



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA

**ESTUDIO TEÓRICO DE MATERIALES TIPO
HIDROTALCITA Mg/Al-X (X=OH, Cl)**

TESIS

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

PRESENTA:
CRISTINA CUAUTLI MEJÍA

BAJO LA DIRECCIÓN DE:
JOEL IRETA MORENO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
ÁREA DE FISCOQUÍMICA TEÓRICA

JURADO:



DR. MARCELO E. GALVÁN ESPIONOSA
UAM-I.
PRESIDENTE.



DR. JORGE GARZA OLGUÍN.
UAM-I.
SECRETARIO.



DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ.
UAM-I.
VOCAL.



DR. LUIS EMILIO ORGAZ BAQUÉ.
UNAM
VOCAL.



JAIME SANCHEZ VALENTE.
IMP.
VOCAL.

CDMX. ABRIL DE 2016.

AGRADECIMIENTOS.

A CONACYT por el financiamiento a través de la beca de doctorado.

A mi asesor, Joel Ireta Moreno, por el conocimiento y la experiencia compartida.

A mi familia, por su apoyo incondicional.

A Diego Lara Olmos, por su apoyo y aliento.

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

GRACIAS.

DEDICATORIA.

A mis padres: Ernes y Andy.

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE DE ABREVIACIONES.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABLAS.....	vi
RESUMEN.....	vii
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1 Antecedentes históricos de los hidróxidos dobles laminares.....	5
2.2 Estructura de los hidróxidos dobles laminares.....	6
2.3 Relación entre la composición y algunas propiedades de los hidróxidos dobles laminares.....	8
3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.....	13
3.1 Objetivo principal.....	13
3.2 Objetivos particulares.....	14
3.3 Hipótesis.....	14
4. MARCO TEÓRICO.....	15
4.1 Teoría de los funcionales de la densidad.....	16
4.2 Sistemas periódicos.....	19
4.3 Pseudopotenciales y el método PAW.....	22
4.4 Teoría moderna de la polarización.....	25
5. METODOLOGÍA.....	28
5.1 Bulto de los hidróxidos dobles laminares.....	28
5.2 Superficie de los hidróxidos dobles laminares.....	32
5.2.1 Construcción de los modelos de superficie.....	32
5.2.2 Caracterización de las superficies.....	33
5.2.3 Adsorción del anión metóxido sobre las superficies.....	35
5.2.4 Adsorción del anión metóxido aislado.....	35
5.3 Cargas de Born.....	36
5.3.1 Validación de la metodología.....	37
5.3.2 Sistemas de prueba.....	38
5.3.3 Cargas de Born en los hidróxidos dobles laminares.....	40
6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	41
6.1 Bulto de los hidróxidos dobles laminares.....	41

6.1.1	Análisis geométrico y energético.....	41
6.1.2	Estructura electrónica.....	47
6.2	Superficies de los hidróxidos dobles laminares.....	51
6.2.1	Energías de interacción.....	53
6.2.2	Reconstrucción de las superficies.....	54
6.2.3	Estructura electrónica.....	57
6.2.4	Adsorción del anión metóxido.....	64
6.2.5	Adsorción del anión metóxido aislado.....	65
6.3	Cargas de Born.....	70
6.3.1	Perovskitas.....	70
6.3.2	Cadenas infinitas y dímeros.....	71
6.3.3	Cargas de Born en hidróxidos dobles laminares.....	75
7.	CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.....	78
7.1	Conclusiones.....	78
7.2	Perspectivas.....	80
	BIBLIOGRAFÍA.....	82

ÍNDICE DE ABREVIACIONES.

HTlc	Hidrotalcite like compounds – Compuestos tipo hidrotalcita.
LDH	Layered double hydroxides – Hidróxidos dobles laminares.
DFT	Density functional theory – Teoría de los funcionales de la densidad.
PAW	Projector augmented waves – Proyector de onda aumentada.
DOS	Density of states – Densidad de estados.
BZ	Brillouin zone – Zona de Brillouin
PW	Plane waves – Ondas planas.
KS	Kohn-Sham.
SCF	Self consistent field – Campo autoconsistente.

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1. Estructura de la brucita (izquierda) y del bulito de los LDH (derecha).....	7
Figura 2.2. Mecanismo de reacción propuesto para la cianoetilación de alcoholes con LDH MgAl como catalizador.....	9
Figura 4.1. Celda unitaria y sus parámetros.....	19
Figura 4.2. Representación esquemática de un pseudopotencial.....	23
Figura 5.1. Construcción de las celdas unitarias para los LDH.....	29
Figura 5.2. Sitios de absorción, 1-13, para los aniones interlaminares en los sistemas con $R=Mg/Al=3$	30
Figura 5.3. Sitios de absorción para los sistemas MgAl-OH con a) $R=3.5$ y b) $R=2$	30
Figura 5.4. Construcción del modelo de superficie.....	33
Figura 5.5. Clasificación de las especies para las proyecciones de las DOS.....	34
Figura 5.6. Celda unitaria de los materiales tipo perovskita.....	38
Figura 5.7. Modelos de las moléculas (izquierda a derecha) HCN, 4-piridona, formamida y acetileno.....	39
Figura 6.1. Gráficas de contorno de las superficies de energía potencial de los LDH a) MgAl-OH $R=3$, b) MgAl-OH $R=3.5$ y c) MgAl-OH $R=2$ y d) MgAl-Cl $R=3$	42
Figura 6.2. Parámetros geométricos de los posibles puentes de hidrógeno en todos los modelos para LDH MgAl-OH $R=2$, 3 y 3.5 y MgAl-Cl $R=3$	44
Figura 6.3. Perfiles energéticos a lo largo de posibles caminos de difusión en el LDH MgAl-OH (línea sólida) y MgAl-Cl (línea punteada).....	46
Figura 6.4. DOS y proyecciones a estados atómicos (O(s), O(p) e H(s)) para el bulito del LDH MgAl-OH $R=2$	47
Figura 6.5. DOS y proyecciones a estados atómicos (O(s), O(p) e H(s)) para el bulito del LDH MgAl-OH $R=3$	48
Figura 6.6. DOS y proyecciones a estados atómicos (O(s), O(p) e H(s)) para el bulito del LDH MgAl-OH $R=3.5$	49
Figura 6.7. Isosuperficies de la densidad de estados de valencia y conducción para el bulito del LDH MgAl-OH con $R=2$	50
Figura 6.8. Isosuperficies de la densidad de estados de valencia y conducción para el bulito del LDH MgAl-OH con $R=3$	50
Figura 6.9. Isosuperficies de la densidad de estados de valencia y conducción para el bulito del LDH MgAl-OH con $R=3.5$	51
Figura 6.10. Potenciales efectivos de Kohn-Sham en función de c (integrados sobre a y b) para los LDH MgAl-OH con a) $R=2$, b) $R=3$ y c) $R=3.5$	52

Figura 6.11. DOS y proyecciones a estados atómicos (H(s) y H(p)) para el modelo de superficie del sistema LDH MgAl-OH R=2.....	58
Figura 6.12. DOS y proyecciones a estados atómicos O(p) para el modelo de superficie del LDH MgAl-OH R=2.....	59
Figura 6.13. DOS y proyecciones a estados atómicos (O(s) y O(p)) para el modelo de superficie del LDH MgAl-OH R=3.....	60
Figura 6.14. DOS y proyecciones a estados atómicos O(p) para el modelo de superficie del LDH MgAl-OH con R=3.5.....	61
Figura 6.15. Isosuperficies de la densidad de estados de valencia y conducción para la superficie del LDH MgAl-OH con R=2.....	62
Figura 6.16. Isosuperficies de la densidad de estados de valencia y conducción para la superficie del LDH MgAl-OH con R=3.....	63
Figura 6.17. Isosuperficies de la densidad de estados de valencia y conducción para la superficie del LDH MgAl-OH con R=3.5.....	63
Figura 6.18. Gráficas de contorno de la densidad electrónica de los estados desocupados para a)R=2 b)R=3 y c)R=3.5 y estructura atómica de la superficie de los sistemas.....	65
Figura 6.19. DOS y sus proyecciones en regiones atómicas O(p) para el sistema LDH MgAl R=2 con metóxido como anión de superficie.....	67
Figura 6.20. DOS sus proyecciones a regiones atómicas O(p) del sistema LDH MgAl R=3 con metóxido como anión de superficie.....	68
Figura 6.21. DOS y sus proyecciones en regiones atómicas O(p) del sistema LDH MgAl R=3.5 con metóxido como anión interlaminar.....	69
Figura 6.22. Comparación de la DOS de bulto y superficie para los sistemas LDH MgAl con R=2, 3 y 3.5...70	70
Figura 6.23. Curvas de energía de interacción de los sistemas modelo.....	72
Figura 6.24. Carga de Born contra la perturbación sobre la posición del átomo de H.....	73
Figura 6.25. Cargas de Born contra el tamaño de la celda unitaria.....	74

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Parámetros geométricos promedio de los LDH calculados y su comparación con datos experimentales[23].....	45
Tabla 2. Energías relativas (kcal/mol) para modelos de LDH MgAl-OH de 2 láminas con diferentes espacios de vacío.....	52
Tabla 3. Energías de superficie (kcal/molÅ ²) para los modelos de LDH MgAl-OH con 1, 2 y 3 láminas.....	52
Tabla 4. Energías de interacción para los modelos del cristal, con 2 y 3 láminas en los LDH MgAl-OH con R=2, 3 y 3.5 y MgAl-Cl con R=3.....	53
Tabla 5. Análisis geométrico de la reconstrucción de las superficies del LDH MgAl-OH R=3.....	55
Tabla 7. Análisis geométrico de la reconstrucción de las superficies del LDH MgAl-OH R=3.5.....	56
Tabla 8. Análisis geométrico de la reconstrucción de las superficies del LDH MgAl-OH R=2.....	56
Tabla 9. ΔE por anión para la reacción de adsorción de metanol sobre la superficie de los LDH MgAl-OH ..	64
Tabla 10. ΔE relativas para la energía de adsorción (energía de interacción) lámina-metoxi.....	66
Tabla 11. Cargas de Born(e) para los materiales tipo perovskita de prueba.....	71
Tabla 12. Cargas de Born (e) y energías de disociación (kcal/mol) en el mínimo de energía de las cadenas infinitas y dímeros de los sistemas de prueba.....	74
Tabla 13. Cargas de Born (e) para los H en el bulto de los LDH MgAl-OH R=2, 3 y 3.5.....	75
Tabla 14. Cargas de Born (e) para los protones en la superficie de los LDH MgAl-OH R=2, 3 y 3.5.....	76

RESUMEN

En esta tesis se presenta un estudio teórico de los materiales tipo hidrotalcita (LDH), con un especial énfasis en las interacciones por puentes de hidrógeno, y su relación con la actividad catalítica en la reacción de cianoetilación de metanol y la conductividad iónica que estos materiales presentan.

Los LDH son una familia de compuestos naturales y sintéticos, constituidos de láminas cargadas positivamente formadas por hidróxidos metálicos y espacios interlaminares que alojan, junto con moléculas de agua, aniones de diferente naturaleza. Estos materiales tienen usos actuales y en desarrollo en diferentes campos de la ciencia y la tecnología. Las aplicaciones al rededor de las cuales se desarrolló este trabajo son como catalizadores en la reacción de cianoetilación de metanol, importante en la industria farmacéutica, y la conductividad iónica, que hace posible su empleo en la construcción de celdas de combustible.

El objetivo principal del presente trabajo fue el estudio de las interacciones lámina-anión dentro de los LDH y, en base a ello, proponer explicaciones a los cambios en la actividad catalítica y en la conductividad iónica de los LDH experimentalmente observados, en dependencia de la composición de los materiales. Para ambos fenómenos la proporción Mg/Al más favorable es $R=3$ y tanto la movilidad como la actividad catalítica es mayor para OH^- que para Cl^- . Se estudiaron los materiales tipo hidrotalcita MgAl-OH con las relaciones $R=2, 3$ y 3.5 y MgAl-Cl con $R=3$. La hipótesis planteada sugiere que las interacciones lámina-anión, de naturaleza electrostática y puentes de hidrógeno, son las responsables del comportamiento.

El estudio se llevó a cabo tanto en el bulto de los materiales como en su superficie, puesto que la difusión de los iones se da en el seno de los LDH y la reacciones químicas, en su superficie. El diseño de modelos adecuados es el primer paso en este tipo de estudios, y en el caso de las superficies fue de relevancia, puesto que no existe (en el conocimiento de la autora hasta el momento de la escritura de este texto) un modelo detallado para estudios ab-initio. Una vez obtenidos los modelos se realizaron análisis geométricos, energéticos y de estructura electrónica por medio del cálculo de las densidades de estado (DOS); se calcularon superficies de energía potencial en función de la posición de los aniones OH^- y Cl^- para el bulto y se realizó la adsorción sobre las superficies del anión metóxido junto con una molécula de agua y del anión metóxido únicamente.

El trabajo se realizó bajo el marco de la DFT en la formulación de Kohn-Sham, usando el funcional PBE, con condiciones periódicas, el método PAW y ondas planas como funciones de base. Además se propone el uso de las cargas dinámicas de Born, calculadas con la teoría moderna de la polarización, para el estudio de las interacciones por puentes de hidrógeno.

Los resultados en la construcción de las superficies de energía potencial, muestran la presencia de regiones de baja energía para los aniones en el espacio interlaminares y barreras energéticas que las separan; por medio de un análisis geométrico se detecta que la formación de puentes de hidrógeno es un factor importante para la estabilización del anión y la disminución en la altura de las barreras energéticas. La conductividad iónica se relaciona de manera directa con la altura de las barreras y las de menor magnitud se observan para el LDH de composición MgAl-OH con $R=\text{Mg}/\text{Al}=3$.

El estudio sobre las superficies, a través del análisis de estructura electrónica, permiten identificar la presencia de sitios básicos de Brønsted y sitios ácidos de Lewis, importantes para el mecanismo propuesto experimentalmente en la reacción de cianoetilación de metanol. La adsorción del anión metóxido sobre la superficie, que representa el paso limitante en el mecanismo propuesto, muestra que un par electrónico no enlazado del anión se encuentra en un estado energético disponible. Se propone que la actividad catalítica sea mayor cuanto mayor sea la disponibilidad del par electrónico, esta es mayor para el LDH MgAl con $R=3$.

Finalmente, después de su validación con sistemas modelo, se hace uso de las cargas de Born para estudiar interacciones por puentes de hidrógeno en los LDH. Se corrobora la presencia de interacciones por puentes de hidrógeno en los LDH identificadas a través de un análisis geométrico y se llega a la conclusión de que deben ser de diferente magnitud. Este estudio da el primer paso en el uso de las cargas de Born para el análisis de puentes de hidrógeno.

1. INTRODUCCIÓN

Compuestos tipo hidrotalcita (HTlc)¹, arcillas aniónicas o hidróxidos dobles laminares (LDH)² son los nombres con los que se conoce a una familia de materiales laminares de origen tanto natural como sintético. Su estructura consiste en láminas apiladas, formadas por hidróxidos de metales divalentes y trivalentes³, y espacios interlaminares que alojan especies aniónicas junto con moléculas de agua.

Gracias a sus propiedades, los usos de los LDH hoy en día son numerosos y variados [1]. En la industria farmacéutica han sido utilizados como antiácidos (Talcid® de Bayer) y como agentes de transporte y liberación controlada de fármacos. En la industria química se usan como tamices moleculares, soportes catalíticos, precursores de catalizadores o catalizadores heterogéneos. En el campo de la remediación ambiental, LDHs han sido diseñados para la absorción de iones contaminantes de aguas residuales y para la degradación de colorantes. Sin embargo la lista aún no termina. Otros posibles usos son objeto de estudios actuales, tal como su empleo en celdas de combustible de mayor estabilidad que las actuales [2]. La flexibilidad en el uso de los LDH ha logrado hacer de ellos un conjunto de materiales con un alto impacto científico y tecnológico.

En los usos mencionados se explotan propiedades fisicoquímicas de los LDH como son los sitios básicos de Brønsted de su estructura, la alta superficie específica, la capacidad de intercambiar aniones, la

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

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

3 En la actualidad también se han sintetizado hidrotalcitas con metales de valencia IV

conductividad iónica, la capacidad de reconstrucción de su estructura después de un tratamiento térmico seguido de un proceso de hidratación (efecto memoria) y la relativa facilidad en el control de la composición durante su síntesis. Esta última característica permite modular las demás propiedades y sintetizar un LDH particular para un fin específico.

De los factores que gobiernan el comportamiento de los LDH, dos son de gran interés para este trabajo; la proporción entre los metales divalente/trivalente que constituyen los hidróxidos de las láminas, y la identidad de los aniones presentes en el espacio interlaminar.

Una de las aplicaciones más estudiadas de los LDH es su uso como catalizadores para una amplia gama de reacciones químicas. La ventaja que tienen los LDH sobre otros catalizadores es que estos son de tipo heterogéneo, lo que facilita la separación y reutilización después de que se lleve a cabo la reacción. Con esta justificación se ha estudiado la participación de LDH MgAl como catalizadores para la reacción de cianoetilación de alcoholes [23], una reacción de gran importancia en la síntesis de fármacos. Se ha observado que para la cianoetilación de metanol la proporción Mg/Al=3 presenta un máximo en la actividad catalítica y se sugiere que esto es debido a alguna propiedad intrínseca del material que ayuda a la estabilización de algunas especies durante la reacción, sin embargo no se tiene claro cuál. La identidad de los aniones interlaminares también juega un papel importante puesto que el cambio de los aniones OH⁻, que inicialmente se encuentran en los catalizadores, por aniones Cl⁻ envenenan el catalizador, es decir, disminuyen su actividad de forma dramática.

Por otro lado, la construcción de pilas de combustible usando LDH como membrana de intercambio aniónico es un campo de estudio en desarrollo. La mejora de las pilas actuales radica en la mayor estabilidad de los LDH. Se ha observado experimentalmente que la conductividad de LDH MgAl presenta un máximo para la proporción Mg/Al=3 [2][29] pero aún no se tiene explicación a este comportamiento.

Una forma de ampliar el entendimiento de los fenómenos observados, como los mencionados anteriormente, es estudiar la materia a nivel atómico; sin embargo, en el caso de los LDH existe poca información precisa de esa estructura. Se puede hablar, por ejemplo, del desconocimiento de la distribución de los iones trivalentes en las láminas, la estructura atómica de las superficies o la posición precisa de los aniones en el espacio interlaminar. La investigación experimental ha dado grandes avances en el conocimiento de los LDH, pero las técnicas utilizadas, como la difracción de rayos X, no proporcionan detalles estructurales de los LDH como los anteriormente mencionados debido a que es difícil obtener cristales de tamaño adecuado para este tipo de estudios [3].

La química teórica, de la cual se deriva una amplia gama de herramientas utilizadas para el estudio de la materia a niveles atómicos y electrónicos, tales como la dinámica molecular, los métodos de función de

onda o la teoría de los funcionales de la densidad (DFT)⁴, ha demostrado ser de gran ayuda para encontrar relaciones entre la composición, la estructura a escalas atómicas y las propiedades de muchos materiales. Es en este contexto en el que se desarrolla el presente trabajo. En particular, la metodología usada en este estudio está enmarcada dentro de la DFT bajo la formulación planteada por Kohn y Sham. Se usan condiciones periódicas para representar la naturaleza cristalina del material, el método PAW⁵ y ondas planas para el desarrollo de los orbitales de Kohn-Sham.

La pregunta fundamental que se planteó responder en este trabajo fue cómo influye la composición de las laminas y la identidad del anión interlaminar en la interacción lámina-anión y si las interacciones, a su vez, se relacionan con la conductividad iónica y el comportamiento catalítico de los LDH frente a la reacción de cianoetilación de metanol. Los materiales estudiados son de composición Mg y Al con OH⁻ y Cl⁻ como aniones interlaminares, las proporciones entre metales divalentes y trivalentes tratadas son R=Mg/Al=2, 3 y 3.5 para OH⁻ y R=3 para Cl⁻. Las interacciones más evidentes en los LDH son del tipo electrostáticas, por la presencia de especies cargadas y, en segundo término, las interacciones por puente de hidrógeno que se pueden formar con los átomos de hidrógeno de los hidróxidos que forman las láminas y los aniones interlaminares. En materiales tan complejos, el estudio de estas interacciones es complicada. A este respecto, en este trabajo se propone el uso de cargas dinámicas, conocidas como cargas de Born, para el estudio de interacciones por puentes de hidrógeno.

