelos a la dirección [100] con una sección transversal casi circular de diámetro  $5.4 \text{ \AA}$  [1].

La variante todo silicio de la ZSM-5 es conocida como silicalita-1, formada por pura sílice, por lo que su relación  $\text{Si/Al} = \infty$  [50,51]. Por otra parte, la mutinaíta de fórmula química



## Capítulo 1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión

---

$(\text{Na}_{2.76}\text{K}_{0.11}\text{Mg}_{0.21}\text{Ca}_{3.78})(\text{Al}_{11.20}\text{Si}_{84.91})60\text{H}_2\text{O}$ , con una relación  $\text{Si}/\text{Al} = 7.6$  tiene constantes de red:  $a = 20.201 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.991 \text{ \AA}$  y  $c = 13.469 \text{ \AA}$  [56].

### 1.2 Propiedades y aplicaciones de las zeolitas.

Las siguientes propiedades fundamentan el interés en las zeolitas desde el punto de vista de sus aplicaciones [1-3]:

1. Presentan una estructura cristalina bien definida.
2. Tienen grandes áreas superficiales internas (de 500 a 1000  $\text{m}^2/\text{g}$ ).
3. Presentan poros distribuidos uniformemente con uno o más tamaños, discretos.
4. Alta capacidad de adsorción en su sistema de canales. Las propiedades de adsorción pueden controlarse al punto que pueden tornarse hidrofílicos o hidrofóbicos.
5. Es posible generar sitios ácidos en la red cristalina y su fuerza y concentración puede controlarse para una determinada aplicación.
6. Las dimensiones de los canales y cavidades ( $\leq 20 \text{ \AA}$ ) están en un intervalo típico de las dimensiones de las moléculas orgánicas, posibilitando su uso como tamices moleculares en la separación de hidrocarburos y otras moléculas.
7. Presentan selectividad de forma a los reactivos, productos y/o estados de transición debido a los sistemas de canales, lo que evita o minimiza la formación de productos indeseables.
8. Poseen buena estabilidad hidrotérmica, química y mecánica, pudiendo regenerarse para su reutilización en procesos químicos.

A continuación presentamos algunas de las aplicaciones de las zeolitas:

## Capítulo 1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión

---

**Catálisis:** Las zeolitas son extremadamente útiles como catalizadores en reacciones con moléculas orgánicas. Las zeolitas promueven reacciones catalíticas incluyendo las ácido-base y las reacciones de metal inducido. Pueden ser catalizadores selectivos en cuanto a la forma, tanto por la selectividad del estado de transición o por exclusión de reactivos competidores en base al diámetro de la molécula. También se han utilizado como catalizadores de oxidación. Las reacciones tienen lugar dentro de los poros de la zeolita, lo que permite un mayor grado de control del producto. Las principales aplicaciones industriales son: craqueo, isomerización y síntesis de hidrocarburos [1-4].

**Adsorción:** Las zeolitas se usan para la adsorción de una gran variedad de sustancias. Esto incluye aplicaciones en secado, purificación y separación. Pueden remover agua a presiones parciales muy bajas y son unos desinfectantes muy efectivos. Pueden extraer químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y mezclar gases [1-5, 57,58].

**Intercambio de iones:** Cationes hidratados dentro de los poros de la zeolita están unidos débilmente y preparados para intercambiarse con otros cationes cuando se encuentran en un medio acuoso [1-3]. Esta propiedad permite su aplicación en la producción de jabones y detergentes, en los que se reemplazan fosfatos como agentes ablandadores del agua. Esto se realiza mediante el intercambio de sodio en la zeolita por calcio y magnesio presente en el agua. Incluso es posible remover iones radiactivos del agua contaminada. La clinoptilolita, por ejemplo, fue usado ampliamente tras el desastre nuclear de *Three Mile Island* y Chernobyl [59] para absorber iones radiactivos como  $^{90}\text{Sc}$  y  $^{137}\text{Cs}$  del abastecimiento de agua. Recientemente, en la secuela del desastre nuclear de Fukushima, se vertieron sacos llenos de zeolita en el agua de

## Capítulo 1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión

---

mar cerca de la planta eléctrica para adsorber cesio radiactivo que estaba presente en niveles altos [60].

El uso de las zeolitas se ha ampliado a la fotoquímica [61], nanoquímica y electroquímica entre otras [62-65]. Particularmente la zeolita ZSM-5 es utilizada ampliamente en la industria petroquímica en reacciones de adsorción, catálisis y como tamices moleculares [4-12].

### **1.3 Comportamiento de las zeolitas en condiciones de alta presión.**

En los últimos veinte años se ha publicado un importante número de investigaciones enfocadas en comprender los mecanismos físicos-químicos con impacto en las aplicaciones de las zeolitas en procesos industriales. Así, el comportamiento de estos sistemas cuando son sometidos a altas presiones externas ha estado en el centro de muchos estudios experimentales y teóricos [18-40]. Como fue referido por Yueqiao y col. [21] la mayor parte de las investigaciones giran en torno a: 1) la inducción de transformaciones estructurales entre fases cristalinas inducida por presión [66]; 2) la humidificación inducida por presión y la compresibilidad de zeolitas afectadas por la existencia de diferentes especies en el enrejado [22]; 3) el efecto de la presión en la conductividad iónica de zeolitas [32]; y 4) la amorfización inducida por presión y la reversibilidad de este proceso en la descompresión [19].

Particularmente el proceso de amorfización inducida por presión tiene marcada importancia debido a que las propiedades catalíticas y selectivas de las zeolitas varían de acuerdo al porcentaje de cristalinidad de la estructura, y en determinados procesos es conveniente cierto grado de amorfización. Una de las reacciones que ha recibido especial atención en la última década es la isomerización selectiva de 1-buteno para producir isobuteno. El interés de esta

## Capítulo 1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión

---

reacción está en el hecho de que el alqueno ramificado subsiguientemente puede reaccionar con metanol para la síntesis del éter metil tert-butílico [67] empleado como aditivo para incrementar el octanaje de la gasolina. Fue mostrado que las zeolitas ZSM-5 y Fe-ZSM-5, con un tanto por ciento de cristalinidad por debajo de dos, exhiben una actividad catalítica superior que el material en su fase cristalina (expresados en un mayor rendimiento y selectividad). Esto ha sido atribuido como una consecuencia del decrecimiento de las dimensiones de los poros que presumiblemente ocurre en los materiales amorfos [41].

Otra reacción industrialmente relevante es la conversión de alcanos ligeros en compuestos aromáticos para la obtención de combustibles de alto octano, los materiales de tipo ZSM-5 han servido para este tipo de reacciones [42, 43, 44]. Los experimentos muestran que la actividad óptima y la selectividad BTX (benceno, tolueno y xilenos) son encontradas para una cristalinidad entre 50-85% [45].

De acuerdo con los trabajos de Greaves y col. [16,17] las zeolitas bajo compresión pueden transformarse en dos fases amorfas: una de baja y otra de alta densidad. La fase amorfa de baja densidad presenta cierto orden estructural y una entropía de configuración<sup>2</sup> no significativa. Esto indica que el proceso de amorfización ocurre progresivamente: a bajas presiones la fase amorfa de baja densidad coexiste con la fase cristalina. Las fases amorfas inducidas por presión de muchas zeolitas pueden retornar parcial o totalmente a la fase cristalina después de la descompresión [16,17,46]. El fenómeno de la ocurrencia de más de una fase amorfa con la misma composición química pero con diferentes densidades y entropías se conoce como

---

<sup>2</sup> Diferencia de entropía en el proceso de su formación a partir de sus elementos constituyentes.

## Capítulo 1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión

---

poliamorfismo (*polyamorphism*) [38]. Usualmente, la topología del material en la fase cristalina se preserva en la fase LDA, pero se pierde en la HDA [39,40].

Yueqiao y col. [21] estudiaron el efecto de la presión en muestras de silicalita-1 tanto sin calcinar (con iones de tetrapropilamonio en el interior de sus canales) como calcinada, mediante espectroscopia Raman y difracción de rayos X. De acuerdo con esos autores la silicalita-1 sin calcinar sufre dos transiciones de fase durante la PIA. La zeolita cristalina comienza a transformarse en sílice LDA alrededor de los 3 GPa, entre 3 y 7 GPa coexisten la fase cristalina con la LDA, y en la descompresión retorna a la fase cristalina. La cantidad de sílice amorfizada aumenta con el incremento de la presión y comienza a convertirse en HDA alrededor de los 7 GPa, a presiones por encima de 10 GPa el proceso resulta irreversible. La silicalita-1 calcinada también sufre dos transiciones de fase, la LDA se inicia alrededor de los 1.5 GPa y comienza a evolucionar hacia la HDA alrededor de los 3 GPa, en este punto puede recristalizar si se retira la presión. Por encima de 11 GPa, solo existe la fase HDA y la amorfización es irreversible.

Sus aseveraciones de basan en el análisis del espectro Raman, especialmente, sobre la banda de  $385\text{cm}^{-1}$  asociada a las vibraciones de *bending* de los enlaces Si-O-Si presentes en los anillos de 5 miembros, que es la banda que permanece en todo el rango de presiones estudiado. Esta banda se deforma progresivamente y se mueve hacia la zona de mayores números de onda por encima de 0.9 GPa [21].

El comportamiento elástico de varias zeolitas con topología MFI ha sido estudiado mediante espectroscopia Raman y difracción de rayos X, tanto de polvos como en monocristales, aplicando presión tanto con medios penetrantes (metanol, etanol y agua) como no penetrantes

## Capítulo 1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión

---

(aceite de silicona), en el rango de 6 a 8 GPa [28-30]. Las estructuras estudiadas fueron las siguientes:

- Mutinaíta, fórmula química:  $(\text{Na}_{2.76}\text{K}_{0.11}\text{Mg}_{0.21}\text{Ca}_{3.78})(\text{Al}_{11.20}\text{Si}_{84.91})60\text{H}_2\text{O}$ , relación Si/Al = 7.6, ortorrómbica con grupo espacial Pnma, parámetros de la celda:  $a = 20.201 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.991 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.469 \text{ \AA}$  [28]
- Silicalita-A, relación Si/Al =  $\infty$ , sintetizada en un ambiente fluorhídrico, monoclinica con grupo espacial  $\text{P2}_1/\text{n}$ , parámetros de la celda:  $a = 20.1268 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.8933 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.3865 \text{ \AA}$  [28].
- Silicalita-B, relación Si/Al =  $\infty$ , sintetizada en un ambiente alcalino, monoclinica con grupo espacial  $\text{P2}_1/\text{n}$ , parámetros de la celda:  $a = 20.1224 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.8901 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.3796 \text{ \AA}$  [28].
- H-ZSM-5, fórmula química:  $(\text{H}_{6.8}\text{Na}_{1.1})(\text{Al}_{7.9}\text{Si}_{89.8})\text{O}_{192}36\text{H}_2\text{O}$ , relación Si/Al = 11.4, ortorrómbica con grupo espacial Pnma, parámetros de la celda:  $a = 20.189 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.995 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.460 \text{ \AA}$  [29].
- Na-ZSM-5, fórmula química:  
 $\text{Na}_{4.58}\text{K}_{0.02}\text{Ca}_{0.18}\text{Mg}_{0.03}\text{Ba}_{0.01}\text{Fe}_{0.05}\text{Sr}_{0.01})(\text{Al}_{4.48}\text{Si}_{91.35})\text{O}_{192}28.39\text{H}_2\text{O}$ , relación Si/Al = 18.3, ortorrómbica con grupo espacial Pnma, parámetros de la celda  $a = 20.1359 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.904 \text{ \AA}$ ,  $c = 13.43.63 \text{ \AA}$  [30].

Los principales resultados de estos experimentos fueron resumidos y comentados por Vezzalini y col [31], los casos en que la presión se aplicó con medios no penetrantes, se muestran en la tabla 1.1:

## Capítulo 1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión

**Tabla 1.1.** Variación de los parámetros ( $\Delta a$ ,  $\Delta b$ ,  $\Delta c$ ), el volumen ( $\Delta V$ ), módulo de bulk ( $K$ ), relación Si/Al, número de moléculas de agua en el interior de los canales (No.  $H_2O$ ) para zeolitas con topología MFI.

Zeolita	Presión (GPa)	$\Delta a$ (%)	$\Delta b$ (%)	$\Delta c$ (%)	$\Delta V$ (%)	Relación Si/Al	No. $H_2O$	K
Mutinaíta <sup>a</sup>	5.97	3.9	5.2	4.7	13.2	7.6	60.0	n.r
H-ZSM-5 <sup>b</sup>	6.21	5.9	6.0	5.7	16.6	11.4	36.0	23.7
Na-ZSM-5 <sup>c</sup>	6.23	6.4	6.3	6.9	18.5	18.3	28.4	18.2
Silicalita-A <sup>a</sup>	6.03	7.0	7.2	8.6	21.2	$\infty$	2.5	18.2
Silicalita-B <sup>a</sup>	6.18	8.8	9.2	9.9	25.4	$\infty$	3.0	14.2

*n.r.*: no reportado.

<sup>a)</sup> Referencia [28], <sup>b)</sup> [29] <sup>c)</sup> [30]

Se observa un decrecimiento del módulo de deformación volumétrica ( $K$ ) así como el incremento en la contracción del volumen y los parámetros de la celda elemental con la disminución del porcentaje de aluminio en el enrejado. Las zeolitas más comprensibles son las silicalitas, las cuales están caracterizadas por poros cuasi vacíos. Por lo que se aprecia que la presencia de especies extra-enrejado influye fuertemente en la respuesta de las zeolitas MFI ante la presión externa, los cuales contribuyen a “endurecer” la estructura y evitar la deformación de los canales. Esto último fue corroborado por esos mismos autores aplicando presión con medios penetrantes (medios cuyas moléculas se introducen dentro de los canales del enrejado) [28, 31].

El estudio de las zeolitas H-ZSM-5 y Na-ZSM-5 muestra que las intensidades de los picos de los patrones de difracción decrecen y se ensanchan con el incremento de la presión, este efecto puede ser debido al aumento del desorden estructural. Sin embargo no se observa una completa amorfización hasta cerca de los 8 GPa, y en la descompresión los rasgos del patrón de difracción de rayos X son reversibles solo parcialmente y los parámetros de la celda se recuperan [29-31].

Tanto la silicalita-A como la silicalita-B experimentan una transición cristal-cristal (monoclínica-ortorrómbica) alrededor de 1.0 GPa de presión, para luego sufrir un proceso de amorfización que

## Capítulo 1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión

---

se completa a presiones alrededor de los 8 GPa [28]. La silicalita-A parece ser más estable que la silicalita-B y este hecho es atribuido a la existencia de una menor cantidad de defectos estructurales provocado por una menor cantidad de silanol (grupo funcional en la química de silicio con conectividad Si-O-H). La comparación entre la estructura de la fase cristalina y amorfa de la silicalita-1-A, indica que el material amorfo obtenido mediante PIA retiene la topología de la fase cristalina, pero con fuertes distorsiones geométricas. Además, la diferencia en la compresibilidad así como un aparente aumento en el volumen a presiones alrededor de los 5 GPa, observado por Haines y col. [18] en la Silicalita-B, fueron asociadas a efectos de no equilibrio y a la posibilidad de despresurizaciones locales (capaces de “absorber” la presión externa) debido a la coexistencia de las fases cristalinas y amorfas [16-18,28,31,68].

La técnica computacional conocida como minimización de la energía ha sido utilizada para estudiar las fases cristalinas a alta presión. Gulín y col. [26], encontraron que la zeolita LTA con diferentes cationes y moléculas huéspedes modifican su estado cristalino en presencia de altas presiones, observando que la pérdida de la cristalinidad ocurre progresivamente. Resultados similares se obtuvieron con la zeolita ALPO [27]. Recientemente, Sartbaeva y col. [25] estudiaron la estructura MFI mediante la técnica computacional Simulación Geométrica, y reportaron una conexión entre la amorfización y la flexibilidad de las zeolitas tipo MFI, lo cual proporciona una prueba de la relación entre las propiedades geométricas y físicas de las estructuras de zeolíticas.

Como se ha visto, el desorden estructural de las zeolitas con topología del enrejado MFI ha sido estudiado utilizando diversas técnicas experimentales. En las investigaciones previas, especialmente a partir de técnicas de espectroscopia Raman e IR, se reporta la deformación de



## Capítulo 1. Comportamiento de las zeolitas MFI en condiciones de alta presión

---

ciertas bandas características de los espectros, la pérdida de intensidad de los picos asociados, su ensanchamiento y el corrimiento de estas bandas hacia zonas de mayor frecuencia, lo que ha sido interpretado como un elemento que demuestra el desorden estructural y la presencia de una fase amorfa (a presiones cercanas a 7 GPa). No obstante lo planteado, estos elementos aún son polémicos en la literatura en relación con: los mecanismos de deformación, el cambio en las propiedades elásticas y las presiones a la cual ocurre la transformación de fase. Finalmente, entre las limitaciones que se han encontrado en estos trabajos está el hecho de que no se han descrito las propiedades estructurales, vibracionales y elásticas de estas zeolitas en todo el rango presiones estudiadas (particularmente por debajo de 7.0 GPa, rango en el cual se realizan las aplicaciones principales); tampoco se han reportado parámetros importantes como el porcentaje de cristalinidad ni la elipticidad de los canales, que tienen impacto en las aplicaciones catalíticas de estos materiales.

### Capítulo 2

#### Métodos de simulación basados en la Mecánica Molecular.

El incremento de la velocidad del procesamiento de datos en las computadoras, unido al desarrollo de teorías físicas-químicas ha impulsado el desarrollo de la simulación computacional en el diseño y estudio de las propiedades de materiales y en general de la materia condensada. A nivel atómico el objetivo primario de la simulación es calcular la energía del sistema de partículas como una función de sus coordenadas y a partir de ella obtener sus propiedades. La energía del sistema puede ser calculada a partir de aproximaciones que utilizan métodos clásicos o cuánticos. Debido al gran número de átomos por celda unitaria que presentan los materiales bajo estudio, y a las limitaciones en los recursos computacionales, las simulaciones a partir de la mecánica cuántica son altamente costosas desde el punto de vista computacional. Por otro lado, se han desarrollado aproximaciones clásicas muy precisas para aluminosilicatos. Por lo anterior, los sistemas bajo estudio se modelarán utilizando la mecánica clásica, método conocido como Mecánica Molecular (MM). En este capítulo presentaremos los principios de la simulación de materiales, el método de la MM y la técnica conocida como Minimización de Energía.

#### 2.1 Simulación computacional.

Durante los últimos años, el rápido desarrollo de teorías físicas-químicas, combinadas con el crecimiento de la potencia de cálculo de las computadoras debido al impetuoso avance tecnológico, ha transformado la simulación computacional en una nueva área del conocimiento científico la cual ayuda a aplicar los fundamentos teóricos al estudio de sistemas cada vez más complejos. El rango de aplicaciones abarca la ciencia de materiales y superficies, la biología molecular, la química estructural y molecular, por solo citar algunas [69,70].

## Capítulo 2. Métodos de simulación basados en la mecánica molecular

---

La simulación computacional es un proceso en el que se utiliza una computadora para resolver numéricamente las ecuaciones que gobiernan un determinado fenómeno. Las simulaciones a nivel atómico proporciona una comprensión a escala microscópica de los procesos físicos y químicos de interés que es imposible obtener directamente de mediciones experimentales y, además, aporta un ahorro en términos económicos, expresado en la disminución de los costos en reactivos y experimentos, que pueden ser optimizados con un uso inteligente y racional de estos métodos, y su combinación con el experimento [69,70].

Entre las técnicas computacionales más utilizadas en el estudio de los sólidos se destacan por su nivel de aplicación la Minimización de Energía (ME), la Dinámica Molecular (DM) y el Método de Monte Carlo (MMC), todos ellos pueden tratarse desde la mecánica clásica o cuántica [47,69,70].

La primera permite determinar la estructura más estable y a partir de ella, las propiedades estructurales: distancias y ángulos de enlace, campos eléctricos, espectros fonónicos, simetría de la celda elemental, entre otras. La DM posibilita el estudio de procesos de difusión y adsorción de moléculas y puede aportar también información estructural. Finalmente el MMC permite obtener datos estructurales y propiedades estáticas en los materiales.

Independientemente del tipo de simulación, un tema crítico es la selección del modelo, para ello se necesita un conocimiento del fenómeno y/o proceso a estudiar y efectuar las abstracciones necesarias para tener en cuenta las propiedades esenciales en el objeto bajo análisis. La selección del modelo correcto depende de un cierto número de factores, entre otros: fenómeno físico que se estudia, variables y parámetros que interesa investigar, grado de precisión y, finalmente, cómo se pueden extrapolar los resultados del modelo a casos más generales.

Después de seleccionar el modelo y escoger las condiciones iniciales, el próximo paso es generar el conjunto de valores (o configuraciones) de la simulación. Por supuesto, esto pasa por decidir qué método de simulación facilita la solución. En este estado es esencial, además, la selección correcta de los métodos numéricos para la solución del problema, en función de su precisión y velocidad de convergencia.

Luego de generar los valores de la “corrida” es imprescindible seleccionar, del gran cúmulo de ellos, cuales servirán de acuerdo con el objetivo propuesto. Finalmente, los resultados obtenidos son procesados, analizados y generalizados. Es imprescindible cotejar estos resultados con otros previamente obtenidos por vías experimentales y/o teóricas. En esto último la experiencia del investigador juega un papel importante. Una correcta correspondencia entre simulación y experimento favorece la extrapolación del modelo a otros sistemas.

### 2.2 Mecánica Molecular.

Los métodos basados en la MM parten de la aproximación de Born-Oppenheimer, que permite expresar la energía potencial del sistema como una función que depende de las coordenadas de los núcleos del conjunto de átomos (o iones) que lo conforman (usualmente conocida como superficie de energía potencial (SEP)), sin incluir explícitamente los efectos de su estructura electrónica. La forma explícita de la interacción entre los átomos es elegida a partir de consideraciones físicas sobre el material bajo estudio [47,69,70].

La energía potencial,  $U$ , de un sistema de  $N$  átomos puede expresarse como la suma de términos que dependen de las coordenadas de los átomos individuales, parejas, tripletas, etcétera:

$$U(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i=1}^N U_i(r_i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N U_{ij}(r_i, r_j) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{k>j>i}^N U_{ijk}(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2.1)$$

## Capítulo 2. Métodos de simulación basados en la mecánica molecular

---

El primer término representa la interacción de un cuerpo, proviene de la presencia de un campo externo, el cual consideramos nulo en nuestro trabajo (por ser esta, en general, la condición de trabajo de los materiales bajo estudio). El segundo término representa las interacciones entre las parejas de átomos, el tercero entre tres y así sucesivamente. Esta suma se considera exacta si es realizada hasta un orden suficiente alto. Sin embargo, es conocido que la contribución energética de los términos va decreciendo significativamente con el aumento del orden. Por ello, frecuentemente, los investigadores trabajan con potenciales que involucran hasta las interacciones entre cuatro cuerpos. Para compensar los términos omitidos es necesario introducir cierta parametrización en los que permanecen. Los parámetros pueden determinarse mediante cálculo directo aplicando la mecánica cuántica o a través de un “ajuste experimental”, generalmente mediante un ajuste de mínimos cuadrados, para reproducir tanto como sea posible los resultados obtenidos experimentalmente y los calculados (utilizando el potencial propuesto) de propiedades elásticas, vibracionales, dieléctricas, entre otras [47,69,70].

Para los sistemas en estudio el modelo utilizado solo emplea interacciones entre dos y tres cuerpos, a su vez divididas en interacciones de corto y de largo alcance.

- Las interacciones de largo alcance están caracterizadas por la ley de Coulomb:

$$U_{ij,Coulomb} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.2)$$

donde  $q_i, q_j$  son las cargas de los átomos,  $\epsilon_0$  es la permisividad del vacío y  $r_{ij}$  es la distancia entre los dos átomos. Este es el término dominante en materiales iónicos, y representa un valor por encima del 90% de la energía total. Las interacciones electrostáticas en sistemas periódicos suelen calcularse usando el método de la suma de Ewald [73]. Esta metodología es una técnica para sumar las interacciones de largo

## Capítulo 2. Métodos de simulación basados en la mecánica molecular

---

alcance entre partículas y sus imágenes periódicas infinitas. Ewald redefinió la energía potencial de estas interacciones electrostáticas, que es una serie lenta y condicionalmente convergente, en la suma de dos series rápidamente convergentes, una en el espacio directo y otra en el espacio recíproco, más un término constante.

- Las interacciones de corto alcance incluyen interacciones enlazantes y no enlazantes:

El término más importante de las interacciones no enlazantes involucra la atracción de Van der Waals y la repulsión electrónica. Generalmente se modela mediante un potencial de Lennard-Jones, cuya expresión para cada pareja de átomos  $i, j$  separados una distancia  $r_{ij}$  toma la forma:

$$U_{ij, \text{Lennard-Jones}} = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.3)$$

Donde  $\epsilon$  es la profundidad del potencial y  $\sigma$  es la distancia para la cual la energía es cero.

El término  $(\sigma/r_{ij})^{12}$  describe la repulsión, y  $(\sigma/r_{ij})^6$  representa la atracción entre los átomos en cuestión.

La atracción proviene de las interacciones entre los distintos momentos instantáneos que se originan en el sistema, debido a las fluctuaciones de las nubes electrónicas, siendo la principal contribución la originada entre el dipolo-dipolo instantáneo. El origen físico de la repulsión está relacionado con el principio de exclusión de Pauli, cuando las nubes electrónicas de dos átomos comienzan a superponerse, la energía del sistema aumenta abruptamente.

