



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA DEL
MATERIAL TIPO HIDROTALCITA Mg/Al-OH.**

TÉSIS
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

PRESENTA:
CRISTINA CUAUTLI MEJÍA

BAJO LA DIRECCIÓN DE:
DR. JOEL IRETA MORENO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE FISCOQUÍMICA TEÓRICA

MÉXICO D.F. ENERO 2012



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

**ESTUDIO TEÓRICO DE LA ESTRUCTURA DEL
MATERIAL TIPO HIDROTALCITA Mg/Al-OH.**

TÉSIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRA EN CIENCIAS (QUÍMICA)

PRESENTA:

CRISTINA CUAUTLI MEJÍA

BAJO LA DIRECCIÓN DE:

DR. JOEL IRETA MORENO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE FISCOQUÍMICA TEÓRICA

MÉXICO D.F. ENERO 2012

AGRADECIMIENTOS.

A mi asesor, Dr. Joel Ireta Moreno, por el tiempo, el conocimiento y el entusiasmo compartido.

A mis padres y hermanos por su característico apoyo.

A mis amigos, profesores y compañeros del área de Físicoquímica Teórica por sus valiosos comentarios.

GRACIAS.

DEDICATORIA

A mis padres: Ernes y Andrés.

INDICE GENERAL

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABLAS.....	iv
RESUMEN.....	v
1.INTRODUCCIÓN.....	1
2.ANTECEDENTES.....	4
3.MARCO TEÓRICO.....	12
3.1.Teoría de los funcionales de la densidad.....	12
3.2.Sistemas periódicos.....	15
3.3.Método de ondas planas aumentadas con proyectores.	17
3.4.Metodología.....	25
4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	32
4.1.Calibración del método.....	33
4.2.Análisis de los apilamientos 1H, 2H y 3R.....	34
5.CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	49
5.1.Conclusiones.....	49
5.2.Perspectivas.....	50
BIBLIOGRAFÍA.....	52

INDICE DE FIGURAS

Figura 1.Representación esquemática de los materiales tipo hidrotalcita.....	6
Figura 2.Nomenclatura de la capa base de una LDH.....	7
Figura 3.Arreglos hexagonales que forman las capas de las HTlc.....	9
Figura 4.Parámetros de la celda unitaria.....	15
Figura 5.Representación esquemática del ciclo de autoconsistencia en el método PAW.....	24
Figura 6.Construcción de la celda unitaria para el LDH Mg/Al-OH R=3. Apilamiento 1H.....	26
Figura 7.Posiciones de prueba para el anión interlaminar.....	27
Figura 8.Celdas unitarias para los apilamientos 1H, 2H y 3R del LDH Mg/Al-OH R=3.....	27
Figura 9.Celdas unitarias para sistemas aislados.	28
Figura 10.Construcción de la celda unitaria para el LDH Mg/Al-OH R=2, 3.5. Apilamiento 1H.....	31
Figura 11.Posiciones posibles para el intercambio de los átomos de Mg por Al para conseguir las relaciones R=3.5 y 2.....	31
Figura 12.Convergencia en el número de puntos k para el LDH Mg/Al-OH R=3, apilamiento 1H.....	34
Figura 13.Energías relativas para las diferentes posiciones del anión interlaminar en el LDH Mg/Al-OH R=3 con apilamiento 1H y diagrama de las posiciones analizadas para el anión interlaminar.....	35
Figura 14.Posibles canales de difusión en el material LDH Mg/Al-OH R=3 formados por las posiciones más estables para el anión interlaminar. Apilamiento 1H.....	35
Figura 15.Energías relativas de las estructuras 1H 2H y 3R.....	36
Figura 16. Parámetros de red de la celda unitaria.	37
Figura 17.Hexágonos formados por los metales en el LDH Mg/Al-OH R=3.....	39

Figura 18.Posición preferente de OH ⁻ interlaminar.	40
Figura 19.Perfil de las diferencias en la densidad electrónica como función de c para el LDH Mg/Al-OH R=3. Apilamiento 3R.....	43
Figura 20.Energías relativas para las estructuras del LDH Mg/Al-OH R=2 y R=3.5.....	45

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Pseudopotenciales de prueba.....	26
Tabla 2.Resultados de los cálculos para los pseudopotenciales elegidos: Al, Mg, O, H.....	33
Tabla 3. Parámetros promedio optimizados de las celdas unitarias para los apilamientos 1H, 2H y 3R y sus desviaciones estándar.....	37
Tabla 4. Cambio en la coordinación del Mg en el LDH con respecto a la coordinación del Mg en la brucita.	39
Tabla 5. Cambio en el número de electrones de la lámina y el anión con respecto a la lámina y OH aislados con carga +1 y -1, respectivamente.....	41
Tabla 6. Energías de interacción (kcal/mol) por celda en un sistema de dos láminas y un cristal completo.....	42
Tabla 7.Parámetros de red para los LDH Mg/Al-OH R=3.5, 3 y 2.....	46
Tabla 8.Cambio en la coordinación del átomo de Mg con respecto a la brucita.....	46
Tabla 9.Energías de interacción (kcal/mol) por celda para R=2, 3 ,3.5.....	47

RESUMEN

En la presente tesis se realizó un estudio teórico de la estructura, la estabilidad energética y la densidad electrónica del material tipo hidrotalcita Mg/Al-OH con relaciones $R = \text{Mg/Al} = 2, 3$ y 3.5 y apilamientos 1H, 2H y 3R.

El estudio se llevó a cabo en el marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad, bajo la formulación de Kohn-Sham, con el funcional de intercambio y correlación propuesto por Perdew, Burke y Ernzerhof y el método PAW¹.

En una primera etapa se realizó el análisis de los modelos para el LDH Mg/Al-OH con relación $R=3$ y los apilamientos mencionados con la finalidad de encontrar un modelo representativo y eficiente para posteriores estudios. El análisis consistió en la comparación de parámetros geométricos tales como los parámetros de red de la celda unitaria de cada apilamiento, la coordinación de los átomos metálicos y el ambiente que rodea al anión interlaminar. Por otro lado se realizaron comparaciones energéticas de las diferentes estructuras de cada apilamiento en donde se cambiaron las posiciones del anión interlaminar. Finalmente se realizó un análisis de la densidad electrónica bajo la formulación de Hirshfeld con el fin de detectar cualquier cambio electrónico entre los modelos.

Como resultado de estos análisis se encontró que no existen diferencias estructurales significativas en los apilamientos. Energéticamente se observa que casi todas las estructuras tienen la misma estabilidad y que es posible que en ellas se formen canales interlaminares de difusión por los que el anión OH^- podría moverse con facilidad a temperatura ambiente. El análisis de Hirshfeld tampoco muestra diferencias importantes entre apilamientos, pero refleja la tendencia de los materiales a formar dipolos, indicativo de la naturaleza del material. En esta primera etapa los resultados encontrados sugieren que cualquiera de los tres apilamientos es representativo, se eligió el modelo 1H para continuar con el estudio ya que es el modelo más pequeño y por lo tanto el menos costoso desde el punto de vista computacional.

En la siguiente etapa del trabajo se realizó la comparación estructural y energética de diferentes

1 PAW de las siglas en inglés de Projector Augmented Waves.

relaciones R=2, 3 y 3.5 ya que está reportado en la literatura que la relación R=3 es la mas favorable en la catálisis de distintas reacciones.

Se encontró que la estructura interna del material, es decir las coordinaciones de los metales y el ambiente del OH⁻, no sufren cambios relevantes al cambiar la cantidad de Al presente. Los parámetros de las celdas unitarias muestran cambios que están relacionados con comportamientos colectivos como la compactación de las láminas. El análisis energético muestra que existe en el material un efecto cooperativo para las tres relaciones, pero este efecto es más grande para R=3, esto podría ser la causa de las diferencias en el comportamiento catalítico de esta relación.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos tipo hidrotalcita (HTlc)², arcillas aniónicas o hidróxidos de doble capa (LDH)³ constituyen una familia de materiales, tanto naturales como sintéticos, que se caracterizan por poseer una estructura laminar. Las láminas de estos materiales están constituidas por cationes metálicos divalentes y trivalentes como Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , etc. y grupos OH^- . En el espacio interlaminar se encuentran moléculas de solvente y aniones de tipos muy diversos que compensan la carga de las láminas.

Los LDH son materiales de un alto potencial tecnológico. Debido a sus características, tales como poseer aniones móviles, la basicidad de sus capas, el fácil control de su composición durante la síntesis, el estado físico (sólido) en el que se encuentran, entre otras, se pueden obtener materiales con propiedades especiales para usos específicos. Es así como los materiales tipo hidrotalcita se han aplicado en diversos campos como la industria o la medicina.

2 HTlc por las siglas en inglés de Hydrotalcite-like compounds.

3 LDH por las siglas en inglés de Layered double hydroxides.

1.INTRODUCCIÓN

Las hidrotalcitas han sido utilizadas ampliamente en catálisis tanto como soportes catalíticos o como catalizadores heterogéneos; en el campo de la medicina, como soportes de fármacos o como antiácidos; en la industria como tamiz molecular o para intercambio iónico y como adsorbente en el tratamiento de efluentes.

Este trabajo de tesis se realizó con el objetivo de aportar conocimientos que ayuden a comprender la naturaleza de los materiales tipo hidrotalcita; conocimiento fundamental para desarrollar modelos de los LDH que nos permitan estudiar, en trabajos posteriores, las propiedades catalíticas de estos materiales. El alcance de este conocimiento, en el presente trabajo, se desarrolló en el contexto de una investigación teórica.

La metodología seguida se fundamenta en la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT)⁴, la cual se basa en el hecho de que todas las propiedades de un material pueden ser expresadas como funcionales de la densidad electrónica del sistema. En este trabajo, para encontrar la densidad electrónica correcta, se ha hecho uso del planteamiento propuesto por Kohn y Sham (KS) que radica en resolver ciertas ecuaciones de valores propios. La solución de las ecuaciones de KS consiste encontrar la densidad electrónica que describe el comportamiento de electrones independientes moviéndose en un potencial resultante de la posición de los núcleos atómicos y la distribución de los demás electrones del sistema.

La energía del sistema en la DFT se divide en varias contribuciones: la energía cinética de los electrones, la energía de atracción que sienten los electrones por la presencia de los núcleos, la energía de repulsión entre los electrones y una contribución llamada de intercambio-correlación. La energía cinética es similar a la energía cinética clásica, la energía de repulsión entre los electrones se expresa como función de la densidad electrónica, para la energía de intercambio-correlación existen distintas aproximaciones de las cuales se eligió la propuesta por Perdew-Burke-Ernzerhof y el término de interacción núcleo-electrón es tratado por el método PAW. Otro punto importante en la metodología es que los orbitales pueden ser desarrollados como una combinación lineal de funciones arbitrarias, por conveniencia para el tipo de sistemas que se estudian aquí, estos son expresados como una combinación de ondas planas.

4 DFT por las siglas en inglés de Density Functional Theory.

1.INTRODUCCIÓN

Los LDH son sistemas cristalinos que son representados por unidades que se repiten en las tres dimensiones del espacio para formar al material completo. Debido a esta característica estructural, este tipo de sistemas son estudiados con una metodología en la que se deben calibrar distintos parámetros para asegurarse de contar con un método efectivo. Para los cálculos de estructura electrónica realizados se utilizó el código VASP en su versión 5.2

El estudio del material tipo hidrotalcita Mg/Al-OH con la metodología bosquejada arriba tiene como objetivos obtener un modelo teórico adecuado que nos permita entender las diferencias estructurales y energéticas que se presentan en el sistema al cambiar su constitución química, en particular, en la relación Mg/Al. Bajo estas perspectivas la presente tesis conlleva la comprensión de la naturaleza del material.

Para su presentación esta tesis está dividida en cinco capítulos. En este primer capítulo se introduce el objetivo y las motivaciones que llevaron al desarrollo del presente trabajo. En el segundo capítulo se muestra una visión general de los materiales tipo hidrotalcita mostrando los trabajos publicados sobre el tema. En el tercer capítulo denominado “Marco Teórico” se exponen los conceptos y las teorías en las que se sustenta el trabajo realizado y la construcción de los modelos a estudiar. Posteriormente, en el cuarto capítulo, se presentan los resultados obtenidos junto con la discusión a la que nos conducen estos resultados, y finalmente las conclusiones a las que se llegaron y las perspectivas para el trabajo futuro.

2. ANTECEDENTES

En el presente capítulo se plantea un panorama general de los materiales tipo hidrotalcita hablando de su historia, características estructurales y el comportamiento químico que presentan haciendo referencia a las investigaciones realizadas tanto experimentales como teóricas.

Los compuestos tipo hidrotalcita forman una familia de materiales tanto de origen natural como sintético cuya principal característica es su estructura laminar. El primer LDH conocido fue identificado por Hochstetter [1] a mediados del siglo XIX como un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio al que se le llamo hidrotalcita, su fórmula molecular exacta, $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, fue publicada por Manese en 1915 [2] quien fue también el primero en afirmar que los iones carbonato eran esenciales para mantener este tipo de estructura. En 1930 Aminoff y Broome [3] reconocieron la existencia de las simetrías romboédrica y hexagonal en las hidrotalcitas mediante un análisis por

2.ANTECEDENTES

difracción de rayos X. En 1942, Feitknecht [4] sintetizó un gran número de compuestos que presentaban una estructura de tipo hidrotalcita, a la que él denominó estructuras dobles laminares.

Taylor [5,6] determinó las características estructurales de estas hidrotalcitas y junto con Allman y Jensen [7, 8] concluyeron que los cationes estaban localizados en la misma lámina y que tanto la molécula de agua como los iones carbonato se encontraban exclusivamente en el espacio interlaminar.

En la actualidad se conocen compuestos con la misma estructura que la hidrotalcita, pero con otros cationes distintos a Mg y Al y otro tipo de aniones interlaminares, por lo que es habitual que los LDH se conozcan en la literatura como “compuestos tipo hidrotalcita”, incluso si no contienen magnesio ni aluminio. Así pues, este tipo de compuestos pueden estar formados por una gran variedad de cationes y aniones.

La estructura de los LDH es similar a la de la Brucita $Mg(OH)_2$ en la cual el magnesio se encuentra coordinado octaédricamente a seis grupos hidroxilo (OH^-), formando así unidades octaédricas que comparten sus caras para constituir láminas, que apiladas forman al material. Estas láminas se encuentran constituidas por tres subcapas, dos de ellas contienen a los grupos OH^- y en la tercera se encuentran los cationes metálicos.

El intercambio de algunos o todos los cationes de Mg^{2+} por otros cationes divalentes y trivalentes da como resultado la formación de los LDH cuya fórmula general es $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, en donde M^{2+} y M^{3+} son cationes metálicos que ocupan las posiciones centrales de los octaedros en las capas, x es la razón molar ($M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$) y A^{n-} denota los aniones interlaminares que compensan la carga residual adquirida en las capas por la introducción de metales trivalentes. Una representación esquemática de los LDH se muestra en la figura 1. La síntesis de los materiales tipo hidrotalcita ha sido conseguida con tres y hasta con cuatro tipos de metales divalentes y trivalentes diferentes, haciendo que la diversidad de los mismos sea más grande que la sugerida por la fórmula con la que generalmente se representan.

Se considera que las fases puras de LDH pueden ser formadas sólo por estequiometrias en el intervalo de $0.20 < x < 0.33$, es decir, proporciones M^{2+}/M^{3+} en el rango de 2-4 [10-13] aunque estos límites aún no son claros. Cálculos teóricos [14] basados en DFT han sugerido que los LDHs de Mg-Al

2.ANTECEDENTES

son más estables para $R=3$ ($R=M^{2+}/M^{3+}$, $x=0.25$) y de hecho muchos minerales, incluyendo a la hidrotalcita, tienen esta estequiometría. [15].