El estudio se llevó a cabo en modelos de bulto y superficie. En el caso de la superficie fue importante la construcción de un modelo adecuado, puesto que hasta el momento de la realización de este trabajo no hay reportado modelo detallado alguno.

Es conveniente mencionar que el proyecto aquí presentado tiene como preámbulo el trabajo realizado durante el proyecto de Maestría de la autora de este texto [4], en el que se realizó la calibración del método para el estudio de los LDH, se construyeron los modelos para el bulto de composición MgAl-OH R=2, 3 y 3.5 analizando el apilamiento de sus láminas y la distribución de los cationes en cada lámina y se realizó un análisis geométrico detallado, por lo que existen referencias a dicho trabajo.

Para su presentación, esta tesis esta dividida en 7 capítulos. Este primer capítulo, se escribió con la finalidad de dar un panorama general del proyecto y su objetivo principal. En el segundo, se muestra el estado del arte en cuanto a las investigaciones reportadas acerca de los LDH. Posteriormente, en el capítulo 3 se resumen los objetivos del trabajo. En el capítulo denominado “Marco teórico” se presentan las herramientas de la química cuántica y del estado sólido que se utilizaron en el desarrollo del proyecto, en el capítulo 5, “Metodología”, se describen a detalle los modelos utilizados y los cálculos realizados. Los

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

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

resultados obtenidos y la discusión acerca de los mismos se reportan en el capítulo 6, de cuya sección 6.1.1 se obtuvo una publicación [5], y se finaliza con las conclusiones y perspectivas expuestas en el séptimo y último capítulo.

2. ANTECEDENTES.

2.1 Antecedentes históricos de los hidróxidos dobles laminares.

El estudio de los LDH comenzó alrededor de 1842, cuando Hochstetter [6] identificó al primer LDH como un hidroxicarbonato de magnesio y aluminio al que le nombró Hidrotalcita. El nombre hace alusión al alto contenido en agua del material (hydro-) y a que éste puede triturarse hasta convertirse en un polvo parecido al talco (-talc-). La 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 E. Manesse, profesor de mineralogía de la Universidad de Florencia, Italia, en 1915 [7], quien afirmó que los iones carbonato eran esenciales para la estabilidad de la estructura de la hidrotalcita.

Gracias a la técnica de rayos X, en 1930, Aminoff y Broome [8] observaron que la hidrotalcita puede presentar estructuras con dos tipos de simetría diferentes; romboédrica, conocidas como 1H y 2H, y hexagonal, nombradas 3R. A la segunda le llamaron manasseita en honor de Manesse. En la actualidad se sabe que las diferentes simetrías son consecuencia de la forma en que las láminas de los LDH se acomodan una con respecto a la otra, a esta característica estructural se le llama apilamiento.

En 1942, Feitknecht[9] sintetizó un gran número de compuestos que presentaban una estructura tipo hidrotalcita, al que denominó “doppelschichtstrukturen”, estructuras bicapa. Feitknecht supuso que los materiales que sintetizó estaban constituidos por láminas formadas por el hidróxido de un metal intercaladas

con láminas de hidróxidos de otro metal. Esta idea fue corregida por Taylor [10][11], Allman y Jensen [12] [13] quienes, a través de estudios de difracción de rayos X, concluyeron que los cationes estaban localizados en la misma lámina y que tanto las moléculas de agua como los iones carbonato se encontraban exclusivamente en el espacio interlaminar.

Los LDH se representan con la fórmula general $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O^6$, en donde M^{2+} puede ser Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , así como Ti^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} y Ca^{2+} , la identidad de M^{3+} puede ser Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , In^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Rh^{3+} , Ru^{3+} ó Sc^{3+} . La proporción entre la cantidad de metales divalentes-trivalentes $R=M^{2+}/M^{3+}$ es un factor de importancia. Se considera que las fases puras de los LDH pueden ser formadas por estequiometrías en el intervalo de $0.20 < x < 0.33$, es decir, proporciones $R=M^{2+}/M^{3+}$ en el intervalo de 2-4, aunque estos límites no son rigurosos[14].

En la fórmula general, A^{n-} representa los aniones que se encuentran en el espacio interlaminar, responsables de balancear las cargas de las láminas. De entre los aniones que se han reportado en la literatura se pueden encontrar aniones inorgánicos comunes (haluros, carbonatos, nitratos, fosfatos, hidroxilo, etc.), aniones orgánicos (carboxilatos, alquilsulfatos, anión t-butanoato, glicolato), aniones poliméricos (vinilsulfato, poliacrilato, polianilina, polietilenglicol), aniones complejos ($CoCl_4^{2-}$, $Mo(CN)_8^{4-}$, $Co(CN)_6^{3-}$), 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) y muchos otros aniones que siguen siendo objeto de estudio [15].

2.2 Estructura de los hidróxidos dobles laminares.

La estructura de los LDH es isomórfica a la de la brucita (Hidróxido de magnesio, $Mg(OH)_2$) (Figura 2.1 izquierda), en la cual cada magnesio se encuentra coordinado a seis grupos hidroxilo, formando unidades octaédricas que comparten sus lados para constituir láminas. Las láminas se apilan para formar el material. El intercambio de algunos átomos de Mg por otro (u otros) metal(es) de carga mayor a 2+, da como resultado que las láminas porten cargas positivas que son neutralizadas con la presencia de aniones alojados en el espacio interlaminar (Figura 2.1 derecha); junto con los aniones, la existencia de moléculas de agua es común en los LDH.

6 La síntesis de los LDH ha sido reportada con tres y hasta con cuatro tipos de metales, haciendo que la diversidad de los mismos sea más grande de la sugerida por la fórmula general. Sin embargo, en el presente documento sólo hacemos referencia a materiales con 2 metales distintos.

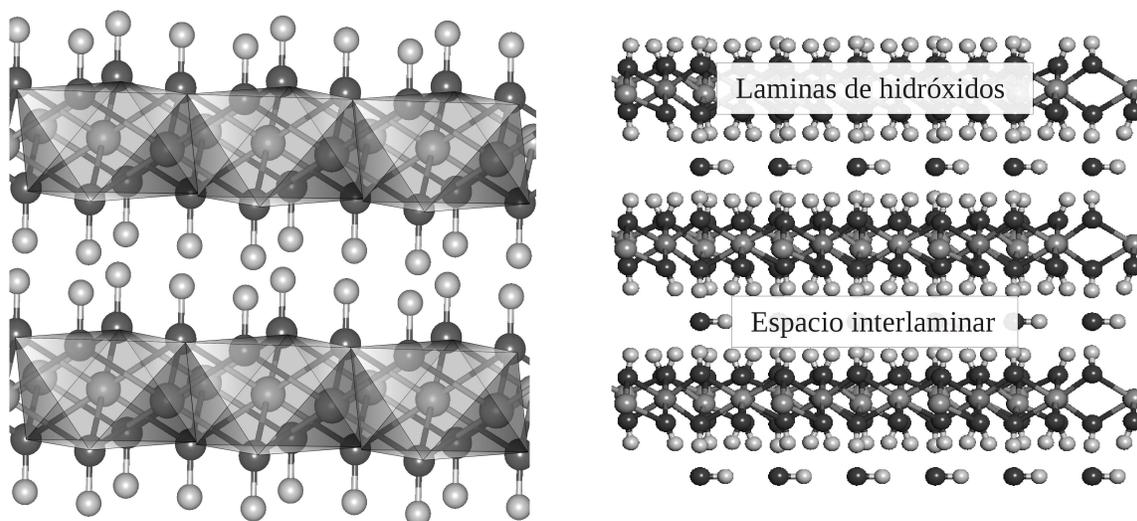


Figura 2.1. Estructura de la brucita (izquierda) y del bullto de los LDH (derecha). En la brucita se muestran los octaedros que se forman con la coordinación de los átomos de Mg. Los átomos de O se encuentran en los vértices y los átomos de Mg en el centro de los octaedros.

La estructura de las láminas ha sido parcialmente dilucidada con la técnica de difracción de rayos X, con la cual, además de la coordinación octaédrica de los cationes en las láminas, se puede conocer la distancia entre los cationes, aunque sin hacer distinción entre ellos. De esta forma se sabe, por ejemplo, que la distancia entre los cationes metálicos de una misma lámina en los LDH MgAl crece de forma casi lineal con el aumento en la concentración de Al y se infieren los límites en que existen fases puras del material [16].

En cuanto a la distribución de los cationes en una lámina, generalmente se supone que la interacción electrostática repulsiva entre los cationes trivalentes hace que la distancia entre ellos sea máxima, sin embargo, técnicas como la difracción de rayos X no son capaces de ratificar esta teoría. Gracias a otras técnicas, como la espectroscopia de resonancia magnética nuclear, se ha inferido que la distribución de los cationes en las láminas de un LDH MgAl con $R=2$ es tal que los Al^{3+} presentan ordenamiento y, en efecto, se encuentran en las posiciones más alejadas posibles [17]. La configuración observada en las láminas es el mismo que un modelo utilizado en la presente tesis y que fue encontrado en el trabajo anterior a ella [4]. La teoría del ordenamiento catiónico también ha sido apoyada en un estudio de dinámica molecular para materiales MgAl con Cl^- como anión interlaminar con $R=Mg/Al=3$ [18].

Los LDH se constituyen por el apilamiento de las láminas de hidróxidos. Existen diferentes formas en que se puede dar ese apilamiento [19], las cuales resultan en distintos tipos de simetría. En los materiales tipo hidrotalcita se han observado tres diferentes apilamientos conocidos como: $1H$, $2H_1$ y $3R_1$. Los primeros dos tienen una simetría hexagonal y necesitan de una y dos láminas respectivamente para la descripción del material. El último, da origen a una simetría romboédrica y precisa de tres láminas para su configuración. Los

subíndices diferencian los posibles apilamientos que cumplen con las características anteriores. El apilamiento $3R_1$ es el que se observa con más frecuencia en los LDH por lo que se sugiere que es el más estable [20] y el que de manera general se asume en las muestras de los LDH. Los otros apilamientos se han observado en condiciones especiales de síntesis [21][22].

Otro aspecto importante en la estructura de los HTcl es el tamaño del espacio interlaminar, que principalmente es regido por el volumen y la orientación del anión interlaminar, aspectos que sólo se infieren de las observaciones con técnicas como la espectroscopía por IR, la difracción de rayos X y por en análisis del grado de hidratación de las muestras.

Tal como el espacio interlaminar, muchas de las características son moduladas por la composición de los LDH y conlleva modificaciones en su comportamiento. Esto se describe en la siguiente sección.

2.3 Relación entre la composición y algunas propiedades de los hidróxidos dobles laminares.

Es conveniente mencionar que los materiales estudiados en este trabajo son de composición MgAl, por lo que la mayoría de las referencias en esta sección hacen alusión a esta composición.

Una de las aplicaciones importantes y ampliamente estudiadas de los LDH es su uso como catalizadores heterogéneos en ciertas reacciones de importancia industrial. Los catalizadores heterogéneos tienen las ventajas, sobre los homogéneos, de ser selectivos, de fácil separación y reutilizables.

La composición de los LDH tiene un gran impacto en su actividad catalítica. En las reacciones de cianoetilación de metanol [23], condensación Claisen-Schmidt entre benzaldehído y acetofenona [24], condensación aldólica entre benzaldehído y acetona [25] e isomerización de isoforona [26], se ha observado que la reactividad más alta para los LDH de MgAl ocurre cuando $R=Mg/Al=3$. El presente trabajo se desarrolló en torno a la primer reacción mencionada.

Las reacciones de cianoetilación de alcoholes, importantes para la síntesis de compuestos orgánicos y para la industria farmacéutica, consisten en la adición de compuestos que contienen hidrógenos activos al doble enlace del acrilonitrilo para dar alcoxiopropionitrilos que pueden ser convertidos a ácidos carboxílicos o aminas.

En un estudio reciente [23] se observó que las reacciones de cianoetilación son eficientemente catalizadas con materiales tipo hidrotalcita de composición MgAl, la actividad catalítica depende en gran medida de la composición de las láminas y las condiciones de hidratación. En el caso de la cianoetilación del metanol, llevada a cabo a $50^{\circ}C$, con LDHs de composición MgAl $R=2, 2.5, 3$ y 4 , la mayor reactividad se

alcanzó cuando la proporción Mg/Al es igual a 3. En el mecanismo de reacción propuesto (Figura 2.2), el primer paso es la abstracción del protón del alcohol por un sitio básico de Brönsted del catalizador y la estabilización del anión alcoxi resultante por otro sitio del LDH, el segundo paso es el ataque del anión al doble enlace del acrilonitrilo. Para el metanol, siendo este el alcohol alifático más ácido, la abstracción del protón no representa dificultad, se propone que la estabilidad del anión metóxido es el paso limitante.

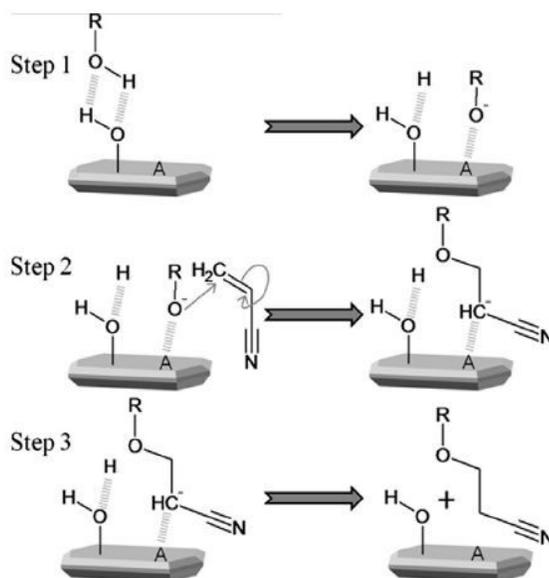


Figura 2.2. Mecanismo de reacción propuesto para la cianoetilación de alcoholes con LDH MgAl como catalizador. Tomado de [23].

En [23] se muestra que el LDH MgAl con $R=3$ tiene gran capacidad para la formación de puentes de hidrógeno entre los aniones de compensación de carga y la superficie del catalizador. En el estudio presente se plantea que esas interacciones deben ser de importancia crucial para la actividad catalítica del material.

Otra reacción en la que ha sido observada la máxima actividad para el LDH MgAl $R=3$ es la condensación aldólica de Benzaldehído en acetona [24][25]. El mecanismo generalmente aceptado para esta reacción, involucra la formación del anión de acetofenona seguido de un ataque al grupo carbonilo del benzaldehído. La formación del anión necesita la presencia de sitios básicos para la abstracción del protón y se propone que estos sitios básicos sean los grupos OH^- de compensación. Lo anterior se infiere del hecho de que a mayor concentración de Al existe mayor número de aniones de compensación de carga, sin embargo no se explica por qué la reactividad decrementa con valores de R mayores a 3.

El comportamiento de la mayor actividad catalítica para $R=3$ también es observado para la catálisis de la reacción de isomerización de isoforona con catalizadores de composición $R=\text{Mg}/\text{Al}=1.77\text{-}5.66$ [26] (35°C), el primer paso de la reacción es, también, la abstracción de un protón y la estabilización del anión formado.

Estos resultados experimentales sugieren que el paso importante es la estabilización de un anión en la superficie del LDH.

Para estudiar el comportamiento catalítico de los LDH se ha realizado la adsorción de ciertas especies, como N_2 o CO_2 [27] para medir la superficie específica y la basicidad de los sitios de adsorción. Se ha observado que el número de sitios básicos crece y la basicidad de los sitios aumenta con el incremento en el contenido de cationes Al, pero esto no explica las tendencias en las reacciones anteriores.

Por otro lado, a través de la estimación de forma teórica [18] del calor de formación se ha encontrado que la proporción $R=3$ para hidrotalcitas MgAl presenta la mayor estabilidad y, de hecho, muchos LDH de origen natural, como la hidrotalcita, tienen esta composición.

Todas las reacciones mencionadas son catalizadas por hidrotalcitas que fueron activadas a través de un proceso de calcinación y rehidratación. En ese proceso el LDH MgAl con R cercano a 3 tiene el valor más grande de la constante de velocidad para la absorción de agua [28], además de que con esta proporción de Mg/Al y un tiempo de hidratación de 0.5 hrs. la distancia interlaminar es la mayor [23]. Es importante puntualizar que el procedimiento de activación da como resultado materiales cristalinos que son adecuadamente representados por los modelos con los que se trata en este estudio.

Otra posible aplicación de los LDH es su uso para la construcción de celdas de intercambio iónico, para ello la característica explotada es la conductividad iónica. Se ha observado experimentalmente que la conductividad iónica es afectada por la composición de las láminas, el tipo de anión presente, el grado de hidratación de la muestra y la temperatura. Centrando la atención en la composición de las láminas, se ha observado que en LDHs de composición MgAl con $R=2, 3$ y 4 la conducción del anión CO_3^{2-} a temperaturas entre 100 y 200 °C a 80% de humedad relativa (RH) alcanza el máximo cuando R tiene el valor de 3 . La diferencia entre $R=2$ y 3 va disminuyendo cuando la temperatura es menor. A temperaturas altas se propone que los iones carbonato reaccionan con las moléculas de agua para formar el anión OH^- a través del mecanismo de Grotthus, siendo este último anión el que presenta difusión[2] [29].

En referencia a la composición del espacio interlaminar, se sabe que la conductividad iónica del LDH MgAl con Cl^- , NO_3^- y CO_3^{2-} como aniones interlaminares muestran casi la misma conductividad a temperaturas entre 30 y 50 °C y 80% de humedad relativa [30][29], esta conductividad es menor que la del CO_3^{2-} a altas temperaturas. Los estudios reportados sugieren que las interacciones lámina-anión y anión-agua interlaminar son las responsables de las diferentes conductividades, pero se menciona que deben hacerse otro tipo de estudios para confirmarlo.

Siguiendo en el tema de las especies interlaminares, los aniones de compensación de carga pueden ser reemplazados en reacciones de intercambio iónico. Esta propiedad ha sido aprovechada, por ejemplo, para separar contaminantes de aguas residuales [1]. En estas reacciones el orden de preferencia para algunos

aniones es: $\text{NO}_3^- < \text{Br}^- < \text{Cl}^- < \text{F}^- < \text{OH}^- < \text{MoO}_4^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{CrO}_4^{2-} < \text{HAsO}_4^{2-} < \text{HPO}_4^{2-} < \text{CO}_3^{2-}$ [15], dando una prueba de que las interacciones lámina-anión deben ser diferentes.

La identidad de los aniones también afecta el comportamiento catalítico de los LDH en algunas reacciones, por ejemplo, se ha observado que en la conversión de 2-metil-3-butin-2-ol (MBOH) el LDH MgAl-OH presenta mayor actividad que el LDH MgAl-Cl [31]. Lo mismo ocurre en la producción de diacetona por condensación de acetona [34].

El comportamiento mostrado debido a la presencia de distintos aniones puede ser el resultado de interacciones diferentes entre las láminas y los aniones en cada caso. Las interacciones presentes son, por un lado, electrostáticas, debidas a la existencia de especies cargadas y, por otro lado, interacciones por puentes de hidrógeno que se han inferido a través de análisis por IR y RMN [32][33][35][36]. En estos estudios se dan indicios de la existencia de interacciones por puentes de hidrógeno, pero no es claro el impacto que podrían tener en circunstancias como las anteriormente descritas.

Muchas de las observaciones mencionadas han sido fruto de investigaciones experimentales, sin embargo, desde el punto de vista teórico también se han hecho importantes aportaciones. A través de estudios con DFT se han examinado aspectos de la estructura y energética de los LDH, por ejemplo, se ha estudiado la fuerza de la interacción lámina-anión debido a los puentes de hidrógeno para varios aniones univalentes[37], sin embargo, el estudio reportado ignora las diferentes posiciones que puede tomar cada anión y la complejidad de la red de puentes de hidrógeno formados en los LDH.