El término  $(\sigma/r_{ij})^{12}$  puede ser reemplazado con una función exponencial, con dos parámetros ajustables  $A, \rho$ , dando lugar al potencial tipo Buckingham [71]:

$$U_{ij,Buckingham} = A \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C_6}{r_{ij}^6} \quad (2.4)$$

Habitualmente los potenciales del tipo Lennard-Jones se utilizan para describir cristales moleculares, mientras que los del tipo Buckingham se emplean en el estudio de cristales iónicos [72].

En los sólidos, las distancias y los ángulos de equilibrio de los enlaces están bien determinados, por lo que cualquier desviación de estos valores produce un aumento de la energía del sistema. Las interacciones enlazantes que involucran dos átomos, generalmente, se modelan mediante un potencial armónico:

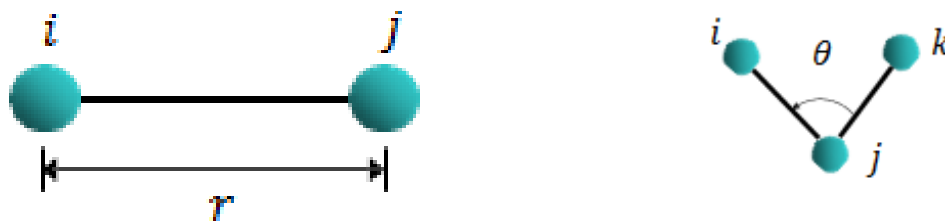
$$U_{ij, enlace-armónico} = \frac{1}{2} k_{ij} (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (2.5)$$

Aquí se considera cada enlace entre los átomos  $i, j$  como un resorte con una distancia de equilibrio  $r_{ij}^0$  y una constante de elasticidad  $k_{ij}$ , cuyos valores dependen del tipo de enlace (ver fig. 2.1 a). El movimiento oscilatorio de los átomos enlazados alrededor de sus posiciones de equilibrios habitualmente se conoce como vibraciones de estiramiento o “*stretching*”.

Para una descripción más realista de sistemas covalentes, por ejemplo el grupo hidroxilo, se emplea la función de Morse [85]:

$$U_{ij, enlace-Morse} = D_{ij} \left\{ \left[ 1 - \exp(-a_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^0)) \right]^2 - 1 \right\} \quad (2.6)$$

donde  $D_{ij}$  es la energía de disociación del enlace entre los átomos  $i, j$  separados por una distancia  $r_{ij}$ ,  $a_{ij}$  es un parámetro de ajuste y  $r_{ij}^0$  es la distancia de equilibrio.



**Figura 2.1.** Coordenadas internas para diferentes interacciones enlazantes. a)  $r$  representa la distancia entre dos átomos. b)  $\theta$  representa el ángulo que se forma entre tres átomos.

Para tener en cuenta las deformaciones de los ángulos de enlace se introduce la energía de flexión angular. Dos enlaces,  $i - j$  y  $j - k$ , con un átomo en común,  $j$ , forman un ángulo  $\theta_{ijk}$ , que tiene un valor de equilibrio  $\theta_{ijk}^0$  (ver fig. 2.1 b). La energía de flexión angular viene dada por:

$$U_{ijk, \text{enlace-flexión}} = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (2.7)$$

donde la constante de rigidez  $k_{ijk}$  es un parámetro, cuyos valores dependen del tipo de enlace. Este término es utilizado en materiales covalentes y semi-covalentes, como las zeolitas, para caracterizar la direccionalidad de los enlaces O-T-O [69]. Los movimientos de flexión angular a menudo se conocen como vibraciones de “*bending*”.

### 2.2.1 Polarizabilidad.

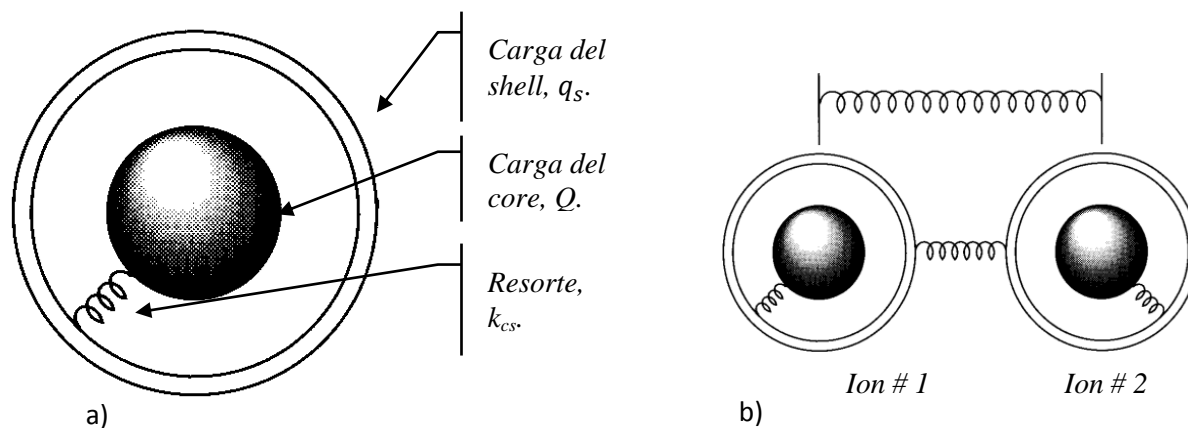
Como ya se ha dicho, en la MM, la contribución electrónica es generalmente ignorada. Sin embargo en algunos sistemas la polarización de la nube de electrones de ciertos átomos puede tener un efecto significativo, por lo que es necesario incluir, de alguna manera, sus efectos. La base física de la polarizabilidad consiste en el desplazamiento de la densidad electrónica de la capa de valencia en respuesta a la presencia de un campo externo, provocando la aparición de un



dipolo. Las energías de polarización en materiales iónicos pueden alcanzar valores elevados, y su omisión en un modelo lleva a una inadecuada descripción de las curvas de dispersión de fonones del sólido [83].

Un método para tener en cuenta la polarizabilidad, con un pequeño costo computacional, es emplear el modelo de capas (*shell model*) introducido por Dick y Overhauser [74]. En este modelo los iones son representados por una capa electrónica denominada *shell* –sin masa– y que representaría los electrones de valencia y una parte denominada *core* –una representación del núcleo y los electrones más internos poseyendo toda la masa del sistema–, (figura 2.2 a). El *core* y el *shell* se consideran acoplados mediante un resorte de constante  $k_{cs}$ , de modo que su distancia de separación puede variar. En tal modelo la energía interna de polarización de cada ión

es  $U_{polarización} = \frac{k_{cs}}{2} r_{cs}^2$ , donde  $r_{cs}$  es la distancia entre el *core* y el *shell*.



**Figura 2.2** a) Modelo de capas: el core y el shell están unidos mediante un resorte armónico. b) Interacciones iónicas en el modelo de capas.

La energía potencial electrostática en el modelo de capas es la de interacción entre los pares de cargas de todos los iones. A esta hay que añadir la energía interna de polarización de cada ión.

En este modelo, la energía entre dos iones es la suma de seis interacciones: *core(1)-core(2)*, *shell(1)-shell(2)*, *core(1)-shell(1)*, *core(2)-shell(2)*, *core(1)-shell(2)* y *core(2)-shell(1)*, como se muestra en la figura 2.2 b).

### 2.2.2 Condiciones de frontera y truncamiento de potenciales.

Un aspecto fundamental a considerar cuando se realizan simulaciones de MM es el número de partículas que integran el sistema. Típicamente se realizan simulaciones que implican a varios cientos o a lo sumo unos pocos miles de átomos, pues el tiempo de ejecución de los programas de MM crece rápidamente con el número de partículas involucradas; por lo que el número de partículas del sistema se debe mantener tan reducido como sea posible. El problema radica en que un sistema de tamaño tan reducido no es representativo de la realidad (un sólido está formado por  $\sim 10^{23}$  partículas por  $\text{cm}^3$ ).

Para evitar esto, se supone que el sistema simulado corresponde a la celda elemental del material que, por repetición en todas las direcciones, ocupa todo el espacio. Con esta técnica, conocida como "condiciones periódicas de frontera", sólo es necesario simular una celda elemental, el resto del espacio está ocupado por imágenes idénticas, que no es necesario considerar explícitamente. Estas celdas imágenes contienen los mismos átomos que la celda elemental y, durante una simulación, cada uno de los átomos de las celdas imágenes se mueve de la misma forma que los átomos de la celda primaria. Así, si un átomo de la celda primaria la abandona por una de sus caras, su imagen de la cara opuesta entra en la celda primaria [47,69,70].

Todos los potenciales deben tener un rango finito para poder ser calculados y, por tanto, en un sistema periódico deben ser truncados. Su propósito es reducir el costo computacional

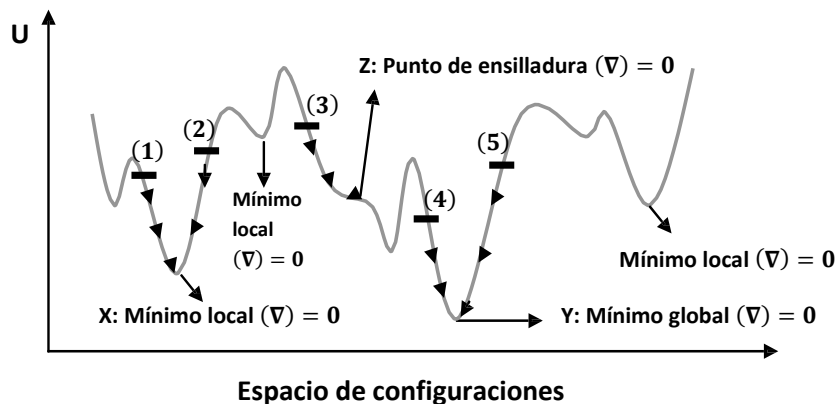
eliminando las interacciones más allá de esta distancia pues su contribución energética es despreciable.

La forma más natural de truncar un potencial es mediante el uso de radios o distancias límites,  $r_c$ . Así, sólo serán consideradas interacciones originadas por átomos situados a una distancia menor que  $r_c$ , generalmente  $r_c$  se toma entre 10-12 Å.

### 2.3 Minimización de la energía.

El procedimiento de ME se utiliza para determinar la configuración de equilibrio de un sistema. Las geometrías de equilibrio se corresponden a los mínimos en la superficie de energía potencial. A partir de una geometría fuera de equilibrio, los procedimientos ME varían parámetros estructurales para mover átomos a fin de reducir las fuerzas netas sobre ellos hasta que se hacen insignificantes. Por definición, la ME no incluye el efecto de la temperatura. Las trayectorias de los átomos durante un procedimiento de minimización carecen de sentido físico, es decir, sólo se puede obtener un estado final del sistema que corresponde a un mínimo local en la SEP [47].

Los algoritmos de minimización pueden ser agrupados en aquellos que no utilizan derivadas respecto a las coordenadas y los que si lo hacen, dentro de estos últimos los basados en el gradiente son los más populares para la ME [47, 75]. La idea básica es mover los átomos en la dirección contraria al gradiente de la energía total del sistema, esto es en la dirección de la fuerza neta que actúa sobre cada uno de ellos. Así, los átomos son movidos en el espacio de configuraciones hacia regiones que disminuyen la energía del sistema (flechas negras en la fig. 2.3), hasta que se obtiene una configuración con gradiente nulo o se cumple algún criterio de convergencia. El método está severamente limitado como proceso de minimización pues solo conduce a un mínimo que es local a la configuración inicial especificada.



**Figura 2.3.** Representación esquemática de la superficie de energía potencial como una función del espacio de configuraciones. Se muestran diferentes configuraciones que satisfacen la condición del gradiente igual cero: mínimos locales, mínimo global y puntos de ensilladura.

Aclaremos esta idea mediante un ejemplo: si partimos de las configuraciones (1) o (2) (fig. 2.3), el proceso de minimización —el cual va siempre hacia energías menores— conduce inevitablemente al mínimo local X. Sin embargo usualmente estamos interesados en el mínimo global (Y en la fig. 2.3) pero este no puede obtenerse partiendo de las configuraciones (1) o (2) debido a la presencia de las barreras de activación (configuraciones de mayor energía) que no pueden ser sobrepasadas por el proceso de ME —este no puede ir hacia energías superiores—. El mínimo global solo puede obtenerse si partimos de las configuraciones (4) o (5). Existen métodos de minimización global que tratan de salvar esta limitación, basados en los métodos de Dinámica Molecular y de Monte Carlo [91]. Otro problema es la existencia de puntos de ensilladura (Z en la fig. 2.3) donde el gradiente es igual a cero pero no representa un mínimo en la SEP. Métodos más sofisticados, basados en la matriz de las derivadas de segundo orden, aseguran la convergencia hacia el mínimo verdadero y descartan los puntos de ensilladura [47, 75]; sin embargo estos métodos demandan mayores requerimientos computacionales y para sistemas de muchas partículas, como resulta en nuestro estudio, pueden resultar prohibitivos.

## Capítulo 2. Métodos de simulación basados en la mecánica molecular

---

El problema general de minimización consiste en: dada una función  $U: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}$  encontrar  $x^* \in \mathbb{R}^n$  que satisface  $U(x^*) \leq U(x) \forall x \in \mathbb{R}^n$ . En tal caso  $U(x^*)$  se denomina mínimo global de  $U(x)$  y  $x^*$  punto de mínimo global de  $U$  sobre  $\mathbb{R}^n$ . Sin embargo, tal y como se ha dicho anteriormente, debido a las limitaciones de los métodos de minimización, solo podemos esperar obtener un mínimo relativo o local a determina configuración inicial. Por lo que es de suma importancia la elección de la configuración inicial y el posterior análisis de los resultados, comparándolos con los resultados experimentales para aceptar o no su validez.

Entonces, para obtener el punto de mínimo local se deben efectuar dos pasos: resolver el sistema de ecuaciones  $gU = 0$  ( $g = \partial U / \partial x_i$ , el gradiente de la energía potencial), en general no lineal, y luego comprobar si el hessiano (la matriz de las derivadas parciales de segundo orden) es definido positivo. Ambos pasos resultan sumamente complejos, por lo que surge la necesidad de aplicar métodos numéricos.

La mayor parte de los métodos numéricos de optimización se basan en una búsqueda iterativa del mínimo, es decir, partiendo de un punto inicial,  $x_0$ , obtienen un nuevo punto,  $x_1$ , en el que, idealmente, el valor de la energía es menor; este nuevo punto vuelve a emplearse como punto inicial para obtener el siguiente, y así sucesivamente. El proceso termina cuando se cumplen ciertos criterios de convergencia, que discutiremos más adelante.

En la mayoría de los métodos, cada punto se obtiene a partir del anterior por una fórmula del tipo:

$$x_{k+1} = x_k + \lambda_k s_k \quad (2.10)$$

donde  $s_k$  es un vector que determina la dirección en la que se da el paso y  $\lambda_k$  es un escalar que determina su longitud.

## Capítulo 2. Métodos de simulación basados en la mecánica molecular

---

Normalmente este método funciona mejor si el valor de  $\lambda_k$  se obtiene mediante un método conocido como búsqueda lineal o alguna de sus variantes, conocidas como reglas de Wolfe, Goldstein and Price y la de Armijo [75]. También pueden tomarse pasos de tamaño arbitrario, que, según progresa la optimización, se van alargando ( $\lambda_k > 1$  si  $E(r_{k+1}) < E(r_k)$ ) o acortando ( $\lambda_k < 1$  si  $E(r_{k+1}) > E(r_k)$ ), o simplemente tomar  $\lambda_k = 1$ .

Uno de los métodos más sencillos para determinar en mínimo de una función es el llamado método de la pendiente máxima (en inglés, *steepest descent*), que consiste en seguir la dirección del gradiente en cada punto,  $g_k$ , en sentido descendente, para obtener el siguiente punto:

$$x_{k+1} = x_k - \lambda_k \frac{g_k}{\|g_k\|} \quad (2.11)$$

El gradiente negativo nos brinda la dirección del descenso y  $\lambda_k$  su magnitud. La principal desventaja de este método es su comportamiento oscilatorio alrededor del mínimo sin llegar a satisfacer la condición de convergencia en determinadas superficies, como los casos de existencia de valles pronunciados en la SEP.

Para evitar los problemas de comportamiento oscilatorio del método de la pendiente máxima, pueden emplearse los métodos de gradiente conjugado. En estos métodos la dirección en cada paso,  $s_k$ , se calcula a partir de la dirección en el paso anterior. Una de las variantes más importantes es la de Polak-Ribière [76]:

$$s_k = -g_k + \frac{(g_k - g_{k-1})^T g_k}{g_{k-1}^T g_{k-1}} s_{k-1} \quad (2.12)$$

Es obvio que el método del gradiente conjugado depende del paso anterior, por lo que es necesario realizar un primer paso con otro, generalmente el de pendiente máxima.

### 2.3.1 Criterios de convergencia.

Como se ha mencionado, en las aplicaciones del modelado molecular raramente se encuentran los valores exactos de los mínimos de energía y solo podemos esperar obtener su valor aproximado. El método de ME va produciendo diferentes configuraciones y ligado a ellas una sucesión de valores de energía y sus gradientes, y como todo proceso iterativo debe culminar en algún momento por lo que es necesario establecer algún criterio de parada, esto es, decidir el momento en que los cálculos de minimización están lo suficientemente cerca del mínimo y detener el proceso.

Una de las estrategias es supervisar la energía en cada iteración y detener cuando la diferencias entre dos iteraciones consecutivas esté por debajo de un umbral prefijado, se puede proceder igualmente con la norma del gradiente. Otra alternativa es controlar el cambio en las coordenadas de las partículas y detener cuando la diferencia entre las configuraciones sucesivas es suficientemente pequeña [47].

Es necesario recordar que cualquier proceso de cálculo está limitado por la precisión con que los números pueden guardarse en la computadora, pero en la mayoría de los casos es usual detenerse antes de este límite sea alcanzado.

### Capítulo 3

#### **Estructuras estudiadas y metodología computacional.**

En este capítulo se presentan los detalles de las estructuras estudiadas, el modelo del potencial utilizado, así como la técnica de minimización a presión constante con técnicas de MM. Además, se describen las propiedades de interés y el modo de su determinación.

Para las minimizaciones se utilizó el programa de computación GULP (*General Utility Lattice Program*), en su versión 4.0 [77]. Este programa está diseñado especialmente para efectuar estudios de simulación mediante MM y ha sido utilizado en una cantidad importante de investigaciones de materia condensada, y goza de amplio reconocimiento en la comunidad científica de estos campos [23,26,27].

#### **3.1 Estructuras estudiadas.**

La estructura MFI utilizada para los estudios se obtuvo de la base de datos de las estructuras de las zeolitas [78], donde las coordenadas de los átomos y los parámetros de la celda elemental fueron previamente optimizados mediante el programa DLS76 por Ch. Baerlocher y col. [79]. Esta estructura corresponde a la variante todo silicio, y a partir de ella se obtuvo la de la ZSM-5 sustituyendo átomos de silicio por átomos de aluminio.

El subsistema zeolítico compuesto sólo por grupos  $\text{SiO}_4$  es eléctricamente neutro. La sustitución de un grupo  $\text{SiO}_4$  por  $\text{AlO}_4$  introduce un desbalance de carga negativa en la red. Este desbalance puede compensarse con átomos de hidrógeno que se enlazan con los átomos de oxígeno adyacentes al sitio de sustitución, formándose un grupo hidroxilo. En la literatura se encuentran un número significativo de trabajos para determinar la ubicación más probable de los átomos de aluminio, estos estudios se han realizado tanto por métodos clásicos [80] como cuánticos [81].



La sustitución se realizó sobre los sitios T2 (T=Si), que de acuerdo con lo reportado en la Ref. [80] es el sitio más probable desde el punto de vista energético, obteniendo una relación Si/Al=11.

### 3.2 Potencial utilizado.

La estructura de la silicalita-1 consta de enlaces covalentes formados entre los átomos de silicio y oxígeno. A pesar de la característica esencialmente covalente de los enlaces, la diferencia entre la electronegatividad del silicio y el oxígeno proporciona un significativo carácter iónico a los enlaces Si-O, influyendo esto en la carga parcial negativa de los átomos de oxígeno. Estas características de la silicalita, y en general de las zeolitas, ha proporcionado las bases para desarrollar dos tipos de campos de fuerzas, basado en un modelo iónico o covalente.

El modelo covalente describe la zeolita como átomos enlazados por interacciones de corto alcance entre dos y tres cuerpos [82]. Por su parte el modelo iónico (empleado en el presente trabajo), utilizado satisfactoriamente en un gran número de investigaciones, ha aportado resultados acordes con los experimentos [83,84]. Este modelo representa la zeolita como una colección de cargas interactuando mediante fuerzas de corto y de largo alcance e incorporando la polarizabilidad de los iones. La energía potencial para la silicalita-1 tendrá la forma:

$$U = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(\frac{-r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{1}{2} k_{cs} r_{cs}^2 + \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \quad (3.1)$$

Los tres primeros términos dan cuenta de la energía involucrada en la interacción entre dos iones  $i, j$ , ( $i, j \in \{O^{2-}, Si^{4+}\}$ ),  $q_i$  y  $q_j$  a sus cargas formales y  $r_{ij}$  es la distancia entre ellos.  $\rho_{ij}$ ,  $A_{ij}$  y  $C_{ij}$  son los parámetros de corto alcance. El cuarto término incorpora la polarizabilidad de los iones de oxígeno empleando el modelo de capas introducido por Dick y Overhauser [74],  $r_{cs}$  es

la distancia entre el core y el shell y  $k_{cs}$  la constante de acoplamiento. El siguiente término tiene en cuenta la direccionalidad de los enlaces de los iones de oxígeno con los del silicio, el cual está definido para todos los enlaces O-Si-O, donde  $k_{ijk}$  es la constante de fuerza del enlace y  $\theta_{ijk}^0$  es el ángulo de equilibrio.

Para describir el grupo hidroxilo en la zeolita ZSM-5, resultado de la sustitución de un átomo de silicio por otro de aluminio, es necesario adicionar un nuevo término a (3.1), el potencial de Morse [85]:

$$U_{ij} = D_{ij} \left\{ \left[ 1 - \exp(-a_{ij}(r_{ij} - r_{ij}^0)) \right]^2 - 1 \right\} \quad (3.2)$$

donde  $D_{ij}$  es la energía de disociación de los dos átomos O-H separados por una distancia  $r_{ij}$ ,  $a_{ij}$  es un parámetro de ajuste y  $r_{ij}^0$  es la distancia de equilibrio. Así, en nuestro modelo tenemos que diferenciar los átomos de oxígenos que están enlazados con los hidrógenos (se les ha llamado  $O^{1.4-}$ ) y los oxígenos nombrados mediante  $O^{2-}$ .

En la tabla 3.1 mostramos los parámetros utilizados, los cuales han sido aplicados, por otros autores, para estudiar diferentes aluminosilicatos con excelentes resultados [23,26,27,80,84,86,87].

**Tabla 3.1.** Parámetros del potencial utilizado.

a) Potencial tipo Buckingham

Especies	$A(eV)$	$\rho(\text{Å})$	$C(eV\text{Å}^6)$
$Si^{4+} - O^{2-}$	1280.000000	0.320520	10.66158
$Si^{4+} - O^{1.4-}$	983.557	0.32052	10.66158
$O^{2-} - O^{2-}$	22764.000000	0.149000	27.88000
$O^{2-} - O^{1.4-}$	22764.000	0.14900	27.87900
$O^{1.4-} - O^{1.4-}$	22764.000	0.14900	27.87900
$O^{2-} - H^{0.4+}$	311.970	0.25000	0.00000

### Capítulo 3. Estructuras estudiadas y metodología computacional

$Al^{3+} - O^{2-}$	1460.300	0.29912	0.00000
$Al^{3+} - O^{1.4-}$	1142.678	0.29912	0.00000

b) *Modelo de capa.*

Especies	$k_{cs} (eV\text{\AA}^{-2})$
$O^{2-}$ core – shell	74.920000

c) *Interacción entre tres cuerpos.*

Especies	$k(eVrad^{-2})$	$\theta_0(^{\circ})$
$O^{2-} - Si^{4+} - O^{2-}$	2.097240	109.470000
$O^{2-} - Si^{4+} - O^{1.4-}$	2.09724	109.470000
$O^{2-} - Al^{3+} - O^2$	2.09724	109.470000
$O^{2-} - Al^{3+} - O^{1.4-}$	2.09724	109.470000

d) *Morse.*

Especies	$D(eV)$	$a(\text{\AA}^{-2})$	$r_0(\text{\AA})$
$H - O^{1.4-}$	7.0525	2.1986	0.9485

e) *Cargas.*

Especies	Carga	Especies	Carga
$O^{2-}$ core	0.869020	$Si^{4+}$	4.000000
$O^{2-}$ shell	-2.097240	$Al^{3+}$	3.000000
$O^{1.4-}$ core	-1.426000	$H^{0.4+}$	0.426000

### 3.3 Optimización a presión constante.

La optimización de la geometría de la celda elemental se realizó considerando la aplicación de presiones externas isotrópicas. La base de minimización a presión constante es que tanto los vectores de la red como las coordenadas de los átomos son ajustados para eliminar las tensiones,

que aparecen debido a la presión aplicada. Esta situación puede ser estudiada haciendo de la entalpía,  $H$ , la función objetivo para la minimización, en lugar de la energía interna:

$$H = U + pV \quad (3.3)$$

donde  $p$  es la presión aplicada,  $V$  el volumen y  $U$  la energía interna. La minimización debe hacerse con relación a todos los parámetros estructurales, incluyendo el volumen.