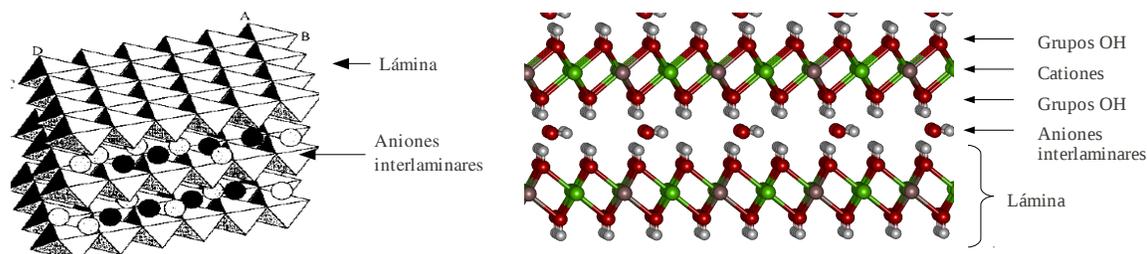


Figura 1. Representación esquemática de los materiales tipo hidrotalcita. Izquierda: estructura tridimensional que muestra los octaedros que forman las láminas (tomado de [9]). Derecha: constitución atómica de las láminas.

Existe un gran número de combinaciones de cationes divalentes y trivalentes que pueden formar los LDH. Además de Mg^{2+} , se pueden formar LDHs con los iones divalentes Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} [10, 16, 17, 18] así como Ti^{2+} [19], Cd^{2+} [20, 21] Pd^{2+} [20, 19, 22] y Ca^{2+} [23, 24, 25, 26]. De manera similar, los iones trivalentes pueden ser Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} [16, 27], Co^{3+} [28, 29, 30], V^{3+} [31, 32, 33], In^{3+} [34] Y^{3+} [35], La^{3+} [19, 22, 36], Rh^{3+} [19, 22, 36, 37, 38, 39], Ru^{3+} [36, 39], Sc^{3+} [40]. Para estos iones, el único requerimiento es que sus radios iónicos no sean muy diferentes de aquellos del Mg^{2+} y Al^{3+} (0.072nm 0.054nm respectivamente). Iones más grandes, tales como Mn^{2+} , Pd^{2+} , Cd^{2+} , Ca^{2+} , Y^{3+} pueden ser incorporados en las láminas de las hidrotalcitas distorsionando la configuración de las mismas, ya sea “arrugando” las láminas o combinándose con otros metales divalentes o trivalentes como en el caso de sistemas $Mg/Cd/Al$ y $Mg/Al/La$ [19, 22, 36].

El espacio interlaminar de los LDH se encuentra ocupado por iones de compensación de carga y moléculas de agua. Para que algún ion pueda ocupar el espacio interlaminar existe sólo la restricción de que estos no tengan una afinidad tal a los cationes metálicos que los puedan substraer de las láminas. Se ha reportado en la literatura muchos tipos de iones que pueden acceder a los espacios interlaminares en un LDH tal como aniones inorgánicos comunes (haluros, carbonato, nitrato, fosfato, hidroxilo, etc), aniones orgánicos (carboxilatos, alquilsulfatos, anion t-butanoato, glicolato), aniones

2.ANTECEDENTES

poliméricos (vinilsulfato, poliacrilato, polianilina, polietilenglicol), aniones complejos (CoCl_4^{2-} , $\text{Mo}(\text{CN})_8^{4-}$, $\text{Co}(\text{CN})_6^{3-}$), ligandos macrocíclicos y sus complejos metálicos (porfirina, derivados de la ftalocianina, complejos de Cu^{2+} , Mn^{3+}), iso y heteropolioxometalatos (POMs) (estos LDH son conocidos como pilarizados), aniones bioquímicos y muchos otros iones que siguen siendo objeto de estudio.

En esta tesis se estudiaron hidrotalcitas de Mg y Al con la especie OH^- como anión de compensación de carga.

Una característica importante de la estructura de los LDH es la forma en que las láminas del material se sitúan una con respecto a la otra, a esta propiedad estructural se le conoce como apilamiento.

Las láminas de un material tipo hidrotalcita están formadas por cationes metálicos que se encuentran hexacoordinados a grupos OH^- . Cada lámina tiene tres subcapas: una de ellas que contiene los cationes metálicos y dos capas de grupos OH^- por arriba y por debajo de la capa metálica. Si se toma una lámina de un material tipo hidrotalcita ideal (es decir, con las posiciones de sus átomos como en la brucita) y se le observa desde la dirección perpendicular a su superficie, se podrán identificar lugares definidos para los grupos OH^- y los cationes metálicos formando una red triangular, estos lugares son nombrados con una de las tres primeras letra del alfabeto: A, B, y C como se muestra en la figura 2.

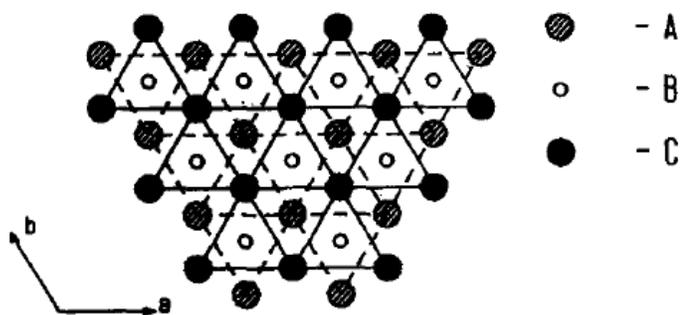


Figura 2. Nomenclatura de la capa base de una LDH. (Tomado de [41])

2.ANTECEDENTES

Por convención [41] a la primera lámina, tomada de manera arbitraria, se le asigna la nomenclatura ABC, siendo B las posiciones de los iones metálicos, A y C las posiciones de los grupos hidroxilo de las capas inferior y superior respectivamente. La siguiente lámina que se apila sobre la primera lleva por nombre las posiciones de los átomos en sus subcapas.

Los diferentes tipos de apilamiento se conocen como politipos. La nomenclatura de cada politipo está formada por una clave compuesta por el número de láminas que se repiten para formar el material y la letra H o R para denotar la simetría hexagonal o romboédrica del politipo.

El politipo presente en un LDH puede ser, en principio, determinado por su patrón de difracción de rayos X, los politipos observados experimentalmente en las hidrotalcitas son 1H (ABC-), 2H (ABC-CAB-) y 3R (ABC-CAB-BCA-) [41-44]. En una sola muestra de material a menudo son encontrados diferentes politipos, por ejemplo, la hidrotalcita (3R) y la manasseita (2H) conviven juntas con la última en el interior y la primera en la superficie de los cristales [45]. Como resultado de estudios teóricos [46, 47] se ha sugerido que el apilamiento 3R para los LDH de Mg/Al es más estable que los politipos 2H y 1H, pero la discusión de este aspecto estructural de los LDH es escasa.

Otro aspecto importante de la estructura de las hidrotalcitas es la forma en que se ordenan los átomos de los metales en cada capa. Este ordenamiento es importante en situaciones en que los LDH son usados como catalizadores [48].

El ordenamiento atómico de las láminas se ha descrito desde dos puntos de vista: la formación de superredes, que es el ordenamiento de largo rango de los cationes, y el ordenamiento local, esto es el ambiente químico que rodea a cada catión.

Algunos investigadores [49] han señalado que muchos LDH tienen una distribución completamente ordenada de cationes pero que no es fácil demostrarlo experimentalmente debido a la dificultad para obtener cristales sin defectos. El argumento a favor es la prevaencia de razones M^{II}/M^{III} cercanas a los valores enteros 2 y 3 en LDH naturales y sintéticos, lo que se interpreta como una preferencia para láminas ordenadas.

De acuerdo a lo propuesto por Pauling [50] los cationes trivalentes deberían estar localizados de tal manera que maximicen la distancia entre ellos, esto daría lugar a ordenamientos particulares que

2.ANTECEDENTES

deberían ser detectados mediante experimentos de difracción de Rayos X.

Rebours et al. [51] han investigado la estructura de LDHs Mg/Al con aniones carbonato en el espacio interlaminar pero los resultados no revelan ninguna evidencia de ordenamiento catiónico. Otro estudio [45] de este mismo material con la técnica de difracción de electrones de área seleccionada (SAED)⁵ muestra evidencia de un ordenamiento catiónico aunque este no fue el caso para la mayoría de las muestras analizadas.

Por otro lado, desde una vista superior las láminas pueden percibirse como formadas por arreglos hexagonales de cationes metálicos con grupos hidroxilo apuntando de manera alternada hacia arriba y hacia abajo del plano de la lámina (Figura 3).

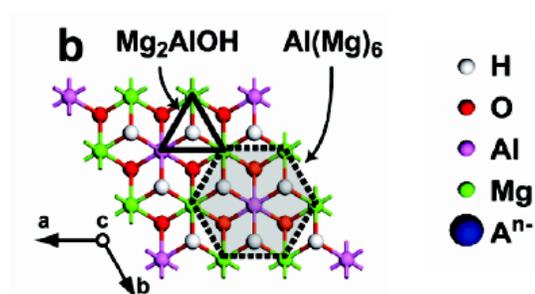


Figura 3. Arreglos hexagonales que forman las capas de las HTlc. (Tomado de [53])

Con esta visualización, los grupos OH se pueden dividir en tres subconjuntos dependiendo de los metales que los rodean; en el caso de LDH de Mg y Al se observan Mg_3OH , Mg_2AlOH y $MgAl_2OH$. La presencia de estos grupos dependerá de la estequiometría del LDH y el arreglo de cationes en la red. Por ejemplo, dada una red hexagonal ordenada, para un LDH con la relación M^{II}/M^{III} de 2:1 deberían estar presentes las unidades $M^{II}_2M^{III}(OH)$, mientras que para un LDH 3:1 deberían estar presentes unidades $M^{II}_2M^{III}(OH)$ y $M^{II}_3(OH)$ y sin unidades $M^{II}M^{III}_2(OH)$ $M^{III}_3(OH)$ en ningún caso.

De acuerdo a lo mencionado anteriormente, en los LDH se espera que los átomos trivalentes no se encuentren en posiciones cercanas entre sí en estas estructuras, esto provocaría la ausencia de grupos $MgAl_2OH$.

5 SAED de las siglas en ingles de Selected area electron diffraction.

2.ANTECEDENTES

Sideris et al [52] obtuvieron espectros de alta resolución de resonancia magnética nuclear de H usando la técnica MAS⁶ de un LDH-Mg/Al R=2. Asignaron las señales obtenidas a ambientes Mg_3OH y Mg_2AlOH , mostraron que los cationes se encuentran completamente ordenados y que en LDHs con contenido menor en Al (R>2) este orden persiste, por lo tanto no se observan enlaces Al-O-Al. Sin embargo en un estudio más reciente [53] con técnicas similares y con la ayuda de cálculos teóricos se encontraron señales para el ambiente $MgAl_2OH$, concluyendo que las láminas contienen defectos de este tipo.

Otro tipo de técnicas también han sido utilizadas para investigar el ordenamiento local de las láminas. Se ha sugerido [54] que la presencia de ciertos picos en el espectro IR del LDH Mg_2Al , que contiene carbonato como anión interlaminar están asociados a un arreglo ordenado de unidades $M^{II}_2Al(OH)$, mientras la presencia de cinco bandas anchas en el espectro de los análogos Mg_3Al LDHs es indicativo de un arreglo desordenado de cationes.

En el espectro Raman de un LDH $Mg_{2.3}Al$ con una mezcla de iones carbonato y nitrato interlaminares se han asignado bandas del grupo hidroxilo a unidades $Mg_3(OH)$, $Mg_2Al(OH)$ y $MgAl_2(OH)$.

Debido a los resultados encontrados de este aspecto estructural de los LDH, aún no se puede afirmar de manera contundente si existe o no ordenamiento catiónico.

Una de las aplicaciones más importantes de los LDH es su función como catalizador. Recientemente se han estudiado los efectos catalíticos de las hidrotalcitas de Mg y Al en la reacción de cianoetilación del metanol [18]. En estos estudios se llevó a cabo la comparación de la reactividad de LDHs que difieren en la proporción de Mg y Al que contienen (R=2, 2.5, 3, 3.5 y 4). La máxima reactividad fue observada cuando R=3. No se sabe de manera inequívoca la razón de este comportamiento.

Existen estudios experimentales en otro tipo de reacciones en las que LDHs de Mg y Al actúan como catalizadores, como en la epoxidación de alquenos[55] y la condensación de Claisen-Schmidt entre benzaldehído y acetofenona [56] en las que el catalizador con la relación Mg/Al=3 es el más

6 MAS de las siglas en ingles de magic angle spinning.

2.ANTECEDENTES

efectivo.

Como se mencionó anteriormente, a través de estudios teóricos se ha observado que la hidrotalcita de Mg/Al con R=3 es la composición más estable, sin embargo no se ha establecido una relación directa entre esta tendencia energética del material y su conducta como catalizador.

El tipo de cationes trivalentes que forman las láminas de los LDH también es un factor primordial en su actividad como catalizador, se tiene conocimiento de que el LDH Mg/Ga R=3 es tres veces más reactivo para la reacción de cianoetilación del metanol que el LDH Mg/Al.

Otro aspecto importante para la reactividad de los LDH es el tipo de aniones que se encuentran entre sus láminas. Se sabe, por ejemplo, que las hidrotalcitas de Mg/Al con grupos OH⁻ como aniones interlaminares son altamente reactivos para la conversión catalítica de 2-metil-3-butin-2-ol (MBOH). En contraste el HTlc que contiene Cl⁻ como anión de compensación de carga presenta muy baja reactividad para estas reacciones [57].

Los estudios de reactividad se llevan a cabo usando hidrotalcitas que se conocen como hidrotalcitas activadas. Después de que un HTlc es sintetizado, es sometido a un tratamiento térmico arriba de los 450 °C. Bajo este tratamiento el material sufre una transformación estructural y química perdiendo primero las moléculas de agua, posteriormente los aniones interlaminares y finalmente los grupos OH⁻ constituyentes de las láminas, dando paso al colapso de la estructura y a la formación de óxidos metálicos[58]. Si estos óxidos son expuestos a un ambiente húmedo, el material vuelve a su estructura laminar llevándose a cabo un proceso de rehidratación consiguiéndose así un LDH activado. Esta propiedad es conocida como efecto memoria. Es importante conocer el proceso de reconstrucción de las láminas pues esto tiene relación con la estructura y por lo tanto con la reactividad del material. Se han hecho estudios de la influencia de la relación Mg/Al en la reconstrucción de las capas midiendo la cantidad de agua absorbida en el proceso de rehidratación y se ha encontrado que la mayor cantidad de agua absorbida se da en la LDH con R=3 [59, 60]. Este hecho podría estar relacionado con la reactividad del material.

De la revisión bibliográfica hecha hasta el momento se tiene un panorama general de los LDH

2.ANTECEDENTES

y de la importancia que tiene el entendimiento de la estructura microscópica para sus usos y aplicaciones. Este entendimiento se ha obtenido por medio de estudios teóricos y prácticos, cada uno con sus respectivas ventajas y limitaciones, pero siempre con el ánimo de complementarse. Es así como el trabajo desarrollado en esta tesis está inspirado en la idea de aportar conocimientos útiles a esta importante e interesante área usando metodologías basadas en la química cuántica.

3. MARCO TEÓRICO

El trabajo realizado en la presente tesis es un estudio teórico realizado en el contexto de la Teoría de los funcionales de la densidad combinado con el método PAW. Las bases de estas teorías se muestran en el presente capítulo, así como las aproximaciones tomadas en cuenta y la forma en que se procedió para construir los modelos a estudiar.

3.1. Teoría de los funcionales de la densidad.

Las propiedades físicas y químicas de un sistema a nivel macroscópico están determinadas por el comportamiento a nivel microscópico (atómico y electrónico) del mismo. El trabajo aquí presentado se basa en el estudio de la estructura electrónica de los sistemas de interés por medio de la DFT que establece que la energía del estado base de un sistema de partículas interactuantes en un potencial externo (determinado por la estructura del sistema) es un funcional de su densidad de partículas y que tal densidad es unívocamente determinada por el potencial externo[61].