Con DFT también se ha estudiado la dependencia de la estabilidad energética con respecto a la proporción entre metales y al apilamiento de los LDH. Como se mencionó anteriormente, se ha observado que R=3 muestra la mayor estabilidad en hidrotalcitas MgAl y el apilamiento más estable es el 3R [38], sin embargo, en el trabajo reportado no se hizo un muestreo exhaustivo de las posibles posiciones del ion interlamina. Con respecto a este punto, es importante mencionar que en el estudio previo a este proyecto de doctorado se encontró que cualquiera de los tres apilamientos tiene una estabilidad similar cuando las estructuras no presentan a los cationes trivalentes verticalmente apilados [4]. Por ello, y por la simplicidad del modelo, en este trabajo sólo se consideró el apilamiento 1H. Una estructura que no muestra apilamiento vertical de los cationes trivalentes también fue encontrada a través de una simulación de dinámica molecular [39].

Con estudios teóricos también es posible conocer y analizar la estructura electrónica de los LDH. Con dinámica molecular a primeros principios (FPMD)⁷ [18] se hizo un análisis de la estructura electrónica a través del cálculo de la densidad de estados (DOS)⁸, y de los orbitales LUMO y LUMO+1⁹ para explicar las

7 FPMD de las siglas en inglés de First-Principles Molecular Dynamics.

8 DOS de las siglas en inglés de Density of States

9 LUMO de las siglas en inglés de Low Unoccupied Molecular Orbital

diferencias en la basicidad de LDHs de distintas composiciones (MgAl-OH, MgAl-Cl, MgGa-OH, MgGa-Cl). Con el análisis de la estructura electrónica, se infiere que la mayor actividad catalítica de los LDH con OH⁻ es consecuencia de una mayor dispersión espacial de los orbitales LUMO y por lo tanto una mayor basicidad del material.

Es importante resaltar que, a pesar de que de la mayoría de los fenómenos catalíticos se llevan a cabo en la superficie de los LDH, pocos han sido los esfuerzos por encontrar modelos adecuados que representen sus superficies. Una de las investigaciones reportadas sobre la superficie de los LDH se hizo con dinámica molecular ajustando los campos de fuerza con métodos ab-initio [40], sin embargo, no se describe el modelo de superficie utilizado.

Otro campo abierto al estudio teórico es el que concierne a las interacciones por puentes de hidrógeno en los LDH. La forma de determinar la formación de estas interacciones es principalmente a través de análisis geométricos. Sin embargo, para materiales tan complejos como los LDH se torna complicado el estudio de tales interacciones. Partiendo de que la energía de los puentes de hidrógeno tiene un componente electrostático, una componente de polarización y un componente de transferencia de carga, entre otros [41], en este estudio se propone el uso de las cargas de Born para el análisis de dichas interacciones, pues éstas se relacionan con la polarización de sistemas periódicos. La teoría en la que se basa el cálculo de las cargas dinámicas o de Born se explicará en el siguiente capítulo. Hasta el momento de la escritura de este texto, la autora tiene conocimiento de sólo un trabajo en donde se relacionan las cargas de Born con interacciones que involucran puentes de hidrógeno, sin embargo, la mención es breve [42].

3. OBJETIVOS E HIPÓTESIS.

Este breve capítulo menciona de forma puntual los objetivos del presente trabajo con la finalidad de ubicarlos fácilmente en cualquier momento.

3.1 Objetivo principal.

El objetivo principal de este trabajo doctoral fue estudiar las interacciones lámina-anión en los LDH Mg/Al-x frente al cambio en la proporción R=Mg/Al (R=2, 3 y 3.5) y al tipo de anión interlaminar (x=OH⁻ y Cl⁻) y establecer, en caso de que exista, su relación con la conductividad iónica y el comportamiento catalítico de estos materiales. En específico se analizó la actividad catalítica respecto a la reacción de cianoetilación de metanol y la diferencia en conductividad iónica de los aniones OH⁻ y Cl⁻.

3.2 Objetivos particulares.

En un proyecto extenso, es importante marcar objetivos particulares que sistematicen los procedimientos seguidos para alcanzar el objetivo principal. En este trabajo, los objetivos particulares fueron:

1. Estudiar, con un análisis energético, geométrico y de estructura electrónica, la interacción lámina-anión en el bulto de los LDH MgAl con diferentes proporciones $R=Mg/Al$ ($R=2, 3$ y 3.5) y distintos aniones (OH^- y Cl^-) y, de haberla, establecer su relación con la conductividad iónica experimentalmente observada.
2. Estudiar, desde un punto de vista energético, geométrico y de estructura electrónica, la interacción lámina-anión en la superficie de los LDH con diferente composición ($R=Mg/Al=2,3$ y 3.5 y OH^- ó CH_3O^- como aniones de superficie) y analizar posibles relaciones con la actividad catalítica en la reacción de cianotilación de metanol.
3. Determinar la utilidad de las cargas de Born para identificar la formación de puentes de hidrógeno y utilizarlas para el estudio de las interacciones lámina-anión en el bulto y la superficie de los LDH.

3.3 Hipótesis.

El comportamiento catalítico y de conductividad iónica de los LDH puede ser explicado con base en las interacciones lámina-anión. Los puentes de hidrógeno son importantes para la descripción de tales interacciones.

La movilidad iónica es favorecida por interacciones débiles lámina-anión, de esta forma, el anión OH^- debe tener una menor interacción con la lámina en el bulto del LDH con $R=Mg/Al=3$ que con materiales tipo hidrotalcita con otra R o con Cl^- como anión interlamina.

La actividad catalítica en la reacción de cianoetilación de metanol es beneficiada por una interacción lámina-anión fuerte que estabiliza al anión (metóxido) en el paso limitante de la reacción. Lo anterior sugiere que la interacción lámina-anión en la superficie de los LDH con metóxido como anión de superficie, es mayor en el material con $R=Mg/Al=3$.

4. MARCO TEÓRICO

El presente proyecto se desarrolló dentro del marco de la química cuántica. El principio fundamental que sustenta esta rama de la química se basa en el hecho de que las propiedades físicas y químicas de un sistema tienen su origen en la composición microscópica del mismo, a saber, la forma en que los electrones y los núcleos de sus átomos se comportan e interaccionan entre sí. La descripción a nivel atómico y electrónico de un sistema se trata a través de diferentes teorías. Una de ellas, la directriz de este trabajo, es la teoría de los funcionales de la densidad (DFT), que en sistemas con características periódicas tiene ciertas particularidades. En este capítulo se da un panorama general de la DFT.

Por otro lado, como parte de los objetivos del presente proyecto doctoral, en este trabajo se propone el uso de las cargas de Born, cantidades relacionadas con la polarización, para estudiar las interacciones por puentes de hidrógeno en sistemas complejos y así analizar las interacciones lamina-anión existentes en los LDH. Las cargas de Born se estiman siguiendo lo estipulado en la teoría moderna de la polarización, esta última teoría también es tratada en el presente marco teórico.

4.1 Teoría de los funcionales de la densidad.

Propuesta por Hohenberg y Kohn en 1964¹⁰ [43], la DFT establece que la energía de un sistema de partículas que interactúan entre sí, puede ser descrita en función de su densidad de partículas.

Hohenberg y Kohn plantean dos teoremas fundamentales en los que se basa la DFT; un principio existencial y uno variacional:

Teorema I. El potencial externo, V_{ext} , al que se encuentra sometido un sistema de partículas que interactúan entre sí, es un funcional único (excepto por una constante) de la densidad de partículas en el estado base, $n_0(r): V_{ext}[n_0(r)]$.

Teorema II. Para un V_{ext} particular, la densidad de partículas del estado base es aquella que minimiza el valor de la energía del sistema.

Los sistemas a tratar están formados por núcleos atómicos y electrones, por lo tanto; las partículas son electrones, el potencial externo es el generado por los núcleos y la densidad de partículas será la densidad electrónica (comúnmente referida solo como densidad).

Para mostrar la formulación matemática de la DFT, el funcional de la energía se define como la suma de sus componentes expresados en términos de su densidad:

$$E[n(r)] = T[n(r)] + V_{ext}[n(r)] + V_{ee}[n(r)] \quad (1)$$

en donde $T[n(r)]$ es el término de energía cinética y $V_{ee}[n(r)]$ describe las interacciones entre los electrones. De los tres componentes, sólo el potencial externo depende del sistema a tratar, los otros dos, se agrupan en un término conocido como el funcional universal de Hohenberg y Kohn, válido para cualquier potencial externo:

$$F_{HK} = T[n] + V_{ee}[n], \quad (2)$$

De esta forma, el funcional de la energía también puede ser escrito como:

$$E[n] = \int n(r) v_{ext}(r) dr + F_{HK}[n] \quad (3)$$

Ya que F_{HK} es válido para cualquier potencial externo y, de acuerdo al teorema I, un potencial externo particular es un funcional único de la densidad del estado base, se justifica el uso de la densidad como variable fundamental del funcional de la energía.

¹⁰ Aunque hubo definiciones anteriores de la energía como un funcional de la densidad, aquí se refiere a la DFT como la formulada por Hohenberg y Kohn.

Por otro lado, el segundo teorema dicta una forma de encontrar la densidad del estado base del sistema (y el valor de la energía para esa densidad): minimizar el funcional de la energía con respecto a la densidad. Los teoremas de Hohenberg y Khon plantean una teoría exacta, sin embargo la forma explícita del funcional universal no es conocida.

Para superar esta dificultad Kohn y Sham (KS) [44] propusieron reemplazar el sistema de partículas que interaccionan por uno de partículas independientes que tenga la misma densidad. Esta aproximación permite escribir la energía cinética, $T_s[n]$, y la interacción coulombica electrón-electrón, $J_s[n]$, de forma exacta para el sistema modelo. Los efectos no considerados en el modelo de partículas independientes se incorporaron en un término adicional llamado de intercambio-correlación E_{xc} ¹¹. Entonces la ecuación (1) se reescribe como:

$$E[n] = V_{ext}[n] + T_s[n] + J_s[n] + E_{xc}[n]. \quad (4)$$

Bajo el esquema de partículas independientes la densidad electrónica queda descrita en términos de funciones de una sola partícula, llamados orbitales de Kohn Sham, $\{\varphi_i(r)\}$:

$$n(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(r)|^2. \quad (5)$$

Con las expresiones para $T_s[n]$, $J_s[n]$ y $V_{ext}[n]$, el desarrollo de la densidad en términos de los orbitales de KS y la minimización del funcional de la energía se llega a una ecuación autoconsistente para cada estado electrónico j :

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(r) + \int \frac{n(r')}{|r-r'|} dr' + V_{xc}[n] \right) \varphi_j(r) = \varepsilon_j(r) \varphi_j(r) \quad (6)$$

Esta es la ecuación medular de la DFT con el método de KS. La ecuación (6) está expresada en unidades atómicas y el término $V_{xc} = \delta E_{xc} / \delta n(r)$ es el potencial de intercambio y correlación. La expresión exacta del potencial de intercambio y correlación no es conocida, sin embargo se han propuesto varias aproximaciones a ella.

La primera aproximación, propuesta por KS [44], se basó en la idea de que la energía de intercambio y correlación de un sistema de partículas interaccionantes puede aproximarse en cada punto como la de un gas homogéneo de electrones, asumiendo de esa forma que el potencial de intercambio y correlación depende sólo de factores locales de la densidad. La energía de intercambio y correlación bajo esta aproximación se escribe como:

11 XC hace referencia a las palabras en inglés Exchange-Correlation.

$$E_{xc}[n] = \int n(r) \varepsilon_{xc}^{hom}(n(r)) dr, \quad (7)$$

donde $\varepsilon_{xc}^{hom}(n(r))$ 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 . Además 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 [45], y la segunda sólo ha sido aproximada. Esta forma de escribir el potencial de intercambio y correlación recibe el nombre de aproximación local de la densidad (LDA)¹².

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

$$E_{xc} = \int n(r) \varepsilon_{xc}(n) F_{xc}[n(r), \nabla n(r), \nabla^2 n(r), \dots] dr \quad (8)$$

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 llamada aproximación de expansión en gradientes (GEA)¹³ [46]. En particular la expansión en gradientes de segundo orden es conocida como la aproximación de gradiente generalizado (GGA)¹⁴ [47]. La forma típica de un funcional GGA es:

$$E_{xc} \approx \int n(r) \varepsilon_{xc}(n, \nabla n) dr. \quad (9)$$

Un gran número de expresiones para $\varepsilon_{xc}(n, \nabla n)$ han sido propuestas. Los funcionales GGA son funcionales locales ya que dependen de la densidad y sus gradientes en un sólo punto e incluyen efectos de correlación electrónica únicamente a corto alcance, esto hace que las interacciones de dispersión no sean adecuadamente descritas en casos como, por ejemplo, los puentes de hidrógeno. Ya que las interacciones por puentes de hidrógeno son importantes en los materiales tipo hidrotalcita, en la presente tesis se usó la aproximación GGA propuesta por Perdew, Burke y Enzerhof (PBE) [48], la cual ha mostrado ser adecuada para describir los HTlc [38] y, junto con el uso de pseudopotenciales y ondas planas, describe interacciones por puentes de hidrógeno con errores menores a 12% para la energía de disociación de ciertas moléculas¹⁵ [49].

Otras aproximaciones al funcional de intercambio y correlación son los funcionales meta-GGA, que tienen dependencia, además de la densidad electrónica, con la variación de la misma y/o de la densidad de

¹² LDA por las siglas en ingles de Local Density Approximation.

¹³ GEA por las siglas en ingles de Generalized Expansion Approximation.

¹⁴ GGA por las siglas en ingles de Generalized Gradient Approximation.

¹⁵ Existe una dependencia de la direccionalidad del puente de hidrógeno con el error en energías de disociación. El error mencionado es para puentes de hidrógeno con ángulos donador-hidrógeno-aceptor mayores a 130°.

energía cinética; y los funcionales híbridos, que contienen parámetros ajustados a propiedades conocidas de otros sistemas.

4.2 Sistemas periódicos.

Si el potencial externo del sistema a tratar tiene un comportamiento periódico, es posible explotar la simetría del sistema para resolver las ecuaciones de KS. Un sistema periódico puede ser definido en términos de una red (arreglo periódico de puntos en el espacio) y una base (átomo o grupo de átomos unidos a cada punto de la red). La red (en tres dimensiones) está definida por tres vectores de traslación $\{\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3\}$ de tal manera que los puntos \vec{r}' y $\vec{r}' = \vec{r} + A_1 \vec{a}_1 + A_2 \vec{a}_2 + A_3 \vec{a}_3$ son idénticos, A_i son números enteros. Existen, en tres dimensiones, 14 tipos de redes conocidas como redes de Bravais. Todo sistema cristalino en tres dimensiones cae en alguno de esos tipos. Al paralelepípedo formado por los tres vectores de traslación se le llama celda unitaria y a los vectores, ejes de la celda (Figura 4.1). Si la celda unitaria es la de menor dimensión, entonces se le conoce como celda primitiva. Para construir el sistema periódico la celda unitaria se repite infinitamente en el espacio.

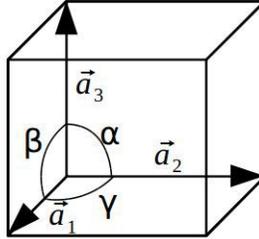


Figura 4.1. Celda unitaria y sus parámetros

El volumen de la celda unitaria está definida como:

$$\Omega_{cell} = \vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3). \quad (10)$$

Asociado a cada celda unitaria de cada red en espacio real, existe un conjunto de vectores $\{\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3\}$ que definen una celda en el llamado espacio recíproco, determinados por:

$$\vec{b}_1 = 2\pi \frac{\vec{a}_2 \times \vec{a}_3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)}; \quad \vec{b}_2 = 2\pi \frac{\vec{a}_3 \times \vec{a}_1}{\vec{a}_2 \cdot (\vec{a}_3 \times \vec{a}_1)}; \quad \vec{b}_3 = 2\pi \frac{\vec{a}_1 \times \vec{a}_2}{\vec{a}_3 \cdot (\vec{a}_1 \times \vec{a}_2)} \quad (11)$$

cada uno de estos vectores es ortogonal a dos vectores de la celda unitaria en espacio real, por lo tanto:

$$\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = 2\pi \delta_{ij}. \quad (12)$$

El volumen de la celda recíproca está dada por:

$$\Omega_{rec} = \frac{(2\pi)^3}{\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3)} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_{cell}}. \quad (13)$$

El espacio recíproco está relacionado con la difracción de rayos X y es de suma importancia para describir a los electrones que se encuentran bajo el efecto de un potencial periódico.

La periodicidad del potencial en un sistema impone ciertas condiciones a la función que describe a los electrones. De acuerdo con el teorema de Bloch [50], en un sistema periódico cada función de onda monoeléctronica puede ser escrita como el producto de una función con la misma periodicidad del potencial y una onda plana, es decir:

$$\varphi_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} u_{j,\vec{k}}(\vec{r}), \quad (14)$$

donde $u_{j,\vec{k}}(\vec{r})$ es una función con la periodicidad del potencial que cumple con $u_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = u_{j,\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R})$, siendo $\vec{R} = A_1 \vec{a}_1 + A_2 \vec{a}_2 + A_3 \vec{a}_3$, cualquier vector de traslación en el espacio real (A_1, A_2 y A_3 son números enteros) y $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$, una onda plana con vector de onda \vec{k} . El subíndice j denota el nivel energético de la función.

La forma general de los vectores de onda \vec{k} es:

$$\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{m_i}{N_i} \vec{b}_i \quad (15)$$

donde m_i son números enteros, $N = N_1 \cdot N_2 \cdot N_3$ es el número total de celdas en el cristal y \vec{b}_i son los vectores de la celda recíproca. De esta forma \vec{k} queda expresado como una variable continua, sin embargo, valores de \vec{k} que difieren por un vector de la red recíproca $\vec{G} = B_1 \vec{b}_1 + B_2 \vec{b}_2 + B_3 \vec{b}_3$ (siendo B_i números enteros) son equivalentes. Esto permite restringir los valores de \vec{k} a un volumen en el espacio recíproco, generalmente se usa el volumen conocido como Primera Zona de Brillouin (BZ)¹⁶. Por otro lado, las funciones de onda en algunos puntos \vec{k} muy cercanos toman valores casi idénticos, por lo que es posible representar con un punto \vec{k} una región del espacio recíproco. Cuáles y cuántos puntos \vec{k} se requieren para describir un sistema depende del tamaño de la celda unitaria y de la naturaleza de la estructura electrónica del mismo, por ejemplo, para materiales metálicos se necesita un número muy grande de puntos \vec{k} . Para realizar un muestreo adecuado se han propuesto varios métodos de los que destacan los desarrollados por Chadi y Cohen [51], Joannopolus y Cohen [52] y Monkhorst y Pack [53]. Este último es el utilizado en todos los cálculos

¹⁶ BZ de las siglas en inglés de Brillouin Zone

realizados en esta tesis y es un muestreo uniforme de puntos determinados por la fórmula:

$$\vec{k}_{n_1, n_2, n_3} \equiv \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \vec{G}_i. \quad (16)$$

Regresando a la ecuación (14), las funciones que tienen la periodicidad del sistema, como $u_{j, \vec{k}}(\vec{r})$, pueden representarse en términos de una combinación lineal de funciones, conocidas como funciones de base. La base usada en este estudio son ondas planas (PW¹⁷). Con PW las funciones $u_{j, \vec{k}}$ quedan representadas como:

$$u_{j, \vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j, \vec{k} + \vec{G}} e^{i\vec{G} \cdot \vec{r}}. \quad (17)$$

Combinando las ecuaciones (14) y (17) se llega a que cada orbital puede ser escrito como una suma de PW:

$$\varphi_{j, k}(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{j, \vec{k} + \vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G}) \cdot \vec{r}}. \quad (18)$$

Llevando este desarrollo al método de KS, si los orbitales se representan de acuerdo a (18), las ecuaciones de KS (ecuación (6)) toman la forma:

$$\sum_{\vec{G}'} \left[|\vec{k} + \vec{G}|^2 \delta_{\vec{G}, \vec{G}'} + V_{ext}(\vec{G} - \vec{G}') + V_H(\vec{G} - \vec{G}') + V_{xc}(\vec{G} - \vec{G}') \right] c_{i, \vec{k} + \vec{G}'} = \epsilon_i c_{i, \vec{k} + \vec{G}'}, \quad (19)$$

en donde \vec{G} y \vec{G}' son vectores de la malla recíproca y V_{ext} , V_H y V_{xc} son las transformadas de Fourier de los potenciales externo, de Hartree¹⁸ y de intercambio y correlación. Como los coeficientes $c_{i, \vec{k} + \vec{G}'}$ disminuyen con el incremento de $|\vec{k} + \vec{G}'|$, la raíz cuadrada del término de la energía cinética, el desarrollo en PW puede ser eficazmente truncado en un número finito de términos, lo que se consigue tomando sólo las ondas que cumplan con $|\vec{k} + \vec{G}'|^2 \leq E_{cut}$, donde E_{cut} se denomina “energía de corte” y es un parámetro que se elige haciendo pruebas de convergencia con respecto, por ejemplo, a la energía total.