Sean  $h_0 = \{a_0, b_0, c_0\}$  los vectores de la red, es conocido que el volumen de la celda elemental se determina mediante  $V = |a_0 \cdot (b_0 \times c_0)|$ , de modo que la entalpía, la función a minimizar, será una función de  $3N + 3$  variables, donde  $N$  es el número de átomos en la celda elemental; al aplicar una presión hidrostática el volumen varía y aparecen tensiones en el cristal, por lo que debemos tenerlo en cuenta en el proceso de minimización.

La deformación en toda la celda elemental es definida utilizando la siguiente relación:

$$h = (I + \varepsilon)h_0 \quad (3.4)$$

aquí  $I$  es la matriz idéntica,  $\varepsilon$  es la deformación en los vectores de la red y  $h$  es el vector después de la deformación. Esto puede ser expresado en forma matricial, utilizando la notación de Voigt [88]:

$$\begin{bmatrix} a \\ b \\ c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 + \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & 1 + \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & 1 + \varepsilon_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ b_0 \\ c_0 \end{bmatrix} \quad (3.5)$$

La forma simétrica de  $\varepsilon$  previene la rotación de la celda elemental alrededor de los ejes del sistema de coordenadas cartesiano.

Consecuentemente, cualquier cambio en los vectores de la celda elemental provoca una variación en las coordenadas cartesianas de los  $N$  átomos que forman el cristal:

$$x_i = (I + \varepsilon)x_{0,i}, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (3.6)$$

Así el proceso de optimización de la entalpía por celda elemental debe ajustar  $3N + 6$  variables:

$$H = H(\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_6, x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (3.7)$$

Las estructuras estudiadas se sometieron a las presiones desde  $10^{-4}$  GPa (la presión ambiente) hasta 7.0 GPa, con paso 0.5 GPa. Para llevar a cabo la minimización de la entalpía se utilizó el método del gradiente conjugado en la variante de Polak-Ribière [75,76]. Se consideraron valores de la norma del gradiente menores o iguales que  $0.001 \text{ eV}/\text{\AA}$  como criterio de convergencia. Todos los cálculos se efectuaron a una temperatura de 0 K y se aplicaron condiciones periódicas de frontera [89].

### 3.4 Cálculo de las propiedades.

Una vez determinada la estructura optimizada se procedió a la obtención de sus propiedades físicas. A continuación mostramos las especificaciones necesarias para su cálculo.

#### 3.4.1 Función de distribución radial.

Usualmente los estudios estructurales se realizan mediante técnicas de difracción de fotones, electrones y neutrones. Estos métodos se basan en que el haz difractado por el material contiene información de su estructura, ya que el espectro de intensidades depende de las posiciones relativas de los átomos que forman el sólido. La información se obtiene a partir de la función de distribución radial, que no es más que la probabilidad de encontrar un átomo a una distancia determinada de otro tomado como referencia [90-92]. Su análisis permite proponer un orden de

corto alcance, ya que proporciona información cuantitativa de la disposición atómica media en estos materiales.

Los resultados así obtenidos pueden servir de hipótesis de partida para la generación, mediante computadoras, de modelos tridimensionales y comprobar la validez de modelo relativos a los sólidos. A su vez, es válido el proceso inverso, conocida la estructura de un material se puede determinar la función de distribución radial, predecir el patrón de difracción y comprobar la validez de diversas teorías existentes sobre los sólidos.

La función de distribución radial  $g(r)$ , se determinó con el programa R.I.N.G.S en su versión 1.2 [93]. La expresión utilizada para su cálculo es:

$$g(r) = \frac{dn(r)}{4\pi r^2 dr} \frac{V}{N} \quad (3.8)$$

donde  $dn(r)$  indica el número de partículas que se encuentra en una capa entre  $r$  y  $dr$ , tomando como origen una determinada partícula,  $N$  es el número total de partículas y  $V$  el volumen. Distinguiendo las especies químicas es posible calcular la función de distribución parcial, o de pares:

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{dn_{\alpha\beta}(r)}{4\pi r^2 dr} \frac{V}{N_{\alpha}} \quad (3.9)$$

donde  $N_{\alpha}$  es el número de átomos de la especie  $\alpha$ . Con esta función se determina la densidad de probabilidad de que un átomo de la especie  $\alpha$  tenga un vecino de la especie  $\beta$  a una distancia  $r$  dada.

Las posiciones de los picos de la función de distribución radial indican las distancias más probables a los átomos vecinos, los anchos de los picos dan cuenta de la dispersión de dichas

distancias, y sus áreas están relacionadas con el número de átomos dentro de un intervalo específico de distancias. La posición del primer pico corresponde a la distancia más probable a los primeros vecinos. El área bajo el primer pico se relaciona con el número de primeros vecinos, conocida como primer número de coordinación  $NC$  [90] y se determina mediante la expresión:

$$NC_{\alpha\beta} = 4\pi\rho_{\beta} \int_{r_0}^{r_1} g_{\alpha\beta}(r)r^2 dr \quad (3.10)$$

donde  $r_0$  es la posición más a la derecha a partir de  $r = 0$  sobre el cual  $g_{\alpha\beta}(r)$  es aproximadamente cero,  $r_1$  es la posición del primer mínimo y  $\rho_{\beta}$  es la densidad de la especie  $\beta$ ,  $\rho_{\beta} = \frac{N_{\beta}}{V}$ .

### 3.4.2 Constante elástica y módulos de elasticidad.

Si un sólido se encuentra sometido a la acción de fuerzas externas en cada uno de sus puntos surgen tensiones mecánicas que pueden llegar a deformarlo, debido al cambio de posición de los átomos que lo componen. Para tensiones lo suficientemente pequeñas es válida la ley de Hooke generalizada [91,92,94], según la cual la deformación producida sobre un sólido isótropo es directamente proporcional a la tensión aplicada, matemáticamente:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\epsilon_{kl} \quad (3.11)$$

donde los índices  $i, j, k, l$  indican las direcciones cartesianas,  $\sigma_{ij}$  y  $\epsilon_{kl}$  son los tensores de tensión y de deformación respectivamente.  $C_{ijkl}$  es el tensor, de cuarto orden, de las constantes elásticas y sus componentes tienen unidades de fuerza/área. Utilizando la notación de Voigt [88], esta expresión puede reducirse a

$$\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j, i, j = 1, 2, \dots, 6 \quad (3.12)$$

donde  $xx, yy, zz, yz, xz, xy$  son remplazados por 1,2,3,4,5,6 respectivamente y  $C_{ij}$  sería una matriz de  $6 \times 6$ , aportando 36 constantes elásticas de las cuales 21, como máximo, son independientes [95].

El tensor de tensiones se puede definir en términos del cambio, debido a la deformación, de un potencial termodinámico apropiado. Esta definición, que también dará lugar a la expresión de las constantes elásticas, sitúa la elasticidad en el mismo marco de otras propiedades termodinámicas del cristal, tales como la ecuación de estado y la entropía [96]. La constante elástica es definida como la segunda derivada de la energía de Gibbs respecto a la deformación:

$$C_{ij} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 G}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right)_X \quad (3.13)$$

la cual puede ser calculada a temperatura ( $X = T$ ) o entropía ( $X = S$ ) constante.

En el caso en que la temperatura sea constante se habla de la constante elástica isotérmica, y si consideramos  $T = 0$  se puede definir como la segunda derivada de la densidad de energía interna del cristal respecto a la deformación:

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (3.14)$$

La expresión anterior solo es válida para presiones iguales a cero. Para tener en cuenta la presión externa  $P$ , T.H.K. Barron y M.L Klein [97] adicionan un término correctivo y se obtiene:

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_{ij} \partial \varepsilon_{kl}} \right) + \frac{P}{2} (2\delta_{ij}\delta_{kl} - \delta_{il}\delta_{jk} - \delta_{ik}\delta_{jl}) \quad (3.15)$$

donde  $\delta$  es la delta de Kronecker. Aquí, la deformación se ha expresado directamente en término de las componentes cartesianas, sin tener en cuenta la notación de Voigt, para hacer la corrección más clara.



Experimentalmente resulta muy difícil determinar las constantes elásticas por lo que se introducen otros parámetros, más fáciles de medir o calcular. Entre ellos se destacan el módulo de deformación volumétrica o módulo de *bulk* ( $K$ ) y el de Young ( $Y$ ). El módulo de *bulk* isotérmico se define según la expresión  $K = -V \frac{\partial P}{\partial V} |_{T=constante}$  y mide la resistencia del material a la compresión uniforme, e indica el aumento de presión requerido para causar una disminución unitaria de volumen. Si la estructura de un material es estudiada como una función de la presión isotrópica aplicada, el gráfico de la presión contra volumen puede ajustarse a una ecuación de estado en la cual el módulo de *bulk* es uno de los parámetros de la curva, habitualmente se utiliza la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [98]:

$$P(V) = \frac{3}{2} K_0 \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (K'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (3.16)$$

donde los parámetros de ajuste  $K_0$  y  $K'_0$  son el módulo de *bulk* y su derivada respecto a la presión evaluada a la presión ambiente ( $K'_0 = \frac{\partial K}{\partial P} |_{p=p.amb}$ ) respectivamente,  $V_0$  es el volumen a presión ambiente.

Cuando una tensión uniaxial es aplicada a un material su comportamiento está dado según la fuerza aplicada, la relación entre la deformación y la tensión define al módulo de Young o módulo de elasticidad longitudinal para ese eje,  $Y_\alpha = \sigma_{\delta\delta} / \epsilon_{\alpha\alpha}$ ,  $\alpha = 1, 2, 3$ .

Otra propiedad que permite caracterizar el comportamiento elástico de un material es su compresibilidad, definida como el cambio relativo del volumen frente a la variación de presión, y para el caso isotérmico se determina mediante  $\beta_T = -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial P} |_{T=constante}$ . Generalmente cuando se aplica presión sobre un material el volumen disminuye por lo que la compresibilidad debe ser un

número positivo, el caso contrario se puede observar y está asociado con la inestabilidad del sistema en estudio.

### **3.4.3 Espectro vibracional.**

Como consecuencia del principio de incertidumbre de Heisenberg los átomos en un sólido están en constante movimiento, efectuando vibraciones alrededor de sus posiciones de equilibrio conocidas como modos normales o fonones. Los estudios experimentales sobre la amorfización inducida por presión en las zeolitas muestran que este fenómeno causa cambios notables en lo relativo al espectro vibracional [18, 21, 23]. No obstante las propiedades vibracionales de sólidos amorfos son muy parecidas a sus correspondientes formas cristalinas. En particular, los máximos de la curva de distribución de frecuencias presentes en la forma cristalina también se encuentran en el material amorfo y las diferencias más notables son su desplazamiento, ensanchamiento y la disminución de su intensidad. Esto sugiere que ciertas bandas características pueden ser utilizadas como prueba del grado de amorfización de las zeolitas, por lo que se decide determinar los modos normales y su correspondiente densidad de estados. En el caso de los aluminosilicatos, en la segunda mitad de la década de los 70 se logró hacer corresponder las bandas de los espectros IR y Raman con las vibraciones de las principales estructuras secundarias o terciarias de estos materiales [1,99].

Como ya ha sido mencionado la amorfización de las zeolitas de la familia MFI ocurre de manera gradual con la consecuente coexistencia de las fase cristalina con la amorfa, así que nuestros cálculos se refieren a la porción cristalina del material. Este trabajo se concentra entonces en la descripción de los cambios ocurridos a escala de unas pocas celdas elementales y que se asocian a la pérdida de orden en la estructura cristalina como resultado de la aplicación de la presión externa.

En el marco de la aproximación armónica la ecuación del movimiento para cada átomo en el sólido [91, 99], eligiendo soluciones con la forma de ondas planas y considerando condiciones periódicas de frontera puede expresarse mediante la ecuación:

$$\tilde{\mathbb{D}}\vec{\epsilon} = \omega^2\vec{\epsilon} \quad (3.17)$$

donde  $\vec{\epsilon}$  se conoce como vector de polarización del modo normal y  $\tilde{\mathbb{D}}$  es la matriz dinámica con valores propios  $\omega^2$ :

$$\tilde{\mathbb{D}} = \frac{D_{ij}}{\sqrt{M_r M_s}}, \quad (3.18)$$

$r, s = \{1, 2, \dots, p\}$  denotan los átomos de la base (conjunto de átomos diferentes de la celda elemental),  $M_r$  y  $M_s$  representan la masa de los átomos,  $D_{ij}$  se conoce como matriz de constante de fuerza:

$$D_{ij} = D_{\mu, \nu}^{r, s}(\vec{k}) = \sum_{\vec{R}'} \frac{\partial^2 U^{arm}}{\partial u_{\mu}^r(\vec{R}) \partial u_{\nu}^s(\vec{R}')} e^{-i\vec{k} \cdot (\vec{R} - \vec{R}')} \quad (3.19)$$

y tiene dimensión  $3p \times 3p$ , siendo  $p$  el número de átomos de la base. Aquí  $\vec{k}$  es el vector de onda,  $\mu, \nu = \{x, y, z\}$  indican las direcciones, con los índices compuestos  $i = \{r, \mu\}$  y  $j = \{s, \nu\}$ .  $U^{arm}$  es la energía potencial para una red tridimensional con  $p$  átomos en la base,  $\vec{R}$  y  $\vec{R}'$  son los vectores de posición de los átomos en el espacio recíproco y la suma debe efectuarse para tener en cuenta todas las posibles combinaciones de pares de átomos.

La matriz dinámica es real y simétrica, por lo que su diagonalización proporciona  $3p$  autovalores, correspondientes a los cuadrados de las autofrecuencias  $\omega_{\lambda}^2(\vec{k})$  ( $\lambda = 1, 2, \dots, 3p$ ) para cada valor de  $\vec{k}$ . En este estudio solo se determinaron los modos correspondientes a  $\vec{k} = (0, 0, 0)$ .

En nuestro estudio hemos utilizado el modelo de capas para formar el potencial, y como se ha dicho el número de modos normales es estrictamente igual a tres veces el número de átomos de

la celda elemental (el número de *cores*); por lo que los desplazamientos del *shell* deben ser removidos de la constante de fuerza, que toma la forma [47, 100, 101]:

$$D_{ij} = D_{cc} - D_{cs}D_{ss}^{-1}D_{sc} \quad (3.20)$$

donde  $D_{cc}$ ,  $D_{ss}$ , y  $D_{sc}$  son las constantes de fuerza *core-core*, *shell-shell* y *shell-core* respectivamente y  $D_{cs}$  es la traspuesta de  $D_{sc}$ .

Una vez determinadas las frecuencias de los modos normales se procede a determinar la densidad de estados (DOS, del inglés *density of states*) vibracionales  $Z(\omega)$  (número de modos con frecuencia angular entre  $\omega$  y  $\omega + d\omega$ ) [100]. Primero se determinó el número de fonones en intervalos de frecuencia  $d\omega \approx 15 \text{ s}^{-1}$ , correspondiente a 256 subintervalos en el rango del total de modos obtenidos. Finalmente se convierten las frecuencias a sus respectivos números de onda  $\tilde{\nu} = \omega/c$ , y se grafica  $Z(\tilde{\nu})$ . Este gráfico permite establecer una comparación con los resultados de experimentos de espectroscopia Raman, dado que la intensidad de la radiación dispersada es proporcional a las frecuencias de los modos normales del material bajo estudio [100].

### 3.4.4 Cuantificando el desorden.

Un concepto útil en la cristalografía es el grado o porcentaje de cristalinidad, entendiéndose esta como la fracción del sólido que existe en el estado ordenado. En la determinación de este parámetro los investigadores consideran las diferencias en la intensidad de los picos de difractogramas y espectros entre las fases cristalinas y amorfas de un sólido [102].

Particularmente, el espectro Raman puede ser utilizado para determinar el porcentaje de cristalinidad. Desde el punto de vista práctico su determinación se basa en la relación de las áreas de ciertos picos de la muestra bajo estudio respecto a las de un material de referencia altamente

crystalino. Mintova y col. [102] determinaron el porcentaje de cristalinidad de la zeolita ZSM-5 a partir del espectro Raman mediante la expresión:

$$\%cristalinidad = \frac{A_c}{A_a} * 100 \quad (3.21)$$

donde  $A_c$  y  $A_a$  son las áreas de la banda de  $382 \text{ cm}^{-1}$  a presión ambiente y a la presión analizada, respectivamente. Los resultados obtenidos por estos autores están en correspondencia con los obtenidos utilizando patrones de difracción de rayos X y espectroscopia IR [102].

Con el objetivo de cuantificar el desorden, Mukhopadhyay y col. [103] en su estudio de las propiedades de la zeolita ZSM-5 amorfa mediante dinámica molecular, introdujeron el concepto “porcentaje de cristalinidad energética” (PEC, del inglés *percentage of energy crystallinity*) definido mediante:

$$PEC = \frac{E_{amorfa} - E_{configuración}}{E_{amorfa} - E_{cristalina}} \times 100 \quad (3.22)$$

Aquí  $E_{amorfa}$ ,  $E_{cristalina}$  y  $E_{configuración}$  indican la energía por átomo de la estructura con amorfización máxima, de la estructura cristalina, y la correspondiente a la que desea determinar el PEC, respectivamente. En nuestro estudio  $E_{cristalina}$  es la energía del sistema a presión ambiente y  $E_{amorfa}$  es la energía correspondiente a una presión de 20 GPa, obtenida mediante ajuste lineal; a esta presión el porcentaje de cristalinidad es cero, como se puede deducir del trabajo de Yueqiao y col. [21].

Debido a la naturaleza periódica del modelo utilizado en esta investigación no es adecuado un análisis de cristalinidad en el sentido del desorden de largo alcance que se producen en los materiales amorfos. En este trabajo, se utilizará la expresión 3.21 y 3.22 para cuantificar el desorden local que presumiblemente se producirá en las zeolitas estudiadas, debido a las presiones aplicadas.

## Capítulo 4

### Resultados y discusión.

#### 4.1 Estudio de la silicalita-1.

##### 4.1.1 Parámetros.

Los parámetros de la celda elemental se muestran en la tabla 4.1.1. Los parámetros y el volumen decrecen con la presión, como es de esperar cuando se aplican presiones externas. Para una mejor visualización estos resultados se presentan en la figura 4.1.1.

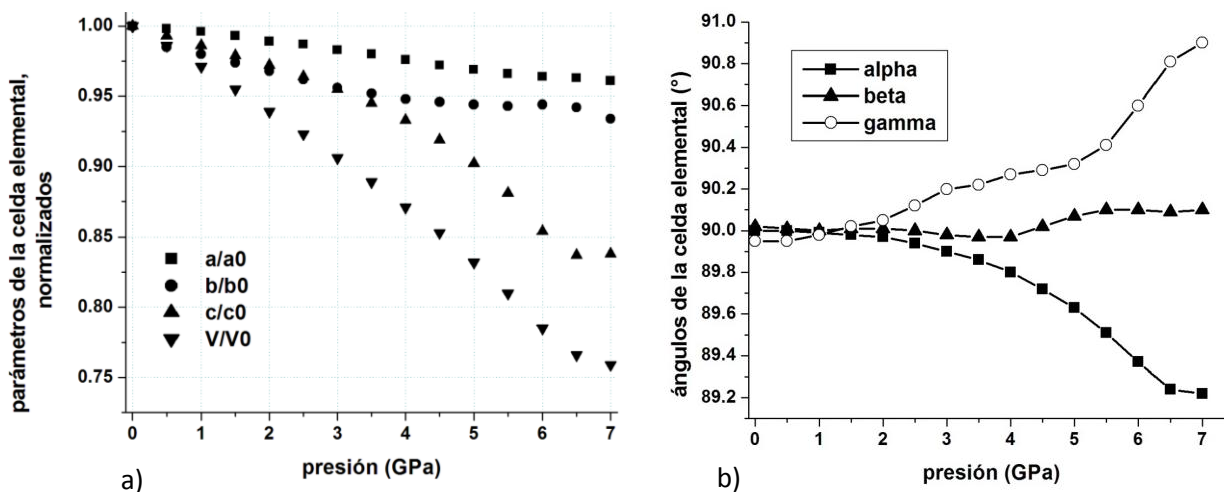
**Tabla 4.1.1.** Parámetros de la celda elemental simulados, obtenidos de la optimización de la estructura de la silicalita-1 utilizando el método gradiente conjugado.

P(GPa)	$a$ (Å)	$b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\chi$ (°)	$V(\text{Å}^3)$
Inicial	20.090	19.738	13.142	90.00	90.00	90.00	5211
$10^{-4}$	20.040	19.862	13.296	90.00	90.02	89.95	5245
0.5	20.000	19.573	13.212	90.00	90.01	89.95	5172
1.0	19.957	19.458	13.115	89.99	90.00	89.98	5093
1.5	19.894	19.337	13.018	89.98	90.01	90.02	5008
2.0	19.828	19.227	12.925	89.97	90.01	90.05	4927
2.5	19.774	19.099	12.816	89.94	90.00	90.12	4840
3.0	19.705	18.992	12.695	89.90	89.98	90.20	4751
3.5	19.633	18.912	12.564	89.86	89.97	90.22	4665
4.0	19.556	18.838	12.403	89.80	89.97	90.27	4569
4.5	19.482	18.787	12.226	89.72	90.02	90.29	4475
5.0	19.417	18.754	11.995	89.63	90.07	90.32	4367
5.5	19.360	18.733	11.720	89.51	90.10	90.41	4251
6.0	19.320	18.753	11.361	89.37	90.10	90.60	4116
6.5	19.292	18.713	11.131	89.24	90.09	90.81	4018
7.0	19.253	18.553	11.150	89.22	90.10	90.90	3982

*Inicial: parámetros de la estructura de partida.*

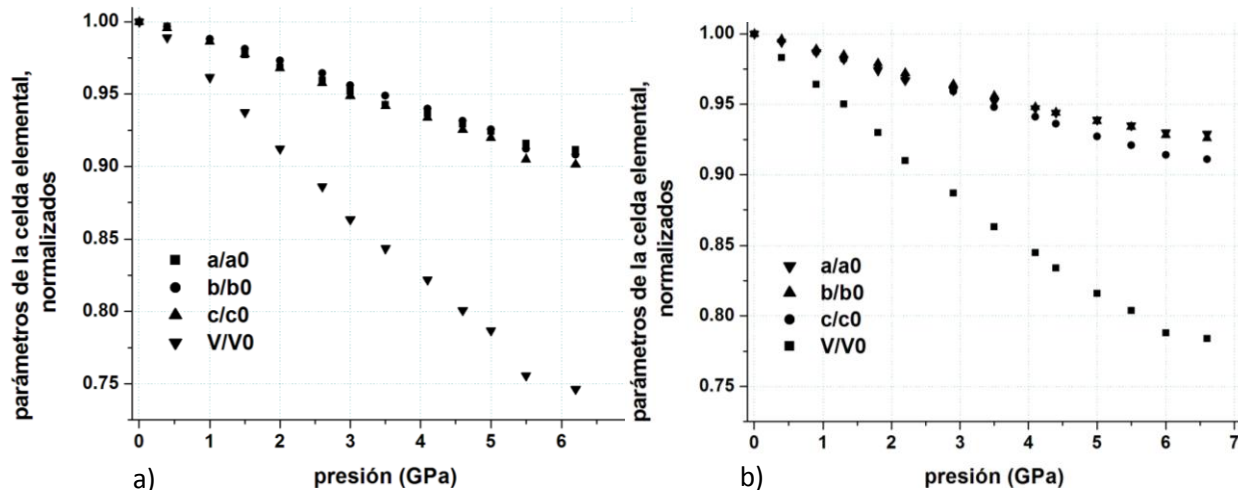
El decrecimiento del volumen es de 24.1% a la máxima presión aplicada (7.0 GPa) respecto al obtenido a presión ambiente ( $10^{-4}$  GPa). Por otro lado, los parámetros  $a$ ,  $b$ , y  $c$  decrecen, 3.9, 6.6, y 16.6% respectivamente (figura 4.1.1 a). El ángulo  $\beta$  se mantiene casi constante con el incremento de la presión,  $\gamma$  se incrementa hasta  $90.90^\circ$  y  $\alpha$  decrece aproximadamente en la

misma proporción ( $89.22^\circ$ ) a la máxima presión aplicada. Los cambios en estos ángulos comienzan a ser significativos a presiones alrededor de los 2.0 GPa, figura 4.1.1 b). Hasta 2.0 GPa la celda ajusta con buena precisión con la simetría ortorrómbica (con tolerancia de  $0.10^\circ$ ).



**Figura. 4.1.1.** a) Volumen de la celda elemental y constantes de red (normalizados), b) ángulos, en función de la presión aplicada de la silicalita-1.

Los resultados de las simulaciones concuerdan con los reportados por Simona Quartieri y col. [28] en su estudio de difracción de rayos X de polvo. En ese trabajo se reportan los parámetros de dos silicalitas obtenidas en condiciones de síntesis diferentes: la silicalita-A en un ambiente fluorhídrico y la silicalita-B en uno alcalino. Estos autores reportaron un decrecimiento en los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , y el volumen de 7.0, 7.4, 8.9 y 21.2% respectivamente a una presión de 6.0 GPa, figura 5.1.2 a), en la silicalita-A y en la silicalita-B de 8.8, 9.2, 9.9 y 25.4% a una presión de 6.2 GPa, figura 4.1.2 b). El parámetro que más se deforma es el  $c$ , tal y como fue obtenido en este trabajo.