Los sistemas que se estudian en esta tesis son analizados al nivel de su estructura electrónica por lo que las partículas a las que se hace referencia son electrones y el potencial externo es aquel

3.MARCO TEÓRICO

inducido por la presencia de los núcleos atómicos.

La DFT también dicta que el mínimo global del funcional de la energía es la energía exacta del estado base del sistema. Esta energía es determinada por una densidad electrónica particular que resulta ser la del estado base [61]. Una vez determinada la densidad electrónica se conseguirá una descripción completa del sistema.

En el planteamiento original de la DFT se trata con sistemas de partículas interactuantes que lleva a un problema difícilmente resoluble. Para superar esta dificultad Kohn y Sham [62] reemplazaron este sistema por otro de partículas independientes incorporando los efectos del sistema real, que no son descritos por este modelo, en un término adicional.

El encontrar la densidad electrónica en la aproximación de Kohn y Sham es equivalente a resolver un problema de valores propios autoconsistente que radica en resolver una ecuación de partículas independientes para cada estado electrónico j :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ext}(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + v_{XC}[\rho] \right) \psi_j(r) = \epsilon_j(r) \psi_j(r) \quad (1)$$

La ecuación anterior está expresada en unidades atómicas y el conjunto $\{\psi_i\}$ es conocido como el conjunto de orbitales de Kohn-Sham. El primer término dentro de las llaves representa la derivada de la energía cinética clásica de los electrones, el segundo contiene información del potencial externo creado por los núcleos atómicos, el tercer término proviene de la repulsión coulombica entre los electrones ($\rho(r')$ es la densidad electrónica en la posición r') y el último término es llamado el potencial de intercambio y correlación, relacionado con la corrección a la energía por tratar a los estados electrónicos en ecuaciones separadas como si fuesen de partículas independientes.

La expresión del potencial de intercambio y correlación no es conocida con exactitud, sin embargo ha habido varias aproximaciones a ella.

La primera aproximación, propuesta por Kohn y Sham [62], se basó en la idea de que la energía

3.MARCO TEÓRICO

de intercambio y correlación de un sistema de partículas interactuantes en cada punto puede aproximarse como la de un gas electrónico homogéneo con la misma densidad, asumiéndose así que los potenciales de intercambio y correlación dependen sólo de factores locales de la densidad:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r)) dr, \quad (2)$$

Donde $\varepsilon_{xc}^{hom}(\rho(r))$ es la energía de intercambio y correlación de un gas homogéneo que tiene la misma densidad que la del sistema real en el punto r , y además

$$v_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)}. \quad (3)$$

El potencial v_{xc} puede ser dividido en sus contribuciones de intercambio y correlación, de las cuales la primera es conocida de manera exacta para un gas de electrones gracias al modelo de Thomas-Fermi-Dirac [63] y la segunda sólo ha sido aproximada [64-68]. Esta forma de escribir el potencial de intercambio y correlación recibe el nombre de Aproximación Local de la Densidad Local (LDA)⁷.

La siguiente aproximación al término de intercambio y correlación surge al tomar a la LDA como el primer término de una expansión en series de Taylor de la densidad y extender la serie con los siguientes términos. De esta manera, la energía de intercambio correlación puede escribirse de forma general como:

$$E_{xc} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) F_{xc}[\rho(r), \nabla \rho(r), \nabla^2 \rho(r), \dots] dr \quad (4)$$

donde F_{xc} es un factor que modifica la expresión de la LDA de acuerdo a la variación de la densidad en la vecindad del punto considerado. Esta forma de expresar la energía de intercambio- correlación es

⁷ LDA por las siglas en ingles de Local Density Approximation.

3. MARCO TEÓRICO

llamada Aproximación de Expansión en Gradientes (GEA)⁸ [69]. En particular la expansión en gradientes de segundo orden es conocida como la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA)⁹ [70]. La forma típica de un funcional GGA es:

$$E_{xc} \approx \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho, \nabla \rho) dr. \quad (5)$$

Un gran número de expresiones para $\varepsilon_{xc}(\rho, \nabla \rho)$ han sido propuestos, en la presente tesis se usó la aproximación GGA propuesta por Perdew, Burke y Enzerhof (PBE) [71].

3.2. Sistemas periódicos

Los sistemas cristalinos, como los estudiados en este trabajo, tienen características estructurales particulares que se pueden explotar para resolver las ecuaciones de KS de una forma sistemática.

Los sistemas cristalinos se caracterizan por tener una estructura definida que se repite a lo largo de las tres dimensiones del espacio. Al estudiar este tipo de sistemas se puede definir una región del espacio que se repite para dar lugar al sistema completo y que es conocida como una celda unitaria. La celda unitaria está determinada por un conjunto de tres vectores $\{\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}\}$ y es común describirla usando la magnitud de esos tres vectores y los ángulos entre ellos (ver figura 4).

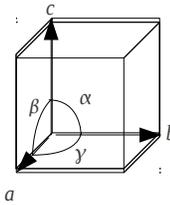


Figura 4. Parámetros de la celda unitaria

La repetición espacial de las estructuras en los cristales implica una periodicidad del potencial externo en el cual se mueven los electrones. Esto impone simetría traslacional a los orbitales de Kohn-

8 GEA por las siglas en ingles de Generalized Expansion Approximation.

9 GGA por las siglas en ingles de Generalized Gradient Approximation.

3.MARCO TEÓRICO

Sham. De acuerdo al Teorema de Bloch [72], en un sistema periódico cada orbital puede ser escrito como el producto de una función con la misma periodicidad del potencial y un factor de fase, es decir:

$$\phi_{j,\vec{k}}(r) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{j,\vec{k}}(r), \quad (6)$$

donde $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ es la expresión de una onda plana y la $u_{j,\vec{k}}(r)$ es una función que contiene la información de la periodicidad del sistema, por lo tanto cumple que $u_{j,\vec{k}}(r) = u_{j,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$ siendo \vec{R} cualquier vector de traslación $\vec{R} = A_1 \vec{a}_1 + A_2 \vec{a}_2 + A_3 \vec{a}_3$, donde A_1, A_2 y A_3 son números enteros. A los requisitos de periodicidad de la función de onda y del potencial se les conoce como condiciones periódicas de borde.

Las funciones $u_{j,\vec{k}}(r)$ generalmente se desarrollan usando un conjunto base. La base usada en este estudio esta compuesta por una combinación lineal de ondas planas

$$u_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j\vec{G}} e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}}, \quad (7)$$

donde \vec{G} son vectores relacionados con \vec{R} a través de $\vec{G}\cdot\vec{R} = 2\pi l; l=0,1,2,\dots$. Los tres vectores \vec{G} más pequeños definen la celda unitaria en el denominado espacio recíproco.

Combinando las ecuaciones 6 y 7 se llega a que cada orbital puede ser escrito como una suma de ondas planas (PW)¹⁰:

$$\phi_{j,k}(r) = \sum_{\vec{G}} c_{j,\vec{k}+\vec{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot r} \quad (8)$$

Para un sistema infinito, cualquier vector k es permitido. Sin embargo es suficiente considerar

¹⁰ PW por las siglas en ingles de Plane Waves.

3. MARCO TEÓRICO

sólo aquellos vectores k pertenecientes a cierta región llamada primera zona de Brillouin (BZ)¹¹ en la celda unitaria del espacio recíproco, pues los demás vectores se pueden conseguir por la traslación de los primeros. Así, el cálculo de la función de onda para todos los electrones en el sólido infinito es simplificado, por medio del teorema de Bloch, al cálculo de la función de onda para un número finito de electrones en la celda unitaria en un número infinito de vectores k en la primera BZ. Sin embargo propiedades tales como el número de electrones en las bandas, la energía total, etc., asociadas a dos funciones de onda con vectores k muy cercanos es prácticamente la misma, por lo tanto, se pueden reproducir las propiedades físicas de un sistema usando un número finito de vectores k . Esta aproximación recibe el nombre de muestreo de la zona de Brillouin y a los vectores k usados para el muestreo se les suele llamar puntos k . El número de puntos k requeridos depende del tamaño de la celda y de la naturaleza de la estructura electrónica del sistema.

Si los orbitales de KS se representan de acuerdo a la ecuación 8, las ecuaciones de KS toman la forma:

$$\sum_{G'} \left(\frac{1}{2} |k+G|^2 \delta_{G,G'} + \tilde{V}(G-G') \right) C_{jk}(G') = \epsilon_{jk} C_{jk}(G), \quad (9)$$

donde el potencial original ha sido cambiado a \tilde{V} a través de una transformada de Fourier. Como los coeficientes C_{jk} disminuyen con el incremento de $|k+G|$, la raíz cuadrada de la energía cinética, el desarrollo en PW puede ser eficazmente truncado en un número finito de términos, es decir, limitado a todas las ondas que cumplan con $|k+G|^2 \leq E_{cut}$ donde E_{cut} se denomina “energía de corte”.

3.3. Método de ondas planas aumentadas con proyectores.

A pesar de que la expansión de los orbitales en PW puede ser truncado, es necesario tener un número muy grande de ondas para describir el comportamiento oscilatorio de los electrones de valencia cerca del núcleo. Para solucionar este problema se utiliza la aproximación de los pseudopotenciales.

11 BZ de las siglas en ingles de Brillouin Zone.

3.MARCO TEÓRICO

La idea detrás de esta aproximación es reemplazar a los estados de más baja energía de los electrones, junto con el fuerte potencial nuclear asociado a ellos, por un pseudopotencial. Este pseudopotencial operará en una pseudofunción de onda en lugar de la función de onda verdadera para cada uno de los electrones de valencia. Las pseudofunciones de onda son funciones con menos oscilaciones que las verdaderas funciones de valencia y por lo tanto el conjunto de ondas planas necesarias para representarlas se ve reducido. Pese a que los estados de más baja energía no son descritos explícitamente los resultados obtenidos bajo este esquema son confiables ya que muchas propiedades físicas y químicas de los sistemas dependen sólo de los electrones de valencia (estados de valencia) en un grado mucho más alto que de los electrones cercanos a los núcleos.

Los pseudopotenciales son construidos de tal manera que se define una distancia al núcleo a , r_c^a , después de la cual la pseudofunción de onda es idéntica a la función de onda real. El parámetro r_c^a está relacionado con el número de ondas planas necesarias para representar a las pseudofunciones, mientras mayor sea r_c^a menor número de ondas planas son requeridas y el potencial se dice que es suave. Cuando r_c^a es pequeño se necesitan más ondas planas y el pseudopotencial se denomina duro. Un tipo de pseudopotenciales que permite tener un radio de corte grande son los llamados Pseudopotenciales Ultrasuaves [73].

La aproximación de los pseudopotenciales deja de lado las fuertes oscilaciones de la función de onda de valencia cerca del núcleo, tales oscilaciones se pueden reincorporar a la función de onda por medio del método PAW que se encuentra íntimamente relacionado con el formalismo de los pseudopotenciales ultrasuaves y es el método que se usa en el presente trabajo.

El método PAW define funciones auxiliares suaves, llamadas pseudofunciones $\tilde{\psi}_n$, y un operador $\hat{\tau}$ que relaciona el conjunto de funciones de todos los electrones $\psi_n(r)$ con las pseudofunciones, $|\psi_n\rangle = \hat{\tau}|\tilde{\psi}_n\rangle$. El subíndice n contiene un índice k , un índice de banda y un índice de espín. El operador $\hat{\tau}$ es el operador unidad mas un operador $\hat{\tau}_0$ que vale cero fuera de una esfera centrada en el núcleo llamada esfera de aumento y limitada por el radio r_c^a , así $\hat{\tau} = 1 + \hat{\tau}_0$.

3. MARCO TEÓRICO

Dentro de las esferas de aumento las pseudofunciones y las funciones de onda son representadas por una combinación lineal:

$$|\tilde{\psi}_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\tilde{\phi}_i^a\rangle, \quad (10)$$

$$|\psi_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\phi_i^a\rangle, \quad (11)$$

para todo $|r - R^a| < r_c^a$ (R^a es la posición del núcleo a)

donde $P_{ni}^a = \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle$ son los coeficientes de las combinaciones lineales y son los mismos para ambas expresiones; $|\tilde{p}_i^a\rangle$ son funciones fijas llamadas funciones de proyección suave o proyectores y tanto $\tilde{\phi}_i^a$ como ϕ_i^a son funciones centradas en los núcleos que se describen más abajo.

En términos de $|\tilde{p}_i^a\rangle, \tilde{\tau}$ queda definido como:

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_a \sum_i (|\phi_i^a\rangle - |\tilde{\phi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a |, \quad (12)$$

y la función de onda completa en todo el espacio es descrita de la siguiente manera:

$$\psi_n(r) = \tilde{\psi}_n(r) + \sum_a \sum_i (\phi_i^a(r) - \tilde{\phi}_i^a(r)) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (13)$$

donde el primer término después del signo de igualdad es la pseudofunción de onda suave y el segundo término es la corrección a la pseudofunción que agrega las oscilaciones de los estados de valencia y elimina la parte suave de la pseudofunción, ambos en la región cerca de los núcleos. son los términos del desarrollo de la función de onda real dentro de que se toman como soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham para átomos aislados. son términos del desarrollo de la pseudofunción de onda suave real

3.MARCO TEÓRICO

dentro de que se toman como las pseudofunciones asociadas a los pseudopotenciales para cada átomo aislado. son funciones que separan los componentes de cada estado y cada núcleo de la pseudofunción para hacer la corrección de las oscilaciones correspondientes.

La densidad electrónica es una cantidad fundamental en la DFT y en el método PAW se define como:

$$n(r) = \tilde{n}(r) + \sum_a (n^a(r) - \tilde{n}^a(r)) \quad (14)$$

donde

$$\tilde{n}(r) = \sum_n^{val} f_n |\tilde{\psi}_n(r)|^2 + \tilde{n}_c(r), \quad (15)$$

$$n^a(r) = \sum_{i,j} D_{ij}^a \phi_i^a(r) \phi_j^a(r) + n_c^a(r), \quad (16)$$

$$\tilde{n}^a(r) = \sum_{i,j} D_{ij}^a \tilde{\phi}_i^a(r) \tilde{\phi}_j^a(r) + \tilde{n}_c^a(r) \quad (17)$$

y

$$D_{ij} = \sum_n f_n \langle \tilde{\psi}_n | \tilde{p}_i^a \rangle \langle \tilde{p}_j^a | \tilde{\psi}_n \rangle . \quad (18)$$

En la ecuación 15 la suma corre sobre todos los estados de valencia y $\tilde{n}_c(r)$ es una pseudodensidad del núcleo construida de tal manera que sea idéntica a la densidad nuclear real fuera de las esferas de aumento y una continuación suave dentro de estas regiones. Además f_n es el número de ocupación del estado ψ_n .

La energía total de cualquier sistema en el formalismo KS de la DFT es definida como:

$$E[n] = T_s[n] + U_H[n] + V_{ext}[n] + E_{xc}[n] \quad (19)$$

3.MARCO TEÓRICO

El primer término es la energía cinética de los electrones, el segundo término es conocido como de Hartree y representa la energía coulombica de repulsión entre las densidades de los electrones, el tercer término es la energía generada por la atracción que sienten los electrones por los núcleos y el último término es la energía de intercambio-correlación. El tratamiento de esta ecuación bajo el principio variacional da como resultado la ecuación (1).