Como puede verse en la ecuación (18), los orbitales de KS tienen dependencia del valor de \vec{k} y ya que \vec{k} es una variable en principio continua, los estados de energéticos en realidad son bandas de energía con valores definidos para cada punto \vec{k} . La representación de estos estados se hace en una gráfica bidimensional

17 PW por las siglas en ingles de Plane Waves.

18 El potencial de Hartree es el definido como $\int \frac{n(r')}{|r - r'|}$ en la ecuación (7).

en la que para cada estado se muestra la energía en los puntos de alta simetría dentro de la primera BZ y se unen estos puntos para conseguir una banda de energía, estas gráficas se conocen como gráficas o estructuras de bandas. La banda ocupada de más alta energía se conoce como el máximo de las bandas de valencia y su energía es conocida como la energía de Fermi, la banda desocupada de más baja energía se le conoce como el mínimo de la banda de conducción. A la región energética que se encuentra entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción que no contiene estados electrónicos se le conoce como “brecha de energía”. La magnitud de la brecha da la posibilidad de clasificar a los materiales como semiconductores o aislantes, la clasificación no es tajante pero se puede considerar que materiales con brechas de energía arriba de 3 eV son aislantes. Si el material no presenta brecha entonces es un conductor. La aproximación de KS en la DFT tiende a subestimar la magnitud de la brecha de energía, pero a pesar de ello, la descripción de las bandas de conducción es adecuada [54][55].

Otra herramienta importante para el análisis de la estructura electrónica de un sistema periódico es la densidad de estados (DOS) que se define como el número de estados electrónicos con energía en el intervalo de energía $E+dE$ y se calcula a partir de la estructura de bandas. La DOS permite observar de manera más directa (aunque perdiendo algunos detalles) la brecha de energía de un material. Una de las ventajas que presenta la DOS, es que con ella se pueden hacer proyecciones a estados atómicos, lo que da la posibilidad de analizar qué orbitales y de qué átomos participan en, por ejemplo, las bandas de valencia. Esta herramienta se usó en el análisis de la estructura electrónica de los LDH.

4.3 Pseudopotenciales y el método PAW.

A pesar de que el desarrollo de los orbitales de KS en ondas planas (ecuación (18)) puede ser truncado eficazmente, es necesario un número muy grande de funciones para describir el comportamiento oscilatorio de los electrones de valencia cerca del núcleo debido a la ortogonalidad con los estados cercanos al núcleo. Además, la ecuación (19) muestra que, con el uso de ondas planas como funciones de base, los potenciales también quedan expresados como una combinación lineal de las mismas funciones a través de sus transformadas de Fourier y, también, es necesario un número muy grande de ondas para describir el potencial Coulombico de las interacciones electrón-ión (V_{ext}). Esto hace ineficiente la solución de las ecuaciones de KS.

Para solucionar el inconveniente se han desarrollado varias aproximaciones que pueden clasificarse en dos grandes grupos: los pseudopotenciales y las ondas aumentadas [57]. El método PAW [58], que se deriva de la aproximación de ondas aumentadas, usa ideas del método de pseudopotenciales.

El propósito detrás de la aproximación de los pseudopotenciales es reemplazar el fuerte potencial asociado a la interacción núcleo-electron, por un pseudopotencial como el que se muestra en la Figura 4.2. Este pseudopotencial, que reemplaza el potencial generado por el núcleo y los electrones cercanos a él, opera en una pseudofunción de onda en lugar de la función de onda verdadera para cada uno de los electrones de valencia. Las pseudofunciones no presentan las oscilaciones de 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 cercanos a los núcleos no son descritos explícitamente, resultados obtenidos bajo este esquema han demostrado ser confiables para algunos sistemas ya que muchas propiedades físicas y químicas dependen 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 será el número de ondas planas requeridas. Si r_c^a es muy grande se dice que el pseudopotencial es suave. Cuando r_c^a es pequeño se necesitan más ondas planas y el pseudopotencial se denomina duro. Los pseudopotenciales que permite tener un radio de corte grande son llamados pseudopotenciales ultrasuaves[60] y su formalismo está relacionado con el método PAW.

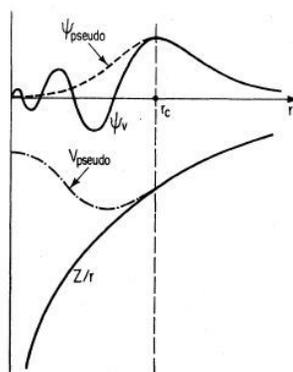


Figura 4.2. Representación esquemática de un pseudopotencial.
(Tomado de [56]).

La aproximación de los pseudopotenciales deja de lado las fuertes oscilaciones de la función de onda de valencia cerca del núcleo, tales oscilaciones se reincorporan de forma eficiente a la función de onda en los métodos de ondas aumentadas. Los métodos de ondas aumentadas [61] eligen sus funciones de base dependiendo de la región que se quiera representar: en las regiones cercanas a los núcleos se toman funciones de onda que son soluciones de átomos aislados, para las regiones intersticiales se elige un conjunto de funciones de base suaves.

La base del método PAW es una transformación lineal que convierte las funciones de onda de Kohn-Sham en funciones auxiliares suaves:

$$|\psi_n\rangle = \hat{\tau} |\tilde{\psi}_n\rangle \quad (20)$$

el subíndice n contiene un índice k , un índice de banda y un índice de espín.

Ya que las funciones de onda reales tienen un comportamiento suave fuera de ciertas regiones centradas en los núcleos, llamadas esferas de aumento en el formalismo de las ondas aumentadas, la transformación usada en el método PAW sólo modifica a la función real dentro de tales regiones y su expresión queda como:

$$\hat{\tau} = 1 + \sum_a \sum_i (|\varphi_i^a\rangle - |\tilde{\varphi}_i^a\rangle) \langle \tilde{p}_i^a | \quad (21)$$

en donde el subíndice a denota cada esfera de aumento centrada en el átomo a , delimitada por un radio r_c^a como en la aproximación de los pseudopotenciales, φ_i^a y $\tilde{\varphi}_i^a$ son funciones de base para la función real y la función auxiliar respectivamente, ambas dentro de las esferas de aumento, y \tilde{p}_i^a son parte de los coeficientes del desarrollo de las funciones reales y del desarrollo de las funciones auxiliares:

$$|\psi_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\varphi_i^a\rangle = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle |\varphi_i^a\rangle \quad (22)$$

$$|\psi_n\rangle = \sum_i P_{ni}^a |\tilde{\varphi}_i^a\rangle = \langle \tilde{p}_i | \tilde{\psi}_n \rangle |\tilde{\varphi}_i^a\rangle \quad (23)$$

P_{ni}^a son llamadas funciones de proyección puesto que separan los componentes de cada estado y cada núcleo de la función auxiliar para hacer la corrección de las oscilaciones correspondientes.

Aplicando la transformación a los orbitales de Kohn-Sham, estos quedan expresadas de la siguiente manera:

$$\psi_n(r) = \tilde{\psi}_n(r) + \sum_a \sum_i (\varphi_i^a(r) - \tilde{\varphi}_i^a(r)) \langle \tilde{p}_i^a | \tilde{\psi}_n \rangle, \quad (24)$$

donde el primer término de la derecha es la función auxiliar suave y el segundo término es la corrección a la función auxiliar que agrega las oscilaciones de los estados de valencia y elimina la parte suave en las regiones de aumento. $\varphi_i^a(r)$ se toma de las soluciones de las ecuaciones de Kohn-Sham para átomos aislados y $\tilde{\varphi}_i^a(r)$ generalmente son ondas planas y son equivalentes a las pseudofunciones asociadas a los pseudopotenciales para los átomos aislados en el formalismo de los pseudopotenciales.

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

$$n(r) = \tilde{n}(r) + \sum_a (n^a(r) - \tilde{n}^a(r)), \quad (25)$$

cuyos componentes son equivalentes a los de las funciones de onda de KS.

La transformación lineal del método PAW, plantea nuevas ecuaciones de KS:

$$\hat{\tau}^\dagger \hat{H} \hat{\tau} |\tilde{\psi}_n\rangle = \varepsilon \hat{\tau}^\dagger \hat{\tau} |\tilde{\psi}_n\rangle \quad (26)$$

en donde $\hat{\tau}^\dagger$ es el adjunto del operador $\hat{\tau}$. Las ecuaciones se resuelven variacionalmente con la función auxiliar como parámetro variacional.

4.4 Teoría moderna de la polarización.

La definición clásica de la polarización es el momento dipolar por unidad de volumen. Bajo esta idea, Mossoti propuso en 1850 [59] medir la polarización en sistemas periódicos sumando los dipolos presentes en la celda unitaria de un sistema y dividirlo entre su volumen. Sin embargo, existen muchas formas para definir la celda unitaria de un sistema periódico, por lo tanto no existe una forma única para calcular la polarización con este método. Para corregir la ambigüedad, R. Resta [62][63] por un lado, y R. D. King-Smith y D. Vanderbilt [64] por otro, sentaron las bases de lo que ahora se conoce como la teoría moderna de la polarización. Esta teoría se enfoca en determinar el cambio en la polarización que tiene lugar en el bulto del material durante algún proceso adiabático, en lugar de medir una propiedad estática. La polarización por tanto, es una cantidad dinámica. Definirla de esta forma está acorde con muchas mediciones experimentales de fenómenos tales como la piezoelectricidad o la piroelectricidad, en donde se miden los cambios de polarización debidos a una compresión mecánica o a una diferencia de temperatura, respectivamente.

La ecuación fundamental de la teoría moderna de la polarización es:

$$\Delta P = \int dt \frac{1}{\Omega_{cell}} \int_{cell} dr \frac{\partial P(r, t)}{\partial t}, \quad (27)$$

la cual expresa que el cambio total en la polarización durante algún proceso es la suma de los cambios locales que sufre en el intervalo de tiempo que dura el proceso. Las partículas involucradas durante el proceso adiabático son cationes (procedentes de los núcleos) y electrones; las primeras son consideradas mediante un tratamiento clásico de cargas puntuales, las segundas, a través del formalismo desarrollado a continuación.

La derivada parcial en la ecuación (27), $\partial P/\partial t$, es lo que se conoce como corriente, entonces, el cambio en la polarización es expresada en términos de la densidad de corriente que fluye a través del cristal cuando el sistema sufre un cambio debido al proceso adiabático.

Para encontrar la expresión de la corriente, $\partial P/\partial t$ en términos de los orbitales ψ_i , que definen la

función de onda del sistema, se hace uso de la teoría de perturbaciones: se asume que el hamiltoniano del sistema depende de un parámetro λ que cambia lentamente en el tiempo. El término electrónico de la perturbación a primer orden de la polarización para un sistema finito es:

$$P_{\lambda}^{(1)} = \frac{e}{L^3} \sum_i \langle \psi_{\lambda,i}^{(0)} | r | \psi_{\lambda,i}^{(1)} \rangle + c.c. \quad (28)$$

donde $\psi_{\lambda,i}^{(1)}$ es la perturbación a primer orden de la función $\psi_{\lambda,i}^{(0)}$, L^3 es el volumen del sistema, la suma corre sobre todos los orbitales (ocupados y desocupados) y *c.c.* es el complejo conjugado del primer término.

Ya que la densidad de corriente promedio es $j = dP/dt = (\partial P / \partial \lambda)(\partial \lambda / \partial t)$, el cambio de la polarización en algún intervalo de tiempo es:

$$\Delta P = \int j(t) dt \quad (29)$$

pero, ya que $j = dP/dt$ es proporcional a $\partial \lambda / \partial t$, la polarización se calcula como:

$$\Delta P = \int \frac{\partial P}{\partial \lambda} d\lambda \quad (30)$$

a partir de la ecuación (28). Extender este planteamiento a un sistema en el que los electrones se mueven bajo un potencial periódico externo resulta en una cantidad mal definida, puesto que el operador r no es periódico. Para superar esta dificultad, Resta propuso cambiar el operador r por el operador velocidad, v , definido como:

$$v = -\frac{i}{\hbar} [r, H_k] = \nabla_k H_k \quad (31)$$

para el hamiltoniano de sistemas periódicos, donde $H_k = e^{ik \cdot r} H e^{-ik \cdot r}$.

Haciendo uso de la teoría de perturbaciones para encontrar la expresión de $\psi_{\lambda,i}^{(1)}$, el cambio al operador de velocidad, integrando con respecto a λ y agregando el término correspondiente a los cationes, la expresión para la polarización queda como:

$$P = \frac{e}{(2\pi)^3} \text{Im} \sum_n \int_{BZ} dk \langle u_{nk} | \nabla_k | u_{nk} \rangle + \frac{e}{\Omega} \sum_s Z_s^{ión} r_s. \quad (32)$$

Es importante hacer notar que esta expresión contiene sólo la suma sobre los estados ocupados del sistema, como de era de esperarse para una propiedad del estado base, y elimina posibles fuentes de error provenientes de estados desocupados mal descritos.

Para el cálculo de las propiedades en sistemas periódicos, las integrales sobre la zona de Brillouin son aproximadas por sumas en puntos discretos de la malla en espacio recíproco. Con esta aproximación la

ecuación de la polarización para la parte electrónica que se implementa en códigos de estructura electrónica es:

$$P_n = \frac{-e}{2\pi\Omega} \sum_j \frac{1}{N_{k_\perp}} \sum_{k_\perp} \varphi_n(k_\perp) R_j \quad (33)$$

En donde n indica que la ecuación (33) calcula la contribución de la banda n a la polarización electrónica, R_j es el vector de traslación j en espacio real asociado al vector G_j en espacio recíproco y k_\perp son puntos k contenidos en los planos formados por los otros dos vectores G sobre los cuales se hace un promedio. El número de puntos k se fija por estudios de convergencia. Una vez que se define la polarización, cantidades derivadas de ella pueden calcularse de forma teórica. En este trabajo nos enfocamos en la carga dinámica.

La carga atómica/iónica es un concepto bien definido cuando el átomo/ión se encuentra aislado; sin embargo, en cuanto éste forma parte de una molécula o un sólido, la carga asociada resulta en una cantidad que no se puede medir sin ambigüedad ya que los límites de la especie no se encuentran bien definidos.

En la misma dirección en que se definió a la polarización se ha conceptualizado a la carga como una cantidad dinámica y, dependiendo de las condiciones en la que es calculada, lleva un nombre diferente. Cuando no existe un potencial externo al sistema, la carga dinámica se denomina carga efectiva de Born [65] y se define como el cambio de la polarización en la dirección β debido al desplazamiento τ de una subred de átomos κ en la dirección α :

$$Z_{\kappa, \alpha\beta}^* = \Omega_{cell} \left. \frac{\partial P_\beta}{\partial \tau_{\kappa, \alpha}} \right|_{\epsilon=0}. \quad (34)$$

Para tener un mejor entendimiento de la carga de Born se puede partir de una molécula diatómica, para la cual el momento dipolar es el producto de la carga estática por la distancia entre los núcleos, $p(u) = Z(u)u$. La derivación de esta ecuación con respecto a u tiene como resultado:

$$Z^*(u) = \frac{\partial p(u)}{\partial u} = Z(u) + u \frac{\partial Z(u)}{\partial u} \quad (35)$$

lo que muestra que la carga de Born tiene una contribución estática y una dinámica. La primera está relacionada con el concepto clásico de carga y la segunda, se origina en la transferencia de carga producida por la modificación de la distancia interatómica. En el presente trabajo se propone el estudio de interacciones por puentes de hidrógeno analizando el comportamiento de las cargas de Born de los átomos de H de los LDH.

5. METODOLOGÍA.

De acuerdo con lo planteado en el capítulo 3, el objetivo general del presente proyecto doctoral fue estudiar el impacto que tiene la composición de los LDH en las interacciones lámina-anión de su estructura y éstas, a su vez, en las propiedades catalíticas en ciertas reacciones y en la conductividad iónica de los LDH. Para alcanzar este objetivo se plantearon una serie de pruebas computacionales que se han dividido en tres bloques. El primero de ellos trata de propiedades de bulto, el segundo, de modelos de superficie y el tercero, de las cargas de Born. En este capítulo se describen a detalle los cálculos que se llevaron a cabo.

5.1 Bulto de los hidróxidos dobles laminares.

Las propiedades de bulto fueron calculadas para los materiales tipo hidrotalcita de composición MgAl-OH con la proporción $R=Mg/Al=2, 3$ y 3.5 , así como el LDH MgAl-Cl con $R=3$.

El primer paso en el estudio es la construcción de modelos apropiados. Aunque la estructura de los LDH no se ha dilucidado completamente de forma experimental, se sabe que es similar a la de la brucita $Mg(OH)_2$, esta fue la base para la obtención de los modelos.

Para los LDH con $R=Mg/Al=3$ se tomaron celdas $2 \times 2 \times 1$ y para las relaciones $R=2$ y 3.5 se utilizaron

celdas $3 \times 3 \times 1$ con respecto a la celda unitaria de la brucita, posteriormente se hizo la sustitución en cada supercelda de 1, 2 y 3 átomos de Mg por átomos de Al para alcanzar la relación $R=3, 3.5$ y 2 respectivamente. Las celdas se crecieron en la dirección del parámetro c para dar cabida a los aniones interlaminares como se muestra en la Figura 5.1. Todos los cálculos se realizaron en condiciones anhidras, por lo que sólo hay presencia de aniones en la región interlaminares.

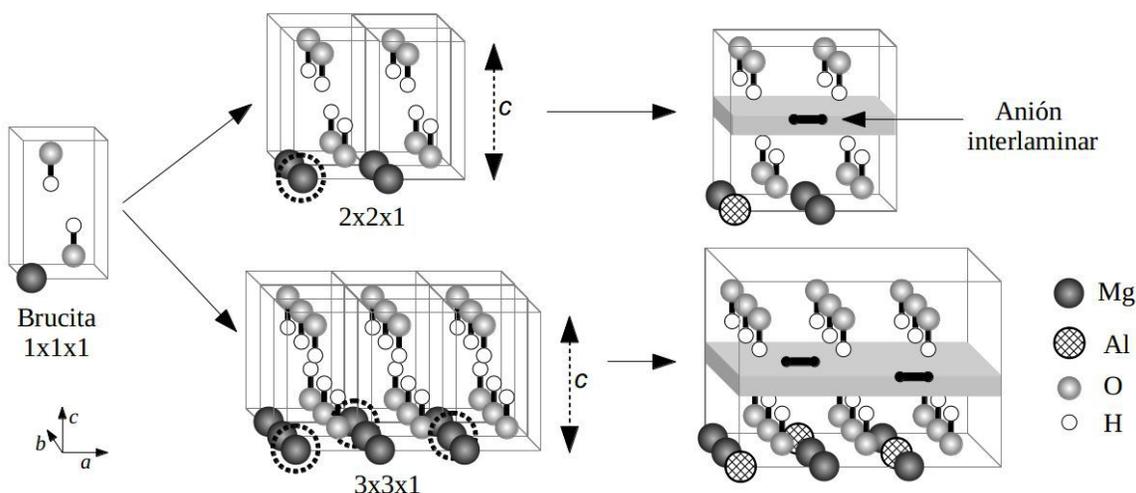


Figura 5.1. Construcción de las celdas unitarias para los LDH.
 $R=\text{Mg}/\text{Al}=3$ (arriba). $R=2$ (abajo).