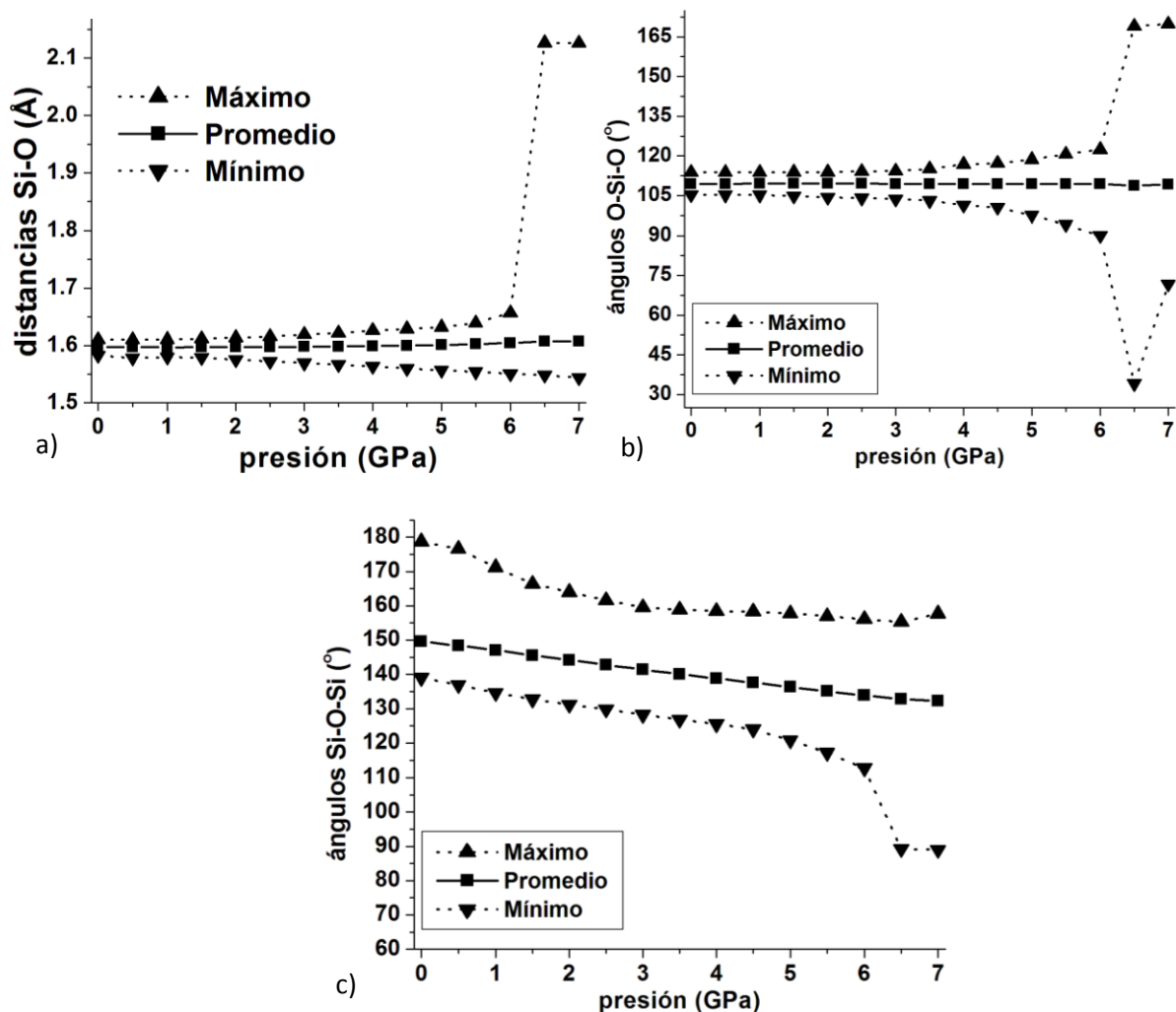


**Figura. 4.1.2.** Parámetros de la celda elemental, normalizados, en función de la presión, reportados por Simona Quartieri y col. [28], a) silicalita-A, b) silicalita-B.

Para realizar un análisis más detallado del efecto de la presión sobre la geometría de la celda elemental de la silicalita-1, se determinó la distancia Si-O y los ángulos O-Si-O, Si-O-Si. En la figura 4.1.3 a) se puede apreciar que la distancia promedio Si-O permanece, esencialmente, intacta, aunque el intervalo entre máximo y el mínimo crece desde  $0.0275 \text{ \AA}$  (a  $10^{-4}$  GPa) hasta  $0.5824 \text{ \AA}$  (a 7.0 GPa), comenzando a ser significativa a partir de 3.5 GPa, donde su diferencia es de  $0.0551 \text{ \AA}$ .

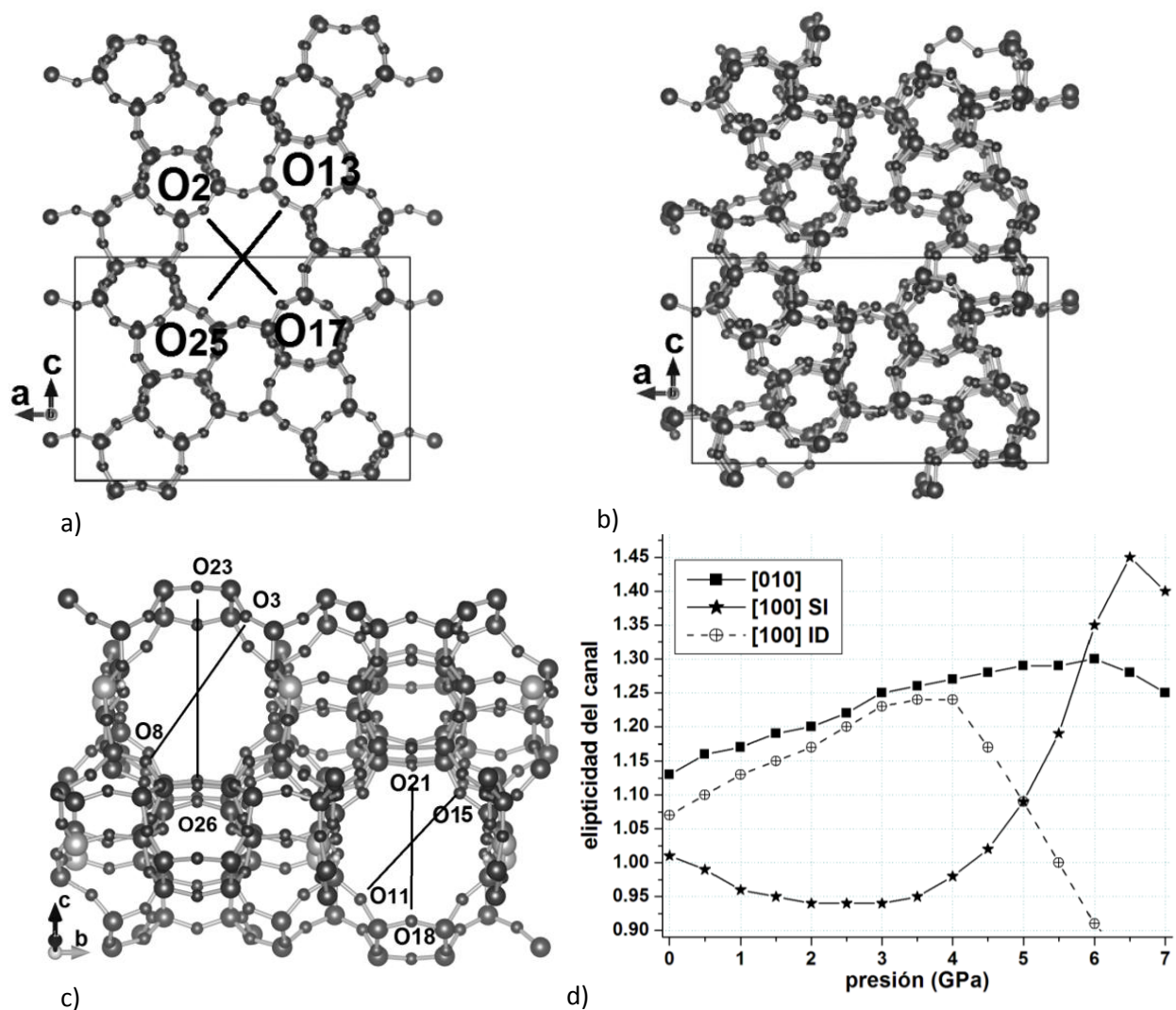
También se observan cambios significativos en los ángulos O-Si-O y Si-O-Si, figura 4.1.3 b) y c) respectivamente. En el caso de los ángulos Si-O-Si la tendencia es a la disminución en las tres curvas; estos ángulos son los que unen las estructuras primarias. Este comportamiento prueba su acercamiento espacial.





**Figura. 4.1.3.** Promedios, máximos y mínimos de a) las distancias Si-O, y los ángulos b) O-Si-O, c) Si-O-Si, en función de la presión aplicada, de la silicalita-1.

La comparación de las imágenes de la celda elemental en la dirección [010] a presión ambiente figura 4.1.4 a) y a 7.0 GPa, figura 4.1.4 b), muestra la deformación provocada por la presión, particularmente del anillo de 10 miembros que da entrada al canal recto.



**Figura 4.1.4.** Celda elemental de la silicalite-1 vista en la dirección [010] a) a  $10^{-4}$  GPa, mostrando el canal recto, y b) a 7.0 GPa. c) Proyección de la silicalite-1 en la dirección [100] a  $10^{-4}$  GPa. d) Elipticidad de los canales contra la presión aplicada. Los nombres de los átomos son utilizados para indicar las dimensiones de la ventana de entrada al canal.

Un parámetro importante y que cuantifica lo mencionado anteriormente se conoce como elipticidad del canal [111], definida a partir de la relación entre la mayor y la menor dimensión de la ventana de entrada a los canales. El comportamiento de la elipticidad con la presión se presenta en la figura 4.1.4 d). Para el cálculo se utilizaron las siguientes relaciones:  $d(O_{13} - O_{25})/d(O_2 - O_{17})$  para el canal recto (dirección [010], figura 4.1.5 a), y  $d(O_{23} - O_{26})/d(O_3 -$

$O_8$ ), para el canal sinusoidal superior izquierdo (SI) y  $d(O_{18} - O_{21})/d(O_{11} - O_{15})$  para el inferior derecho (ID), en la dirección [100], figura 4.1.4 c). Obsérvese el aumento de la elipticidad del canal sinusoidal, casi circular a presión ambiente, hasta los 3.0 GPa para el SI (hasta 4.0 GPa para el ID). A partir de esta presión la elipticidad comienza a disminuir y el canal se torna casi circular, entre 4.0 y 4.5 GPa para el SI (5.5. GPa para el ID). Luego comienza nuevamente a aumentar; obteniéndose una inversión de los ejes de la “elipse” de entrada al canal. El canal recto, progresivamente va tornándose elíptico, siempre en menor medida que el canal sinusoidal. En todos los casos se observó una disminución de las dimensiones de las ventanas de entrada a los canales, tabla 4.1.2. Puede apreciarse que el canal más afectado por la compresión es el sinusoidal, en la dirección [100], Quartieri y col. [28] reportaron un comportamiento cualitativamente similar. Su análisis abarcó hasta la presión de 0.92 GPa. Estos autores reportan que la elipticidad del canal sinusoidal SI varía desde 1.05 (a presión ambiente) hasta 0.83 a la presión de 0.92 GPa, el ID desde 0.92 hasta 1.2, y el canal recto desde 0.98 hasta 0.94.

**Tabla 4.1.2.** Dimensiones de las ventanas de entrada a los canales de la silicalita-1.

Presión (GPa)	Canal [010]			Canal [100] SI			Canal [100] ID		
	$d(O_{2-}$ $O_{17})$	$d(O_{13-}$ $O_{25})$	$d(O_{17-}$ $O_{25})/d(O_{13-}$ $O_{25})$	$d(O_{23-}$ $O_{26})$	$d(O_{3-}$ $O_8)$	$d(O_{23-}$ $O_{26})/d(O_{3-}$ $O_8)$	$d(O_{18-}$ $O_{21})$	$d(O_{11-}$ $O_{15})$	$d(O_{18-}$ $O_{21})/d(O_{11-}$ $O_{15})$
0.0001	6.53	5.78	1.13	5.60	5.54	1.01	5.49	5.16	1.07
0.5	6.53	5.65	1.16	5.52	5.56	0.99	5.53	5.03	1.10
1	6.52	5.55	1.17	5.38	5.59	0.96	5.58	4.94	1.13
1.5	6.49	5.47	1.19	5.28	5.57	0.95	5.57	4.83	1.15
2	6.47	5.41	1.20	5.21	5.52	0.94	5.52	4.72	1.17
2.5	6.48	5.30	1.22	5.17	5.50	0.94	5.50	4.57	1.20
3	6.48	5.20	1.25	5.11	5.43	0.94	5.43	4.41	1.23
3.5	6.46	5.14	1.26	5.05	5.29	0.95	5.31	4.29	1.24
4	6.45	5.06	1.27	4.99	5.11	0.98	5.14	4.15	1.24
4.5	6.42	5.02	1.28	4.92	4.83	1.02	4.83	4.12	1.17
5	6.39	4.97	1.29	4.82	4.43	1.09	4.44	4.09	1.09
5.5	6.35	4.92	1.29	4.68	3.92	1.19	4.02	4.01	1.00

6	6.30	4.86	1.30	4.49	3.32	1.35	3.51	3.87	0.91
6.5	6.22	4.86	1.28	4.36	3.01	1.45	3.24	3.79	0.85
7	6.12	4.90	1.25	4.36	3.12	1.40	3.37	3.85	0.88

#### 4.1.2 Función de distribución parcial.

En la figuras 4.1.5 se muestran las funciones de distribución de los pares (FDP) Si-O, O-O y Si-Si para presiones seleccionadas (solo se han graficado las distribuciones correspondientes a tres presiones para lograr una mejor calidad visual). En todos los casos se puede apreciar la disminución progresiva de las alturas de los picos, así como su ensanchamiento, con el incremento de la presión; como muestra del desorden estructural que sufre la estructura.

A partir de la posición del pico más intenso, referido a los primeros vecinos, se pueden estimar las distancias promedios entre los átomos, (figura 4.1.6 a). Se observa que las distancias promedios entre primeros vecinos permanecen casi constantes. El número de coordinación aumenta en todos los casos, figura 4.1.6 b), con el incremento de la presión, como es de esperar debido a la disminución del volumen de la celda elemental y el área debajo del primer pico de las FDP. Particularmente interesante resulta el aumento significativo del número de vecinos en la primera esfera de coordinación O-O, sin que haya una disminución apreciable en las distancias entre ellos. Esto puede estar relacionado con la disminución de los ángulos Si-O-Si (figura 4.1.3 c), provocando un acercamiento entre los tetraedros, unidos mediante estos enlaces, que forman la estructura.

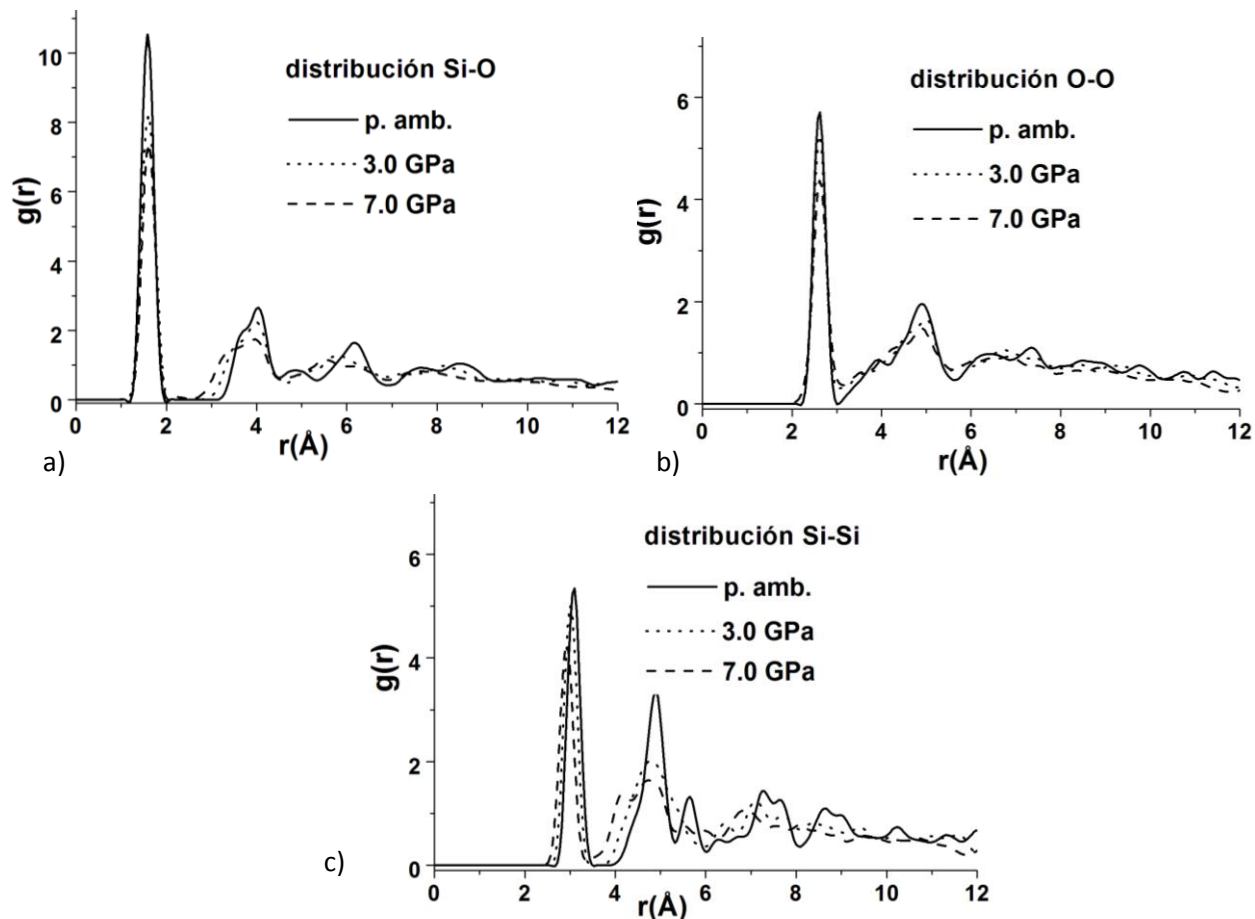


Figura 4.1.5. Función de distribución de pares a) silicio-oxígeno, b) oxígeno-oxígeno, y c) silicio-silicio, de la silicalita-1 a presiones seleccionadas.

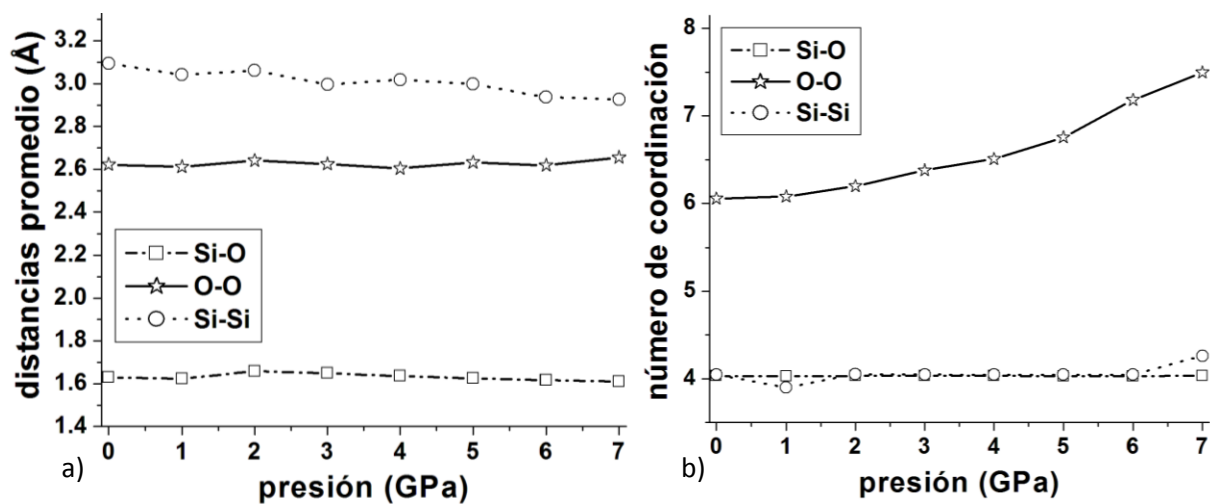
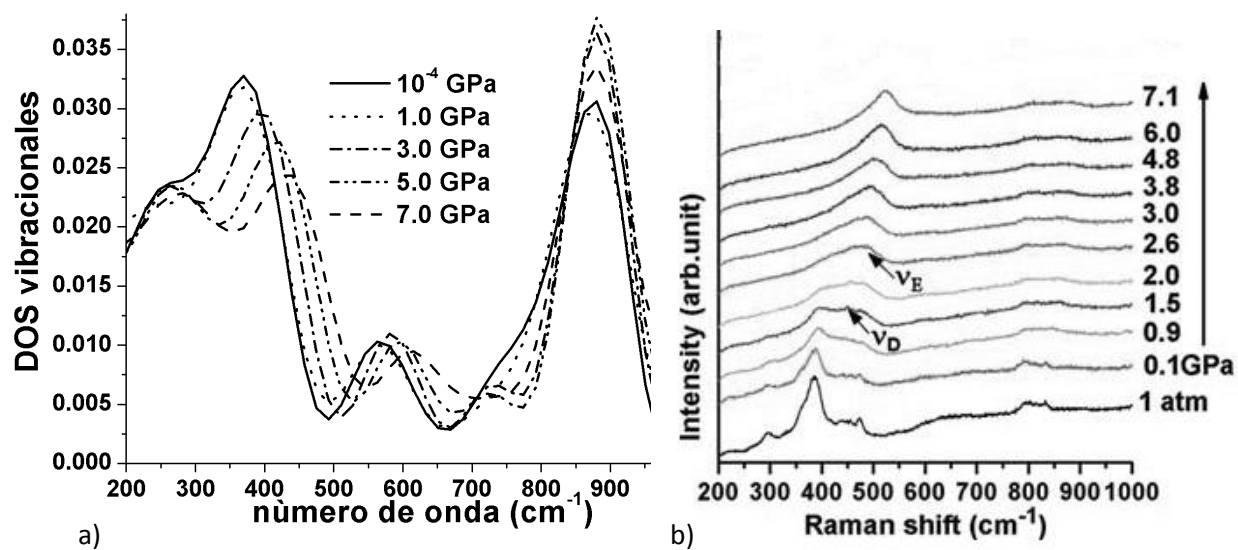


Figura 4.1.6. a) Distancias promedio entre primeros vecinos, b) número de coordinación, en función de la presión aplicada.

### 4.1.3 Espectro vibracional.

El análisis de la densidad de estados vibracionales que se presentan en la figura 4.1.7 a) también sugiere cambios estructurales en la silicalita-1 sometida a presión. Las bandas principales del espectro simulado reproducen correctamente los resultados experimentales en cuanto a su localización como se muestra en la figura 4.1.7 b), de los experimentos mediante espectroscopia Raman e IR [21]. Otros autores reportan resultados similares [18,104-106]. Estos autores asocian la banda correspondiente a  $385\text{ cm}^{-1}$  a las vibraciones de *bending* de los enlaces Si-O-Si en los anillos de 5 miembros. Por otro lado, la que aparece alrededor de  $500\text{ cm}^{-1}$  ( $550\text{ cm}^{-1}$ , en nuestras simulaciones) se atribuye a las vibraciones de *bending* de los enlaces Si-O-Si en los anillos de 6 miembros. La correspondiente a  $830\text{ cm}^{-1}$  ( $850\text{ cm}^{-1}$ , en nuestros cálculos) es asociada a las vibraciones de *stretching* de los enlaces Si-O.



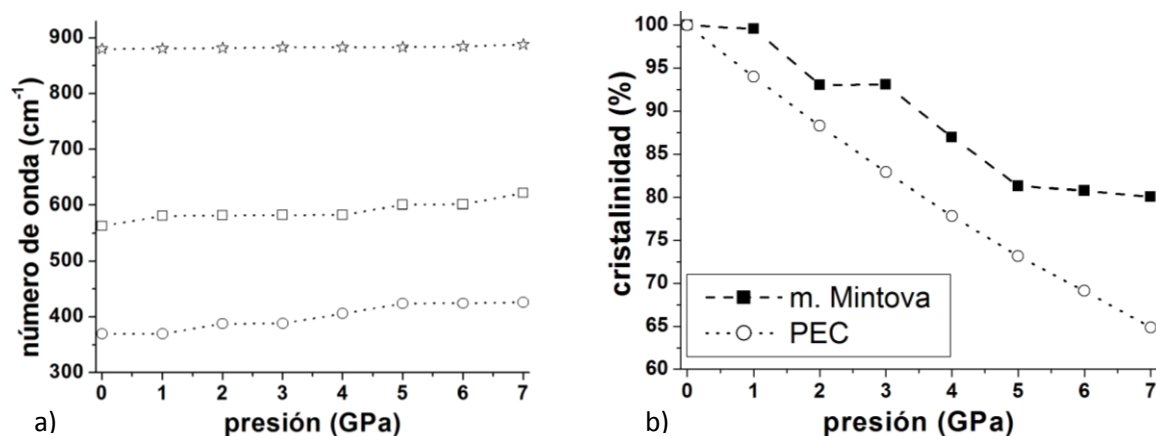
**Figura 4.1.7.** a) Densidad de estados vibracionales de la silicalita-1 a presiones seleccionadas. b) Espectro Raman reportado por Yueqiao y col. [21]

A partir de los espectros simulados se puede concluir que la intensidad de la banda alrededor de  $385\text{ cm}^{-1}$  disminuye con la presión y para valores superiores a 3.0 GPa, se ensancha y sufre un

corrimiento hacia frecuencias más altas. Este comportamiento ha sido reportado previamente en estudios experimentales por Yueqiao y col. [21] y por Pasquarello y col. [107] y se relacionó con un proceso de PIA en fase LDA. Un resultado similar fue obtenido por Gulín-González [23,27] en estudios sobre zeolitas LTA y ALPO, mediante la técnica de Minimización de Energía.