En la formulación PAW se trabaja bajo la aproximación del núcleo congelado la cual asume que los estados del núcleo de los átomos aislados no cambian al formar sólidos o moléculas, por lo tanto:

$$|\psi_n^a\rangle = |\phi_\alpha^{a,core}\rangle \quad (20)$$

Donde n es la correspondiente a los estados más bajos en energía del sistema. En esta aproximación sólo los estados de valencia son incluidos en las expansiones de $|\psi_n\rangle$ y $|\tilde{\psi}_n\rangle$ dentro de r_c^a . Así los términos para la energía bajo PAW son, para la energía cinética:

$$T_s[\{\psi_n\}] = \sum_n^{val} f_n \langle \tilde{\psi}_n | -\frac{1}{2} \nabla | \tilde{\psi}_n \rangle + \sum_a (T_c^a + \sum_{i,j} T_{ij}^a D_{ij}^a) \quad , \quad (21)$$

donde

$$T_c^a = \sum_a^{core} \langle \phi_\alpha^{a,core} | -\frac{1}{2} \nabla | \phi_\alpha^{a,core} \rangle \quad (22)$$

es la energía cinética de los estados del núcleo del átomo a .

$$\Delta T_{ij}^a = \langle \phi_i^a | -\frac{1}{2} \nabla | \phi_j^a \rangle - \langle \tilde{\phi}_i^a | -\frac{1}{2} \nabla | \tilde{\phi}_j^a \rangle \quad (23)$$

3. MARCO TEÓRICO

es la corrección de la energía cinética dentro de la esfera de aumento centrada en a .

Para la energía de intercambio-correlación se tiene que

$$E_{xc}[n] = E_{xc}[\tilde{n}] + \sum_a \Delta E_{xc}^a[\{D_{i,j}^a\}] , \quad (24)$$

donde

$$\Delta E_{xc}^a = [\{D_{i,j}^a\}] = E_{xc}[n^a] - E_{xc}[\tilde{n}^a] \quad (25)$$

es la corrección de la energía de intercambio-correlación.

El término de Hartree y el potencial externo se evalúan juntos y la expresión para calcularlos es:

$$E_C[n] = U_H[\tilde{\rho}] + \frac{1}{2} \sum_a a((n^a) + 2(n^a|Z^a) - ((\tilde{n}^a + \tilde{Z}^a))) \quad (26)$$

en donde se ha usado la notación $(f|g) = \int \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{f^*(\mathbf{r})g(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}$ y $((f)) = (f|f)$, además

$U_H[\tilde{\rho}]$ es la energía de Hartree para la pseudofunción y

$$Z^a(r) = -z^a \delta(r - R^a) , \quad (27)$$

donde z^a es el número atómico del átomo en R^a . En la expresión de la ecuación 26 $\tilde{\rho}$ esta definida como:

$$\tilde{\rho}(r) = \tilde{n} + \sum_a \tilde{Z}^a(r) , \quad (28)$$

donde \tilde{Z}^a es una carga de compensación centrada en el átomo a .

Una vez que se tienen las expresiones para calcular cada contribución a la energía, la energía total se escribe como:

3.MARCO TEÓRICO

$$E = \tilde{E} + \Delta E^a = T_s[\{\tilde{\psi}_n\}] + U_H[\tilde{\rho}] + E_{xc}[\tilde{n}] + \sum_a \Delta E^a, \quad (29)$$

donde los primeros tres términos representan la energía calculada para la pseudodensidad (calculada con la pseudofunción) y el último término agrupa la energía de los estados de los núcleos y las correcciones a la energía de las pseudofunciones de valencia.

De la expresión anterior se desconoce $|\tilde{\psi}_n\rangle$ y puede encontrarse resolviendo la ecuación de valores propios

$$\hat{H} \tilde{\psi}_n(r) = \epsilon_n \hat{S} \tilde{\psi}_n(r), \quad (30)$$

donde

$$\hat{S} = \tau^\dagger \hat{\tau} = \tilde{1} + \sum_a \sum_{i,j} |\tilde{p}_i^a\rangle (\langle \phi_i^a | \phi_j^a \rangle - \langle \tilde{\phi}_i^a | \tilde{\phi}_j^a \rangle) \langle \tilde{p}_j^a| \quad (31)$$

y

$$\hat{H} = \tau^\dagger \hat{H} \hat{\tau} = -\frac{1}{2} + u_H[\tilde{\rho}](r) + v_{xc}[\tilde{n}](r) + \sum_a \sum_{i,j} |\tilde{p}_i^a\rangle \Delta H_{ij}^a \langle \tilde{p}_j^2|. \quad (32)$$

En la expresión anterior:

$u_H[n]$ es el potencial de Hartree,

$v_{xc}[n](r) = \frac{\delta E_{xc}[n]}{\delta n(r)}$ es el potencial de intercambio-correlación,

$$\Delta H_{ij}^a = \sum_L \Delta_{Lij}^a \int d\mathbf{r} u_H[\tilde{\rho}](\mathbf{r}) \tilde{g}_L^a + \Delta T_{ij}^a + \Delta C_{ij}^a + 2 \sum_{mn} \Delta C_{ijmn}^a D_{mn}^a + \frac{\delta \Delta E_{xc}}{\delta D_{ij}^a} \quad (33)$$

3.MARCO TEÓRICO

y el término

$$\Delta_{Lij}^a = \int d\mathbf{r} r^l Y_L(\hat{r}) [\phi_i^a(r) \phi_j^a(r) - \tilde{\phi}_i^a(r) \tilde{\phi}_j^a(r)] \quad (34)$$

proviene de representar la carga de compensación \tilde{Z}^a como una expansión multipolar

$$\tilde{Z}^a = \sum_L Q_L^a \tilde{g}_L^a(r) \quad (35)$$

donde $\tilde{g}_L^a(r)$ son funciones suaves localizadas en $|r - R^a| < r_c^a$ y Q_L^a son los coeficientes de la expansión.

Para resolver la ecuación (30) se procede a representar la pseudofunción $|\tilde{\psi}_n\rangle$ como una combinación lineal de un conjunto de funciones que, por conveniencia, pueden ser elegidas como ondas planas como en la ecuación (8), esto transforma la ecuación de valores propios en una forma parecida a la ecuación (9) solo que ahora el operador \tilde{V} contiene el pseudopotencial en vez del potencial real, la solución de esta ecuación consiste en obtener los coeficientes de la combinación lineal.

Encontrar la función de onda y por lo tanto la densidad del sistema es un problema variacional. La metodología seguida para resolverlo se esquematiza en la figura 5. Para comenzar se propone una función de onda de prueba con lo que se calcula la densidad y con ella se construye el hamiltoniano y se procede a resolver la ecuación de valores propios (30). De la solución se obtienen nuevos coeficientes para desarrollar la función de onda, la energía y las fuerzas del sistema, con esta nueva función de onda se calcula una nueva densidad y el procedimiento se repite hasta que las fuerzas y la energía calculadas en el paso anterior y el paso actual no cambien significativamente, esto es, que su diferencia sea menor a cierta cantidad establecida.

Una vez que se ha alcanzado la convergencia es posible calcular todas las propiedades físicas y químicas de interés.

3. MARCO TEÓRICO

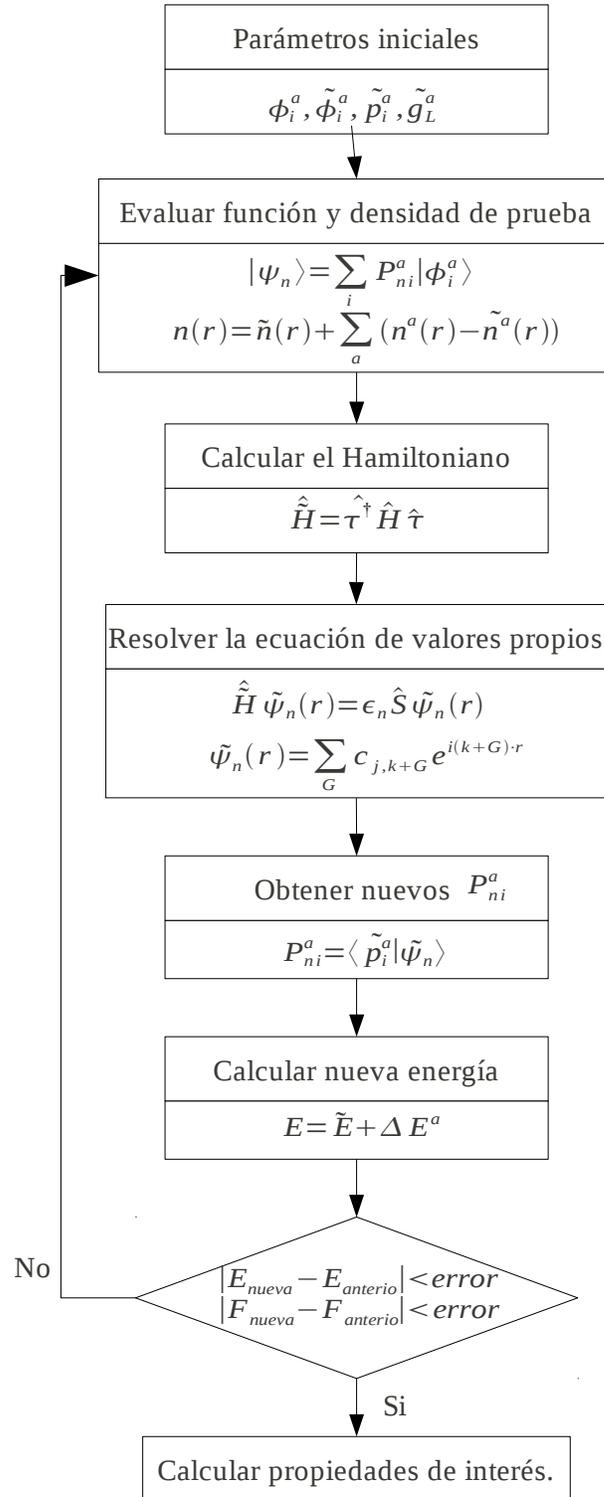


Figura 5. Representación esquemática del ciclo de autoconsistencia en el método PAW.

3.4. Metodología.

El trabajo aquí presentado se realizó bajo el marco de la DFT en el contexto de la formulación de KS, usando la aproximación de Perdew-Burke-Ernherhof para el potencial de Intercambio-Correlación y el método PAW. Todos los cálculos se llevaron a cabo en el código VASP en su versión 5.2.

La presente tesis contiene un análisis de la estructura de un material tipo hidrotalcita de Mg/Al-OH con tres diferentes apilamientos (1H, 2H, 3R) y tres distintas proporciones de cationes de Magnesio con respecto a los de Aluminio Mg/Al (R=2,3,3.5).

La primera etapa del presente estudio comprendió la calibración del método a usar. Se eligieron los pseudopotenciales a usar y el número de puntos k.

La elección de los pseudopotenciales se realizó tomando compuestos constituidos por átomos que forman parte de las hidrotalcitas y para los cuales se conocen las geometrías experimentales. De estas últimas se partió para realizar las optimizaciones de geometría de los sistemas. Lo que implica optimizar tanto los parámetros de malla del cristal como la estructura interna del mismo.

Se estudiaron los siguientes sistemas:

- Dímero de agua.
- Cristal de Óxido de Magnesio (MgO).
- Cristal de Óxido de Aluminio (Al_2O_3).
- Cristal de Hidróxido de Magnesio ($Mg(OH)_2$) (Brucita).

En cada sistema se realizó un estudio de convergencia con respecto al número de puntos k.

Los pseudopotenciales que se probaron son los mostrados en la tabla 1 [74, 75] y se obtuvieron de la base de datos del código VASP. La diferencia entre pseudopotenciales es su radio de corte¹² y para el pseudopotencial Mg_pv el estado de seminúcleo 2p es tratado como estado de valencia.

La elección de los pseudopotenciales se basó en la estimación de los errores resultantes al

12 La nomenclatura X_h o H_s proviene de las palabras hard y soft para indicar que un pseudopotencial es duro o suave.

3.MARCO TEÓRICO

comparar los parámetros de red calculados con los experimentales.

Tabla 1. Pseudopotenciales de prueba

Elemento	Pseudopotenciales	Radio de corte (Å)
O	O_s	1.85
	O	1.52
Al	Al	1.90
	Al_h	1.70
Mg	Mg	2.00
	Mg_pv	2.00
H	H, H1.25, H1.5, H.5, H0.75	1.1

Una vez que se eligieron los pseudopotenciales a utilizar con base en los resultados obtenidos en los cálculos de las moléculas y cristales de prueba, se procedió a modelar las celdas unitarias para el LDH de relación Mg/Al=3 con OH⁻ como anión interlaminar en los apilamientos 1H, 2H y 3R. Para la construcción de la celda unitaria con apilamiento 1H se tomó como base la celda unitaria de la brucita (Mg(OH)₂) la cual se duplicó en las direcciones \vec{a} y \vec{b} , posteriormente se intercambié un catión de Mg²⁺ por uno de Al³⁺ y se incrementó el tamaño de la celda en la dirección \vec{c} para colocar el anión OH⁻ entre las capas (Ver figura 6).

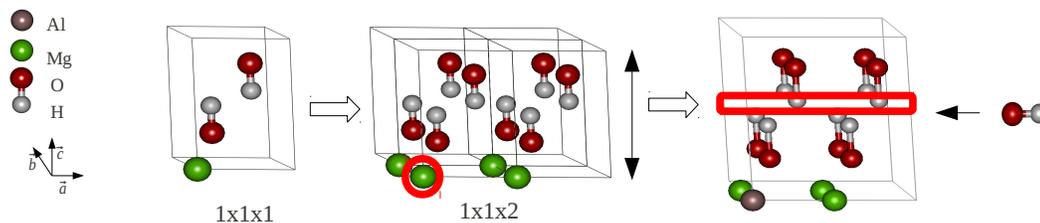


Figura 6. Construcción de la celda unitaria para el LDH Mg/Al-OH R=3. Apilamiento 1H.

3.MARCO TEÓRICO

Ya que el anión OH^- puede encontrarse en distintas posiciones en el espacio interlaminar se probaron diferentes ubicaciones mostradas en la figura 7. Dado que la celda es simétrica se encontró que es suficiente probar posiciones para el OH^- sólo en la mitad de la celda unitaria. Las posiciones estudiadas, 13 en total, se muestran en la figura 7.

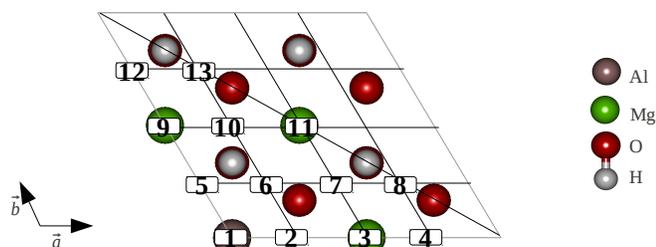


Figura 7. Posiciones de prueba para el anión interlaminar.

Una vez que se tuvieron las estructuras para el modelo 1H se construyeron las celdas unitarias para los apilamientos 2H y 3R. Para el modelo 2H se duplicó la celda 1H en la dirección \vec{c} y para el modelo 3R se triplicó la celda en la misma dirección. Después se realizó el cambio de las posiciones en los átomos para obtener el apilamiento deseado. Por cada lámina que se agrega en la celda unitaria, se tienen 4 posiciones diferentes para el átomo de aluminio (Fig. 8) y, sugerido por los resultados de los cálculos del modelo 1H presentados en el siguiente capítulo, a cada uno de estos átomos metálicos trivalentes se le asoció un OH^- interlaminar en 4 posiciones distintas. Por ello, para el apilamiento 2H se consideran un total de 16 estructuras y para el apilamiento 3R, 64 estructuras.