El apilamiento comúnmente observado de manera experimental para los LDH es el 3R y de manera menos frecuente los apilamientos 1H y 2H, sin embargo, en el estudio previo a este trabajo [4][5] se llegó a la conclusión, a través de un análisis energético, estructural y de la densidad electrónica, que cualquiera de los tres modelos construidos es representativo de los materiales. Por razones de costo computacional, se trabajó con el modelo 1H.

Como parte de la construcción de los modelos, la búsqueda de las estructuras de mínima energía y el estudio de las interacciones lámina-anión, se probaron diferentes posiciones para el anión interlaminares.

Para los LDH MgAl-OH y MgAl-Cl con $R=\text{Mg}/\text{Al}=3$, en donde existe sólo un anión interlaminares y simetría de reflexión en el plano (110) (el plano es perpendicular a las láminas del material y es indicado por la línea punteada en la Figura 5.2), se probaron 13 posiciones mostradas en la Figura 5.2.

En el caso de $R=\text{Mg}/\text{Al}=3.5$ para el LDH MgAl-OH , se tienen dos aniones interlaminares y dos átomos de Al. El primer Al se ubicó en la posición I y el segundo se colocó en las posiciones II-IV de la Figura 5.3a. En una serie de pruebas preliminares se observó que las estructuras más estables fueron aquellas en que los átomos de Al se encuentran a la mayor distancia posible, por lo tanto el segundo Al se mantuvo en la posición II. Los sitios a muestrear para las especies interlaminares fueron determinadas de acuerdo con los

resultados encontrados en $R=3$. Uno de los aniones fue vinculado con un átomo de Al en la posición marcada con las letras OH⁻ en la Figura 5.3a) y se mantuvo fijo durante las optimizaciones de geometría. El otro anión se colocó en los sitios de absorción indicados con los números del 1 al 22 mostrados en la Figura 5.3a.

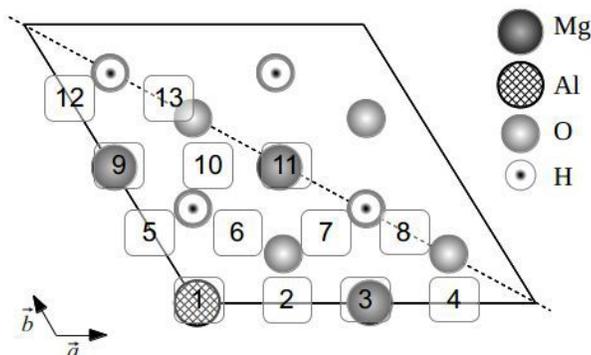


Figura 5.2. Sitios de absorción, 1-13, para los aniones interlaminares en los sistemas con $R=Mg/Al=3$. La figura se muestra desde una perspectiva perpendicular a las láminas. El sistema tiene simetría de reflexión en el plano indicado por la línea punteada.

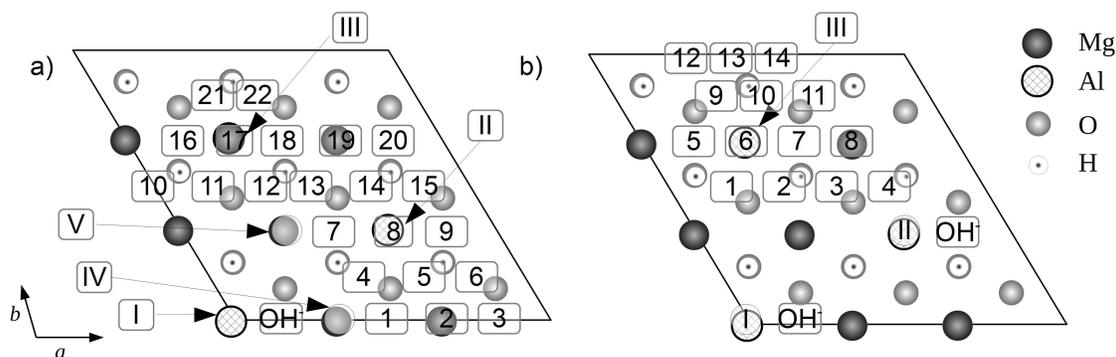


Figura 5.3. Sitios de absorción para los sistemas MgAl-OH con a) $R=3.5$ y b) $R=2$. La figura se muestra desde una perspectiva perpendicular a las láminas. Los números romanos indican las posiciones probadas para los átomos de Al y los números arábigos, las posiciones muestreadas para el anión interlaminaar.

En el caso de la proporción $R=2$ para el LDH MgAl-OH, se tiene un panorama similar. Existen 3 átomos de Al que se colocaron de tal forma que se maximiza la distancia entre ellos, es decir, en las posiciones I, II y III de la Figura 5.3b. Esta distribución de cationes concuerda con la reportada de forma experimental [17]. La celda unitaria tiene 3 aniones interlaminares y para realizar el muestreo se mantuvieron fijos 2 de ellos y el tercero fue colocado en diferentes sitios. Las posiciones muestreadas son las que se pueden observar en la Figura 5.3b numeradas del 1 al 14. Los aniones que se mantuvieron fijos se indican con las letras OH⁻.

Una vez que se tuvieron los modelos, se procedió a realizar cálculos de optimización de geometría

dejando relajar casi todos los grados de libertad: se optimizó el volumen y la forma de las celdas unitarias; se mantuvieron constantes las coordenadas sobre a y b de todos los átomos de Al y de los átomos de oxígeno y cloro de los aniones interlaminares. Los átomos que constituyen las láminas se dejaron en libertad.

Los cálculos de estructura electrónica se hicieron usando la DFT en la formulación de Kohn-Sham, el funcional PBE, condiciones periódicas para resolver las ecuaciones de KS, una base de ondas planas para desarrollar los orbitales de KS, el método PAW y pseudopotenciales construidos para PAW. Todos los cálculos se hicieron en el código VASP [66-69]. La energía de corte se fijó en 650 eV y el muestreo de puntos k fue hecho bajo el método de Monkhorst-Pack; las mallas de puntos k , determinadas por pruebas de convergencia con respecto a la energía total, fueron de $3 \times 3 \times 3$ para los modelos con $R=Mg/Al=3$ y de $4 \times 4 \times 4$ puntos k para los sistemas con $R=Mg/Al=2$ y 3.5. Los algoritmos de optimización de geometría utilizados fueron el de gradientes conjugados como primera aproximación al mínimo de la energía, y el RMM-DISS¹⁹ para una optimización más precisa. La condición de convergencia para la relajación electrónica fue que el cambio en la energía entre dos pasos consecutivos del SCF fuera menor de 10^{-5} eV (~ 0.001 kcal/mol) y en la relajación estructural, que las fuerzas en todos los iones fueran menores de 0.01 eV/Ångs (~ 0.2 kcal/mol \cdot Å). Los pseudopotenciales usados en los LDH fueron validados en el trabajo previo [4] calculando los parámetros geométricos de los sistemas Brucita $Mg(OH)_2$, MgO y Al_2O_3 y obteniendo errores abajo del 1%.

Con la energía y la estructura de los sistemas relajados se construyó la superficie de energía potencial dependiente de la posición del anión interlaminar para cada sistema y se analizaron parámetros estructurales tales como las dimensiones de las celdas unitarias, la coordinación de los cationes metálicos, el espesor de las láminas, el grosor del espacio interlaminar y la posible formación de puentes de hidrógeno a través de un análisis geométrico.

Finalmente, para las estructuras de los LDH MgAl-OH con los aniones interlaminares en las posiciones más estables se determinó su DOS, las proyecciones a orbitales atómicos de carácter s y p para especies laminares e interlaminares y la descomposición de la DOS por ventanas de energía.

19 RMS-DIIS de las siglas en inglés de Residual Minimization Scheme-Direct Inversion in the Iterative Subspace

5.2 Superficie de los hidróxidos dobles laminares.

5.2.1 Construcción de los modelos de superficie.

La base de la construcción para los modelos de superficie fueron las celdas del bulto con los aniones interlaminares en la posición más estable para cada material. Las superficies a estudiar fueron las del plano paralelo a las láminas. Las composiciones estudiadas fueron los LDH Mg/Al-OH con $R=2, 3, \text{ y } 3.5$. Para generar la superficie, en el modelo del bulto se hicieron dos cortes de forma paralela a las láminas, que dieron lugar a dos caras de la superficie, y se agregó vacío incrementando el tamaño de la celda en la dirección del parámetro c , como se muestra en la Figura 5.4.

En un primer modelo, el corte del bulto se hizo de manera que el/los anión/es inicialmente interlaminares quedaran en una de las dos caras del modelo; sin embargo ese modelo mostró problemas en la convergencia del cálculo y con respecto al tamaño del vacío, posiblemente por la existencia de un dipolo grande apuntando en la dirección de c . El parámetro c se creció hasta 12 veces su tamaño sin poder obtener un cálculo convergido.

Con la finalidad de compensar el dipolo sin recurrir a algún método de compensación, por ejemplo [70], se buscó que cada cara del modelo tuviera asociado un anión. Para cumplir con esta condición fue necesario partir de una celda unitaria en el bulto que tuviera dos aniones interlaminares. Para el caso de $R=3$ se tomó una celda con dimensión $2 \times 1 \times 1$ con respecto a la original, para $R=3.5$ fue tomada la celda original que contiene 2 aniones interlaminares y para $R=2$ se construyó una nueva celda hexagonal cuyos vectores a' y b' se originan por una rotación en el plano ab de 30° con respecto a los vectores originales y sus magnitudes son tales que la celda contiene 2 átomos de Al y 4 de Mg. La construcción de los modelos de superficie se esquematizan en la Figura 5.4.

Existen dos aspectos de importancia para tener un modelo adecuado que represente la superficie: primero, establecer cuántas láminas son necesarias para que el modelo contenga una parte representativa del bulto evitando que las superficies unidas por el mismo interaccionen entre sí; segundo, es importante que el vacío sea suficientemente grande para que no interaccionen las superficies de celdas contiguas.

Para determinar el número de láminas y el vacío suficiente se realizaron cálculos de un solo punto, es decir, sin relajación de la geometría, con 2 y 3 láminas y con un vacío equivalente a 2, 3 y 4 veces el parámetro c del bulto.

El espacio de vacío se eligió en base al cálculo de energías relativas, es decir, la diferencia de energía con respecto al modelo que tiene un mayor vacío. Se tomó como modelo convergido aquel cuya diferencia

fue menor a 1 kcal/mol.

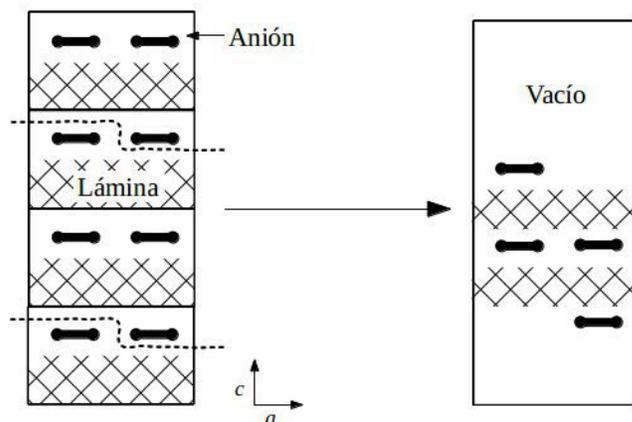


Figura 5.4. Construcción del modelo de superficie.

Para elegir el número adecuado de láminas, el parámetro tomado para el estudio de convergencia fue la energía de superficie, es decir, la energía necesaria para dar origen a la superficie a partir del bulto, calculada de la siguiente forma [71]:

$$\sigma = \frac{1}{A} [E_{lamina} - nE_{bulto}] \quad (36)$$

donde A es el área de la superficie y n el número de láminas que tiene el modelo de superficie. El criterio para la elección del número de láminas fue que la diferencia de energía de superficie con el modelo de mayor número de láminas fuera menor a 1 kcal/mol.

5.2.2 Caracterización de las superficies.

El estudio de las superficies consistió en calcular la energía de interacción entre láminas, la comparación de parámetros geométricos y el análisis de la estructura electrónica en cada sistema.

La energías de interacción se calcularon a través de las siguientes ecuaciones:

$$I_{bulto} = 1/2 (E_{bulto} - E_{1l}) \quad (37)$$

$$I_{2l} = 1/2 (E_{2l} - 2 E_{1l}) \quad (38)$$

$$I_{3l} = 1/2 (E_{3l} - E_{2l} - E_{1l}) \quad (39)$$

I_{bulto} es la energía de interacción entre dos láminas que se encuentran en el bulto del material, I_{2l} es la energía

de interacción entre dos láminas aisladas, I_{3l} es la energía entre dos láminas en presencia de una tercera, E_{nl} es la energía para el modelo de n láminas aisladas y E_{bulto} es la energía del bulto del material. El factor de $1/2$ es un factor de normalización puesto que las energías de interacción se dan en relación a un anión interlaminar y todos los modelos contienen dos de ellos.

Con el número de láminas y el vacío adecuado se realizó una optimización de geometría dejando libre sólo las posiciones de los átomos. Una vez que se tuvieron las estructuras optimizadas se realizó un análisis geométrico y de la estructura electrónica: DOS total, descomposición de la DOS por ventanas de energía y proyecciones de la densidad en orbitales tipo s y p de los átomos que componen el material. Las especies se han dividido en lámina de superficie, lámina de bulto, anión interlaminar, y anión de superficie; las láminas de superficie son aquéllas que se encuentran expuestas al vacío, la lámina de bulto es la lámina que representa al bulto en el modelo, los aniones interlaminares son los que se encuentran entre las láminas de bulto y las de superficie y los aniones de superficie son los aniones de compensación de carga que se encuentran entre las láminas de superficie y el vacío. La figura 5.5 muestra esquemáticamente la clasificación de las especies para la proyección de las DOS.

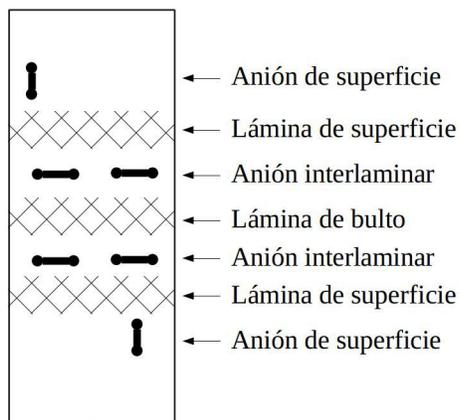


Figura 5.5. Clasificación de las especies para las proyecciones de las DOS.

Los cálculos para las superficies se hicieron con la misma metodología del estudio en el bulto. Lo único diferente fueron las mallas de puntos k utilizadas: $3 \times 3 \times 1$ puntos k para los modelos con $R=3$ y $4 \times 4 \times 1$ puntos k para los sistemas con $R=2$ y 3.5 . Sólo se usa un punto k en la dirección c , pues ésta es la dirección del vacío.

5.2.3 Adsorción del anión metóxido sobre las superficies.

Para estudiar las interacciones lámina anión en el paso limitante de la reacción de cianoetilación de metanol se adsorbió un anión metóxido sobre cada cara del modelo de superficie de los LDH con OH^- como anión interlamina. Para mantener la neutralidad de los modelos por cada anión metóxido adsorbido se agregó un átomo de H al anión OH^- de la superficie formando una molécula de agua.

Los sitios muestreados para la adsorción de CH_3O^- se eligieron de acuerdo al análisis de la estructura electrónica de las superficies generadas a partir del bulto, en particular de la ubicación espacial de los estados de conducción, pues se propone que éstos actúen como sitios básicos de Brønsted. Se colocó al anión metóxido sobre el átomo de Al que no tenía asociado ningún anión de superficie, sobre un átomo de Mg y sobre dos átomos de hidrógeno de la lámina de superficie.

Con los modelos construidos se realizaron cálculos de optimización geométrica y, posteriormente, un análisis estructural y energético. Los cálculos de esta sección fueron realizados con la misma precisión que en apartados anteriores.

El análisis energético consistió en calcular la diferencia de energía para la reacción:



en donde S_{OH^-} es la superficie que tiene adsorbido sólo al anión OH^- y $S_{\text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}}$ es la superficie con el anión metóxido y la molécula de agua adsorbidos. La ecuación Error: no se encontró el origen de la referencia es el primer paso de la reacción de cianoetilación de metanol.

5.2.4 Adsorción del anión metóxido aislado.

Dado que la forma de adsorción del anión metóxido en el paso anterior no permitió calcular la energía de interacción entre la lámina y el anión metóxido debido a la regeneración del metanol y/o a la formación de puentes de hidrógeno entre las especies de superficie, se buscó un proceso alternativo para aislar tal interacción: se modelaron superficies con únicamente el anión metóxido adsorbido en la superficie sobre un Al y se realizaron cálculos de optimización de geometría con la metodología y precisión de las secciones anteriores.

Para el análisis de los datos en este apartado se propuso la reacción:



en donde S_{OH^-} es el sistema con OH^- como anión de superficie, $S_{CH_3O^-}$ es el sistema con metóxido como anión de superficie y el cambio de energía se calcula con los datos obtenidos de las estructuras optimizadas, incluyendo las moléculas de agua y metanol.

Además, la reacción puede descomponerse en las siguientes subreacciones:

1. Desorción del anión OH^- : $S_{OH^-} \rightarrow S + OH^-$.
2. Desprotonación de la molécula de metanol: $CH_3OH \rightarrow CH_3O^- + H^+$.
3. Protonación del OH^- para formar una molécula de agua $OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$.
4. Adsorción del anión CH_3O^- : $CH_3O^- + S \rightarrow S_{CH_3O^-}$.

El cambio de energía para la reacción (41) también puede calcularse como la suma de las ΔE en cada proceso anterior:

$$\Delta E = \Delta E_{desorción OH^-} + \Delta E_{Desprotonación CH_3OH} + \Delta E_{Protonación OH^-} + \Delta E_{Adsorción CH_3O^-} \quad (42)$$

La desorción del OH^- se consideró igual al negativo de la interacción lámina-anión y la adsorción del metóxido es la energía de adsorción lámina-metóxido. Ya que los procesos 2 y 3 son los mismos para las reacciones en todos los R y la energía de desorción del OH^- es conocida, se puede calcular la diferencia entre energías de interacción lámina-metóxido para diferentes R=Mg/Al de acuerdo a:

$$\Delta E(R_2)_{Adsorción CH_3O^-} - \Delta E(R_1)_{Adsorción CH_3O^-} = \Delta E(R_2) + \Delta E(R_2)_{Desorción OH^-} - \Delta E(R_1) - \Delta E(R_1)_{Desorción OH^-} \quad (43)$$

y compararlas.

Debido a que la estabilización del anión metóxido es el paso que se propone como limitante en la reacción de cianoetilación de metanol, la DOS y la proyección de la DOS a estados atómicos s y p fueron calculados para su posterior análisis.

5.3 Cargas de Born.

Con la finalidad de explorar la utilidad de las cargas de Born para estudiar interacciones por puentes de hidrógeno en sistemas complejos como los LDH, se diseñaron dos series de cálculos, el primero de ellos

con la finalidad de validar y calibrar la metodología y el segundo para probar el uso de las cargas de Born en sistemas modelo que contienen puentes de hidrógeno.

5.3.1 Validación de la metodología

La primera serie de cálculos se hicieron con el objetivo de calibrar la metodología reproduciendo resultados reportados en la literatura. Los sistemas de prueba fueron los materiales tipo perovskita: BaTiO₃, SrTiO₃, CaTiO₃ y PbTiO₃, cuya estructura es mostrada en la Figura 5.6.