El desplazamiento de los modos característicos de la estructura de la silicalita-1 se reporta en la figura 4.1.8 a). Aquí se observa un ligero desplazamiento hacia regiones de mayores números de onda, similar a lo reportado previamente por Yueqiao y col. [21] empleando espectroscopia Raman e IR.

Para caracterizar el desorden local del material se determinó su porcentaje de cristalinidad, figura 4.1.8 b), utilizando dos métodos diferentes. En ambos casos se observa un decrecimiento de este parámetro y un comportamiento cualitativo similar. No obstante, el porcentaje de cristalinidad determinado mediante el método propuesto por Mintova y col. [102] sufre una disminución del 20%, a la máxima presión aplicada mientras que el obtenido por el método introducido por Mukhopadhyay y col. [103] disminuye un 35 %, en ese mismo intervalo.



**Figura 4.1.8.** a) Desplazamiento de las bandas principales, b) cristalinidad, de la silicalita-1 en función de la presión aplicada.

Las diferencias pueden explicarse a partir de lo siguiente: El método utilizado por Mintova relaciona la cristalinidad con la energía de las vibraciones de *bending* de los enlaces Si-O-Si en los anillos de cinco miembros, mientras que el de Mukhopadhyay emplea la energía por átomo de todo el sistema. Además, en este último se utilizó como referencia un valor de la energía correspondiente a la fase con cristalinidad nula ( $E_{amorfa}$ ), estimado mediante ajuste lineal de los valores de energía obtenidos en el intervalo de  $10^{-4}$  - 7.0 GPa, lo que introduce un error en la estimación del parámetro.

Los anillos de 5 miembros son las estructuras secundarias más importantes de las zeolitas con topología MFI. Ellos forman la cadena conocida como pentasil y le dan forma al canal de 10-miembros. En la literatura se ha discutido intensamente la estabilidad de los anillos de 5 miembros en relación con los de 4 y 6 miembros [107]. En cualquier caso, son reconocidos como estructuras estables. En los estudios de espectroscopia Raman e IR, la banda que se asocia con las vibraciones de los anillos de *bending* de los anillos de 5 miembros ( $385\text{ cm}^{-1}$ ) es prácticamente la única que sobrevive a alta presión [21], lo que significa que los anillos de 5 miembros conservan su topología básica a presiones mayores que 2-3 GPa. Por tanto, las deformaciones en esta estructura son esenciales en el comportamiento de la silicalita-1 al ser sometida a alta presión. En la figura 4.1.9 se presentan los valores de los ángulos O-Si-O y Si-O-Si correspondientes a tres de los anillos de 5 miembros, para diferentes presiones. Obsérvese que, en general, hay modificaciones importantes en estos ángulos, los más afectados son los Si-O-Si que pueden llegar a disminuir  $20.6^\circ$ , mientras que en los O-Si-O la diferencia llegar a ser de  $4.3^\circ$ ; en ambos casos respecto a sus correspondientes valores a presión ambiente.



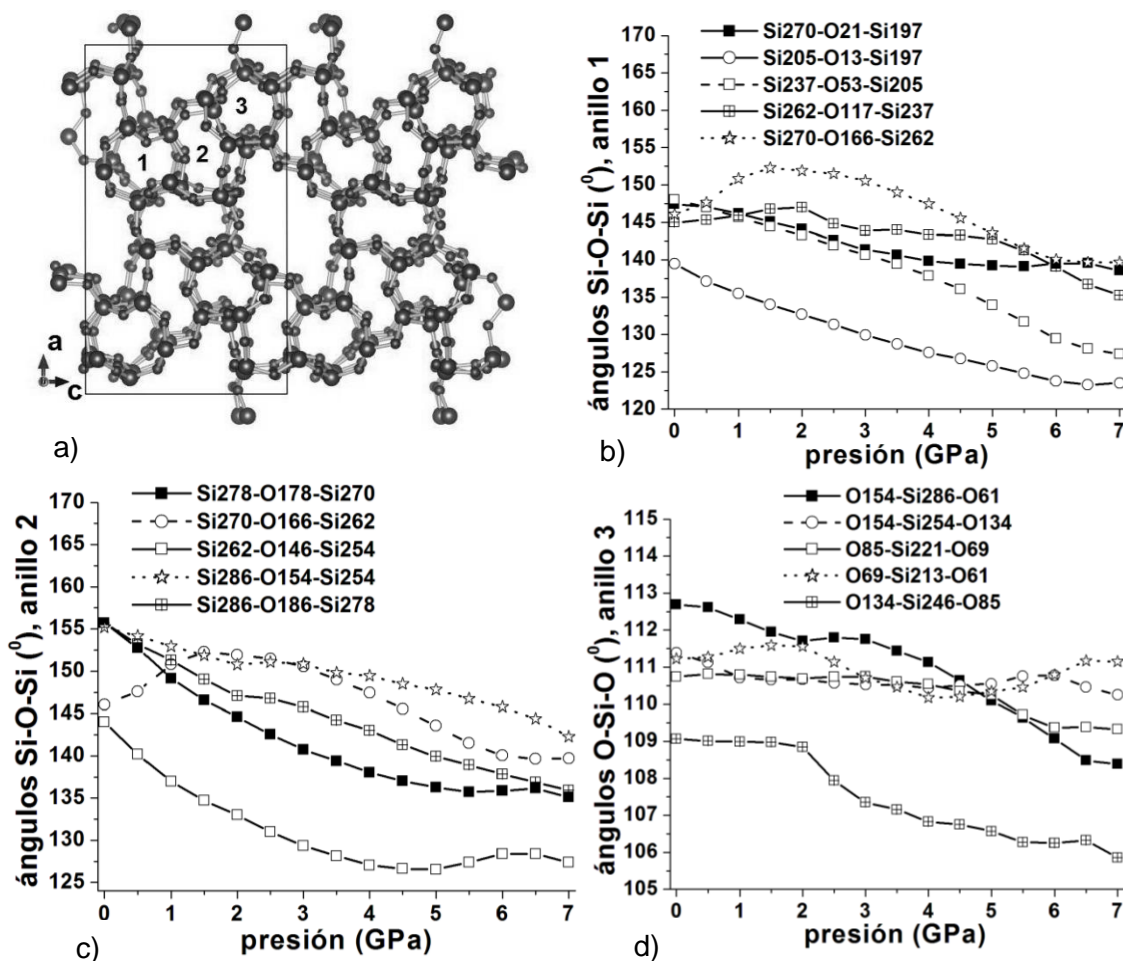


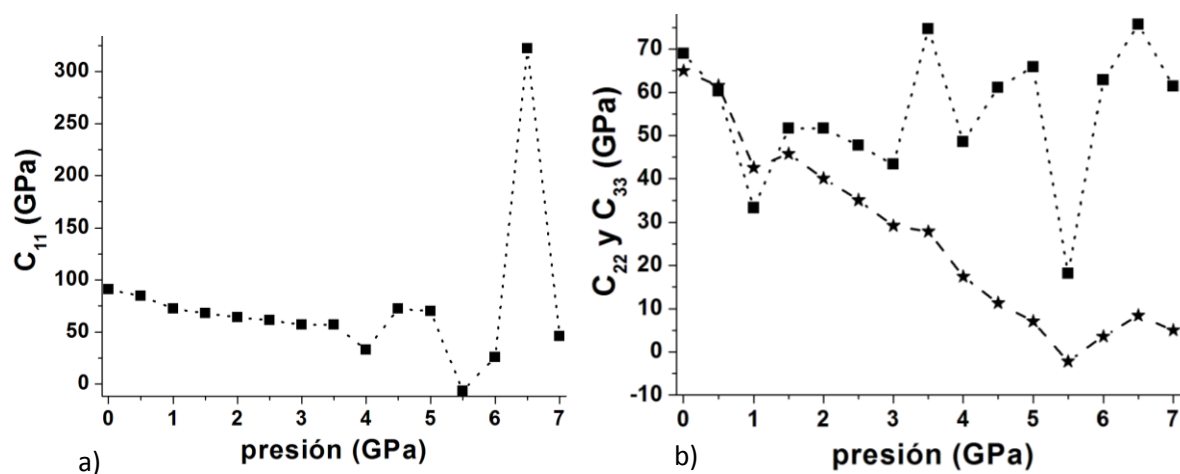
Figura 4.1.9. a) Celda elemental de la silicalita-1 a 7.0 GPa, en la dirección [010], donde se han indicado tres anillo de cinco miembros. Ángulos Si-O-Si en el anillo: b) 1, c) 2. d) Ángulos O-Si-O en el anillo 3.

#### 4.1.4 Propiedades elásticas.

En la tabla 4.1.3 se muestran las componentes del tensor de elasticidad de la silicalita-1 para presiones seleccionadas, y en la figura 4.1.10 los gráficos de sus componentes en las direcciones principales. Se observa una disminución de las componentes  $C_{11}$  y  $C_{33}$  con el aumento de la presión, mientras que la componente  $C_{22}$  muestra un comportamiento alternante. En esta figura puede observarse las fluctuaciones que sufre el valor de  $C_{11}$  a partir de 4.5 GPa. A partir de este valor de presión se obtuvo que el tensor de constantes elásticas no tiene signo definido; esto sugiere la inestabilidad mecánica de la estructura, según el criterio de Born [109].

**Tabla 4.1.3.** Componentes del tensor de elasticidad de la silicalita-1, obtenidos de las simulaciones, a presiones seleccionadas.

Cij	10 <sup>-4</sup> GPa	1.0 GPa	3.0 GPa	4.0 GPa	7.0 GPa
C11	88.689	72.286	56.814	32.910	46.027
C12	18.377	12.306	22.226	18.468	17.669
C13	22.845	10.294	8.138	6.260	7.106
C14	1.888	0.980	1.455	1.756	-1.343
C15	4.710	5.210	1.063	-0.892	3.384
C16	5.021	-2.392	-2.667	-13.215	-0.742
C22	68.513	33.263	43.335	48.556	61.462
C23	17.889	-2.186	12.928	17.456	26.308
C24	-0.008	1.281	0.868	1.240	2.407
C25	0.941	5.728	-0.215	7.654	2.970
C26	0.428	-7.461	-3.418	7.130	-3.343
C33	65.561	42.545	29.249	17.433	5.013
C34	1.897	1.475	-0.197	-0.699	1.554
C35	2.358	5.208	-0.471	1.330	-0.263
C36	-0.110	-4.331	-1.185	3.240	1.122
C44	38.898	22.805	14.341	10.022	3.977
C45	-4.201	-0.670	-0.681	-0.537	-0.854
C46	0.843	2.237	1.399	-0.355	-0.093
C55	31.659	25.614	22.011	16.773	21.272
C56	-3.396	-0.291	0.458	2.076	0.577
C66	18.162	-32.334	9.184	17.523	25.478



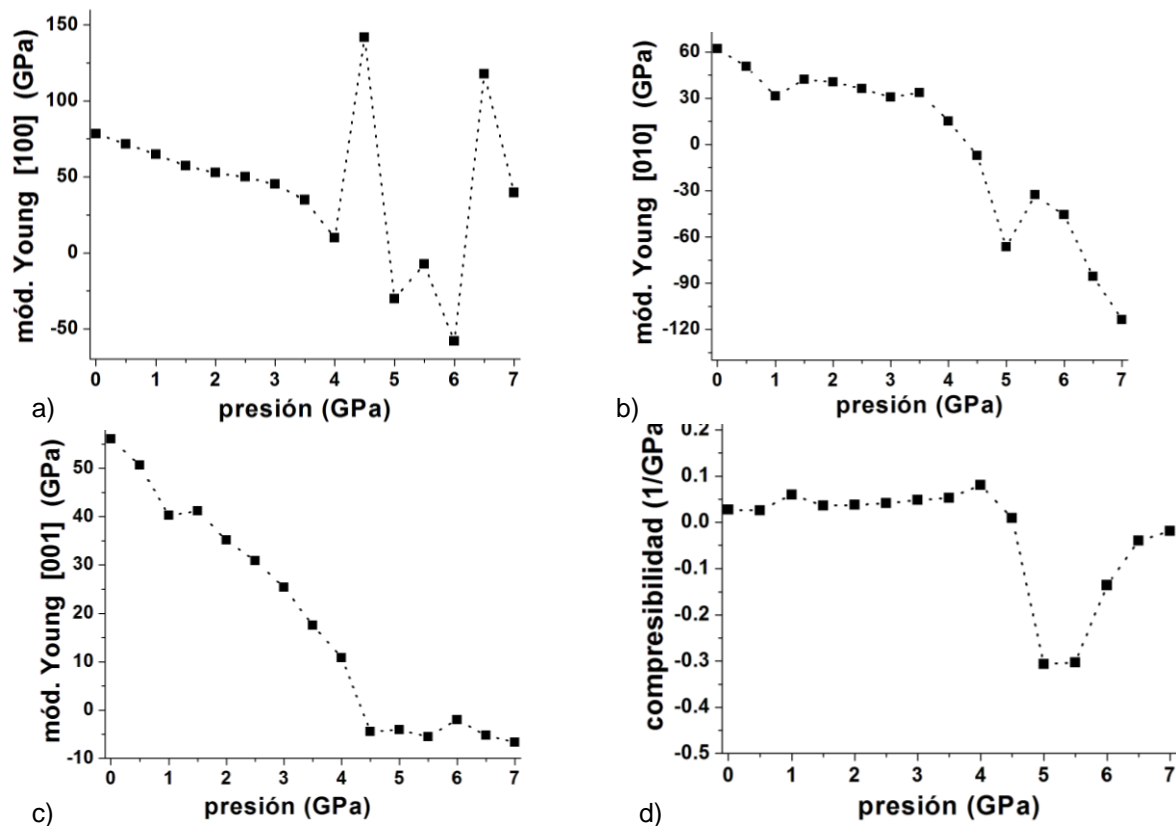
**Figura 4.1.10.** Componentes principales del tensor de la constante elástica, a)  $C_{11}$ , b)  $C_{22}$  y  $C_{33}$ , en función de la presión aplicada.

Los módulos de Young en el rango de presiones considerado en este trabajo se reportan en la figura 4.1.11. Los valores obtenidos a presión ambiente (76 y 62 GPa, en las direcciones [100] y [010], respectivamente) son de un orden de magnitud superior a los obtenidos experimentalmente por Wang y col. [34] en cristales de 300 micrómetros en condiciones de presión ambiente, 3 y 5 GPa y en las mismas direcciones cristalográficas. A pesar de estas diferencias, nuestros resultados son cualitativamente mejores que los reportados por Astala y col., 162 y 96 GPa a utilizando la teoría del funcional de la densidad (DFT, del inglés *Density Functional Theory*) [110].

El análisis de los gráficos de las figuras 4.1.10 y 4.1.11 sugieren que las propiedades elásticas de la estructura muestran cierto grado de anisotropía, siendo más rígida en la dirección [100] y más compresible hacia [010]; esto está relacionado con la diferencia en la topología de la zeolita en estudio. A presión ambiente esta aseveración concuerda con lo reportado por Astala y col. utilizando DFT [110].

En la figura 4.1.11 d) pueden apreciarse los valores del módulo de compresibilidad, la misma experimenta muy poco cambio hasta los 5.0 GPa, a partir de esta presión se torna negativa, indicando la inestabilidad de la estructura.

Ajustando la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [98], en este estudio se obtuvieron los valores del módulo de *bulk*: 18.4 GPa (hasta 6.0 GPa) y 17.3 GPa (hasta 6.2 GPa). Quartieri y col. [28] reportaron los valores: 18.2 GPa (hasta 6.0 GPa, en la silicalita-A) y 14.2 GPa (hasta 6.2 GPa, en la silicalita-B). Por otro lado, Haines y col. [18] reportan 18.8 GPa en la silicalita-B, en su estudio sobre la zeolita sintética silicalita-1-OH.

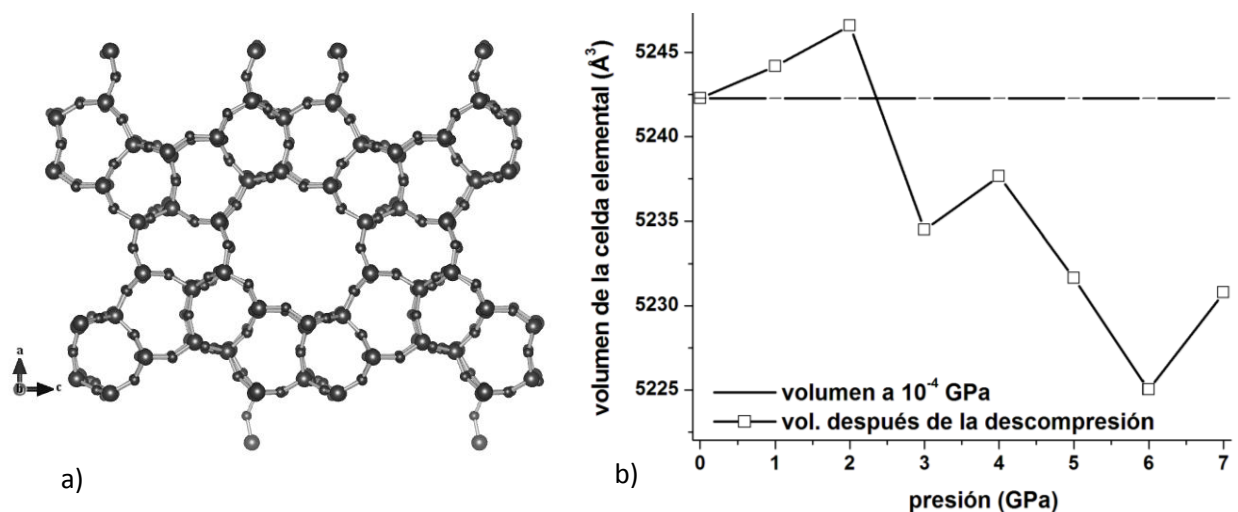


**Figura 4.1.11.** Gráficas del módulo de Young en las direcciones: a) [100], b) [010], c) [001], y d) compresibilidad, en función de la presión aplicada.

Las diferencias halladas en nuestro estudio pueden estar relacionadas con el hecho de que los estudios experimentales se realizaron con microcristales [18, 28, 33], con volúmenes entre  $10^{-18}$  y  $2.7 \times 10^{-11} \text{ cm}^3$ , conteniendo entre  $5 \times 10^{11}$  y  $5 \times 10^{15}$  celdas elementales, por lo que tiene mayores posibilidades de relajar las tensiones mecánicas. Otro aspecto es la posibilidad de la aparición de efectos de no equilibrio en el proceso de compresión, y la posibilidad de despresurizaciones locales (capaces de “absorber” la presión externa) debido a la coexistencia de las fases cristalinas y amorfas [17, 18, 28, 68]. También hay que señalar la presencia de moléculas de agua en los canales de las zeolitas analizadas por esos autores.

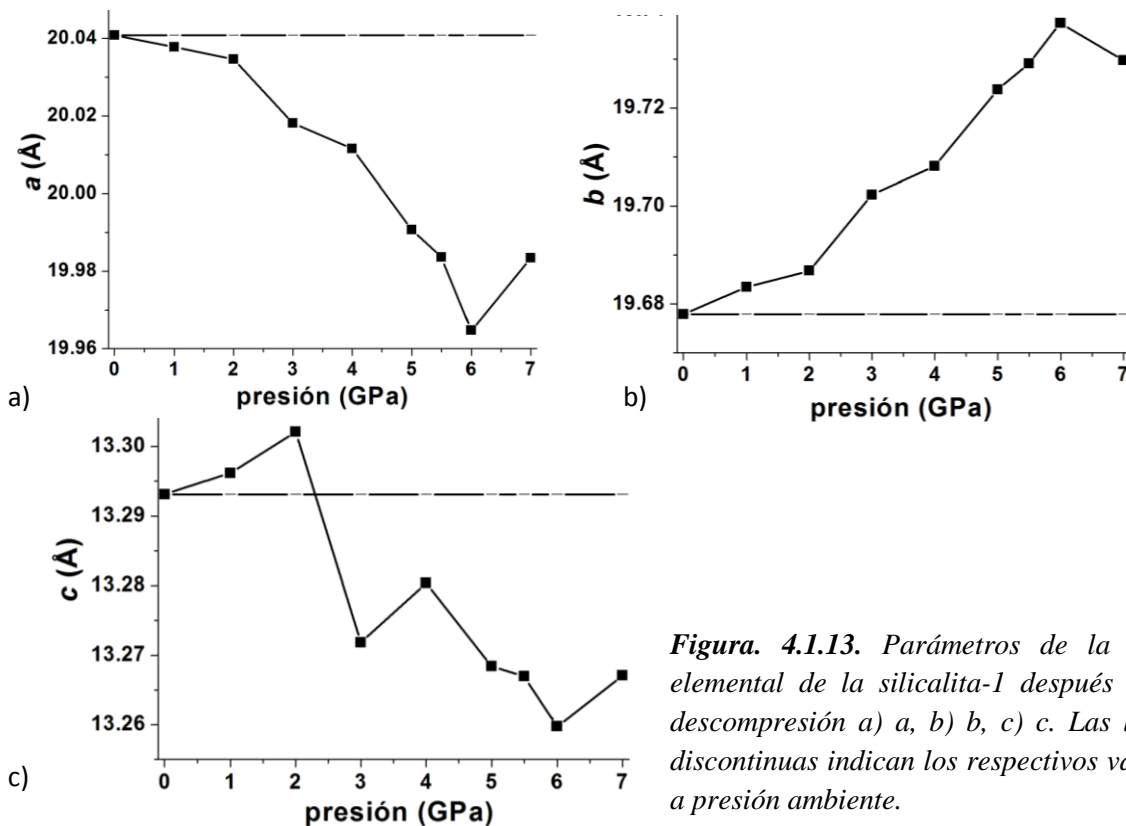
### 4.1.5 Estudio de la relajación.

Cuando la estructura simulada se relaja desde la máxima presión aplicada hasta la ambiente, mediante descompresión abrupta, se obtiene prácticamente la topología original, sugiriendo esto la reversibilidad del proceso, figura 4.1.12 a).



**Figura. 4.1.12.** a) Imagen de la celda elemental de la silicalita-1 vista en la dirección [010], después de la descompresión desde 7.0 GPa. b) Volumen después de la descompresión. La línea discontinua indica el valor del volumen a presión ambiente.

No obstante, el volumen (figura 5.12 b), y los parámetros de la celda (figura 5.13), se recuperan parcialmente, mostrando cierto efecto de memoria. Esta recuperación es menor en la medida que la presión máxima aplicada es mayor. Lo que es compatible con los resultados experimentales reportados por otros autores [28,29] en este rango de presiones (coincidente con la fase LDA).



Cuando se retira la presión el espectro vibracional recobra su forma original (figura 4.1.14), en concordancia con los resultados experimentales obtenidos mediante espectroscopia Raman [21].

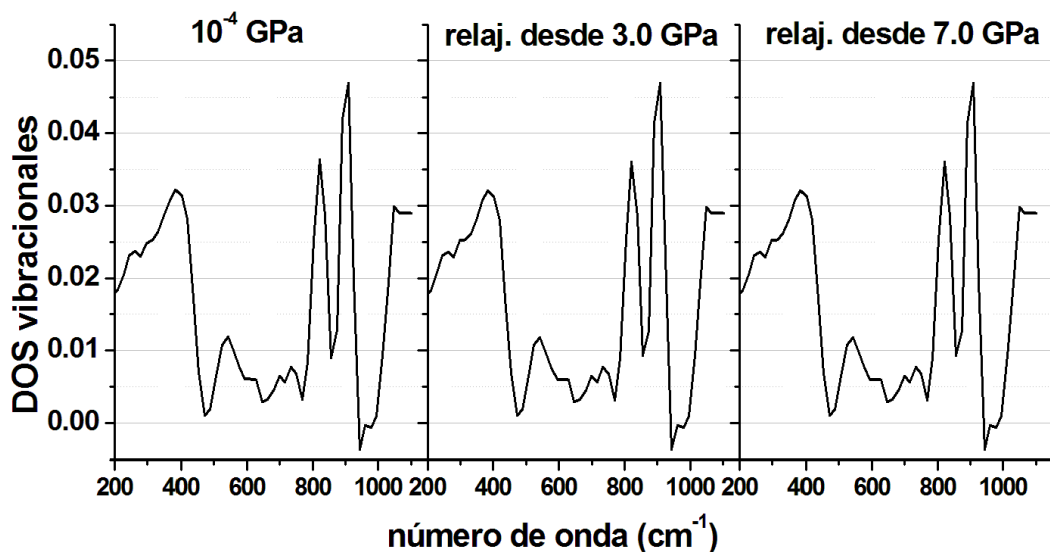


Figura. 4.1.14. Densidad de estados vibracionales en el proceso de descompresión de la silicalita-1, a presiones seleccionadas.

## 4.2 Estudio de la ZSM-5.

### 4.2.1 Parámetros.

Los parámetros de la celda elemental se muestran en las tablas 4.2.1. Al igual que en la silicalita-1, se observa un decrecimiento del volumen con el incremento de la presión, figura 4.2.1 a). El volumen experimenta una disminución del 18.8% a la máxima presión aplicada y de 16.1% a la presión de 6.2 GPa (que coincide con la presión del reporte experimental utilizado como referencia [29]), los parámetros  $a$ ,  $b$ , y  $c$  decrecen un 3.1, 5.5, y 11.0% respectivamente, figura 4.2.1 a).