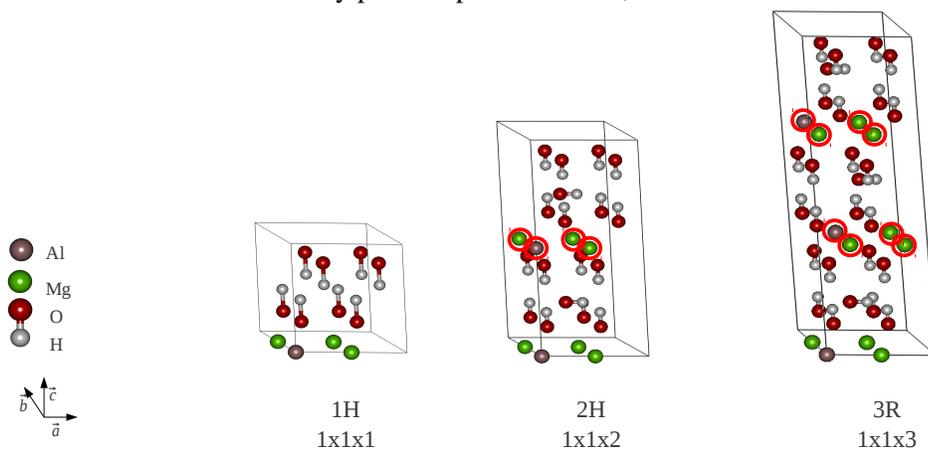


Figura 8. Celdas unitarias para los apilamientos 1H, 2H y 3R del LDH Mg/Al-OH R=3.

3.MARCO TEÓRICO

Para realizar el análisis de las diferencias de los tres apilamientos el primer aspecto a comparar fue la energía. Las energías de las estructuras del apilamiento 2H fueron divididas entre 2 y las de la 3R, entre 3 puesto que las celdas unitarias son del doble y triple del tamaño del apilamiento 1H respectivamente.

Con el fin de comprender la naturaleza química del sistema se realizaron dos análisis: un estudio de las energías de interacción laminar y un estudio de la densidad electrónica bajo la formulación de Hirshfeld [76].

Para el análisis de las energías de interacción se calcularon las energías de un sistema aislado de una y dos láminas. La comparación sólo es posible cuando los cálculos se llevan a cabo con la misma metodología y por lo tanto con el mismo código. Los cálculos de los sistemas aislados también fueron periódicos. Para lograr el aislamiento los sistemas se calcularon en celdas donde el parámetro c es incrementado creando suficiente vacío para que no haya interacciones con celdas vecinas, el tamaño adecuado se estimó haciendo un estudio de convergencia en energía dependiente del parámetro c .

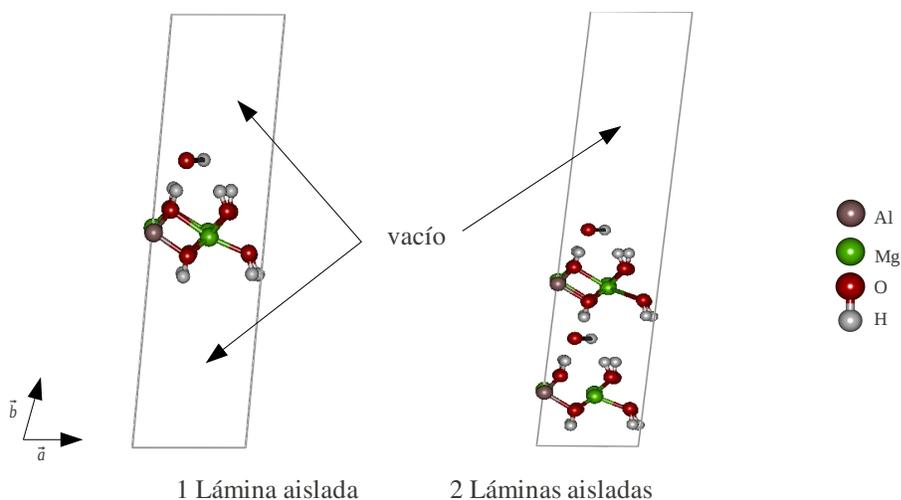


Figura 9. Celdas unitarias para sistemas aislados.

3.MARCO TEÓRICO

Por la estructura del LDH cada lámina interacciona con dos vecinas, esta interacción puede ser diferente si la energía de interacción se calcula en un sistema de dos láminas aisladas o en el cristal completo. La diferencia, ΔI , puede estimarse al calcular la energía de interacción de una lámina en el cristal completo I_c , la interacción de dos láminas aisladas, I_{2l} y restarlas, es decir:

$$\Delta I = I_c - I_{2l} \quad (36)$$

Las energías de interacción se calculan de la siguiente manera:

$$I_c = (E_c / N) - E_l \quad (37)$$

$$I_{2l} = E_{2l} - 2 E_l \quad (38)$$

donde

E_c es la energía del cristal,

E_l es la energía de un sistema de una lámina aislada,

E_{2l} es la energía de un sistema de dos láminas aisladas y

N es el número de láminas que forman el cristal.

Este estudio se realizó en los tres politipos con el fin de estimar ΔI para comprender el comportamiento del sistema y dilucidar si este cambia por el tipo de apilamiento.

Por otro lado, el análisis de Hirshfeld tiene la finalidad de calcular la densidad electrónica, y por lo tanto la carga, asociada a un átomo o grupo de átomos en el sistema. Este análisis se basa en dividir al sistema en fragmentos, para los cuales se obtiene una función de peso que mide la contribución de ese fragmento a la densidad electrónica de la molécula o cristal.

El factor de peso se obtiene con las densidades de cada fracción calculadas de manera aislada:

$$w_i(r) = \frac{\rho_i^{aislada}(r)}{\sum_i \rho_i^{aislada}} \quad (39)$$

y la contribución de cada fracción a la densidad del cristal se calcula como:

3.MARCO TEÓRICO

$$\rho_i = \rho_T w_i \quad . \quad (40)$$

También es posible calcular la deformación de la densidad haciendo la resta de la densidad correspondiente a la fracción dentro del cristal y la densidad de la fracción aislada.

$$\Delta \rho_i = \rho_i - \rho_i^{asilada} \quad , \quad (41)$$

Esto nos da el efecto en la densidad electrónica de la fracción causado por la presencia del ambiente químico del cristal. Ya que el número de electrones asociados a la fracción i se consigue con la integración de ρ_i , es posible calcular el cambio en el número de electrones de la fracción integrando la deformación de la densidad en la región correspondiente a esa fracción:

$$\Delta n_i = \int dr \Delta \rho_i \quad . \quad (42)$$

Con el análisis de Hirshfeld se estudió la manera en que afecta la presencia del ion interlaminar en la lámina para lo cual se utilizaron como fracciones una lámina aislada con carga 1^+ y el OH⁻ asilado. La configuración de esta lámina fue tomada de las estructuras optimizadas de menor energía para los tres apilamientos, se tomaron celdas de dimensiones $1 \times 1 \times 3$ para el apilamiento 1H, $1 \times 1 \times 4$ para el apilamiento 2H y $1 \times 1 \times 3$ para el apilamiento 3R (las dimensiones son en relación a la celda unitaria del apilamiento 1H).

Siguiendo el análisis de densidad se construyeron perfiles de la deformación de la densidad para cada lámina, es decir, el análisis de Hirshfeld se hizo tomando como fracciones cada una de las láminas en las celdas unitarias de las estructuras optimizadas. Para el cálculo de las fracciones aisladas se construyeron celdas de dimensión $1 \times 1 \times 3$, $1 \times 1 \times 4$ y $1 \times 1 \times 3$ para los apilamientos 1H, 2H y 3R respectivamente. Una vez calculada la deformación se procedió a realizar la integración de la densidad

3.MARCO TEÓRICO

en las direcciones \vec{a} y \vec{b} para expresarla como función de \vec{c} . Ya que el material tiene una estructura laminar, su dependencia en la dirección \vec{c} puede relacionarse de manera casi directa con los átomos que conforman cada lámina.

En la siguiente etapa del trabajo de tesis, se modelaron las estructuras para las relaciones Mg/Al R=2 y 3.5. La construcción de las celdas unitarias se basaron nuevamente en la brucita. El procedimiento fue tomar una celda unitaria del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ y triplicarla en las direcciones \vec{a} y \vec{b} . Posteriormente se cambiaron 2 ó 3 átomos de Mg por átomos de Al para conseguir las relaciones 3.5 y 2, y se creció la celda en la dirección \vec{c} para colocar a los iones interlaminares.

Las posiciones para el cambio de los átomos de Mg por los de Al, tomando en cuenta la simetría del sistema, se muestran en la figura 11.

Para la relación R=3.5 el segundo átomo de Al se colocó en las posiciones 1, 2 y 3. Para la relación R=2 se tomaron las posiciones 1 y 2 para el cambio de los dos cationes de Mg por Al.

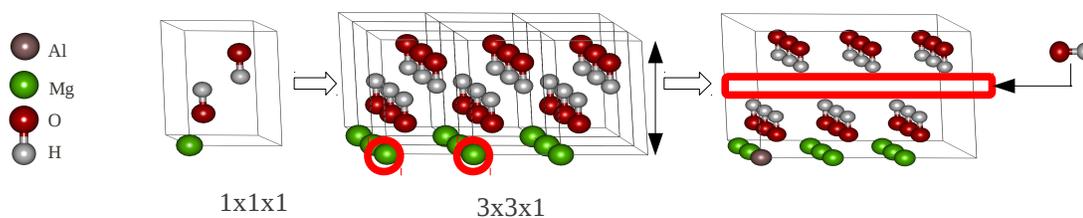


Figura 10. Construcción de la celda unitaria para el LDH Mg/Al-OH R=2, 3.5. Apilamiento 1H.

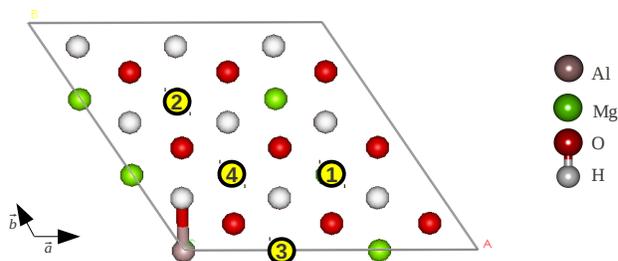


Figura 11. Posiciones posibles para el intercambio de los átomos de Mg por Al para conseguir las relaciones R=3.5 y 2.

3.MARCO TEÓRICO

El análisis para estas estructuras fue el mismo que para los sistemas anteriores (excepto por el análisis de Hirshfeld), es decir, optimización de geometría, cálculo de energías, análisis estructural y estimación de las energías de interacción. Finalmente se compararon los datos que resultaron de los análisis para las tres relaciones Mg/Al.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el presente trabajo de tesis de maestría se llevó a cabo el estudio teórico del material tipo hidrotalcita Mg/Al-OH. Para estudiar cualquier aspecto de un material desde el punto de vista teórico es necesario asegurarse que el método a usar es confiable, para ello el punto de partida consistió en la calibración del método PAW.

El primer objetivo planteado fue determinar las diferencias estructurales entre los apilamientos observados experimentalmente, esto se consiguió construyendo los modelos del LDH Mg/Al-OH R=3 para los apilamientos 1H, 2H y 3R, y optimizando la geometría de los modelos construidos usando el método PAW. En particular se hizo una búsqueda de los sitios interlaminares energéticamente más favorables para el anión. Para este análisis se generaron 12, 16 y 64 modelos para los apilamientos 1H, 2H, 3R, respectivamente. .

Los resultados obtenidos indican que la estructura de las láminas no se ve afectada ni por el tipo de apilamiento ni por la posición del anión interlaminar. Además las diferencias energéticas entre los distintos modelos estudiados son mínimas, del orden de 1.2 kcal/mol. En base a este resultado se llega a la conclusión de que apilamiento

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1H resulta adecuado para posteriores estudios en estos materiales ya que es el modelo más pequeño.

Posteriormente, para estudiar los efectos del cambio en la cantidad de Al presente en el material, se construyeron modelos basados en el apilamiento 1H en los cuales las relaciones metal divalente/trivalente son $R=2$ y 3.5 , y se compararon con el modelo del apilamiento 1H con $R=3$. Se encontró que la energía de interacción entre las láminas es cooperativo y que la fuerza de tal efecto tiene un máximo para relación de metales divalente/trivalente de $R = 3$.

A continuación se detallan los resultados obtenidos para la calibración del método, el análisis estructural de los modelos para los apilamientos 1H, 2H y 3R y finalmente el análisis estructural y energético de las relaciones Mg/Al $R=2, 3$ y 3.5 .

4.1. Calibración del método.

En la primera etapa del presente trabajo se llevó a cabo la calibración del método, esta consistió en la elección de los pseudopotenciales a usar y el número de puntos k adecuados para estudiar los materiales LDH.

La selección de los pseudopotenciales se basó en la comparación entre los parámetros geométricos calculados y experimentales en los siguientes sistemas:

- MgO (óxido de Magnesio)
- $Mg(OH)_2$ (hidróxido de Magnesio, brucita)
- Al_2O_3 (óxido de Aluminio, α -alúmina)
- H_2O (dímero)

Con la combinación de pseudopotenciales elegidos para los átomos de Al, Mg, O e H se obtuvieron los resultados mostrados en la tabla 2 para los parámetros geométricos de los sistemas mencionados arriba y sus respectivos errores con respecto a los experimentales.

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 2.Resultados de los cálculos para los pseudopotenciales elegidos: Al, Mg, O, H. En el dímero del H₂O se midió la distancia O--H del puente de hidrógeno. Las distancias se miden en Å y los ángulos en grados.

		Parámetro		
		Exp.	Calculado	Error (%)
MgO (Cristal)	a	4.19[77]	4.24	1.27
H ₂ O (dímero)	O--H	1.94[78]	1.97	1.74
Mg(OH) ₂ (brucita)	a	3.15[79]	3.18	0.82
	b	3.15	3.18	0.82
	c	4.77	4.78	0.06
	γ	120	119.95	-0.04
Al ₂ O ₃ (α-alumina)	a	5.13[80]	5.18	1.03

Una vez teniendo los pseudopotenciales definidos se procedió a modelar las celdas unitarias del LDH Mg/Al-OH R=3 de la forma descrita en el capítulo anterior.

El siguiente parámetro a calibrar es el número de puntos k, este parámetro depende del sistema bajo estudio y fue analizado en una estructura con apilamiento 1H. El resultado del análisis se ilustra en la figura 12.

Por el comportamiento mostrado en la gráfica anterior se decidió tomar un número de 8 puntos k ya que la energía cambia menos de 1 kcal/mol al aumentar la cantidad de puntos y un mayor número de puntos se refleja en una cantidad superior de tiempo de cómputo. La malla de puntos k correspondiente a los 8 puntos es de 2x2x2 en las direcciones a, b y c, para los apilamientos 2H y 3R, donde el parámetro c es del doble o tripe del apilamiento 1H, la malla de puntos k con que se hicieron los cálculos fue de 2x2x1 ya que la celda recíproca es menor mientras la celda en el espacio real sea más grande.

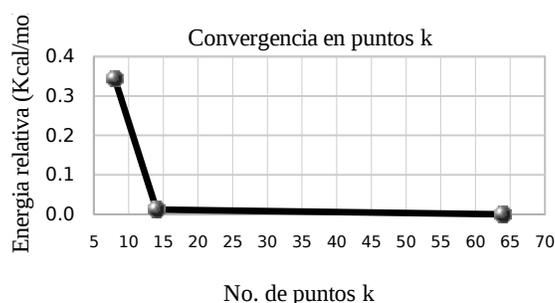


Figura 12. Convergencia en el número de puntos k para el LDH Mg/Al-OH R=3, apilamiento 1H.

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.2. Análisis de los apilamientos 1H, 2H y 3R

Con los parámetros calibrados se procedió a realizar la optimización de las diferentes estructuras del apilamiento 1H para observar el comportamiento de la energía, y por lo tanto de la estabilidad, en relación con la posición del ion interlaminar. Se optimizaron tanto los parámetros de los cristales así como la estructura de las láminas que forman los mismos. Las energías relativas a la estructura de mínima energía son mostrados en la figura 13.