Los materiales tipo perovskita se caracterizan por poseer una estructura en donde los átomos se encuentran desplazados de su posición de equilibrio de forma natural (los desplazamientos se encuentran indicados con flechas en la Figura 5.6), como consecuencia estos materiales presentan una polarización espontánea, P_{esp} . La polarización espontánea puede medirse experimentalmente o calcularse a partir de las cargas de Born y de las posiciones de los átomos obtenidas mediante difracción de rayos X. Con el valor de las cargas de Born, la polarización espontánea se calcula a través de la ecuación:

$$P_{esp} = \frac{e}{\Omega} \sum_{m=1}^N Z_m^* u_m \quad (44)$$

donde N es el número de átomos en la celda primitiva, Z_m^* es la carga de Born del átomo m , u_m es la magnitud del desplazamiento del átomo m de su posición de equilibrio y Ω es el volumen de la celda unitaria.

Para los materiales BaTiO₃ y SrTiO₃ han sido reportadas las polarizaciones espontáneas y en este trabajo se calculan con el fin de validar el método.

La metodología para la estimación de las cargas de Born consistió en construir la celda unitaria de cada material tomando en cuenta los parámetros reportados en la literatura, colocar los átomos en las posiciones de equilibrio y realizar una optimización de geometría sin restricciones. En todos los cálculos para las perovskitas se utilizó una malla de 6 puntos k igualmente espaciados en cada dirección y centrada en el punto gamma (centro de la celda unitaria). En las estructuras optimizadas (estructuras en equilibrio) se hicieron desplazamientos de la posición de equilibrio en el átomo en el que se desea evaluar la carga de Born (estructuras perturbadas). La polarización se calculó para los sistemas en equilibrio y perturbados, con esos datos se estimó la carga de Born para cada átomo con la ecuación:

$$Z_{\kappa, \alpha\beta}^* = \frac{P_{\beta, perturbado} - P_{\beta, equilibrio}}{r_{\kappa\alpha, perturbado} - r_{\kappa\alpha, equilibrio}} \quad (45)$$

que es una aproximación por diferencias finitas de la ecuación (34), en donde P_β es la polarización en la dirección β , y $r_{\kappa\alpha}$ es la coordenada en la dirección α del átomo κ para el que se calcula la carga de Born. El numerador de la ecuación (45) es la diferencia de polarizaciones entre el estado en equilibrio y el estado perturbado de cada sistema y el denominador es la magnitud de la perturbación. Las cargas de Born se calcularon para todos los átomos de las perovskitas y se compararon con los datos reportados en la literatura.

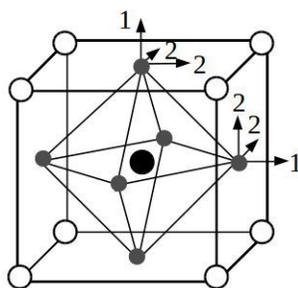


Figura 5.6. Celda unitaria de los materiales tipo perovskita. Las posiciones del centro y de las esquinas son ocupados por los átomos metálicos y las posiciones en el centro de las caras son las de los átomos de O. (Tomado de [72])

Para los átomos metálicos cualquier dirección de desplazamiento es equivalente por lo que sólo se hizo la perturbación en una dirección. Para los átomos de oxígeno existen dos direcciones de perturbación no equivalentes (señaladas en la Figura 5.6 con flechas numeradas: 1 y 2), por lo tanto, los metales exhiben sólo una carga de Born, mientras los átomos de O tienen dos. Una vez obtenidas todas las cargas, la polarización espontánea se calculó a través de la ecuación (44).

5.3.2 Sistemas de prueba

La segunda serie de cálculos tuvo como objeto mostrar la utilidad de las cargas de Born en el estudio de interacciones por puentes de hidrógeno en sistemas modelo. Los sistemas fueron: cadenas infinitas y dímeros de ácido cianhídrico (HCN), 4-piridona (C_5H_5NO), formamida (CH_3NO) y acetileno (C_2H_2) (Figura 5.7). En los primeros tres compuestos se sabe que existe interacción por puentes de hidrógeno y el último se calculó para fungir como blanco, puesto que en él no existen tales interacciones.

En sistemas con más de tres moléculas unidas con puentes de hidrógeno se ha reportado que existe un efecto energético favorable (o en ocasiones desfavorable) en la interacción por pares debida a la presencia de los otros puentes de H, se ha sugerido que esto tiene origen en una deslocalización electrónica importante [73][74], este fenómeno es conocido como cooperatividad o efecto cooperativo por puentes de hidrógeno. Ya

que las cargas de Born miden el cambio en la polarización de un sistema, en este trabajo se propone que su comportamiento se vea influenciado por el efecto cooperativo. Para comprobar esta hipótesis se realizaron cálculos energéticos y estimación de cargas de Born en las cadenas infinitas, dímeros y monómeros de los sistemas modelo.

La celda unitaria de las cadenas infinitas es ortorrómbica conteniendo una molécula por celda en todos los casos excepto en la formamida, donde hay dos moléculas por celda unitaria, la dirección de crecimiento de la cadena se ubicó sobre el parámetro a . Los parámetros b y c fueron lo suficientemente grandes para que las replicas del sistema en esas direcciones no interaccionen. En el caso de los dímeros y los monómeros se tomó el mismo tipo de celda y se aseguró que los parámetros a , b y c fueran de magnitud suficiente para aislar a los sistemas.

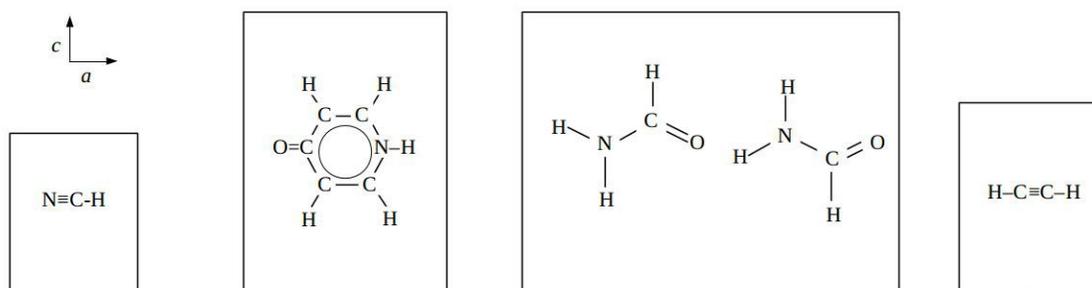


Figura 5.7. Modelos de las moléculas (izquierda a derecha) HCN, 4-piridona, formamida y acetileno.

La metodología que se siguió en el caso de las cadenas infinitas y de los dímeros tuvo diferencias sutiles pero importantes. Para las cadenas infinitas se fue aumentando el tamaño de la celda a través del parámetro a con el objetivo de incrementar la distancia entre moléculas y así seguir la disociación (o en sentido contrario la formación) del puente de hidrógeno. Para cada valor de a se hicieron cálculos de optimización de geometría manteniendo fijo el tamaño de la celda y dejando en completa libertad las posiciones de los átomos, de esta forma se obtuvo la curva de energía de interacción contra la distancia donador-aceptor. Posteriormente, en cada valor de a , se hicieron desplazamientos de magnitud 0 a 0.03 Å sobre átomo de H involucrado en el puente, en la dirección del enlace covalente donador-H, se calculó la polarización en cada perturbación y a través de la ecuación (45) se estimó el valor de la carga de Born. Finalmente, haciendo una regresión lineal para la curva perturbación contra carga se estimó el valor de la carga de Born a perturbación cero. Este tratamiento es válido ya que la teoría moderna de la polarización establece que la dependencia de la polarización con una perturbación es lineal y se tuvo cuidado en que todas las perturbaciones estuvieran dentro de ese régimen.

Para la construcción de los dímeros; de una celda $2 \times 1 \times 1$ de la cadena infinita se aisló el dímero

creciendo el parámetro a una longitud constante para cada sistema y se realizó una optimización de geometría manteniendo fijo el tamaño de la celda y las posiciones de los átomos aceptor y donador del H que forma el puente. La longitud agregada en el parámetro a fue de 30, 24, 26 y 36 Å para HCN, formamida, piridona y acetileno respectivamente. Las perturbaciones en los átomos de hidrógeno y el cálculo de la cargas de Born fueron calculadas como en las cadenas infinitas.

Para el estudio de las cargas de Born, los cálculos se realizaron usando la teoría moderna de la polarización implementada en el código VASP. La condición de convergencia para cada paso del SCF fue que el cambio en la energía entre dos pasos consecutivos fuera menor de 10^{-5} eV (~ 0.001 kcal/mol) y en la relajación iónica, que las fuerzas en todos los iones fueran menores de 0.001 eV/Ångs (~ 0.001 kcal/mol·Ångs). Las mallas de puntos k para las cadenas infinitas fue de $8 \times 1 \times 1$, $10 \times 1 \times 1$, $4 \times 1 \times 1$ y $10 \times 1 \times 1$ para HCN, formamida, piridona y acetileno, respectivamente. Para los dímeros sólo se usó un punto k . Finalmente se hizo un análisis del comportamiento de las cargas de Born en relación con la formación de los puentes de hidrógeno y la energética de los mismos.

La energía de interacción en las cadenas infinitas y los dímeros, que se atribuye principalmente a la formación de los puentes de hidrógeno se calculó a través de las siguientes fórmulas:

$$I_{cadena} = E_{cadena} - nE_{monómero} \quad (46)$$

$$I_{dímero} = E_{dímero} - 2E_{monómero} \quad (47)$$

en donde n es el número de moléculas que tiene la celda unitaria del modelo de la cadena infinita.

5.3.3 Cargas de Born en los hidróxidos dobles laminares.

Una vez optimizada y validada la metodología para calcular las cargas de Born se procedió a medir este parámetro para los átomos de H de los materiales tipo hidrotalcita de composición MgAl-OH con R=2, 3, y 3.5 tanto en el bulto como en la superficie. La forma de medir las cargas fue tomar la estructura de mínima energía en cada caso, hacer desplazamientos de magnitudes 0-0.03Å sobre los átomos de H en la dirección del enlace covalente O-H²⁰, realizar una regresión lineal en la gráfica perturbación vs carga y calcular el valor a perturbación 0. Por último, se procedió a realizar un análisis para correlacionar el valor estimado de la carga con los resultados obtenidos para la formación de puentes de hidrógeno y la energía de interacción lámina-anión de los experimentos anteriores.

20 Todos los átomos de H, tanto de las láminas como del anión interlaminares, en los LDH se encuentran enlazados con átomos de O.

6. RESULTADOS Y DISCUSIONES.

En el presente capítulo se presentan los resultados de los experimentos computacionales planteados en el capítulo anterior y las discusiones pertinentes. El orden y la clasificación es la misma que la propuesta anteriormente: estudio del bulto, modelos de superficie y cargas de Born.

6.1 Bulto de los hidróxidos dobles laminares.

6.1.1 Análisis geométrico y energético.

De los cálculos para los LDH MgAl-OH, con diferentes sitios de absorción de los aniones interlaminares se obtuvieron las superficies de energía potencial mostradas en la Figura 6.1. El cero de energía se tomó como la estructura más estable encontrada para cada composición. En el caso de las estructuras con OH⁻ como anión interlaminar se probaron dos orientaciones para las posiciones 4, 5 y 8 de la Figura 5.2, en la primera el O se encuentra más cerca del Al que el H, y en la segunda, la situación es inversa. En todos los casos investigados la primera orientación fue de más baja energía que la segunda por

aproximadamente 3 kcal/mol. Las gráficas de la Figura 6.1 fueron construidas con los valores de menor energía en cada sitio de absorción.

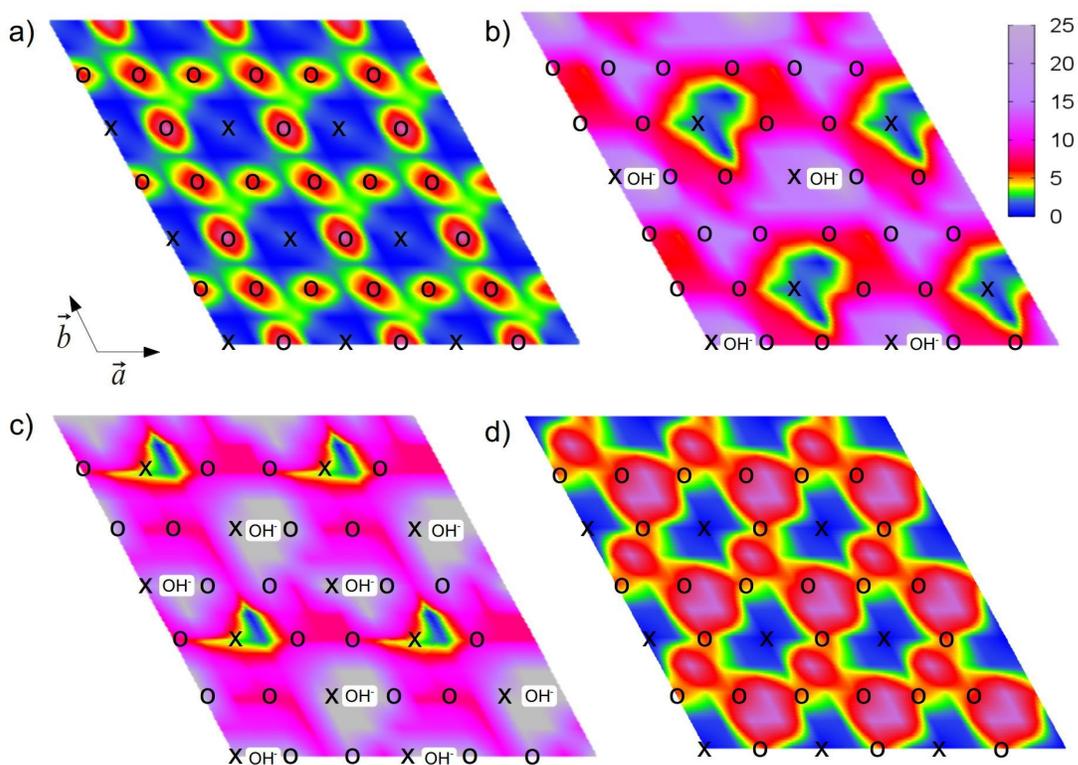


Figura 6.1. Gráficas de contorno de las superficies de energía potencial de los LDH a) MgAl-OH R=3, b) MgAl-OH R=3.5 y c) MgAl-OH R=2 y d) MgAl-Cl R=3. La energía es función del sitio de absorción de los aniones interlamiares. Los símbolos X, O y OH⁻ marcan los sitios en donde se encuentran los átomos de Al, los átomos de Mg y los OH⁻ que se mantuvieron fijos en el cálculo de la superficie.

En los LDH MgAl-OH los sitios de menor energía para el anión interlaminar son aquellos donde el hidroxilo se encuentra en la cercanía del átomo de aluminio. Este comportamiento es indicio de que una contribución importante a la estabilización de las estructuras es electrostática, sin embargo, los sitios que se encuentran sobre el átomo de Al no son los más favorables, lo que puede ser un indicativo de que existen otros factores que estabilicen a las estructuras.

Para la razón $R=\text{Mg}/\text{Al}=3$ existen varios sitios de absorción con energías relativas menores a 1 kcal/mol, todos esos sitios son considerados energéticamente equivalentes. Por su disposición espacial, los sitios de menor energía, forman regiones de estabilidad (indicadas con color azul en la Figura 6.1a) que están conectados por barreras que son menores a 3 kcal/mol.

En el caso de $R=3.5$ (Figura 6.1b), las posiciones más estables también forman regiones de

estabilidad, pero las barreras que las conectan se encuentran en el intervalo de 4-15 kcal/mol.

A diferencia de los casos anteriores, en R=2 existe un menor número de sitios preferentes con energías relativas abajo de 3 kcal/mol y las barreras entre esos sitios van de 5 a 22 kcal/mol. Debido a que la concentración de aniones en esta proporción es mayor que para R=3 y 3.5, los sitios energéticamente favorecidos son aquellos en los que los aniones se encuentran lo más alejados posible, lo que hace que en esta proporción el efecto de la interacción entre aniones sea más relevante.

Las barreras energéticas tienen un impacto directo en la conductividad que presentan los LDH. La conductividad iónica en un sólido puede calcularse a través de [76]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(\frac{-E}{K_B T}\right) \quad (48)$$

en donde E es la energía de la barrera entre dos sitios de mínima energía, K_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura a la que se mide la conductividad y σ_0 es un factor que depende de la concentración de los iones, la simetría del sistema, la frecuencia vibracional, la carga el ión y la distancia entre los sitios. El factor exponencial es una medida de la probabilidad que tiene un anión de pasar de una posición estable a otra. Tomando el promedio de las barreras de energía en la dirección a para los LDH y una temperatura de 200° C (temperatura a la que se observa de forma experimental el máximo de conductividad para R=3) se encuentra que en el LDH con R=3, el OH⁻ presenta la mayor probabilidad con una diferencia en uno y seis órdenes de magnitud con respecto a R=3.5 y R=2, respectivamente. Como la conductividad es proporcional con la probabilidad, el LDH R=3 presentará la mayor conductividad según esta estimación²¹, lo que esta acorde con los datos reportados en la literatura. Los experimentos se llevan a cabo en condiciones de humedad alta (80-100% de humedad relativa) y temperaturas entre 100-200°C con LDH en donde el CO₃²⁻ es el anión interlamina. Se supone que en esas condiciones, las moléculas de agua y los aniones carbonato, u otros aniones, participan en la reacción CO₃²⁻ + H₂O ↔ HCO₃⁻ + OH⁻ y el anión de conducción es OH⁻ [2][29][30], lo que justifica la comparación de los resultados experimentales con el presente estudio.

Para entender el origen de las barreras se realizó un análisis geométrico del entorno del anión interlamina. Las interacciones lamina-anión pueden ser de dos tipos: electrostáticas y puentes de H. Las interacciones electrostáticas fueron analizadas con las superficies de energía potencial, los puentes de hidrógeno fueron estudiados a través de la estimación de parámetros geométricos. En los LDH los puentes de hidrógeno están formados con el oxígeno de los aniones (o el anión Cl⁻ en su caso) como aceptor y los átomos

21 El factor de σ_0 se calcula como $\sigma_0 = \frac{c g v a^2 Z^2 e^2}{K_B T}$, donde c es la concentración del anión, g es un factor de simetría, v es la frecuencia vibracional del sólido y Ze es la carga del ión. Como la mayoría de estas cantidades son iguales o muy similares para los LDH, se puede esperar que el factor de probabilidad tenga más impacto sobre la conductividad que σ_0 .

de oxígeno coordinados a los metales de las láminas como donadores (Figura 6.2 derecha). Los parámetros geométricos de los posibles puentes de hidrógeno formados en todas las estructuras optimizadas son mostrados en el lado izquierdo de la Figura 6.2. Sólo fueron tomadas en cuenta las interacciones cuando la distancia aceptor-hidrógeno es menor a 2.5 Å.

La tendencia que sigue la distancia aceptor-hidrógeno con respecto a la distancia hidrógeno-donador tiene una alta correlación con la obtenida de resultados experimentales, en los cuales fueron medidos los parámetros de puentes de hidrógeno del tipo O-H...O[77] (La función obtenida con los resultados experimentales se muestra con la línea sólida en la Figura 6.2).

Se sabe que el puente de hidrógeno es una interacción direccional, todos los posibles puentes de hidrógeno tomados en cuenta tienen ángulos D-H-A mayores a 130°. La desviación del ángulo preferencial de 180° se debe a que los aniones interactúan con dos láminas, una por arriba y otra por abajo, que restringen su movimiento.