**Tabla 4.2.1.** *Parámetros de la celda elemental simulados, obtenidos de la optimización de la estructura de la ZSM-5 utilizando el método gradiente conjugado.*

P(GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)	V(Å <sup>3</sup> )
10 <sup>-4</sup>	19.94	19.88	13.54	90.04	89.94	89.93	5366
0.5	19.95	19.87	13.53	90.04	89.94	89.92	5365
1.0	19.84	19.80	13.45	90.02	89.98	89.94	5284
1.5	19.78	19.68	13.35	90.02	89.99	89.91	5199
2.0	19.62	19.60	13.26	90.02	90.04	89.94	5101
2.5	19.58	19.48	13.13	90.01	90.05	89.91	5009
3.0	19.50	19.38	12.98	89.99	90.09	89.90	4906
3.5	19.37	19.34	12.69	89.97	90.20	89.99	4752
4.0	19.35	19.29	12.09	90.02	90.12	89.94	4510
4.5	19.26	19.18	11.86	90.01	90.07	89.92	4379
5.0	19.13	19.07	11.69	90.00	90.01	90.03	4265
5.5	19.45	18.95	12.42	89.99	90.09	89.85	4580
6.0	19.41	18.89	12.27	89.97	90.12	89.86	4496
6.2	19.32	18.78	12.05	89.98	90.14	89.85	4371
6.5	19.35	18.79	12.18	89.96	90.13	89.87	4429
7.0	19.28	18.71	12.07	89.96	90.15	89.87	4354

Los resultados de las simulaciones concuerdan cualitativamente con los reportados por Quartieri y col. [28] en su estudio de difracción de rayos X de polvos de la zeolita mutinaíta. Estos autores reportan un decrecimiento en los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y el volumen de 3.9, 5.2, 4.7 y 13.2 %

respectivamente a una presión de 6.0 GPa (figura 4.2.2 a)). Esos mismos autores estudiaron la zeolita H-ZSM-5 [29], y reportaron un decrecimiento en los parámetros  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , y el volumen de 5.9, 6.0, y 5.7 y 16.6% respectivamente a una presión de 6.2 GPa, figura 4.2.2 b).

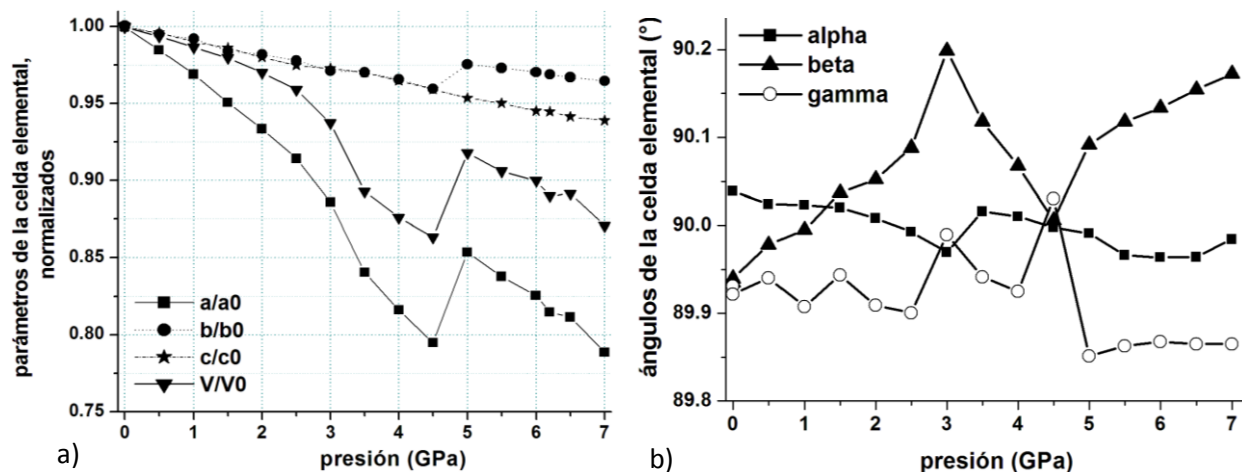


Figura. 4.2.1. a) Volumen de la celda elemental y constantes de red (normalizados), b) ángulos, en función de la presión aplicada de la ZSM-5.

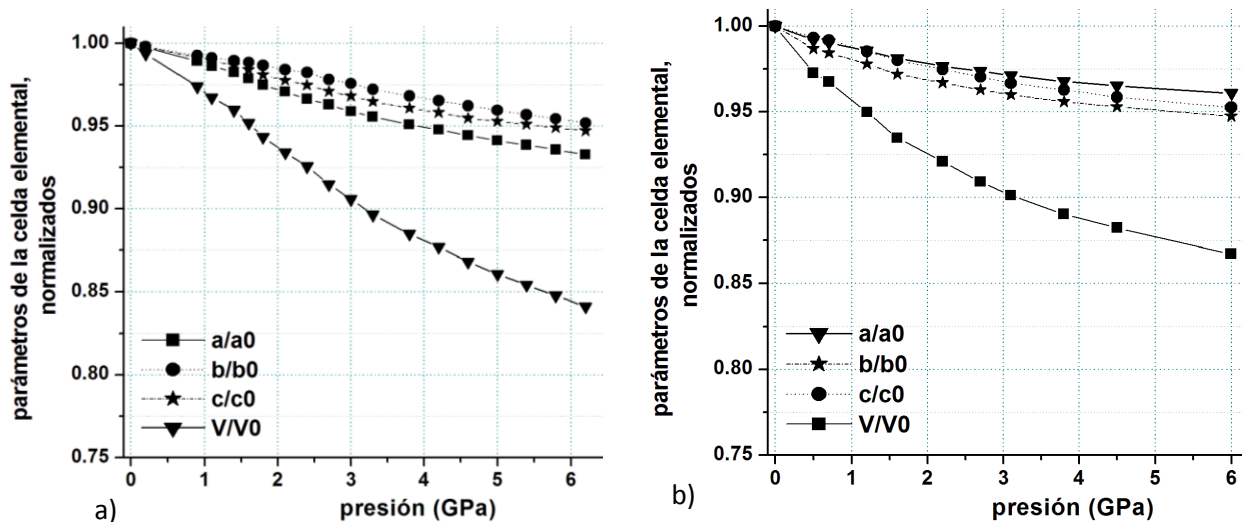


Figura 4.2.2. Parámetros de la celda elemental, normalizados, en función de la presión, reportados por Quartieri y col.: a) sobre la zeolita mutinaíta [28]. b) sobre la zeolita H-ZSM-5 [29].



En cuanto a los ángulos de la celda elemental,  $\alpha$  se mantiene casi constante con el incremento de la presión, mientras que como tendencia  $\beta$  se incrementa hasta  $90.17^\circ$  y  $\gamma$  decrece aproximadamente en la misma proporción ( $89.96^\circ$ ) a la máxima presión aplicada. Hasta 2.5 GPa la celda ajusta con buena precisión (con tolerancia de  $0.10^\circ$ ) con la simetría ortorrómbica. A partir de esta presión tiende a alejarse de esa simetría.

Particularmente, a 5.0 GPa se obtuvo un aumento de volumen respecto al volumen obtenido a 4.5 GPa, resultado del incremento del parámetro  $a$  (figura 4.2.1 a). En la zeolita H-ZSM-5 [29] y la Na-ZSM-5 [30] el efecto no se observa pero estos resultados fueron obtenidos en muestras hidratadas; así que las moléculas de agua contribuyen a aminorar el efecto de la presión sobre la estructura. Por otro lado, para presiones por encima de 5.0 GPa los valores obtenidos para la norma del gradiente son cercanos al máximo aceptado como criterio de convergencia,  $5 \times 10^{-3}$  eV/Å, lo que significa que en estas condiciones los resultados hay que interpretarlos con cuidado ya que el conjunto de potenciales propuesto no es igualmente efectivo para estos valores de presión.

En la figura 4.2.3 se pueden apreciar las distancias promedios, máximas y mínimas entre los enlaces Si-O, Al-O y O-H. Los valores no sufren grandes cambios hasta los 3.0 GPa, a partir de esa presión y hasta los 5.0 GPa se aprecia un aumento brusco de los valores máximos de las distancias Si-O y Al-O; reflejándose esto en el valor medio, lo que se manifiesta, además, en los cambios significativos de los ángulos O-T-O, (T = Si, Al) y Si-O-Si (figura 4.2.4 a). Las variaciones comienzan a ser significativas para presiones alrededor de 3.0 GPa, y los más afectados son los ángulos O-Al-O. En la figura 4.2.4 b) puede observarse que los ángulos Si-O-Si disminuyen progresivamente con el incremento de la presión.

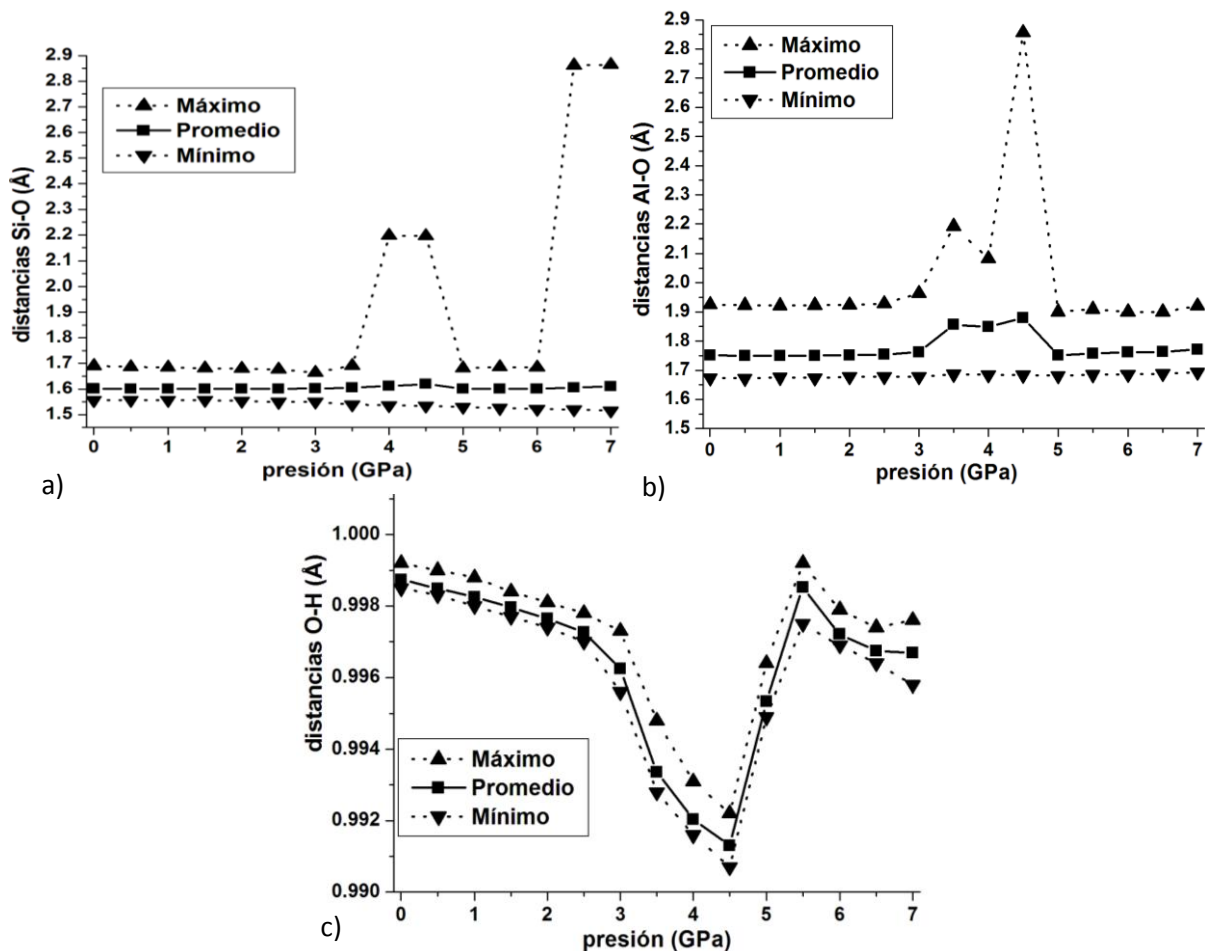


Figura. 4.2.3. Valores promedios, máximos y mínimos de las distancias a) Si-O, b) Al-O, y c) O-H, de la ZSM-5 en función de la presión aplicada.

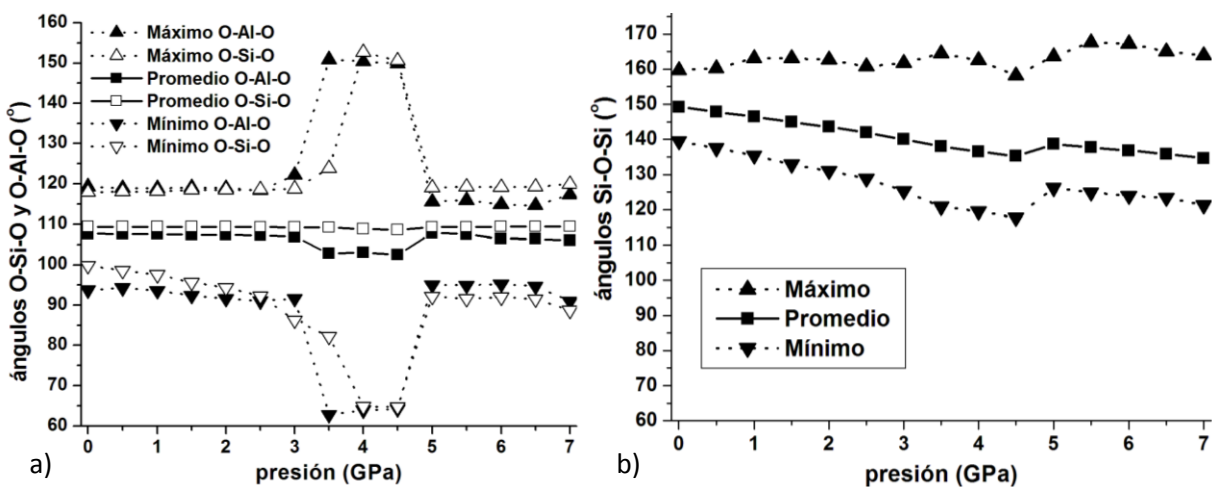
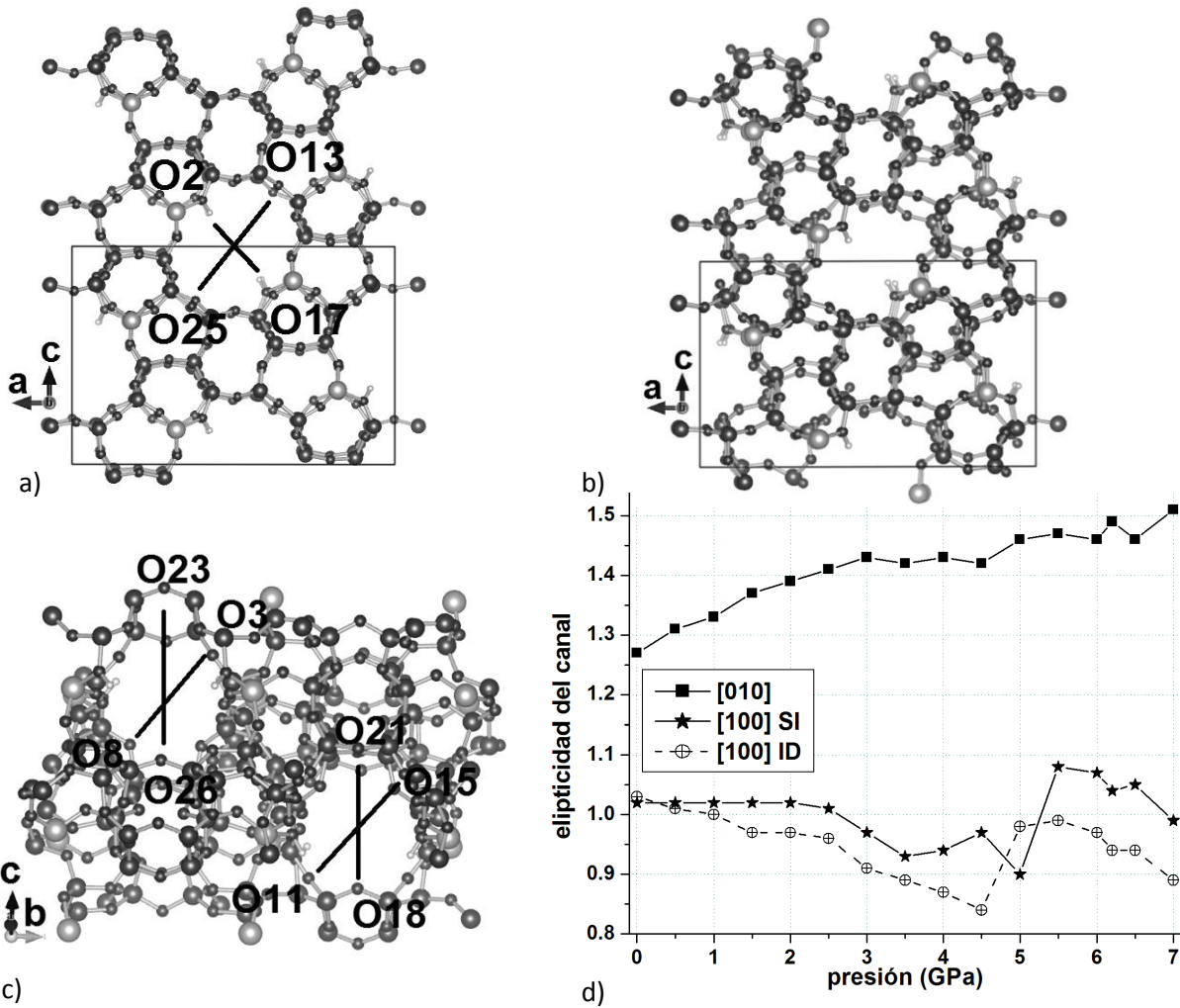


Figura. 4.2.4. a) Valores promedios, máximos y mínimos de los ángulos a) O-T-O, y b) Si-O-Si, de la ZSM-5 en función de la presión aplicada.

La comparación de las imágenes de la celda elemental en la dirección [010] a presión ambiente figura 4.2.5 a) y a 7.0 GPa, figura 4.2.5 b), muestra la deformación provocada por la presión, particularmente del anillo de 10 miembros que da entrada al canal recto. Esta aseveración puede expresarse cualitativamente en base a la figura 4.2.5. d), donde se muestra la elipticidad del canal [111].



**Figura. 4.2.5.** Celda elemental de la ZSM-5 vista en la dirección [010] a) a 10<sup>-4</sup> GPa, mostrando el canal recto, y b) a 7.0 GPa. c) Proyección de la silicalita en la dirección [100]. d) Elipticidad de los canales de la zeolita ZSM-5 contra la presión aplicada. Los nombres de los átomos son utilizados para indicar las dimensiones de la ventana de entrada al canal.

La elipticidad se calculó mediante las siguientes relaciones:  $d(O_{13} - O_{25})/d(O_2 - O_{17})$  para el canal recto (dirección [010]), y  $d(O_{23} - O_{26})/d(O_3 - O_8)$  para el canal sinusoidal superior izquierdo (SI) y  $d(O_{18} - O_{21})/d(O_{11} - O_{15})$  para el inferior derecho (ID), en la dirección [100]. Obsérvese que el sinusoidal SI se mantiene casi circular hasta 2.5 GPa, presión a la cual comienza a poseer un comportamiento irregular, invirtiendo las longitudes de los ejes de la elipse que se va formando. El ID comienza a tornarse elíptico a partir del incremento de la presión hasta 4.5 GPa, tornándose cuasi circular a 5.0 GPa para, nuevamente aumentar su elipticidad. El canal recto, progresivamente va tornándose elíptico, y en mayor medida que el canal sinusoidal. En todos los casos se observó una disminución de las dimensiones de las ventanas de entrada a los canales, tabla 4.2.3.

**Tabla 4.2.2.** Dimensiones de las ventanas de entrada a los canales de la ZSM-5.

Presión (GPa)	Canal [010]			Canal [100] SI			Canal [100] ID		
	$d(O_2 - O_{17})$	$d(O_{13} - O_{25})$	$d(O_2 - O_{17})/d(O_{13} - O_{25})$	$d(O_{23} - O_{26})$	$d(O_3 - O_8)$	$d(O_{23} - O_{26})/d(O_3 - O_8)$	$d(O_{18} - O_{21})$	$d(O_{11} - O_{15})$	$d(O_{18} - O_{21})/d(O_{11} - O_{15})$
0.0001	6.31	4.97	1.27	5.55	5.47	1.02	5.50	5.34	1.03
0.5	6.38	4.86	1.31	5.47	5.39	1.02	5.33	5.30	1.01
1.0	6.37	4.80	1.33	5.42	5.31	1.02	5.23	5.22	1.00
1.5	6.44	4.69	1.37	5.31	5.22	1.02	5.00	5.18	0.97
2.0	6.40	4.62	1.39	5.20	5.12	1.02	4.95	5.08	0.97
2.5	6.39	4.52	1.41	5.05	5.00	1.01	4.81	4.99	0.96
3.0	6.30	4.40	1.43	4.70	4.86	0.97	4.42	4.89	0.91
3.5	5.99	4.22	1.42	4.23	4.57	0.93	4.05	4.56	0.89
4.0	5.87	4.11	1.43	4.17	4.43	0.94	3.84	4.43	0.87
4.5	5.78	4.06	1.42	4.19	4.31	0.97	3.61	4.32	0.84
5.0	6.04	4.13	1.46	4.54	5.01	0.90	4.61	4.72	0.98
5.5	5.95	4.04	1.47	4.83	4.45	1.08	4.57	4.59	0.99
6.0	5.85	4.01	1.46	4.73	4.43	1.07	4.46	4.62	0.97
6.2	5.83	3.92	1.49	4.56	4.37	1.04	4.32	4.58	0.94
6.5	5.77	3.95	1.46	4.60	4.38	1.05	4.33	4.62	0.94
7.0	5.69	3.78	1.51	4.25	4.27	0.99	4.05	4.57	0.89

Puede apreciarse que el canal más afectado por la compresión es el recto, en la dirección [010], Quartieri y col. [29] reportaron un comportamiento cualitativamente similar en su estudio sobre la zeolita H-ZSM-5, aunque su análisis abarcó hasta la presión de 2.0 GPa. En nuestro estudio se calculó el parámetro hasta los 7.0 GPa. Finalmente, el cambio de elipticidad observado en los canales sinusoidales coincide con el aumento del parámetro  $a$  y del volumen de la celda a 5.0 GPa.

### 4.2.2 Función de distribución parcial.

En las figuras 4.2.6 se muestran las funciones de distribución de los pares Si-O, Al-O y O-O respectivamente, para presiones seleccionadas. Tal como se reportó en la silicalita-1, en todos los casos se aprecia la disminución progresiva de las alturas de los picos, así como su ensanchamiento, con el incremento de la presión; como muestra del desorden estructural que sufre la estructura.

Las distancias promedios entre primeros vecinos presentan pequeñas disminuciones, excepto la distancia Al-O, figura 4.2.7 a). También se observa una ligera disminución en el número de coordinación Al-O, figura 4.2.7 b). Esto último puede estar motivado por el debilitamiento de los enlaces Al-O debido a la presencia de grupos hidroxilos aledaños a los átomos de Al. Se observa un aumento en el número de coordinación O-O (en menor medida que en la silicalita-1), mientras que la distancia O-O permanece casi constante, pudiendo estar asociado a la disminución de las amplitudes de los ángulos Si-O-Si que unen los tetrahedros de la estructura. 4.2.4 b)

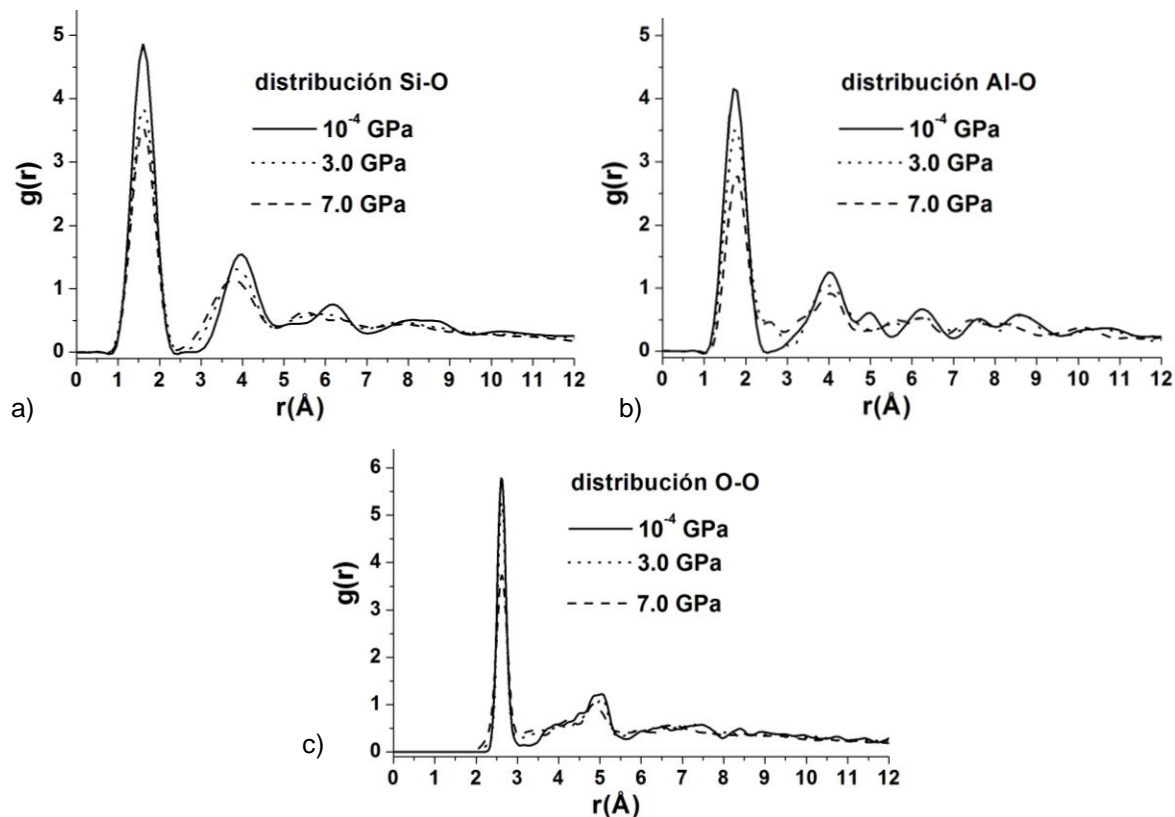


Figura 4.2.6. Función de distribución de los pares a) silicio-oxígeno, b) aluminio-oxígeno, y c) oxígeno-oxígeno, de la zeolita ZSM-5.