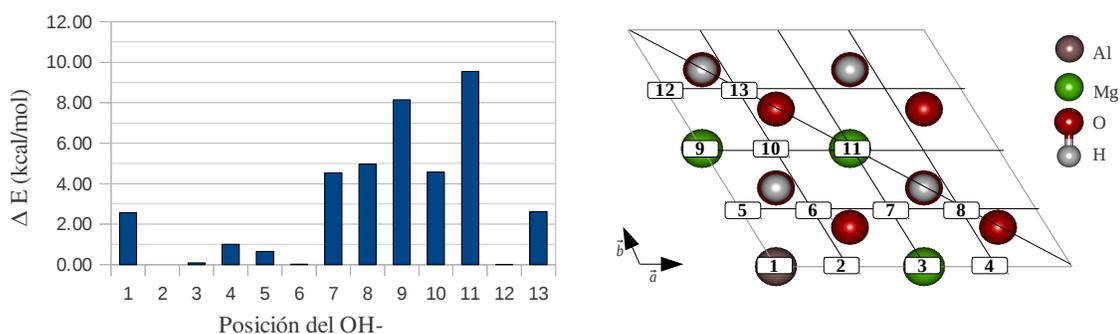


Figura 13. Izquierda: Energías relativas para las diferentes posiciones del anión interlaminar en el LDH Mg/Al-OH R=3 con apilamiento 1H. Derecha: Diagrama de las posiciones analizadas para el anión interlaminar.

Los resultados encontrados muestran que existen ciertas posiciones del ion interlaminar que son energéticamente equivalentes pues su diferencia en energía es menor a 1 kcal/mol, estas son las posiciones 2, 3, 5 y 6. Todos los cálculos presentados en esta tesis se realizan en condiciones de temperatura de 0K. Si el sistema se encontrara a temperatura ambiente, como sucede en condiciones experimentales reales, su energía interna sería mayor y es posible que las diferencias del orden de 1kcal puedan ser rebasadas, por lo tanto el ion interlaminar tendría la posibilidad de encontrarse en cualquiera de las posiciones más favorecidas e incluso, por la disposición de estas posiciones en la celda unitaria se podrían formar canales de difusión por los que el anión interlaminar sería libre de moverse. Esta característica puede ser relevante en el comportamiento del material. Los canales de difusión pueden apreciarse si la celda unitaria del lado izquierdo de la figura 13 se replica, por ejemplo, en una celda 2x2x1 y se le observa desde la dirección perpendicular a c, como se muestra en la figura 14.

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

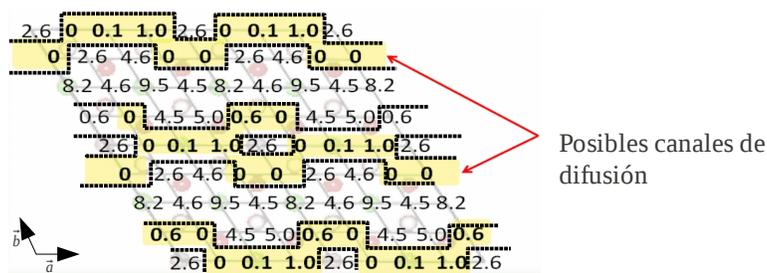


Figura 14. Posibles canales de difusión en el material LDH Mg/Al-OH R=3 formados por las posiciones más estables para el anión interlaminares. Apilamiento 1H.

De los resultados mostrados para las posiciones del anión interlaminares se tomaron las 4 de mínima energía, es decir las posiciones 2, 3, 6 y 12, y con ellas se procedió a construir los modelos para los apilamientos 2H y 3R, después se realizaron optimizaciones de geometría tanto de las posiciones de los átomos como de los parámetros de las celdas unitarias.

En el análisis de los diferentes apilamientos, en primera instancia, se compararon las energías de todas las estructuras. Las energías relativas con respecto a la estructura más estable se muestran en la figura 15.

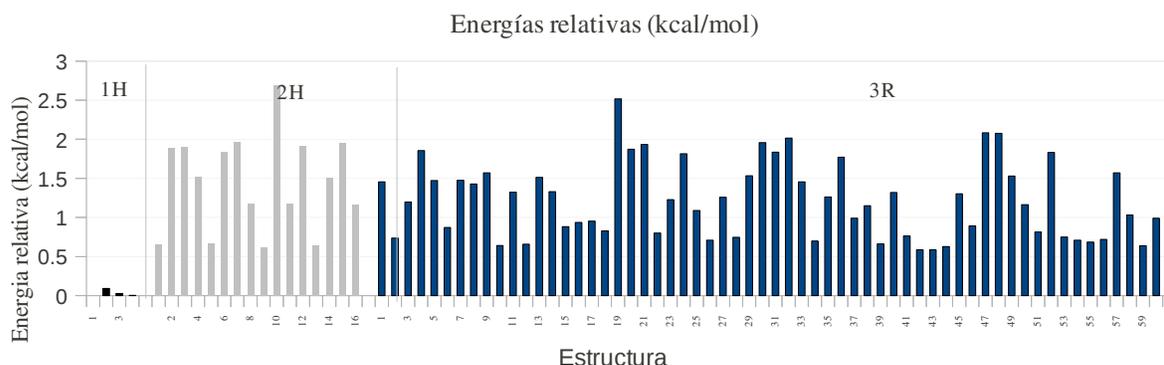


Figura 15. Energías relativas de las estructuras 1H 2H y 3R. Se muestran las distintas estructuras de cada apilamiento agrupadas por color: 1H, 2H y 3R de izquierda a derecha.

Las diferencias de energía en la figura 15 muestran que las estructuras más estables son las del apilamiento 1H, sin embargo existen algunas estructuras de los apilamientos 2H y 3R que difieren en menos de 1 kcal/mol, la diferencia es tan pequeña que se pueden considerar energéticamente

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

equivalentes.

Estos resultados difieren de los resultados publicados por Trave et. al. [14] donde, usando una metodología similar a la de este estudio, concluyen que la estructura más estable para el LDH Mg/Al-Cl R=3 es la del apilamiento 2H con una energía del orden de 5 kcal/mol por debajo del apilamiento 1H. En ese trabajo no presentan resultados para el modelo 3R. La diferencia de resultados puede deberse a que el anión interlaminar no es el mismo y las interacciones con las láminas podrían no ser iguales. Además se encuentran diferencias estructurales como el apilamiento vertical de los átomos de Al y la posición de los iones interlaminares.

Otro resultado teórico publicado por Yan et. al. [46] para un material tipo hidrotalcita Mg/Al-Cl R=3 basado en un método semiempírico, menciona que el apilamiento de menor energía, y por lo tanto el más estable, es el 3R, sin embargo existen discrepancias en los datos presentados pues al parecer las comparaciones en energía son hechas en celdas de distintas dimensiones. Realizando comparaciones correctas con los datos publicados por Yan et. al. se encuentra que el apilamiento más estable es el 2H con diferencias en la energía de 23 y 50 kcal/mol con respecto a los politipos 1H y 3R respectivamente. Aunque el estudio realizado por Yan et. al. se basa en la DFT, el método empleado es del tipo semiempírico, por lo cual sus resultados no son directamente comparables con los aquí reportados. Además, en el estudio de Yan et. al. también se usó el anión de Cl para compensar la carga de la lámina, por lo cual la discusión arriba presentada también aplica en este caso.

El siguiente aspecto estudiado fue el cambio en los parámetros de red (ver figura 16). La tabla 3 muestra los parámetros promedio y sus desviaciones estándar. La magnitud de c fue dividida entre 2 para el modelo 2H y entre 3 para el modelo 3R con el fin de hacer comparaciones directas entre apilamientos.

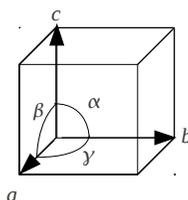


Figura 16. Parámetros de red de la celda unitaria.

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 3. Parámetros promedio optimizados de las celdas unitarias para los apilamientos 1H, 2H y 3R y sus desviaciones estándar. a , b y c son las magnitudes de los vectores de la celda unitaria.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (Å)	β (Å)	γ (Å)
1H	6.15	6.16	6.82	88.79	90.04	120.01
σ	0.02	0.01	0	8.64	5.36	0.16
2H	6.15	6.16	6.63	88.83	93.04	120.01
σ	0.01	0.01	0.14	4.87	4.91	0.12
3R	6.16	6.16	6.69	88.49	92.33	120.05
σ	0.01	0.01	0.15	4.72	3.93	0.08

Los parámetros a y b contienen información acerca de la distancia existente entre los átomos metálicos en una misma lámina de un material tipo hidrotalcita. En la tabla anterior se observa que los parámetros a y b son prácticamente iguales en los tres apilamientos, y comparados contra el doble del parámetro a de la brucita estos disminuyen alrededor de 3%. Este comportamiento en a y b es razonable ya que es consecuencia de que el catión de Al^{3+} tiene un radio iónico menor que el de Mg^{2+} ($Mg^{2+} = 0.072nm$ y $Al^{3+} = 0.054nm$) y al intercambiar átomos de Mg por Al la estructura de las láminas se compacta. Los datos obtenidos son comparables con el resultado experimental reportado por Valente et. al. [58] del LDH Mg/Al-OH R=3 de $a=3.052$. Considerando que la celda unitaria utilizada para el cálculo es de $2 \times 2 \times 1$, $2 \times 2 \times 2$, $2 \times 2 \times 3$ con respecto a la brucita para los modelos 1H, 2H y 3R respectivamente, los valores para a y b obtenidos en este trabajo son $\sim 0.7\%$ más grandes que los experimentales. El parámetro c está relacionado con el espaciamiento interlaminar y se ve afectado por el tipo de apilamiento, el modelo 1H muestra el máximo espaciamiento. Experimentalmente el valor de c es de 22.788 para el apilamiento 3R [58], es decir que el parámetro a comparar con los resultados aquí presentados es de $22.788/3=7.596\text{Å}$. El valor para c aquí obtenido es $\sim 12\%$ más corto que el observado experimentalmente. La discrepancia entre el valor predicho y el observado experimentalmente podría radicar en que el espacio interlaminar en la muestra experimental de la LDH contiene, además de los aniones interlaminares, moléculas de agua cuya presencia hace que las láminas

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

de los LDH se separen. Los ángulos de las celdas unitarias muestran un ligero cambio con respecto a los valores ideales en un cristal hexagonal, lo cual hace que los átomos de Al no queden apilados verticalmente en ninguna de las estructuras a diferencia de los resultados encontrados por Trave. et. al.

También se realizó un análisis de las coordinaciones de los átomos metálicos para identificar los cambios en la estructura de las láminas y del ambiente que rodea a los iones de compensación de carga para obtener una descripción del espaciamiento interlaminar.

La coordinación del catión de Al fue comparada contra la coordinación del Al en el cristal de Al_2O_3 (α -alumina) en la cual el Al se encuentra coordinado a seis átomos de O a una distancia de 1.94 Å. En las estructuras optimizadas para los diferentes apilamientos en las LDH el catión Al^{3+} se encuentra coordinado a 6 grupos OH, sin embargo estos grupos OH no son equivalentes pues algunos de ellos son afectados por la presencia del anión interlaminar y otros no, esta diferencia se ve reflejada en las distancias Al-O que en el primer caso es 1% menor y en el segundo es de 0.5% menor con respecto a la distancia Al-O medida en la α -alumina. El cambio es pequeño, por lo tanto se puede concluir que el Al preserva una coordinación como en la α -alumina en cuanto a las distancias Al-O.

La coordinación del Mg en el LDH fue comparada con la coordinación del Mg en el cristal de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (brucita) en la que el Mg se encuentra coordinado a seis grupos OH^- a una distancia de 2.11 Å. La introducción de cationes de Al en el cristal de la brucita produce una distorsión en la coordinación del Mg la cual se ve afectada por dos factores diferentes, uno es la presencia del Al^{3+} en sí, y el otro es la introducción del anión interlaminar que interactúa con los OH^- ligados al Mg, de manera parecida a los cambios en la coordinación de Al pero con diferencias más marcadas. Los cambios apreciados se reportan en la tabla 4.

La presencia del Al^{3+} hace que la distancia Mg-O aumente pues los grupos hidroxilo son atraídos hacia él. La interacción del OH^- interlaminar tiene como consecuencia la reducción de la distancia Mg-O. Existen grupos OH^- ligados al metal que sienten ambos efectos, en estos casos se refleja el comportamiento de los dos efectos.

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 4. Cambio en la coordinación del Mg en el LDH con respecto a la coordinación del Mg en la brucita.

Distancia Mg-O	1H	2H	3H
O coordinado a Al	1.20%	0.77%	1.05%
O interactuando con OH⁻ interlaminar	-3.34%	-3.24%	-3.29%
O coordinado a Al e interactuando con OH⁻ interlaminar	-1.17%	-0.97%	-1.12%

Otra forma de analizar la coordinación de los metales se muestra en la fig. 17.

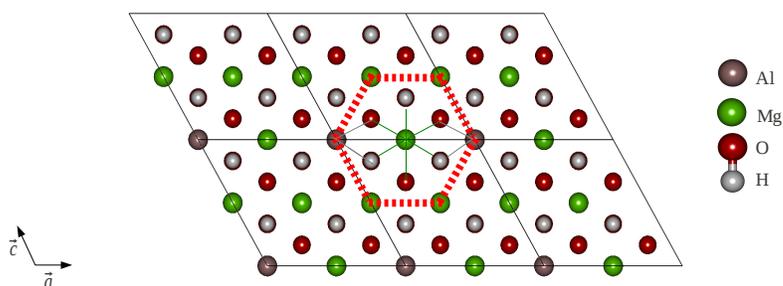


Figura 17. Hexágonos formados por los metales en el LDH Mg/Al-OH R=3

Por la simetría del material todos los Mg se encuentran en posiciones centrales de hexágonos formados por otros metales, en todos los casos dos de los seis metales son cationes de Al y cuatro de los OH⁻ a los que se encuentran coordinados los comparte con los cationes trivalentes, pareciera que todos los Mg deben ser estructuralmente similares, sin embargo la posición del OH⁻ interlaminar y su efecto en las distancias de coordinación (ver tabla 4) hacen que uno de los tres átomos de Mg de la celda unitaria tenga una coordinación ligeramente diferente en cuanto a las distancias Mg-O, estructuralmente no todos los átomos de Mg son iguales.

Otro aspecto analizado de la estructura fue el ambiente en el que se encuentran los grupos OH⁻ interlaminares. Estos interactúan directamente con los grupos OH⁻ coordinados a los metales. El número de grupos OH⁻ de la lámina cercanos al OH⁻ interlaminar a una distancia menor a 2.5Å (distancia medida entre el O del OH⁻ interlaminar y el H de la lámina) varía según el tipo de apilamiento: 6 para el 1H y 5 ó 6 para los 2H y 3R, sin embargo las distancias se mantienen

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

relativamente constantes. La distancia del O interlaminar al H de un grupo OH que se encuentra ligado a 2 átomos de Mg y uno de Al es de 1.81Å y la distancia del O interlaminar a los H de los grupos OH que se coordinan a 3 Mg es en promedio de 2Å . Al parecer los OH coordinados a un átomo de Al interactúan de manera diferente que aquellos que están ligados sólo a átomos de Mg. Los aniones OH^- interlaminares de las estructuras de menor energía en los tres apilamientos buscan colocarse a la misma distancia de los aluminios (de las laminas superior e inferior) que están más cerca de ellos como se muestra en la figura 18. En las estructuras menos estables el anión se sitúa en un punto equidistante a tres aluminios (dos de una capa y uno de otra). Parece ser que la posición del grupo OH^- es tal que busca minimizar la repulsión entre átomos trivalentes de capas contiguas.

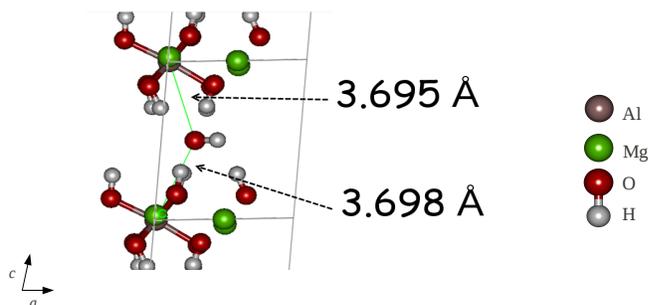


Figura 18. Posición preferente de OH^- interlaminar.