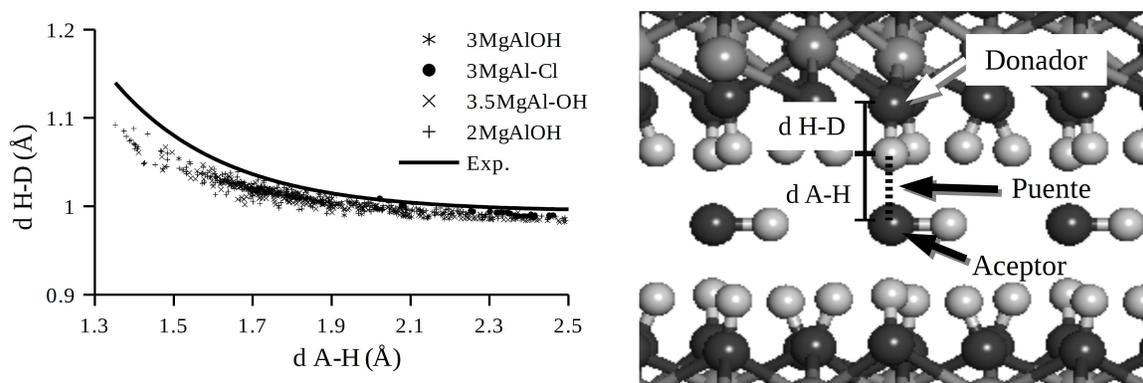


Figura 6.2. Parámetros geométricos de los posibles puentes de hidrógeno en todos los modelos para LDH MgAl-OH R=2, 3 y 3.5 y MgAl-Cl R=3.

La línea continua en la gráfica representa una función obtenida con resultados experimentales[77].

Por otro lado, se realizó una cuenta de los posibles puentes de hidrógeno para relacionar la estabilidad de las estructuras con la formación de ese tipo de interacciones. Las estructuras más estables de los LDH MgAl-OH R=2, 3 y 3.5 tienen un promedio de 4, 6 y 5 posibles puentes de hidrógeno respectivamente y las estructuras menos estables, es decir las barreras entre zonas estables en la superficie de energía potencial, tienen un promedio de sólo 4 para todas las R. Los resultados muestran que la estabilidad de los sitios de absorción se relacionan con la formación de puentes de hidrógeno excepto para R=2, donde es posible que la gran concentración de aniones interlaminares juegue un papel más importante.

A través del análisis energético anterior, en dónde se muestra que existen varias estructuras estables para cada LDH, se infiere que los parámetros geométricos observados experimentalmente son un promedio de todas las estructuras estables. De las estructuras con diferentes posiciones de los aniones interlaminares (Figuras 5.2 y 5.3), se consideraron aquellas con una diferencia energética menor a 5 kcal/mol con respecto a

la más estable y con ellas se calcularon los parámetros promedio de la celda unitaria, así como el promedio del grosor de la lámina y del espacio interlaminar. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Los parámetros a y b de las estructuras con OH^- concuerdan con los resultados experimentales[23] pues sus diferencias son menores a 0.04 Angstroms. Para la descripción del parámetro c se observan errores considerables, la discrepancia entre teoría y experimento puede ser debida a que los modelos no contienen moléculas de agua en la región interlaminar, al contrario de los materiales que se usan en el estudio experimental. Sin embargo, la tendencia del tamaño de c con respecto al cambio en R , es la misma en la teoría que en el experimento: $R=3$ tiene el parámetro c más grande. Otra posible fuente de error en el parámetro c es la generada por el funcional PBE para los parámetros de los posibles puentes de hidrógeno. Se ha reportado en la literatura[49] que el funcional tiende a subestimar la distancia del puente de hidrógeno en un promedio de 0.33%, como existen puentes de hidrógeno por arriba y por abajo de cada anión, el error se acumularía en un 0.66%, sin embargo las diferencias entre los parámetros calculados y experimentales son del 5% en promedio, lo que descarta el error del potencial como fuente principal.

Tabla 1. Parámetros geométricos promedio de los LDH calculados y su comparación con datos experimentales[23].

		a	b	c	Grosor de la lámina	Grosor del espacio interlaminar
LDH MgAl-OH						
R=2	Calc.	3.05	3.06	7.05	3.93	2.67
	Exp.	3.04	3.04	7.43		
R=3	Calc.	3.09	3.09	7.21	3.90	2.86
	Exp.	3.05	3.05	7.57		
R=3.5	Calc.	3.09	3.10	7.04	3.94	2.66
	Exp.	3.05	3.05	7.51		
LDH MgAl-Cl						
R=3	Calc	3.10	3.10	7.62	3.97	3.64

El grosor de la lámina y del espacio interlaminar se calcularon con las posiciones promedio de los átomos de hidrógeno de los hidróxidos laminares. Ya que el grosor de la lámina es muy parecido para todos los LDH, la tendencia observada del parámetro c debe ser controlada por el grosor del espacio interlaminar y éste, a su vez, está determinado por las interacciones lámina-anión.

La celda unitaria con que se realizan los modelos es una celda hexagonal con ángulos $\alpha=90$, $\beta=90$ y $\gamma=120$. Las estructuras optimizadas más estables tienen un promedio de 87.91 , 90.66 y 82.74° para el ángulo α en $R=2$, 3 y 3.5 respectivamente y un promedio de 79.41 , 89.00 y 21.20° para el ángulo β en $R=2$, 3 y 3.5

respectivamente. En el caso del ángulo γ el promedio en todos los casos es de 120° . En las estructuras finales, la ligera desviación de los ángulos α de su valor inicial tiene como consecuencia que los metales no se encuentren apilados verticalmente, situación que ocurre en el apilamiento que se observa experimentalmente (3R) y que acerca a los modelos a la situación real.

El estudio anterior también fue hecho para el LDH MgAl-Cl R=3. Los sitios de absorción considerados fueron los mismos que en el caso de OH⁻ (Figura 5.2). La gráfica de contornos de la superficie de energía potencial es mostrada en la Figura 6.1d. En este caso los sitios más estables se encuentran ubicados cerca y sobre los átomos de Al. Las barreras que unen las regiones de estabilidad son mayores a 5 kcal/mol. Estas barreras son mayores que en el caso del LDH MgAl-OH con el mismo R. En caso de que los aniones cloruro muestren movilidad, se esperaría que fuera menor que la del OH⁻. Si se comparan las energías relativas a lo largo de las mismas trayectorias para OH⁻ y Cl⁻, como se muestra en la Figura 6.3, se puede observar que las barreras energéticas son mayores para el ion cloruro. A una temperatura de 80° , la probabilidad que rige la conductividad (factor exponencial de la ecuación (48)) es menor en un orden de magnitud en comparación con el LDH MgAl-OH R=3. Como la conductividad es proporcional con la probabilidad, esta estimación tiene relación con la baja conductividad del anión Cl⁻ experimentalmente observado a 80°C [30].

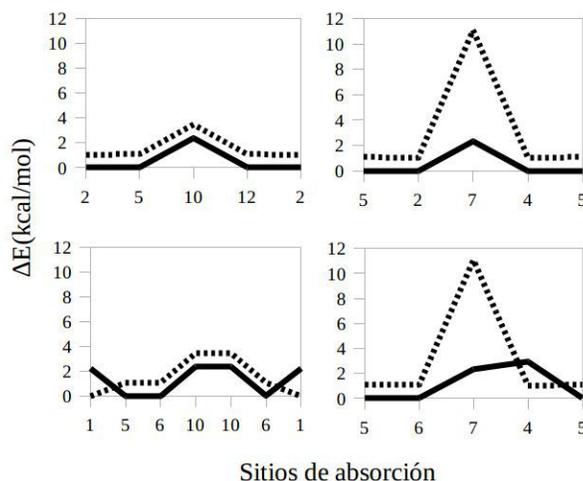


Figura 6.3. Perfiles energéticos a lo largo de posibles caminos de difusión en el LDH MgAl-OH (línea sólida) y MgAl-Cl (línea punteada).

La tendencia de los parámetros geométricos (distancias aceptor-hidrógeno y donador-hidrógeno) de las posibles interacciones por puentes de hidrógeno en este material son mostrados en la Figura 6.2. En este caso el aceptor es el ión Cl⁻. La tendencia concuerda con la observada para los parámetros experimentales, aunque los puentes considerados en el experimento tienen otro tipo de aceptor, ya que en los experimentos, el aceptor es un átomo de oxígeno.

Para entender la naturaleza de las barreras y los sitios estables, se realizó la cuenta del número de posibles puentes de hidrógeno de la misma forma que en los LDH con OH^- , es decir, se tomaron posibles interacciones cuya distancia aceptor-hidrógeno es menor a 2.5 \AA y el ángulo donador-hidrógeno-aceptor es mayor a 130° . Las estructuras más estables tienen un promedio de 6 posibles puentes de hidrógeno y las menos estables (las barreras), sólo 2. Los parámetros de las interacciones en las estructuras menos estables (distancia donador-hidrógeno= 1.00 \AA y distancia hidrógeno-aceptor= 2.05 \AA) indican que estas son interacciones más fuertes que las presentes en las estructuras de mínima energía (distancia donador-hidrógeno= 0.99 \AA y distancia hidrógeno-aceptor= 2.4 \AA) pero son menores en número, es decir que, además de la fuerza de las interacciones, el número de posibles puentes de hidrógeno es importante en este tipo de materiales.

6.1.2 Estructura electrónica.

La DOS total junto con sus proyecciones sobre los estados atómicos de carácter *s* y *p* de los átomos de O e H, para el bulto de los LDH MgAl-OH con R=2, 3 y 3.5 se muestra en las figuras de la 6.4 a la 6.6.

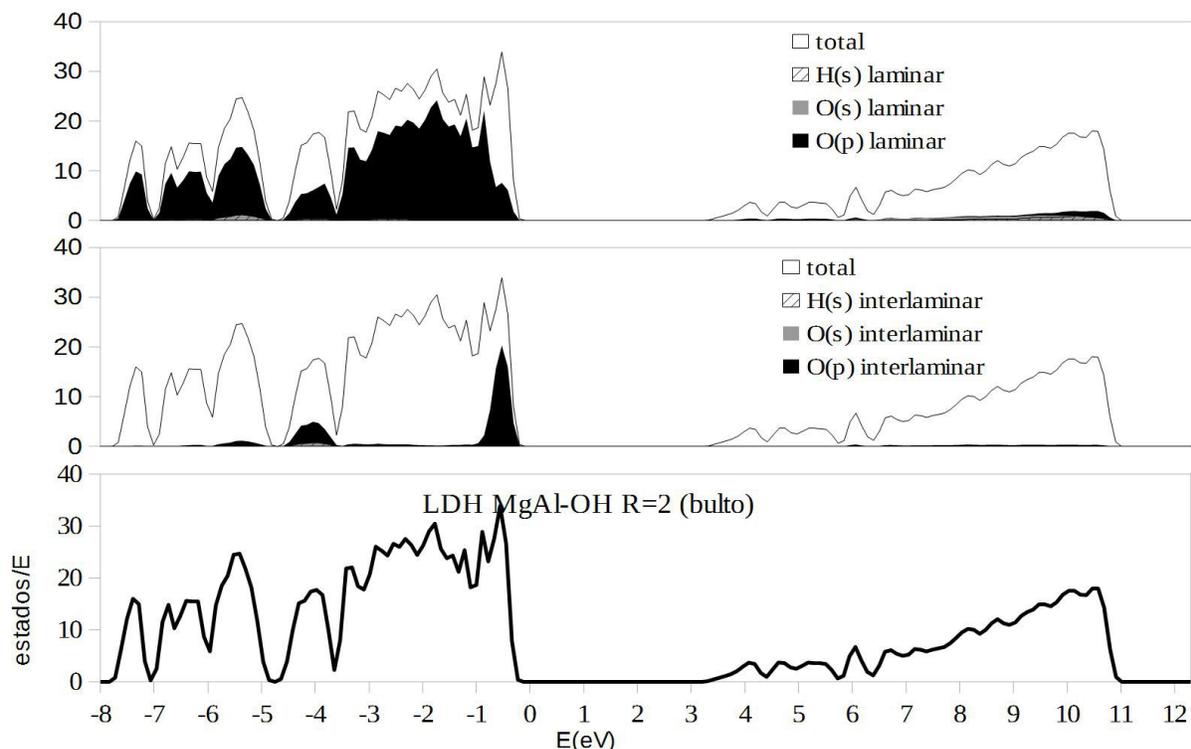


Figura 6.4. DOS y proyecciones a estados atómicos (O(s), O(p) e H(s)) para el bulto del LDH MgAl-OH R=2.

Las DOS se calcularon en mallas de $10 \times 10 \times 10$ puntos k para obtener gráficos de alta calidad. Las proyecciones de cada tipo de átomo se han agrupado en dos especies: laminares e interlaminares; las laminares son aquéllas que forman parte de la coordinación de los metales en las láminas y las interlaminares son las que forman parte del anión interlaminar. La proyección sobre los átomos de Al y Mg no se muestran

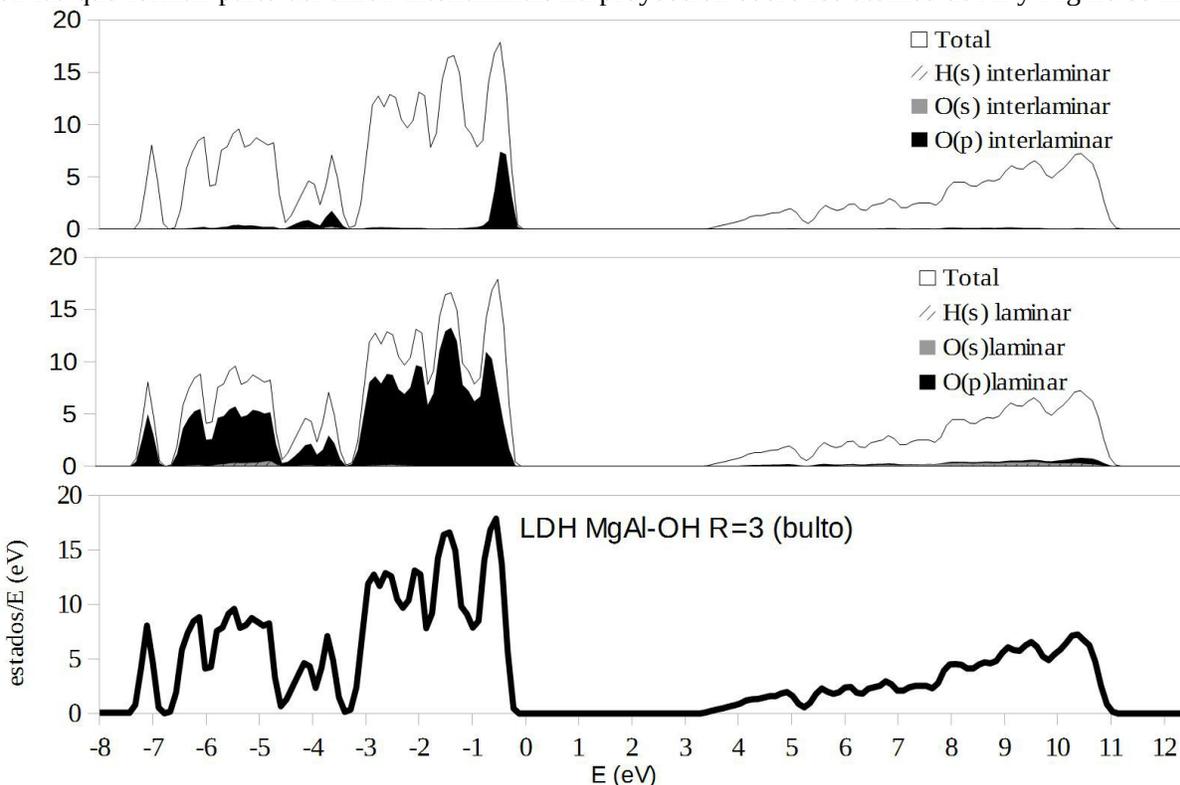


Figura 6.5. DOS y proyecciones a estados atómicos (O(s), O(p) e H(s)) para el bulto del LDH MgAl-OH R=3.

pues su contribución es muy pequeña. En todos los casos existen estados abajo de -16 eV, estos tienen carácter s de los átomos de oxígeno e hidrógeno tanto laminares como interlaminares, sin embargo, esos estados no se muestran pues su energía es tan baja que no se espera que participen de manera importante en las interacciones lámina-anión y por lo tanto, en las propiedades de conductividad iónica y actividad catalítica de los LDH. El nivel de Fermi en las DOS se ha alineado en el cero de energía, es decir, todos los estados bajo la energía 0 son estados ocupados, y los estados con valores positivos de energía se encuentran desocupados.

En las proyecciones de las DOS, para todos los casos, se puede ver que los estados ocupados de más alta energía tienen carácter p de los oxígenos interlaminares y un poco de los oxígenos laminares. Se propone que estos sean los sitios básicos en reacciones que se lleven a cabo en la región interlaminar, como la reacción de Grotthuss propuesta para el mecanismo de conductividad iónica [2].

Los estados p de los oxígenos interlaminares se encuentran en ventanas de energía de rangos 0.8, 0.6

y 0.9 eV en R=2, 3 y 3.5 respectivamente. Para R=3 estos estados se encuentran energéticamente más localizados.

Los estados de conducción no presentan contribuciones considerables del carácter de algún estado atómico. En base a las DOS y sus proyecciones se realizó una descomposición de estados electrónicos por ventanas de energía para localizar espacialmente la densidad de estados. En las figuras 6.7 a la 6.9 se muestran isosuperficies de la densidad de estados ocupados de más alta energía y de la densidad de estados

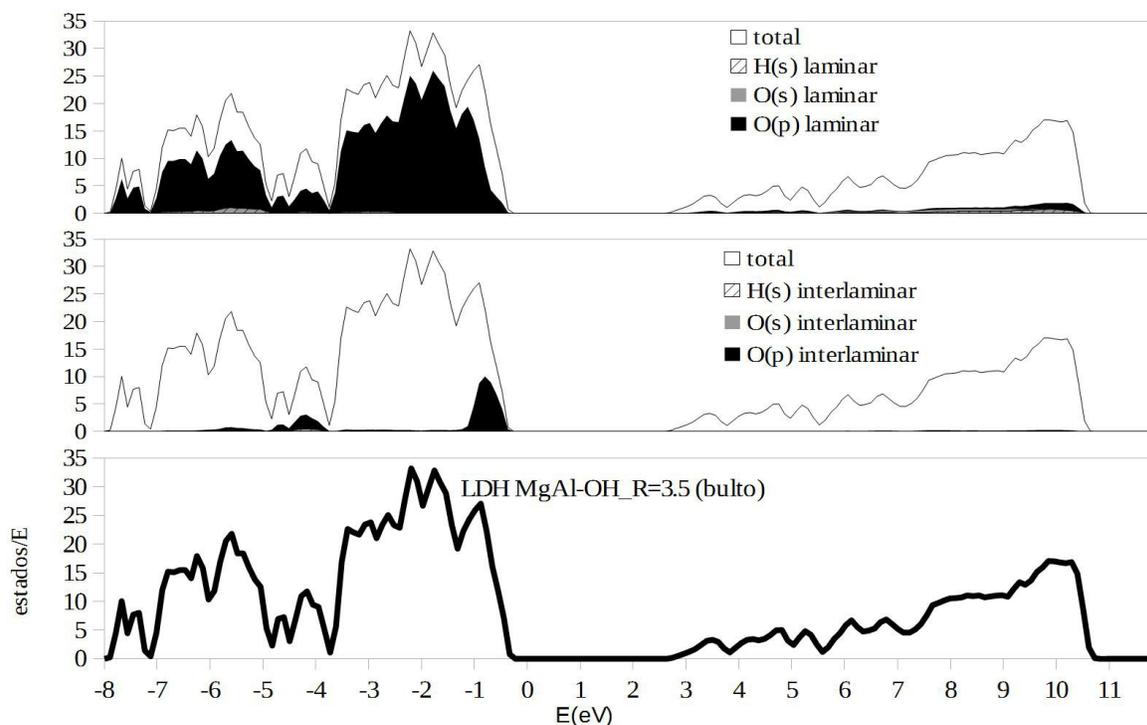


Figura 6.6. DOS y proyecciones a estados atómicos (O(s), O(p) e H(s)) para el bulto del LDH MgAl-OH R=3.5.

desocupados de más baja energía, es decir, los estados de valencia y de conducción.

A través de las gráficas de la isosuperficies se puede observar que la densidad de estados de valencia se encuentra localizada alrededor de los oxígenos interlaminares y en menor proporción en los oxígenos donadores de los H que forman puentes de hidrógeno.