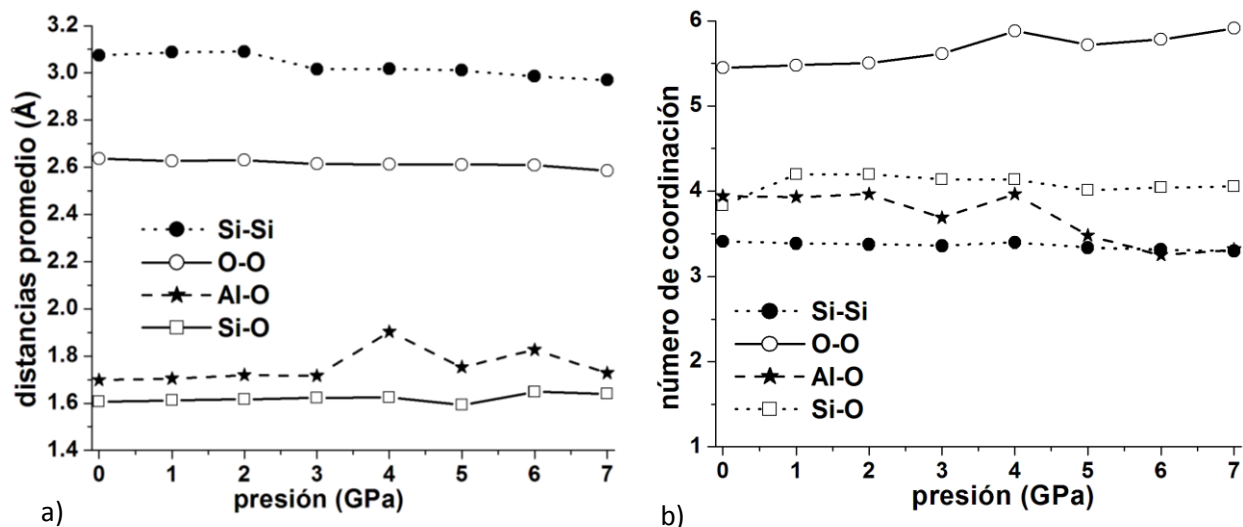
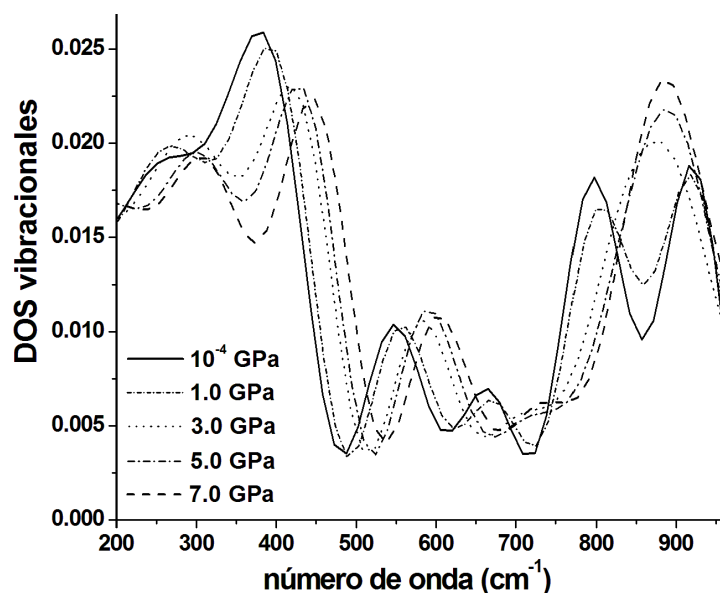


Figura 4.2.7. a) Distancias promedio entre primeros vecinos, y b) número de coordinación, de la zeolita ZSM-5 en función de la presión aplicada.

### 4.2.3 Espectro vibracional.

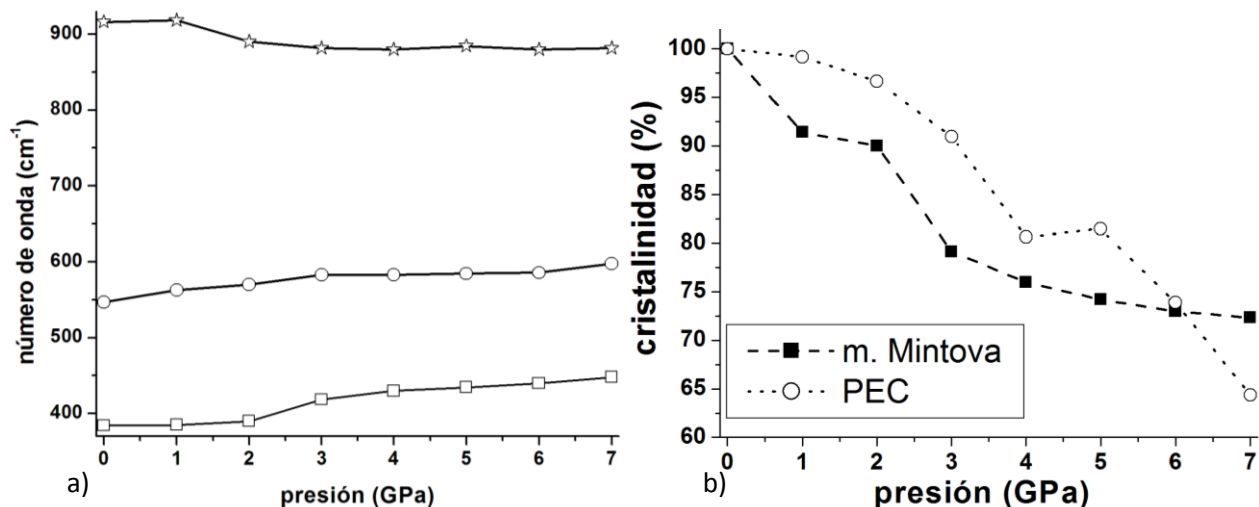
Las bandas principales (figura 4.2.8) del espectro simulado reproducen correctamente los resultados experimentales mediante espectroscopia Raman e IR [18,21, 104-106]. La principal diferencia con los resultados obtenidos sobre la silicalita-1 es en cuanto al número de estados correspondientes a las diferentes bandas. Particularmente, el número de estados de la banda correspondiente a  $385\text{ cm}^{-1}$  sufre una disminución del 23.1% respecto a la silicalita-1, a presión ambiente. Además, se observa un ligero desplazamiento de los modos característicos de la ZSM-5 (figura 4.2.8 a) hacia regiones de mayores números de onda, similar a lo reportado previamente por Yuequiao y col. [21] empleando espectroscopia Raman e IR en su estudio sobre la silicalita.



*Figura 4.2.8. Densidad de estados vibracionales de la zeolita ZSM-5 a presiones seleccionadas.*

En la figura 4.2.8 b) se muestran el porcentaje de cristalinidad determinado mediante el método propuesto por Mintova y col. [102], y el de cristalinidad energética introducido Mukhopadhyay y col. [103]. En ambos casos se observa una pérdida de orden con el aumento de la presión,

alcanzando valores de 72 % y 64 % a la presión de 7.0 GPa para el método de Mintova y col. [102] y el de Mukhopadhyay y col. [103], respectivamente.



**Figura 4.2.8.** a) Desplazamiento de las bandas principales, y b) cristalinidad, a presiones seleccionadas, de la ZSM-5.

En la figura 4.2.9 se presentan los resultados de la variación de los ángulos T-O-T y O-T-O correspondientes a tres de los anillos de 5 miembros, para diferentes presiones. En general, se aprecian modificaciones importantes en estos ángulos, los más afectados son los T-O-T que pueden llegar a disminuir  $28.8^\circ$  (este valor coincide con el ángulo que involucra un átomo de aluminio en el “anillo 1”: Al213-O13-Si205). En los O-T-O las diferencias son mucho menores, estas pueden llegar a  $3.4^\circ$ . (En ambos casos respecto a sus correspondientes valores a presión ambiente.)



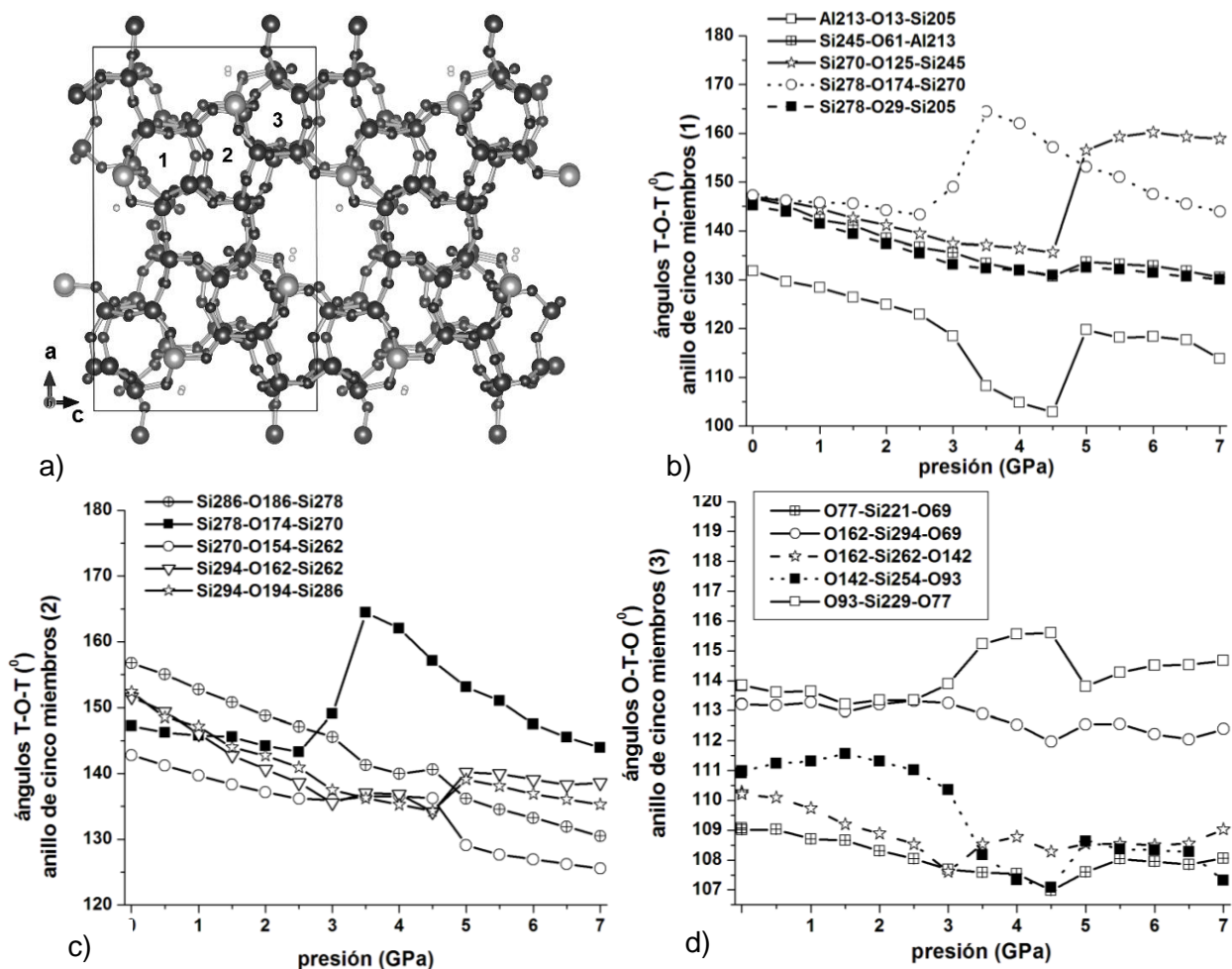


Figura 4.2.9. a) Celda elemental de la ZSM-5 a 7.0 GPa, en la dirección [010], donde se han indicado tres anillos de cinco miembros. Ángulos T-O-T en los anillos: b) 1, c) 2. d) Ángulos O-T-O en el anillo 3, en función de la presión aplicada.

#### 4.2.4 Propiedades elásticas.

En la figura 4.2.10 se presentan los gráficos de las constantes elásticas en las direcciones principales, en función de la presión aplicada. Hasta los 3.0 GPa de presión las tres componentes disminuyen, para comenzar un comportamiento irregular. A partir de este valor de la presión se obtuvo que el tensor de constantes elásticas no tiene signo definido; esto sugiere la inestabilidad mecánica de la estructura según el criterio de Born [109]. El comportamiento de los valores del

módulo de Young y la compresibilidad de la ZSM-5 muestran un comportamiento cualitativamente similar, figura 4.2.11.

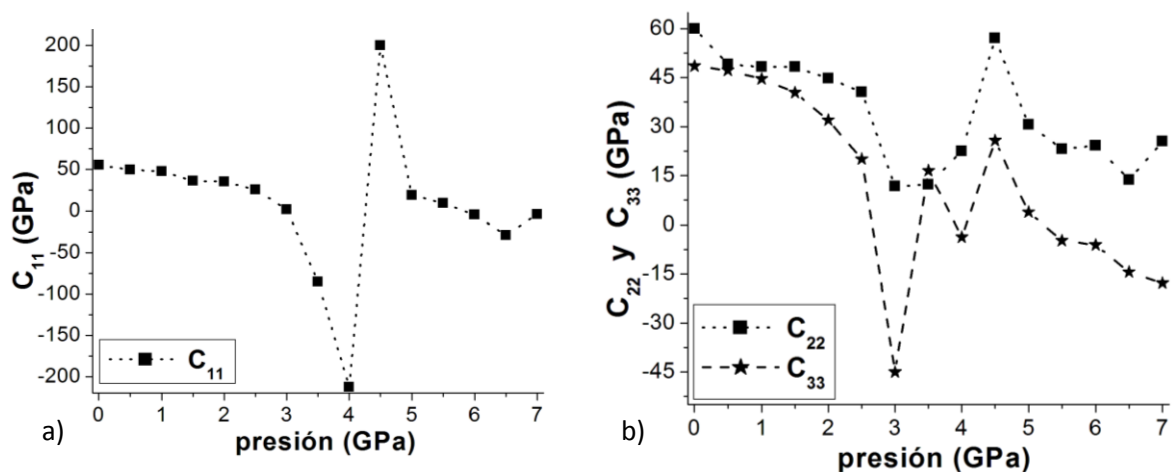


Figura 4.2.10. Componentes principales del tensor de la constante elástica, a)  $C_{11}$ , b)  $C_{22}$  y  $C_{33}$ .

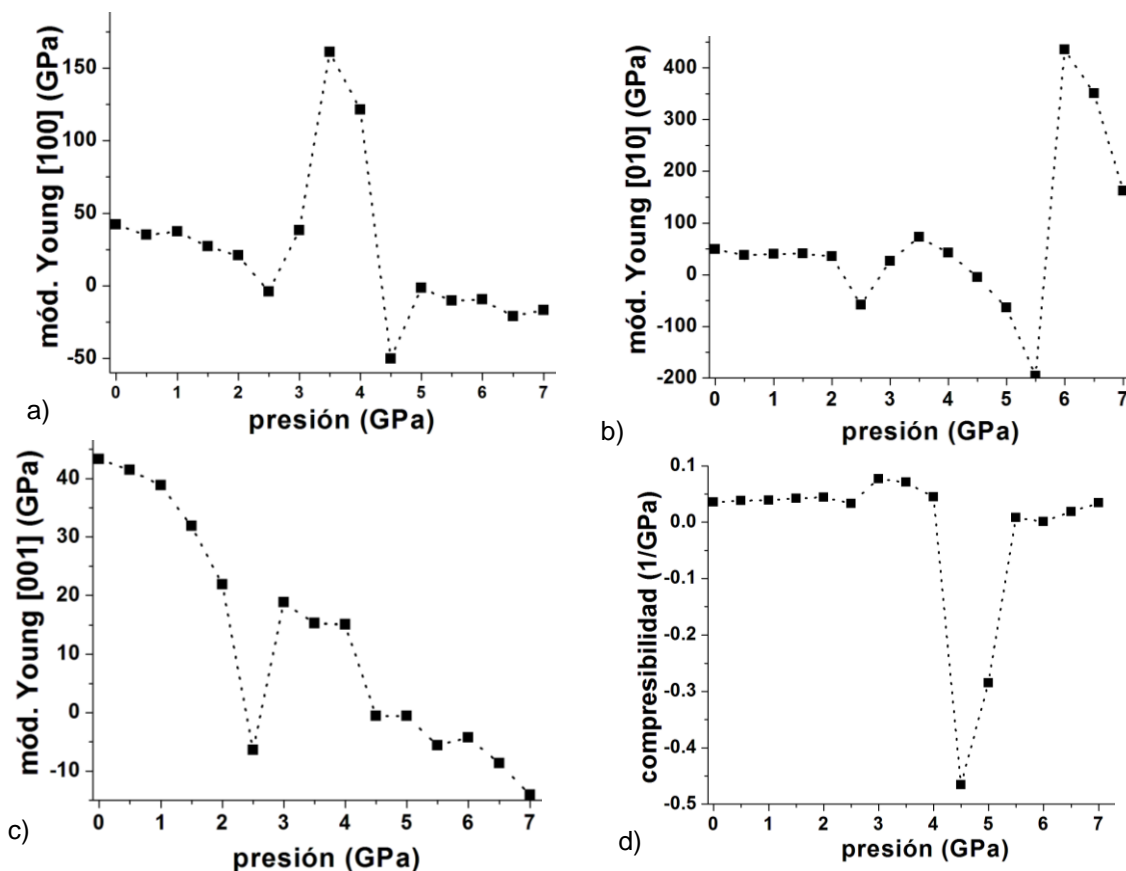
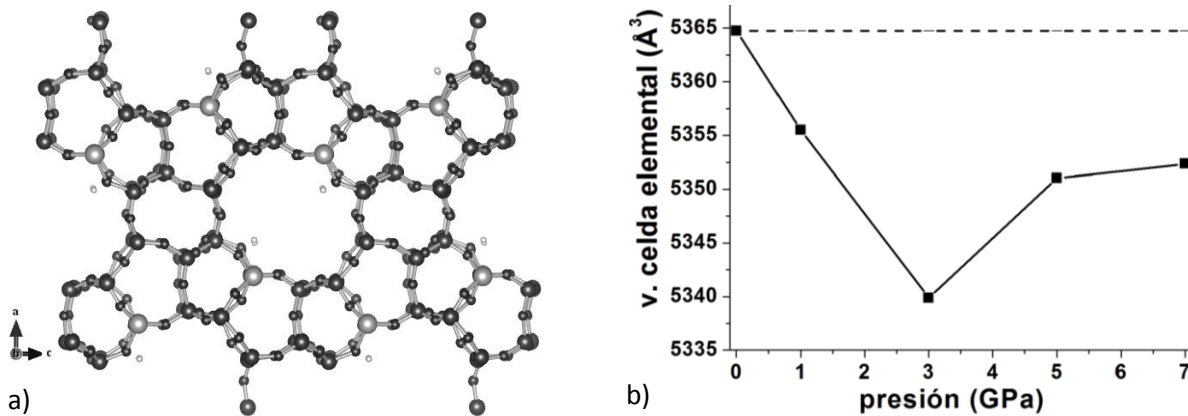


Figura 4.2.11. Módulo de Young en las direcciones: a) [100], b) [010], c) [001], y d) compresibilidad, de la zeolita ZSM-5 en función de la presión aplicada.

Ajustando la ecuación de estado de Birch-Murnaghan [98] se determinó el módulo de *bulk*:  $K = 20.68$  GPa. Este valor es cercano al reportado por Quartieri y col [29] en su estudio sobre la zeolita H-ZSM-5:  $K = 23.7$  GPa;

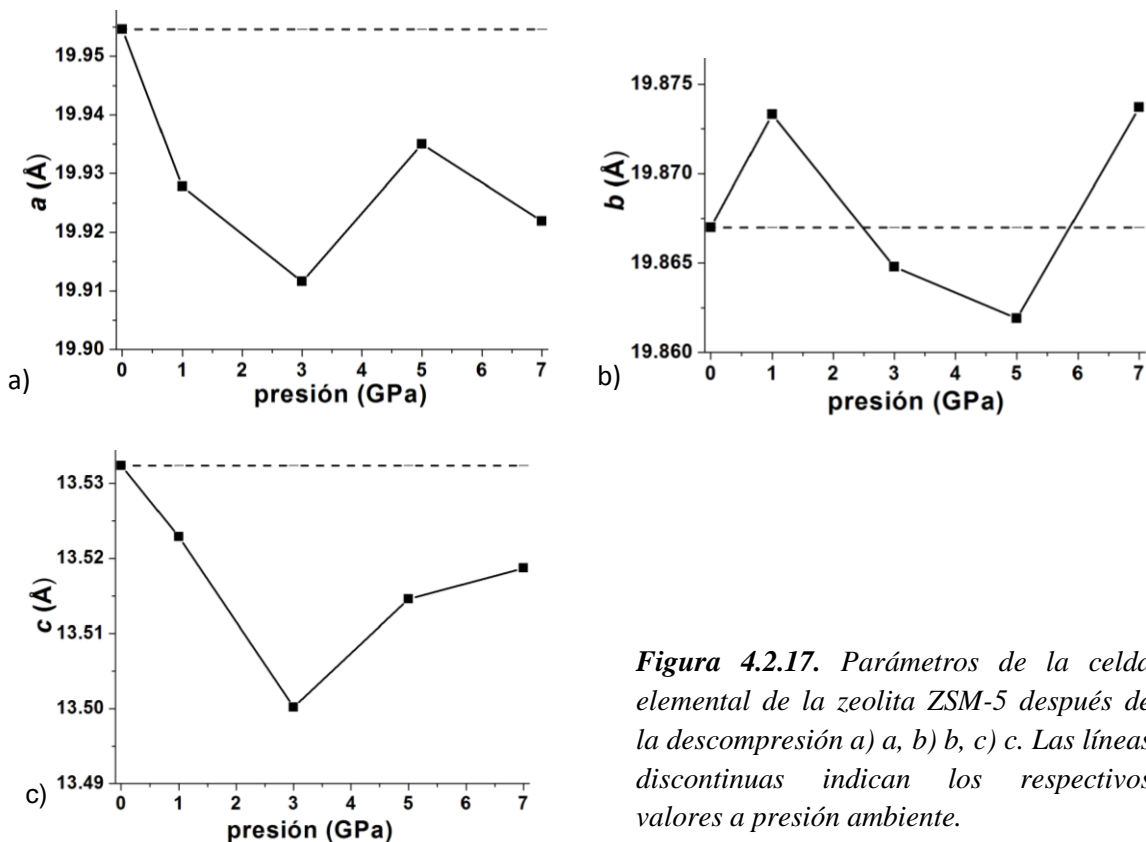
#### 4.2.5 Estudio de la relajación.

Cuando la estructura simulada se relaja desde la presión de 7.0 GPa hasta la presión ambiente, mediante descompresión abrupta, la topología original es obtenida nuevamente, sugiriendo la reversibilidad del proceso para presiones por debajo de 7.0 GPa, figura 4.2.16 a).



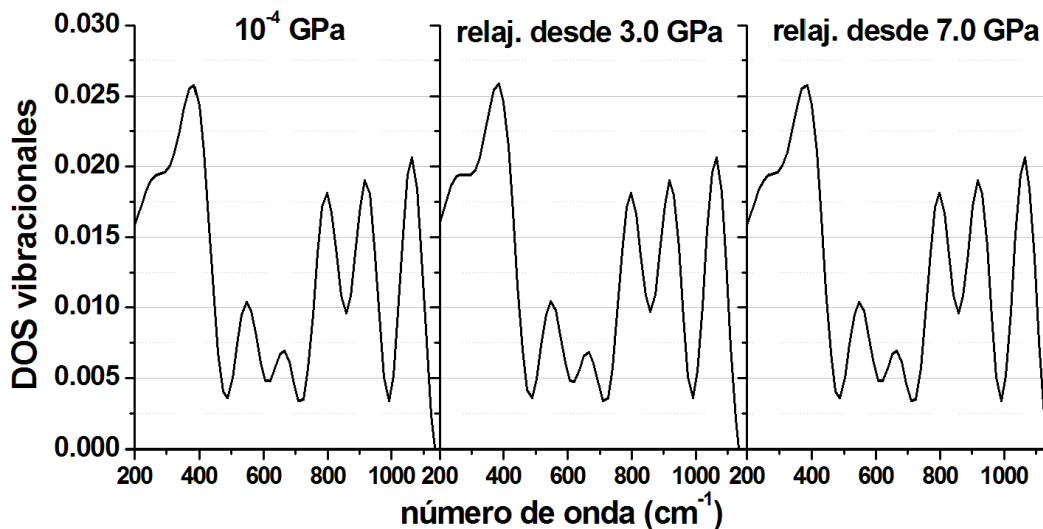
**Figura 4.2.16.** a) Imagen de la celda elemental de la ZSM-5 vista en la dirección [010], después de la descompresión desde 7.0 GPa. b) Volumen después de la descompresión, a presiones seleccionadas. La línea discontinua indica el valor del volumen a presión ambiente.