En este punto del trabajo se puede hacer una recapitulación resaltando los resultados más importantes conseguidos. Gracias al análisis de las energías se puede pensar en la posibilidad de que existan canales de difusión para el ion interlaminar, además de que la presencia del OH^- interlaminar produce cambios significativos en la coordinación de los átomos de Mg lo cual podría repercutir en el comportamiento del material. Por otro lado se concluye que cualquiera de los modelos probados es representativo del material tipo hidrotalcita pues sus diferencias en energía son menores a 2kcal/mol , además de que no existen cambios importantes tanto en la estructura interna, como en la estructura global del sistema cuando se comparan los diferentes tipos de apilamientos. Otro punto importante a mencionar es que los parámetros de red aquí calculados están en acuerdo con los reportados experimentalmente, lo que da validez al método y a los modelos estudiados.

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad determinar la influencia de los diferentes apilamientos en la distribución electrónica en las láminas se llevo a cabo un estudio de densidad electrónica bajo la formulación de Hirshfeld para las estructuras de más baja energía de cada uno de los tres apilamientos. Para determinar el cambio en el número de electrones de la lámina y del OH⁻ en el cristal se tomó como referencia la lámina y el OH aislados con una carga de +1 y -1, respectivamente. Los resultados obtenidos indican que la lámina ganó y el OH perdió entre 0.24 y 0.29 electrones con respecto a las referencias (ver tabla 5). Se sabe que el número de electrones obtenidos con el método de Hirshfeld dependen de los fragmentos usados como referencia. Esto es, los valores aquí reportados no representan el número de electrones real de la lámina y el OH en los cristales. Lo importante a resaltar del análisis realizado es que el apilamiento no afecta de manera significativa el cambio en el número de electrones de la lámina y el OH por encontrarse en el cristal.

Tabla 5. Cambio en el número de electrones de la lámina y el anión con respecto a la lámina y OH aislados con carga +1 y -1, respectivamente.

	1H	2H	3R
$\Delta n_{lamina+}$	0.38	0.37	0.38
Δn_{OH-}	-0.38	-0.37	-0.38

Se calculó, a través de las ecuaciones 36-38, la energía de interacción entre las láminas de un sistema de 2 láminas aisladas en una celda donde se incrementó el parámetro de red c para evitar la interacción entre celdas vecinas, I_{2l} y se compara con la energía de interacción de una lámina en el cristal completo I_c . El tamaño de la celda unitaria fijado después de un análisis de convergencia con respecto al tamaño de c fué de $1 \times 1 \times 12$ con respecto al apilamiento 1H. Las energías se reportan en la tabla 6.

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 6. Energías de interacción (kcal/mol) por celda en un sistema de dos láminas y un cristal completo

	1H	2H	3R
I_{2l}	-35.82	-35.16	-32.99
I_c	-47.24	-46.82	-43.82
ΔI	-11.42	-11.68	-10.84
% Efecto cooperativo	31.87	33.21	32.85

Cuando la energía de interacción de las láminas en el cristal es mayor o menor a la energía de interacción de dos láminas aisladas se dice que existe un efecto cooperativo en el material que favorece la estabilización del mismo. En los resultados reportados en la tabla 6 se puede observar que la diferencia en la energía de interacción entre dos láminas y la correspondiente en el cristal completo, ΔI , es de aproximadamente 11 kcal/mol para los tres apilamientos, es decir que la energía de interacción en el cristal es aproximadamente 1.3 veces (~32%) más grande que la energía de interacción de dos láminas aisladas, mostrando que existe un efecto cooperativo en el material y que dicho efecto es similar para los tres apilamientos.

Los efectos cooperativos generalmente se asocian a distorsiones en la densidad electrónica. Con la finalidad de determinar si tal efecto se aprecia en los sistemas aquí estudiados se construyeron perfiles de la deformación de la densidad de las láminas a lo largo de la dirección \vec{c} , es decir, se realizó un análisis de la deformación de la densidad integrando la diferencia $\Delta \rho = \rho_{total} - \rho_{lamina}^{asilada}$ en las direcciones a y b, dejando a la deformación como función de c, de esta manera y gracias a la estructura laminar de los LDH, la deformación puede relacionarse con ciertas regiones de las láminas. La deformación de la densidad fue definida en la ecuación 41 como una diferencia entre la densidad de la fracción en el cristal y la densidad de la fracción aislada, esta diferencia arroja valores positivos y negativos que son asociados con una pérdida o ganancia de densidad. El análisis de la deformación de la densidad consistió en verificar los lugares en donde se observa una ganancia o pérdida de densidad, y por lo tanto de carga.

Los resultados del análisis que se presentan en la figura 19 son sólo para el apilamiento 3R, sin embargo el análisis se realizó en los tres apilamientos encontrándose un comportamiento similar. Las

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

gráficas muestran la deformación total de la densidad, la deformación negativa y la deformación positiva.



Figura 19. Perfil de las diferencias en la densidad electrónica como función de c para el LDH Mg/Al-OH $R=3$.

Apilamiento 3R.

Lo que se puede observar en estos perfiles es que el cambio en la densidad de carga está

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

principalmente relacionado con los grupos OH^- coordinados a los átomos metálicos, sugiriendo que se generan pequeños dipolos en las láminas del material. En los perfiles a lo largo de c pareciera que en la posición de los metales hay un cambio en la densidad, sin embargo en una representación de contornos tridimensional es posible identificar que este cambio está asociado únicamente a los grupos OH^- .

El cambio en la densidad es morfológicamente parecido cuando vamos de una a tres láminas, la diferencia entre ellos radica en la intensidad de los picos; los valores de la densidad electrónica se acercan más al comportamiento en el bulto del material cuando agregamos más láminas. Esta información es relevante si se requiere construir un modelo para la superficie del material. Para estudiar una superficie la densidad del modelo de superficie debe ser igual de aquella del bulto del cristal. Los resultados de la figura 19 muestran que tres láminas del material no son suficientes para una representación de la superficie.

En base a los análisis arriba presentados de los tres apilamientos, podemos concluir que cualquiera de ellos es un modelo adecuado para estudiar los LDH, sin embargo en este punto es importante considerar, además de la eficacia, la eficiencia. Los modelos 2H y 3R necesitan para su representación de celdas del doble y triple del tamaño del apilamiento 1H, esto se traduce, aproximadamente, en el doble o triple esfuerzo computacional, por lo tanto se ha elegido trabajar con el modelo del apilamiento 1H porque además de ser representativo también es el más eficiente.

En la siguiente etapa se realizó el análisis anterior (excepto por el análisis de Hirshfeld) para las relaciones Mg/Al $R=2$ y 3.5 en el apilamiento 1H y se procedió a comparar los resultados con los obtenidos para la relación $R=3$, con el objetivo de identificar posibles causas del comportamiento diferente para esta relación.

Después del modelado de las celdas unitarias se realizaron optimizaciones de geometría dejando libres las posiciones de los átomos y los parámetros de las celdas unitarias. Las energías relativas calculadas se muestran en la figura 20.

Para la relación $R=3.5$ la celda unitaria contiene dos átomos de Al, el primer aluminio fue colocado en el origen de la celda como se muestra en la parte inferior de la figura 20, el segundo aluminio fue probado en las posiciones 1, 2, 3 y 4, de las cuales las más favorables son la 1 y la 2, ya

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

que en estas posiciones los cationes trivalentes se encuentran lo más alejados posible entre ellos y ambas son equivalentes, este es un resultado que apoya la teoría de la existencia de ordenamiento catiónico en los LDH. La diferencia entre las estructuras calculadas es la posición de los iones OH^- interlaminares y, como se puede observar en la gráfica, la mayoría de ellas difiere en energía por menos de 2 kcal/mol en referencia a la estructura de mínima energía, es decir, las posiciones de los iones de compensación de carga son energéticamente equivalentes.

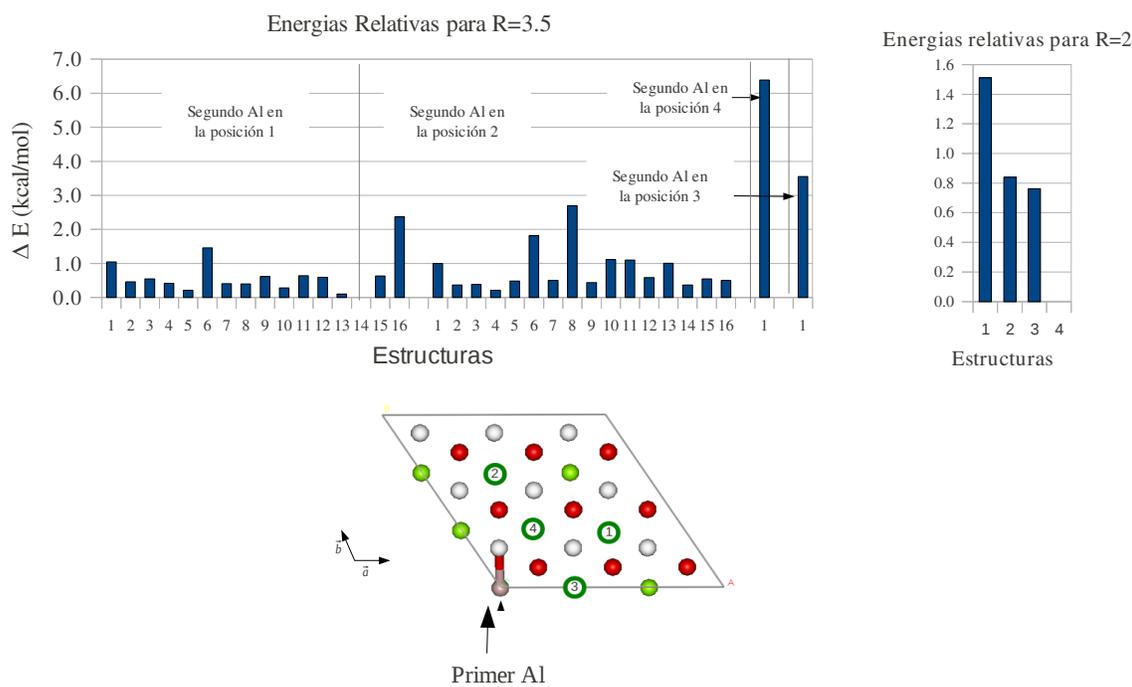


Figura 20. Energías relativas para las estructuras del LDH Mg/Al-OH R=2 y R=3.5

Para conseguir la relación R=2 la celda unitaria debe contener 3 átomos de Al, y en base a los resultados para la relación R=3.5 las posiciones del segundo y tercer átomo fueron 1 y 2. Nuevamente la diferencia entre las estructuras son las posiciones de los aniones OH^- y también son energéticamente equivalentes.

La comparación de energías entre las distintas relaciones de carga no es directa pues las celdas unitarias contienen diferente número y tipo de átomos, pero las energías relativas muestran que en las

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

tres relaciones las distintas posiciones del anión interlaminar son equivalentes y posiblemente se puedan formar los canales de difusión de los que se discutió anteriormente. Esta hipótesis se podría probar con otro tipo de estudios, como por ejemplo, dinámica molecular.

En el análisis estructural de los diferentes LDHs se comparan los parámetros de red de las estructuras optimizadas, estos se muestran en la tabla 7 para las tres relaciones R.

Se observa que los parámetros a y b disminuyen conforme disminuye R, es decir, cuando aumenta el número de átomos de Al. Este comportamiento es el observado experimentalmente y se explica porque el radio iónico del Al es menor que el del Mg. Los datos son comparables con los encontrados experimentalmente [58] y calculados de manera teórica [14, 46] con diferencias del orden de 1% para ambas. El parámetro c, que mide la distancia entre láminas, aumenta cuando disminuye R, esto podría ser el resultado de la repulsión de las láminas que contienen mayor número de átomos trivalentes o por el hecho de que en el espacio interlaminar hay un mayor número de aniones OH⁻.

Tabla 7. Parámetros de red para los LDH Mg/Al-OH R=3.5, 3 y 2. Los parámetros del modelo para R=3 fueron multiplicados por un valor de 2/3 para comparar celdas de iguales dimensiones (3x3x1 respecto a la brucita).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (Å)	β (Å)	γ (Å)
R=3.5	9.27	9.26	6.79	78.82	91.05	120.2
σ	0.01	0.01	0.05	3.15	8.07	0.1
R=3	9.24	9.24	6.82	88.93	90.03	120.01
σ	0.02	0.01	0	8.64	5.36	0.16
R=2	9.16	9.17	6.84	82.3	82	120.28
σ	0.01	0	0.06	0.74	2.56	0.04

La coordinación del átomo de Al en el LDH comparado con la coordinación del mismo en el óxido de aluminio se ve afectada de manera similar para las tres relaciones, disminuye 1% la distancia Al-O por la presencia del anión interlaminar y aumenta 5% si no hay interacción con el OH⁻

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

interlaminar.

La comparación de la coordinación del átomo de Mg con respecto a la coordinación del mismo en la brucita se muestra en la tabla 8.

Tabla 8.Cambio en la coordinación del átomo de Mg con respecto a la brucita. La comparación se realiza en términos de la distancia Mg-O

Distancia Mg-O	R=2	R=3	R=3.5
O coordinado a Al	-0.11%	1.20%	1.12%
O interactuando con OH⁻ interlaminar	-	-3.34%	-3.14%
O coordinado a Al e interactuando con OH⁻ interlaminar	-1.12%	-1.17%	-0.33%

Como se observa en la tabla 8 la coordinación del átomo de Mg es similar para R=2, 3 y 3.5 excepto en que existen una diferencia notable en la distancia Mg-O cuando el O esta coordinado a un átomo de Al en R=2 porque esta distancia disminuye en vez de aumentar como en R=3 y 3.5, esto puede ser debido al gran contenido de Al en esta estructura que da como resultado la compactación de las láminas.

Dentro de las comparaciones para los distintos R se estimaron las energías de interacción de las láminas calculando I_{2l} (energía de interacción de una lámina en un sistema de 2 láminas con el suficiente vacío en la dirección del parámetro de malla c para evitar la interacción entre las celdas vecinas) y I_c (energía de interacción de una lámina en el cristal completo). Los datos a comparar deber ser equivalentes, sin embargo las celdas unitarias de las distintas relaciones son de diferentes dimensiones. Las energías a comparar se calcularon de dos formas, la primera fue dividiendo por el número de celdas de la brucita que componen al modelo, y la otra fue dividiendo por la cantidad de OH⁻ en las celdas unitarias ya que las interacciones entre láminas están relacionados con los aniones interlaminares. Las energías comparadas de estas maneras se reportan en la tabla 9.

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 9. Energías de interacción (kcal/mol) por celda para R=2, 3, 3.5. Del lado izquierdo las energías se dividen por el número de celdas de la brucita que contiene el modelo, del lado derecho las energías se dividen por el número de OH⁻ interlaminares en la celda unitaria.

No. de celdas de la brucita	R=2	R=3	R=3.5	No. de OH ⁻	R=2	R=3	R=3.5
	9	4	9		3	1	2
I_{21}	-15.74	-8.95	-8.76	I_{21}	-47.21	-35.81	-39.41
I_c	-18.98	-11.81	-11.14	I_c	-56.93	-47.23	-50.14
ΔI	-3.24	-2.86	-2.38	ΔI	-9.72	-11.42	-10.73
% del efecto cooperativo	20.60	31.90	27.23	% del efecto cooperativo	20.60	31.90	27.23

Como es de esperarse las energías reportadas cambian dependiendo de la forma en que se calculen, pero lo que es importante notar es que en las relaciones R=2 y 3.5 se observa que la energía de interacción en el cristal es mayor que la energía de interacción en un sistema de dos láminas, es decir que, al igual que en la relación 3, existe un efecto cooperativo aunque de diferente magnitud. En R=3 el efecto cooperativo es mayor. En la última fila de la tabla 9 se muestra el porcentaje en que se incrementa la energía de interacción de un sistema de dos láminas aisladas debido al efecto cooperativo y el valor es el mismo independientemente de la forma en que se calculó la interacción interlaminar.

Al suponer que la interacción entre láminas es debida principalmente a la interacción del ion interlaminar, el cálculo de las energías por número de OH⁻ presentes muestra que el ion interlaminar interactúa con una energía menor en la relación R=3, lo que sugiere que éste podría tener mayor movilidad en este sistema. Esto podría hacer diferencia en las reacciones donde sea necesaria la participación del anión interlaminar.

Por otro lado el efecto cooperativo en la interacción entre láminas es mayor en la relación R=3. La causa de este comportamiento podría deberse a una mayor facilidad para distorsionar la densidad electrónica lo cual podría repercutir en una reactividad diferente del material con esa relación de carga. Sin embargo el origen de las diferencias en el efecto cooperativo al cambiar R=Mg/Al es desconocido

4.RESULTADOS Y DISCUSIÓN

y se tiene como un objetivo analizarlo en la continuación de la presente línea de investigación.

En conclusión el análisis de las distintas relaciones en el LDH Mg/Al-OH no muestra diferencias fuera del comportamiento esperado en cuanto a la estructura del material, sin embargo se observan diferencias energéticas en las interacciones laminares, siendo esta la única diferencia encontrada hasta el momento.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

5.1. Conclusiones.

En el presente trabajo de tesis se estudiaron diferentes modelos del material tipo hidrotalcita Mg/Al-OH para determinar posibles alteraciones en la estructura de las láminas del material debido a los apilamientos 1H, 2H y 3R y a diferentes proporciones de cationes divalentes y trivalentes, $R = \text{Mg/Al} = 2, 3 \text{ y } 3.5$.

La metodología seguida se basa en la DFT con la expresión propuesta por KS, el potencial de intercambio-correlación de Perdew-Burke-Ernzerhof y el método PAW.

Se realizó un análisis comparativo para los tres apilamientos y las tres relaciones Mg/Al en cuanto a estructuras locales y globales, energía y densidad electrónica.

Los resultados encontrados muestran que el modelo de cualquiera de los tres apilamientos es representativo del sistema, se decidió elegir el modelo 1H por ser el de menor tamaño y por lo tanto el que menos tiempo computacional demanda.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Los parámetros estructurales calculados son comparables con datos experimentales dando validez al método.

A través del análisis para los tres apilamientos se encuentran aspectos relacionados con la naturaleza del sistema. Gracias a un mapeo de distintas posiciones para el ion interlaminar se llega a la conclusión de que muchas de ellas son estables por ser energéticamente equivalentes, este hecho junto con la disposición espacial de las posiciones lleva a suponer que es posible la formación de canales de difusión por las que el ion OH^- pudiera moverse a temperatura ambiente. Como resultado de los análisis energéticos se llega a la conclusión de que en el material existe un efecto cooperativo que lo estabiliza. Con el análisis de Hirshfeld se pudo observar que el material tiende a formar pequeños dipolos debido a la deformación de la densidad, esta deformación está solamente asociada a los grupos OH coordinados a los átomos metálicos, además el análisis de la densidad indica que si se quisiera modelar una superficie, tres láminas del material no son suficientes.

En la comparación de las relaciones $R=2$, 3 y 3.5 la principal diferencia encontrada fue en la energía de estabilización por el efecto cooperativo, el efecto más grande es observado en la relación $R=3$ que puede relacionarse con la interacción de los iones interlaminares con las láminas, de ser así y como la densidad electrónica de los iones interlaminares no se ve afectada en gran medida en el análisis de Hirshfeld es posible que el efecto cooperativo sea resultado de deformaciones en la densidad electrónica de las láminas. Esto podría estar relacionado con el comportamiento especial para $R=3$.

5.2. Perspectivas.

Gracias al conocimiento adquirido por las conclusiones aquí presentadas y a las preguntas aún sin contestar es posible plantearse perspectivas para el estudio de la reactividad del material tipo hidrotalcita. Como primer punto se desea realizar el estudio de la densidad electrónica de las relaciones $R=2$ y 3.5 para verificar si esta es la causa del efecto cooperativo observado, de ser así se podrían aplicar teorías sobre índices de reactividad para explicar el comportamiento catalítico de las distintas relaciones metal divalente/trivalente.

5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

Un estudio de dinámica molecular podría corroborar si los canales de difusión aquí propuestos en realidad son viables y de ser así estudiar su relación con la reactividad del material.

Muchas de las reacciones que son catalizadas por compuestos sólidos se llevan a cabo en la superficie del catalizador, se propone discernir si la reacción de cianoetilación es una de ellas. Para lo cual primero se debe de construir un modelo adecuado para la superficie de este tipo de materiales.

Experimentalmente se sabe que la reactividad de los LDHs se ve fuertemente afectada por el tipo de ion interlaminar y la especie cationica trivalente presente en las láminas, este es un aspecto que se busca estudiar con la misma metodología seguida en el presente trabajo.

Una vez comprendiendo la naturaleza de este tipo de materiales, una perspectiva a largo plazo es el diseño de LDHs con propiedades específicas para usos particulares poniendo de manifiesto lo poderosa que puede ser una herramienta como la química teórica.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Hochstetter C. *J. Prakt. Chem.* 27, 375-378 (1842).
- [2] Manasse, E. *Atti Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.*, 24:92 (1915).
- [3] Aminoff G. Broomé B. K. *Svenska Vetensk. Akad. Handl.* 9, 3(5):23 (1930).
- [4] Feitknecht, W; Gerber, M. *Helv. Chim. Acta*, 25, 131-137 (1942).
- [5] Taylor HFW. *Miner Mag* 37:338, (1969).
- [6] Taylor HFW. *Miner Mag* 39:377 (1973).
- [7] Allmann, R., *Acta Crystallographica Section B*, 24 (1968) 972-977.
- [8] Strongin M., Kammerer O. F., Crow J. E., Parks R. D., Douglass, Jr. y M.A. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* 21(18) 1320-1323 (1968).
- [9] *Handbook of Layered Materials* S. Auerbac, K. Carrado, P. Dutta (editores) Ed. Marcel Dekker, Inc. (2004).
- [10] Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. *Catal. Today* 11:173 -301 (1991).
- [11] Khan AI., O'Hare D., *J. Mater. Chem.* 12:3191 (2002).
- [12] Newman S.P., Jones W., en: Jones W., Rao C.N.R. (editores), *Supramolecular Organization and Materials Design*. Cambridge University Press, Cambridge (2001).
- [13] de Roy A., Forano C., Besse J.P., Capítulo 1 en: Rives V. (editor) *Layered Double Hydroxides: Present and Future*. Nova Science Publishers, New York (2001).
- [14] Trave A., Selloni A., Goursot A., Tichit D., Weber J. *J. Phys. Chem. B*, 106:12291 (2002).
- [15] Gaines R.V., Skinner H.C.W., Foord E.E., Mason B., Rosenzweig A., *Dana's New Miner.* (1997)
- [16] Trifiro F., Vaccari A., en: *Comprehensive Supramolecular Chemistry*. New York: Pergamon Press, 251–291 (1996).
- [17] Reichle W.T., *Solid State Ionics*; 22:135–141 (1986).
- [18] Busetto C., Piero G.D., Manara G., Trifiro F., Vaccari A., *J. Catal.* 85:260–266 (1984).
- [19] J. Perez-Ramirez, J. Overijnder, F. Kapteijn, J.A.Moulijn. *Appl. Catal. B-Environ.* 23:59–72 (1999).
- [20] S. Miyata, T. Kumura. *Chem. Lett.* 8:843–848 (1973).
- [21] F. M. Vichi, O. L. Alves. *J. Mater. Chem.* 7:1631–1634 (1997).

BIBLIOGRAFÍA

- [22] J. Perez-Ramirez, F. Kapteijn, J.A. Moulijn. *Catal. Lett.* 60:133–138 (1999)
- [23] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly. *Inorg. Chem.* 29:5201–5207 (1990)
- [24] W. Feitknecht, M. Gerber. *Helv. Chim. Acta.* 25:106–130 (1942)
- [25] V. A. Drits, T.N. Sokolova, G. V. Sokolova, V. I. Cherkashin, *Clays. Clay. Miner.* 35:401–417 (1987)
- [26] R. Allmann. *N. Jb. Min. M.* 3:136–144 (1977).
- [27] J. M. Fernandez, C. Barriga, M. A. Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives. *J. Mater. Chem.* 4:1117–1121 (1994)
- [28] Z. P. Xu, H. C. Zeng. *Chem. Mater.* ; 12:3459–3465 (2000).
- [29] U. Chellam, Z. P. Xu, H. C. Zeng. *Chem. Mater.* 12:650–658 (2000).
- [30] M. Qian, H. C. Zeng. *J. Mater. Chem.* 7:493–499 (1997).
- [31] P. Malet, J. A. Odriozola, F. M. Labajos, V. Rives, M. A. Ulibarri. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res, B* 97:16–19 (1995).
- [32] F. M. Labajos, V. Rives, P. Malet, M. A. Centeno, M. A. Ulibarri, *Inorg Chem* 35: 1154–1160 (1996).
- [33] V. Rives, F. M. Labajos, M. A. Ulibarri, P. Malet. *Inorg Chem* 32:5000–5001 (1993) .
- [34] M. A. Aramendia, V. Borau, C. Jimenez, J.M. Marinas, F. J. Romero, F. J. Urbano. *J. Mater. Chem.* 9:2291–2292 (1999).
- [35] J. M. Fernandez, C. Barriga, M. A. Ulibarri, F. M. Labajos, V. Rives, *Chem Mater* 9:312–318 (1997).
- [36] J. N. Armor, T. A. Braymer, T. S. Farris, Y. Li, F. P. Petrocelli, E. L. Weist, S. Kannan, C. S. Swamy. *Appl. Catal. B-Environ*, 7:397–406 (1996).
- [37] F. Basile, G. Fornasari, E. Poluzzi, A. Vaccari, *Appl. Clay. Sci.* 13:329–345 (1998).
- [38] J. Oi, A. Obuchi, A. Ogata, G. R. Bamwenda, R. Tanaka, T. Hibino, S. Kushiyama. *Appl. Catal. B-Environ* 13:197–203 (1997).
- [39] F. Basile, L. Basini, G. Fornasari, M. Gazzano, F. Trifiro, A. Vaccari, *Chem. Comm.* 2435–2436 (1996).
- [40] I. Rousselot, C. Taviot-Gueho, F. Leroux, P. Leone, P. Palvadeau, J. P. Besse. *J. Solid. State. Chem.* 167:137–144 (2002).
- [41] A. S. Bookinand V. A. Drits. *Clays and Clay* Vol. 41, No. 5, 551-557 (1993).
- [42] Radha S., Prasanna S. V., Kamath P., Vishnu, *Crys. Growth. Des.* 11, 6: 2287-2293 (2011).
- [43] Zhitova E. S.; Yakovenchuk V. N.; Krivovichev S. V.; et al., *Miner. Mag.* 74, 5: 841-848 (2010).
- [44] Budhysutanto W. N.; van Agterveld D.; Schomaker E.; et al. *Appl. Clay Sc.* 48, 1-2: 208-213 (2010).

BIBLIOGRAFÍA

- [45] de la Calle C., Pons C. H., Roux J., Rives V., *Clays Clay. Miner.* 51:121 (2003).
- [46] H. Yan, M. Wei, J. Ma, D. G. Evans, and X. Duan, *J. Phys. Chem. A* 114, 7369–7376 (2010).
- [47] M. Thyveetil, P.V. Coveney, J. L. Suter, H. C. Greenwell, *Chem. Mater.* 19, 5510-5523 (2007).
- [48] Kim D., Huang C., Lee H., Han I., Kang S., Kwon S., Lee J., Han Y., Kim H. *Appl. Catal. A.: Gen.* 249:229 (2003).
- [49] Hofmeister W., Von Platen H. *Cryst. Rev.* 3:3 (1992).
- [50] Pauling L., *J. Am. Chem. Soc.* 51:1010 (1929).
- [51] Bellotto M, Rebours B, Clause O, Lynch J, Bazin D, Elkaïm E., *J. Phys. Chem.* 100:8527 (1996).
- [52] P. J. Sideris, U. G. Nielsen, Z. Gan, C. P. Grey, *Science* 321, 113 (2008)
- [53] S. Cadars, G. Layrac, C. Gerardin, M. Deschamps, J. R. Yates, D. Tichit, and D. Massiot. *Chem. Mater.*, 23, 11: 2821–2831 (2011).
- [54] Hernandez-Moreno M. J., Ulibarri M. A., Rendon J. L., Serna C. J. *Phys. Chem. Miner.* 12:34 (1985).
- [55] J. M. Fraile, J. L. Garcia, D. Marco, J. A. Mayoral, E. Sanchez, A. Monzon, E Romeo. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 130B:1673–1678 (2000).
- [56] Climent M. J., Corma A., Iborra S, Velyt A. *J. Catal.* 221:474 (2004).
- [57] Constantino, V. R. L.; Pinnavaia, T. J. *Inorg. Chem.* 34, 883 (1995).
- [58] J. S. Valente, E. Lima, J. A. Toledo-Antonio, M. A. Cortes-Jacome, L. Lartundo-Rojas, R. Montiel, and J. Prince. *J. Phys. Chem. C* 114, 2089–2099 (2010) .
- [59] H. Pfeiffer, L. Martínez, E. Lima, J. Flores, M. A. Vera, and J. S. Valente. *J. Phys. Chem. C* 114, 8485–8492 (2010)
- [60] H. Pfeiffer, E. Lima, V. Lara, and J. S. Valente. *Langmuir*, 26(6), 4074–4079 (2010).
- [61] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* 136:B864- 871, (1964).
- [62] Kohn, W., and L. J. Sham., *Phys. Rev A.* 140:1133 (1965).
- [63] Dirac, P.A.M., *Proc. Cambridge Phil Soc.*, 26: 376-385 (1930).
- [64] D. M. Ceperly, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.* 45, 566-569 (1980).
- [65] U. Von Barth, L. Hedin, *I. J. Phys. C.* 5:1692-1642 (1972).
- [66] L. P. Perdew, A. Zunger, *Phys. Rev. B* 23, 5048-5079, (1981).
- [67] H. Vosko, L. Wilk y M. Nusair, *Can. J. Phys.* 58, 1200-1211 (1980).
- [68] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45:13244-13249 (1992).

BIBLIOGRAFÍA

- [69] Tal, Y., Bades. R.F.W. *Int. J. Quantum Chem. Symp.* 12:153-168 (1978).
- [70] Perdew, J. P., Yue, W. *Phys. Rev. B* 33:8800-8802 (1986).
- [71] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77:3865-3868 (1996).
- [72] F. Bloch, *Z. Phys.* 52:556-560 (1928).
- [73] Vanderbilt D. *Phys. Rev. B* 41, 7892 (1990).
- [74] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* 50, 17953 (1994).
- [75] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* 59, 1758 (1999).
- [76] F. L. Hirshfel, *Theoret. Claim. Acta (Berl.)* 44, 129-138 (1197).
- [77] Maureen I. McCarthy, Nicholas M. Harrison, *Phys Rev B* 49-13, 8574-8582 (1994).
- [78] J. Ireta, J. Neugebauer y M.Scheffler, *J. Phys. Chem. A* 108:5692-5698 (2004).
- [79] D. G. Costa, A. B. Rocha, W. F. Souza, S. S. X. Chiaro, A. A. Leitao, *J. Phys. Chem. C.* 112:10681-10687 (2008).
- [80] Shang- Di Mo. W. Y. Ching, *Phys Rev B* 57, 24, 15219-15228, (1998).