Sin embargo el volumen figura 4.2.16 b) y los parámetros de la celda, figura 4.2.17, se recuperan parcialmente, mostrando cierto efecto de memoria. Esto es compatible con los resultados experimentales reportados por otros autores [28,29].



**Figura 4.2.17.** Parámetros de la celda elemental de la zeolita ZSM-5 después de la descompresión a) a, b) b, c) c. Las líneas discontinuas indican los respectivos valores a presión ambiente.

El espectro vibracional recobra su forma original, figura 4.2.18, en concordancia con los resultados experimentales utilizando espectroscopia Raman [21].



**Figura. 4.2.18.** Densidad de estados vibracionales en el proceso de descompresión de la zeolita ZSM-5, para presiones seleccionadas.

### **Conclusiones y recomendaciones.**

#### **Conclusiones.**

Se realizó un estudio computacional de la influencia de la presión sobre dos zeolitas con topología MFI, la silicalita-1 y la ZSM-5 con una relación Si/Al = 11. El modelo iónico, basado en la Mecánica Molecular, y la utilización del método del gradiente conjugado para obtener la geometría de equilibrio de las zeolitas estudiadas permitió obtener sus propiedades estructurales, vibracionales y elásticas. Los resultados obtenidos permiten concluir que:

- Las distancias de enlace entre los átomos que forman la celda elemental muestran poca variación con el incremento de la presión, mientras que los ángulos T-O-T se modifican apreciablemente (alrededor de 20 grados, en los anillos de cinco miembros). La presencia del aluminio acentúa las variaciones en estos ángulos (hasta cerca de 30 grados, en la misma estructura secundaria).
- El comportamiento del volumen (con decrecimientos máximos de 24.1% en silicalita-1 y 18.8% en la ZSM-5) y de los parámetros de la celda elemental, en función de la presión aplicada, demuestran las importantes deformaciones en las estructuras estudiadas, lo que se corresponde con lo reportado en trabajos experimentales.
- Las deformaciones producidas modifican las dimensiones de la ventana de entrada a los canales de ambas zeolitas. En este sentido, el análisis de la elipticidad de los canales muestra las deformaciones importantes que a su vez se vinculan con las distorsiones de los anillos de cinco miembros. Estas deformaciones son mayores en el caso de la zeolita ZSM-5.

- Se obtuvieron las constantes elásticas y los módulos de deformación en el rango de presiones estudiado, estando los resultados obtenidos cualitativamente de acuerdo con los reportados experimentalmente, en los casos en que la comparación fue posible. Las propiedades elásticas de las estructuras muestran anisotropía, siendo más rígidas en la dirección [100] y más compresible hacia [010].
- El espectro vibracional también sufre modificaciones con la presión observándose que la banda de  $385\text{ cm}^{-1}$  se deforma, disminuye en intensidad y se desplaza hacia mayores números de onda.
- El análisis de la deformación de la celda elemental, del comportamiento del espectro vibracional, de la función de distribución parcial y de otros parámetros del cristal son compatibles con los asociados a la fase amorfa de baja densidad (LDA) observada experimentalmente en estas zeolitas.

### **Recomendaciones.**

Entre las posibles direcciones para dar continuidad a este trabajo de investigación se pueden mencionar:

- Efectuar estudios computacionales de las zeolitas con topología MFI con moléculas en el sistema de canales (agua, TPA, etc.), para establecer la influencia que tiene su presencia en las propiedades estructurales del material en condiciones de alta presión.
- Perfeccionar el modelo, particularmente los parámetros de ajuste, de manera que permita mejorar los resultados obtenidos y efectuar estudios a presiones superiores a 7.0 GPa.

**Referencias bibliográficas.**

1. **Auerbach, S. M., Carrado, K. A. y Dutta, K. P.** *Handbook of zeolite science and technology*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2003. ISBN: 0-8247-4020-3.
2. **Kulprathipanja, S.** *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*. [ed.] Santi Kulprathipanja. New York: WILEY-VCH, 2010. ISBN: 978-3527325054.
3. **Cejka, J. y van Bekkum, H.** *Zeolites and Ordered Mesoporous Materials: Progress and Prospects*. The Netherlands: Elsevier, 2005. Vol. 157. ISBN: 978-0-444-52066-1.
4. **Degnan, T. F., Chitnis, G. K. y Schipper, P. H.** History of ZSM-5 fluid catalytic cracking additive development at Mobil. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2000, Vols. 35-36, págs. 245–252.
5. **Bosselet, F. y col.** The MFI(ZSM-5)/sorbate systems. Comparison between structural, theoretical and calorimetric results. Part I — the MFI/p-xylene system. *Mater. Res. Bull.* 1990, Vol. 25, págs. 443–450.
6. **Tabak, S. A. y Yurchak, S.** Conversion of methanol over ZSM-5 to fuels and chemicals. *Catalysis Today*. 1990, Vol. 6, 3, págs. 307-327.
7. **Oehrman, O. y Hedlund, J.** Synthesis and catalytic evaluation of zoned MFI films. *Microporous Mesoporous Mater.* 2006, Vol. 91, 1-3, págs. 312–320.
8. **Zou, X. y col.** Effective heavy metal removal through porous stainless-steel-net supported low siliceous zeolite ZSM-5 membrane. *Microporous Mesoporous Mater.* 2009, Vol. 127, 1-3, págs. 70–75.
9. **Ichihashi, H., Ishida, M. y col.** The Catalysis of Vapor-Phase Beckmann Rearrangement for the Production of  $\epsilon$ -Caprolactam. *Catal. Surv. Asia*. 2003, Vol. 7, 4, págs. 261-270.
10. **Shimizu, S. y col.** Synthesis of pyridine bases: general methods and recent advances in gas phase synthesis over ZSM-5 zeolite. *Catal. Surv. Asia*. 1998, Vol. 2, 1, págs. 71-76.
11. **Ishida, H.** Liquid-phase hydration process of cyclohexene with zeolites. *Catal. Surv. Asia*. 1997, Vol. 1, 2, págs. 241-246.

12. **Tsuneki, H., Kirishiki, M. y Oku, T.** Development of 2,2'-Iminodiethanol Selective Production Process Using Shape-Selective Pentasil-Type Zeolite Catalyst. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2007, Vol. 80, 6, págs. 1075-1090.
13. **Argauer, R. J. y Landolt, I. R.** *Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same.* 3.702.886 U.S., 1972.
14. **Kokotalio, G. T. y col.** Structure of synthetic zeolite ZSM-5. *Nature.* 1978, Vol. 272, págs. 437-438.
15. **Galli, E., Vezzalini, G. y Quartieri, S.** Mutinaite, a new zeolite from Antarctica: The natural counterpart of ZSM-5. *Zeolites.* 1997, Vol. 19, 5-6, págs. 318-322.
16. **Greaves, G. N. y col.** The rheology of collapsing zeolites amorphized by temperature and pressure. *Nature Materials.* 2003, Vol. 2, págs. 622-629.
17. **Greaves, G. N. y Meneau, F.** Probing the dynamics of instability in zeolitic materials. *J. Phys. Condens. Matter.* 2004, Vol. 16, págs. 3459-3472.
18. **Haines, J. y col.** Deactivation of Pressure-Induced Amorphization in Silicalite SiO<sub>2</sub> by Insertion of Guest Species. *J. Am. Chem. Soc.* 2010, Vol. 132, 24, págs. 8860-8861.
19. **Havenga, E. A.** Why do zeolites with LTA structure undergo reversible amorphization under pressure? *Chem. Phys. Lett.* 2001, Vol. 345, págs. 65-71.
20. **Rutter, M. D. y col.** Investigation of pressure-induced amorphization in hydrated zeolite Li-A and Na-A using synchrotron X-ray diffraction. *J. Phys. Chem. Solid.* 2001, Vol. 62, págs. 599-606.
21. **Fu, Y., Song, Y. y Huang, Y.** An Investigation of the Behavior of Completely Siliceous Zeolite ZSM-5 under High External Pressures. *J. Phys. Chem. C.* 2012, Vol. 116, págs. 2080-2089.
22. **Lee, Y. y col.** Cation-Dependent Compression Behavior in Low-Silica Zeolite-X. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, Vol. 129, pp. 4888-4889.



23. **Gulín-González, J. y Suffritti, G. B.** Amorphization of calcined LTA zeolites at high pressure: a computational study. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2004, Vol. 69, págs. 127–134.
24. **Fois, E. y col.** The template effect of the extra-framework content on zeolite compression: The case of yugawaralite. *Am. Mineral.* 2005, Vol. 90, 1, págs. 28–35.
25. **Sartbaeva, A. y col.** Flexibility windows and compression of monoclinic and orthorhombic silicalites. *Phys. Rev. B.* 2012, Vol. 85, pág. 064109.
26. **Gulín-González, J. y col.** A study of the pressure-induced reversible amorphization of Xe containing-LTA zeolites by energy minimization technique. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, Vol. 123, págs. 30–38.
27. **Gulín-González, J. y col.** Computational research on memory effects in AlPO<sub>4</sub>-5 nanoporous material. *J. Phys. Chem. Solids.* 2012, Vol. 73, págs. 797–802.
28. **Quartieri, S., Arletti, R. y col.** Elastic behavior of MFI-type zeolites: 3 – Compressibility of silicalite and mutinaite. *Journal of Solid State Chemistry.* 2012, Vol. 191, págs. 201–212.
29. **Quartieri, S. y col.** Elastic behavior of MFI-type zeolites: Compressibility of H-ZSM-5 in penetrating and non-penetrating media. *Journal of Solid State Chemistry.* 2011, Vol. 184, 6, pp. 1505-1516.
30. **Arletti, R. y col.** Elastic behavior of MFI-type zeolites: 1-Compressibility of Na-ZSM-5 in penetrating and non-penetrating media. *Microporous Mesoporous Mater.* 2011, Vol. 142, 142, págs. 696-707.
31. **Vezzalini, G., Arletti, R. y Quartieri, S.** High-pressure-induced structural changes, amorphization and molecule penetration in MFI microporous materials: a review. *Acta Cryst.* 2014, Vol. B70, págs. 444–451.
32. **Haines, J. y col.** Topologically Ordered Amorphous Silica Obtained from the Collapsed Siliceous Zeolite, Silicalite-1-F: A Step toward "Perfect" Glasses. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, Vol. 131, 34, pp. 12333–12338.

33. **Secco, R. A. and Huang, Y.** Pressure induced disorder in hydrated Na-A zeolite. *J. Phys. Chem. Solids*. 1999, Vol. 60, 7, pp. 999-1002.
34. **Wang, Z., Lobo, R. F. y Lambros, J.** The mechanical properties of siliceous ZSM-5 (MFI) crystals. *Micropor.Mesopor.Mater.* 2003, Vol. 57, págs. 1-7.
35. **Huan, Y.** IR spectroscopy study of the effect of high pressure on zeolite Y, A and sodalite. *J. Mater. Chem.* 1998, Vol. 8, págs. 1067-1071.
36. **Secco, R. A. y Huang, Y.** Pressure-induced disorder in hydrated Na-A zeolite. *J. Phys. Chem. Solid.* 1999, Vol. 60, págs. 999-1002.
37. **Rutter, M. D., Secco, R. A. y Huang, Y.** Ionic conduction in hydrated Li-, Na- and K-A at high pressures. *Chem. Phys. Lett.* 2000, Vol. 331, págs. 89-195.
38. **Wilding, M. C., Wilson, M. y McMillan, J.P F.** Structural studies and polymorphism in amorphous solids and liquids at high pressure. *Chem. Soc. Rev.* 2006, Vol. 35, 10, págs. 964-986.
39. **Peral, I. y Íñiguez, J.** Amorphization Induced by Pressure: Results for Zeolites and General Implications. *Phys. Rev. Lett.* 2006, Vol. 97, 22, págs. 225502-225506.
40. **Cohen, M. H., Íñiguez, J. y Neaton, J. B.** Flat branches and pressure amorphization. *J. Non-Cryst. Solids.* 2002, Vols. 307-310, págs. 602-612.
41. **Nicolaides, C. P.** A novel family of solid acid catalysts: substantially amorphous or partially crystalline zeolitic materials. *Appl. Catal. A.* 1999, Vol. 185, 2, págs. 211-217.
42. **Scurrrell, M. S.** Factors affecting the selectivity of the aromatization of light alkanes on modified ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis.* 1988, Vol. 41, págs. 89-98.
43. **Seddon, D.** Paraffin oligomerisation to aromatics. *Catalysis Today.* 1990, Vol. 6, 3, págs. 351-372.
44. **Biscardi, J. A. y Iglesia, E.** Reaction Pathways and Rate-Determining Steps in Reactions of Alkanes on H-ZSM5 and Zn/H-ZSM5. *Journal of Catalysis.* 1999, Vol. 182, 1, págs. 117-128.

45. **Nicolaides, C. P., Sincadu, N. P. and Scurrall, M. S.** NAS (novel aluminosilicates) as catalysts for the aromatisation of propane: Studies of zinc and gallium modified zeolite-based systems having various extents of XRD crystallinity. *Catalysis Today*. 2002, Vol. 71, 3-4, pp. 429-435.
46. **Greaves, G. N. y col.** Identifying Vibrations That Destabilize Crystals and Characterize the Glassy State. *Science*. 2005, Vol. 308, 5726, pp. 1299-1302.
47. **Leach, A. R.** *Molecular Modelling. Principles and applications*. 2. Great Britain: Pearson Education, 2001. 0-582-38210-6.
48. **Cronstedt, A. F.** Ron och beskrioting om en obekant bärg ant, som kallas zeolites. *Akad. Handl. Stockholm*. 1756, Vol. 18, págs. 120-130.
49. **Barrer, R. M.** The Sorption of Polar and Non-Polar Gases by Zeolites. *Proc. Roy. Soc. A*. 1938, Vol. 167, págs. 392-420.
50. **Grose, R. W. y Flanigen, E. M.** 4.061.724 U.S., 1977.
51. **Flanigen, E. M. y col.** Silicalite a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve. *Nature*. 1978, Vol. 271, págs. 512-516.
52. **Baerlocher, Ch. y McCusker, L. B.** *International Zeolite Association, Database of Zeolite Structures*. [En línea] [Citado el: 1 de 12 de 2012.] <http://www.iza-structure.org/databases/>.
53. **Virta, R. L.** USGS Mineral Commodity Summaries 2012. [En línea] [Citado el: 28 de 10 de 2014.] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/mcs-2014-zeoli.pdf>.
54. **Baerlocher, Ch., McCusker, L. B. y Olson, D. H.** *Atlas of Zeolite Framework Types*. 6th revised edition. Amsterdam: Elsevier, 2007. ISBN: 9780444530646.
55. **McCusker, L. B., Liebau, F. y Engelhardt, G.** Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts. *Pure and Appl. Chem*. 2001, Vol. 73, págs. 381-394.

56. **Vezzalini, V., Quartieri, S. y Galli, E.** Crystal structure of the zeolite mutinaite, the natural analog of ZSM-5. *Zeolites*. 1997, Vol. 19, 5-6, págs. 323–325.
57. **Öhrman, O. y Hedlund, J.** Synthesis and catalytic evaluation of zoned MFI films. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2006, Vol. 91, págs. 312–320.
58. **Zou, X. y col.** Effective heavy metal removal through porous stainless-steel-net supported low siliceous zeolite ZSM-5 membrane. *Micropor. Mesopor. Mater.* 2009, Vol. 124, págs. 70–75.
59. *Proceedings of the Sixth International zeolite conference.* **King, L. J. y col.** [ed.] D. Olson y A. Bisio. Butterworths, Guildford, Surrey, England: s.n., 1984.
60. New York Times. [En línea] 16 de 4 de 2011. [Citado el: 28 de 10 de 2014.] <http://www.nytimes.com/2011/04/17/world/asia/17nuke.html>.
61. **García, H.** Fotoquímica de compuestos orgánicos en el interior de zeolitas. *Anales de la Real Sociedad Española de Química*. 2004, Vol. 3, págs. 33-42.
62. **Kaali, P. y col.** Antimicrobial properties of Ag<sup>+</sup> loaded zeolite polyester polyurethane and silicone rubber and long-term properties after exposure to in-vitro ageing. *Polymer Degradation and Stability*. 2010, Vol. 95, 9, págs. 1456-1465.
63. **Ocampo, F. y col.** Synthesis of zeolite crystals with unusual morphology: Application in acid catalysis. *Applied Catalysis A: General*. 2010, Vol. 390, 1-2, págs. 102–10.
64. **Lee, P-S. y col.** Sub-40 nm zeolite suspensions via disassembly of three-dimensionally ordered mesoporous-imprinted silicalite-1. *Journal of the American Chemical Society*. 2011, Vol. 133, 3, págs. 493-502.
65. **Yoo, W. C. y col.** High-performance randomly oriented zeolite membranes using brittle seeds and rapid thermal processing. *Angewandte Chemie International Edition*. 2010, Vol. 46, 46, págs. 8699–8703.

66. **Hazen, R. M. y Finger, L. W.** Polyhedral tilting: a common type of phase transition and its relationship to analcite at high pressure. *Phase Transitions*. 1979, Vol. 1, págs. 1-22.
67. **Hatchings, G. J., Nicolaides, C. .P y Scurrrell, M. S.** Developments in the production of methyl tert-butyl ether. *Catalysis Today*. 1992, Vol. 15, 1, págs. 23-49.
68. **Isambert, A. y col.** Amorphization of faujasite at high pressure: an x-ray diffraction and Raman spectroscopy study. *J. Mater. Chem.* 2008, Vol. 18, pág. 5746.
69. **Catlow, C. R. A.** *Computer Modeling in Inorganic Crystallography*. s.l.: Academic Press, 1997. ISBN: 978-0121641351.
70. **Catlow, C. R. A. y col.** Computer modelling of inorganic materials. *Annual Reports on the Progress on Chemistry, Section A*. 2005, Vol. 101, págs. 513-547.
71. **Buckingham, R. A.** The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1938, Vol. 168, págs. 264-283.
72. **Stoneham, A. M. y Harding, J. H.** Interatomic Potentials in Solid State Chemistry. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 1986, Vol. 37, págs. 53-80.
73. **Ewald, P. P.** Die Berchnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. *Ann. Phys.* 1921, Vol. 64, págs. 253-287.
74. **Dick, B. G. y Overhauser, A. W.** Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals. *Phys. Rev.* 1958, Vol. 112, págs. 90-103.
75. **Bonnans, J. F. y col.** *Numerical optimization. Theoretical and practical aspects*. Edit. Springer-Verlag. 2nd edition. New York(2006). [ed.] Springer. 2da. 2006. ISBN: 354035445X.
76. **Polak, E.** *Computational Methods in Optimization: A Unified Approach*. s.l.: Academic Press, 1971. Vol. 77, Mathematics in Science and Engineering Ser.: Vol 77. ISBN: 0125593503.

77. **Gale, J. D. y Rohl, A. L.** The General Utility Lattice Program. *Mol. Simul.* 2003, Vol. 29, pág. 291.
78. **Baerlocher, Ch. and McCusker, L. B.** Database of Zeolite Structures. [Online] [Cited: June 1, 2012.] <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/cif/MFI.cif>.
79. **Baerlocher, Ch., Hepp, A. y Meier, W. M.** *DLS-76, a FORTRAN program for the simulation of crystal structures by geometric refinement*. s.l.: Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH, Zurich, Switzerland, 1978.
80. **Grau, R. y col.** A computer simulation study of distribution, structure and acid strength of active sites in H-ZSM-5 catalyst. *J. Phys. Chem.* 2000, Vol. 2, págs. 5716-5722.
81. **Barone, G. y col.** H-ZSM-5 Modified Zeolite: Quantum Chemical Models of Acidic Sites. *J. Phys. Chem. C.* 2007, Vol. 111, págs. 13033-13043.
82. **Corà, F. y col.** Modeling the framework stability and catalytic activity of pure and transition metal-doped zeotypes. *Journal of Solid State Chemistry.* 2003, Vol. 176, 2, págs. 496–529.
83. **Catlow, C. R.A, van Santen, R. A. y Smit, B.** *Computer modelling of microporous materials*. [ed.] Elsevier. 2004. ISBN: 0121641376.
84. **Demontis, P. y Suffriti, G. B.** Structure and dynamics of zeolites investigated by molecular dynamics. *Chem. Rev.* 1997, Vol. 97, 8, págs. 2845-2878.
85. **Morse, M. P.** Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels. *Phys. Rev.* 1929, Vol. 34, 1, págs. 57-64.
86. **Jackson, R. A. y Catlow, C. R. A.** Computer Simulation Studies of Zeolite Structure. *Mol. Simul.* 1988, Vol. 1, pág. 207.
87. **Lewis, D. W. y col.** Structure of Iron-Substituted ZSM-5. *J. Phys. Chem.* 1995, Vol. 99, págs. 2377-2383.
88. **Voigt, W.** *Lehrbuch der Kristallphysik*. Leipzig.: B. G. Teubner., 1928. ISBN: 0384648401.

89. **Gale, J. D.** GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 1997, Vol. 93, 4, págs. 629-637.
90. **Waseda, Y.** *The Structure of Non-crystalline Materials – Liquids and Amorphous Solids.* New York.: McGraw-Hill, 1980. págs. 48-51. ISBN: 007068426X.
91. **Kittel, Ch.** *Introduction to Solid State Physics.* 7th. New York.: John Wiley & Sons., 1996. ISBN: 0-471-11181-3.
92. **Ashcroft, N. W. y Mermin, N. D.** *Solid state Physics.* New York.: Harcourt College Publishers, 1976. ISBN 0-03-083993-9.
93. **Le Roux, S. y Jund, P.** Ring statistics analysis of topological networks: New approach and application to amorphous GeS<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> systems. *Comp. Mat. Sci.* 2010, Vol. 49, págs. 70-83.
94. **Landau, L. D. y Lifshitz, E. M.** *Theory of elasticity.* New York.: Pergamon Press, 1959. Vol. Volume 7 of course of Theoretical Physics.
95. **Nye, J. F.** *Physical properties of crystal.* s.l.: Oxford Science Publications, 1985. ISBN: 0198511655.
96. **Wallace, D. C.** *Thermodynamics of Crystals.* New York: John Wiley, 1972. ISBN: 0471838543.
97. **Barron, T. H. K. y Klein, M. L.** Second-order elastic constants of a solid under stress. *Proc. Phys. Soc.* 1965, Vol. 85, pág. 523.
98. **Birch, F.** Finite Elastic Strain of Cubic Crystals. *Phys. Rev.* 1947, Vol. 71, 11, págs. 809–824.
99. **Flanigen, E. M.** Zeolite Chemistry and Catalysis. *ACS. Monograph Ser.* 1976, Vol. 171, pág. 93.
100. **Dove, M. T.** *Introduction to Lattice Dynamics.* London.: Cambridge University Press., 1993.

101. **Cochran, W.** Lattice dynamics of ionic and covalent crystals. *CRC Critical Reviews in Solid State Sciences*. 1971, Vol. 2, 1, págs. 1-44.
102. **Mintova, S. y col.** The Degree of Crystallinity of ZSM-5 determined by Raman Spectroscopy. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1994, Vol. 15, págs. 1791-1792.
103. **Mukhopadhyay, A. B., Oligschleger, C., Dolg, M.** Static and dynamic properties of amorphous material derived from zeolite ZSM-5. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2005, Vol. 351, págs. 1151–1157
104. **Miecznikowski, A. y Hanuza, J.** Infrared and Raman studies of ZSM-5 and silicalite-1 at room, liquid nitrogen and helium temperatures. *Zeolites*. 1987, Vol. 7, pp. 249-254.
105. **Dutta, P. K. y Puri, M.** Raman spectroscopic study of the synthesis and structure of the zeolite ZSM-5. *J. Phys. Chem.* 1987, Vol. 91, págs. 4329-4333.
106. **Mostafa, M. M. M. y col.** Synthesis and characterization of partially crystalline nanosized ZSM-5 zeolites. *Ceramics International*. 2013, Vol. 39, págs. 683–689.
107. **Pasquarello, A. y Car, R.** Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica. *Phys. Rev. Lett.* 1998, Vol. 80, 23, págs. 5145–5147.
108. *Zeolites: Facts, Figures, Future.* **Jacobs, P. A. y van Santen, R.** 1989. Proceedings of the 8th IZC, Amsterdam, The Netherlands, 1989, Studies in Surface Science and Catalysis 49A&B. pág. 240.
109. **Born, M. y Huang, K.** *Dynamical theory of crystal lattices*. s.l.: Oxford: Clarendon Press, 1968.
110. **Astala, R., Auerbach, S. M. y Monson, P. A.** Density Functional Theory Study of Silica Zeolite Structures: Stabilities and Mechanical Properties of SOD, LTA, CHA, MOR, and MFI. *J. Phys. Chem. B*. 2004, Vol. 108, págs. 9208-9215.
111. **van Koningsveld, H and Jansen, J C.** Single crystal structure analysis of zeolite H-ZSM-5 loaded with naphthalene. *Micropor.Mesopor.Mater.* 1996, Vol. 6, pp. 159–167.