Para los estados desocupados, las proyecciones sobre estados atómicos no muestran algún carácter en particular, esto se debe a que los estados se encuentran dispersos en regiones del espacio interlaminar como se observa en las isosuperficies de los estados de conducción. Para R=2 (Figura 6.7 derecha), los estados desocupados se ubican en el espacio interlaminar cercano al H de uno de cada 3 aniones interlaminares; para R=3 (Figura 6.8 derecha), se encuentran al rededor de los H interlaminares y para R=3.5 (Figura 6.9 derecha), se distribuyen en el espacio interlaminar cercano a uno de cada 2 hidrógenos interlaminares. Estas regiones

podrían fungir como estabilizadores de especies con pares electrónicos no enlazados, como las moléculas de agua.

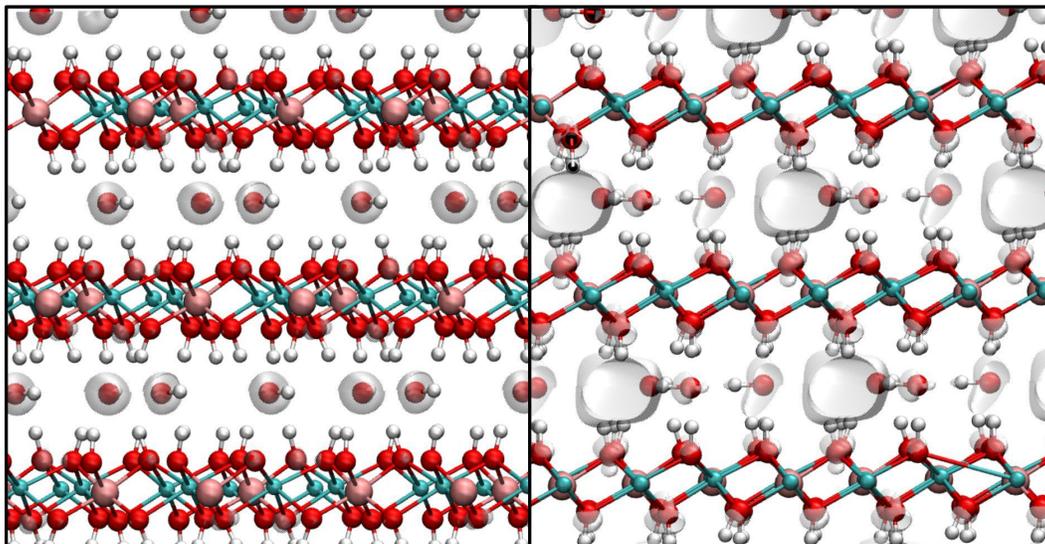


Figura 6.7. Isosuperficies de la densidad de estados de valencia y conducción para el bulbo del LDH MgAl-OH con R=2.

Izquierda. Bandas de valencia. Magnitud del intervalo de energía graficado: 0.8 eV. Isosuperficie: 0.5 eV.
Derecha. Bandas de conducción. Magnitud del intervalo de energía graficado: 1.2 eV. Isosuperficie: 0.013 eV.

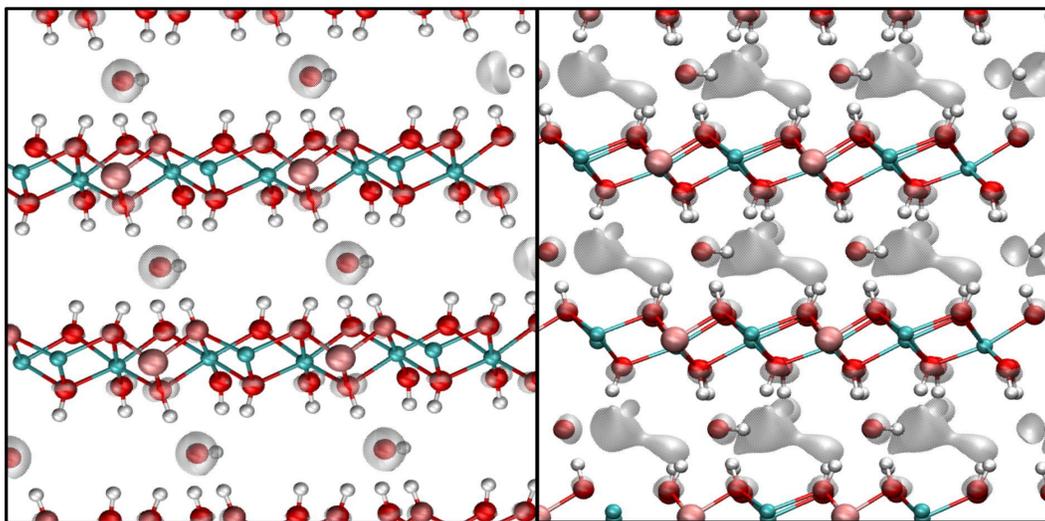


Figura 6.8. Isosuperficies de la densidad de estados de valencia y conducción para el bulbo del LDH MgAl-OH con R=3.

Izquierda. Bandas de valencia. Magnitud del intervalo de energía graficado: 0.6 eV. Isosuperficie: 0.5 eV.
Derecha. Bandas de conducción. Magnitud del intervalo de energía graficado: 1.2 eV. Isosuperficie: 0.013 eV.

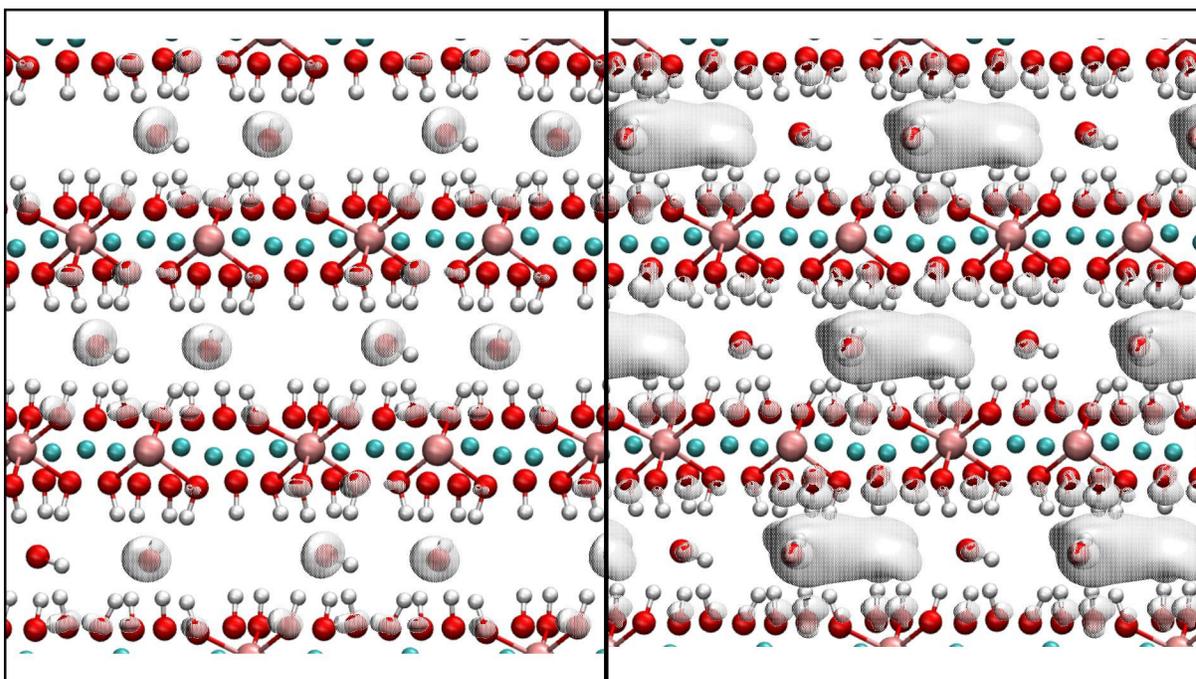


Figura 6.9. Isosuperficies de la densidad de estados de valencia y conducción para el bulto del LDH MgAl-OH con $R=3.5$.

Izquierda. Bandas de valencia. Magnitud del intervalo de energía graficado: 0.9 eV. Isosuperficie: 0.5 eV. Derecha. Bandas de conducción. Magnitud del intervalo de energía graficado: 1.2 eV. Isosuperficie: 0.013 eV.

6.2 Superficies de los hidróxidos dobles laminares.

El primer paso para el estudio de las superficies es encontrar un modelo adecuado. Como se mencionó en la sección 5.2, para obtener un buen modelo, es importante tomar en cuenta dos factores: el tamaño del vacío y el número de láminas que contiene el modelo.

Para el estudio de convergencia del vacío se modelaron estructuras con 2 láminas y un vacío correspondiente al espacio de 2, 3 y 4 láminas. Las energías relativas se muestran en la Tabla 2. Para seleccionar el volumen de espacio vacío adecuado se requirió que la energía relativa (relativa al sistema más grande) fuera menor a 1 kcal/mol. La estructura que cumple con esa condición, y que además es la más pequeña, implicando menos gasto computacional, es la que tiene un vacío de 2 láminas.

Tabla 2. Energías relativas (kcal/mol) para modelos de LDH MgAl-OH de 2 láminas con diferentes espacios de vacío.

Vacío (laminas)	R=2	R=3	R=3.5
2	-0.045	-0.039	-0.042
3	-0.007	-0.022	-0.018
4	0.000	0.000	0.00

El siguiente parámetro a considerar es el número de láminas necesarias para tener un modelo apropiado. La elección se hizo tomando como criterio de convergencia la energía de superficie calculada según la ecuación (36), además, como se muestra en la sección 6.2.2, un análisis geométrico indica que el modelo contiene una parte representativa del bulo.

Los valores para la energía de superficie calculados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Energías de superficie (kcal/molÅ²) para los modelos de LDH MgAl-OH con 1, 2 y 3 láminas.

Sistema	1 lámina	2 láminas	3 láminas
2MgAl-OH	0.20	0.18	0.21
3MgAl-OH	0.14	0.15	0.15
3.5MgAl-OH	0.11	0.11	0.11
3MgAl-Cl	0.24	0.25	0.26

De acuerdo a la Tabla 3 dos láminas son suficientes para el modelo, sin embargo para tener una división clara entre bulo y la superficie del material se eligieron 3 láminas. Las láminas exteriores representan las superficies y la interior, el bulo del material.

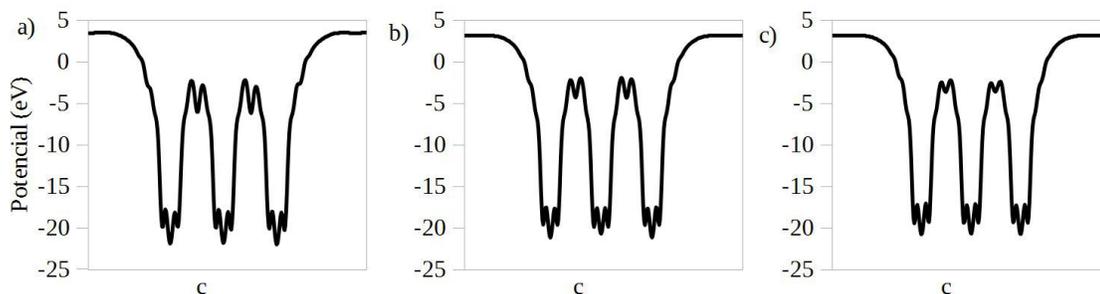


Figura 6.10. Potenciales efectivos de Kohn-Sham en función de c (integrados sobre a y b) para los LDH MgAl-OH con a) $R=2$, b) $R=3$ y c) $R=3.5$.

Como prueba adicional se calculó el potencial efectivo de Kohn-Sham²² en los modelos de superficie para los LDH MgAl-OH y se integró en las direcciones a y b . En la figura 6.10 se muestran los potenciales calculados en función del eje c (perpendicular al plano de las láminas) y se puede observar que el potencial llega a un valor constante (alrededor de 4.9 eV) donde se encuentra el vacío, garantizando que las superficies

22 Sólo se toma la parte electrostática del potencial sin incluir los términos de intercambio y correlación.

separadas por el mismo no interaccionan entre sí.

Los cálculos y análisis presentados son prueba de tener un modelo de superficie adecuado para los siguientes análisis.

6.2.1 Energías de interacción.

Las energías de interacción calculadas con las ecuaciones (37) a la (39) se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Energías de interacción para los modelos del cristal, con 2 y 3 láminas en los LDH MgAl-OH con R=2, 3 y 3.5 y MgAl-Cl con R=3.

	Energía de interacción por anión (kcal/mol)			
	2MgAl-OH	3MgAl-OH	3.5MgAl-OH	3MgAl-Cl
I_{2l}	-37.94	-33.68	-24.08	-25.09
I_{3l}	-37.69	-35.39	-24.46	-26.20
I_{bulto}	-37.95	-35.43	-24.50	-26.24
$I_{3l}-I_{2l}$	0.26	-1.70	-0.38	-1.11
$I_{bulto}-I_{2l}$	-0.01	-1.75	-0.41	-1.14

En la Tabla 4 se observa que para los LDH con OH^- como anión interlaminar cualquiera de las interacciones aumenta conforme R disminuye, esto es consistente con las interacciones puramente electrostáticas pues la carga por unidad de área aumenta cuando $R=\text{Mg}/\text{Al}$ disminuye. Los valores de carga por unidad de área calculados con los modelos optimizados fueron de 0.036, 0.026 y 0.023 $\text{e}/\text{Å}^2$ para las R de 2, 3 y 3.5 respectivamente.

Para cada R, se puede seguir la energética de la formación del material: primero se calcula la energía de interacción de dos láminas aisladas (I_{2l}), después la misma interacción entre dos láminas pero en la presencia de una tercer lámina (I_{3l}) y el proceso se repite hasta llegar al caso en que se calcula la energía de interacción de dos láminas en presencia de un número infinito de láminas, es decir, el modelo del material en bulto (I_{bulto}). De esta forma, se observa que la energía de interacción entre dos láminas va cambiando al ir agregando más láminas, esto es debido a un efecto cooperativo. Aunque con diferencias pequeñas, el efecto cooperativo más grande de los LDH con OH^- se observa para R=3. Este efecto podría provenir únicamente de las interacciones entre muchos cuerpos; sin embargo, si esa fuera la única causa, el efecto debería aumentar mientras mayor es la densidad de carga en el material, es decir, a menor R. Siendo así, debe haber otro factor

que estabilice la formación del cristal en R=3 o la desestabilice en R=2 ó 3.5. Es posible que, como se mostró en la sección 6.1.1, el número de puentes de hidrógeno formados entre el anión interlaminar y las láminas sean la causa de la estabilización puesto que son mayores para R=3.

Por otro lado, las interacciones en el caso del LDH MgAl-Cl R=3 son menores que para el LDH MgAl-OH con la misma proporción. Esto podría sugerir que debido a la menor interacción entre las láminas y el anión cloruro, sería más fácil desplazar al Cl⁻ en las reacciones de intercambio iónico, lo que va en contra de las observaciones experimentales; sin embargo, de acuerdo con los resultados presentados en la sección 6.1.1, el comportamiento real está asociado con las barreras que debe vencer el anión Cl⁻ para presentar difusión, las cuales son más altas que en el caso del OH⁻.

6.2.2 Reconstrucción de las superficies.

El análisis de la reconstrucción de las láminas se basa en un análisis geométrico mostrado en las tablas de la 5 a la 8. Se comparan los datos en los modelo del cristal y de la superficie para cada R. Se reportan los parámetros geométricos de la coordinación de los metales (M-O: distancia metal-oxígeno; ángulo MOH: ángulo metal-oxígeno-hidrógenp) haciendo una división entre las especies que participan en la formación de puentes de hidrógeno con los aniones interlaminares (oxígenos donadores o H que forman al puente) y las que no.

Para verificar si el apilamiento tendría algún efecto en el modelo de superficie, se realizó un modelo de superficie con el apilamiento 3R (Tabla 6) para el LDH MgAl-OH R=3, obteniendo como resultado los mismos parámetros geométricos que en el modelo con el apilamiento 1H.

El primer aspecto a resaltar en el análisis geométrico es que la lámina interior del modelo de superficie es representativa del bulto del material, como se esperaba del análisis energético, puesto que la coordinación de sus átomos metálicos y el grosor de la lámina son casi idénticos al modelo de bulto en cada R. Por otro lado se puede observar que la coordinación de los átomos metálicos es casi la misma en las láminas de superficie que en las láminas que representan el bulto del material, es decir, la estructura atómica de las láminas es rígida. Un parámetro geométrico que muestra un ligero cambio es el ángulo metal-oxígeno-hidrógeno, esto es debido a que el anión interlaminar rota durante la optimización para orientarse de forma perpendicular a la superficie, teniendo como consecuencia la reorientación de los grupos OH de las láminas de superficie para optimizar la geometría de los puentes de hidrógeno formados con el anión de superficie y la modificación de los ángulos metal-O-H. Sin embargo, las distancias metal-oxígeno son muy parecidas al

6.RESULTADOS Y DISCUSIONES.

caso del bulto dando un indicio de que la diferencia fundamental se centra en las interacciones lámina-anión.

Tabla 5. Análisis geométrico de la reconstrucción de las superficies del LDH MgAl-OH R=3.
(Distancias en Angstroms y ángulos en grados).

Parámetro geométrico (promedio)	3MgAl-OH					
	Coordinación Al			Coordinación Mg		
	Cristal	Bulto en Superficie	Superficie	Cristal	Bulto en Superficie	Superficie
M-O sin puente	1.95	1.95	1.95	2.15	2.14	2.10
M-O con puente	1.93	1.93	1.92	2.09	2.09	2.09
O-H sin puente	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
O-H con puente	1.01	1.01	1.02	1	1	1.02
Ángulo MOH sin puente	114.94	114.24	116.76	121.48	121.78	120.15
Ángulo MOH con puente	110.77	110.79	108.40	121.19	121.13	123.42
Grosor de la lámina	3.90	3.89	3.94			
Grosor espacio interlamilar	2.86		2.84			

Tabla 6. Análisis geométrico de la reconstrucción de las superficies del LDH MgAl-OH R=3 apilamiento 3R.
(Distancias en Angstroms y ángulos en grados)

	3MgAl-OH_3R					
	Coordinación Al			Coordinación Mg		
	Cristal	Bulto en Superficie	Superficie	Cristal	Bulto en Superficie	Superficie
M-O sin puente		1.95	1.95		2.10	2.10
M-O con puente		1.93	1.92		2.09	2.08
O-H sin puente		0.98	0.98		0.98	0.98
O-H con puente		1.01	1.02		1	1.01
Ángulo MOH sin puente		117.03	114.68		120.82	120.32
Ángulo MOH con puente		11.65	110.57		122.59	120.52
Grosor de la lámina		3.92	3.92			
Grosor espacio interlamilar			2.84			

6.RESULTADOS Y DISCUSIONES.

Tabla 7. Análisis geométrico de la reconstrucción de las superficies del LDH MgAl-OH R=3.5.
(Distancias en Angstroms y ángulos en grados)

	3.5MgAl-OH					
	Coordinación Al			Coordinación Mg		
	Cristal	Bulto en Superficie	Superficie	Cristal	Bulto en Superficie	Superficie
M-O sin puente	1.95	1.95	1.95	2.09	2.09	2.09
M-O con puente	1.93	1.93	1.93	2.11	2.11	2.10
O-H sin puente	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
O-H con puente	1.01	1.01	1.02	1.01	1.01	1.02
Ángulo MOH sin puente	115.62	115.56	118.10	119.85	119.83	119.73
Ángulo MOH con puente	113.85	113.79	113.41	120.72	121.50	121.80
Grosor de la lámina	3.94	3.94	3.95			
Grosor espacio interlamilar	2.66		2.67			

Tabla 8. Análisis geométrico de la reconstrucción de las superficies del LDH MgAl-OH R=2.
(Distancias en Angstroms y ángulos en grados)

	2MgAl-OH					
	Coordinación Al			Coordinación Mg		
	Cristal	Bulto en Superficie	Superficie	Cristal	Bulto en Superficie	Superficie
M-O sin puente	1.95	1.94	1.95	2.10	2.11	2.11
M-O con puente	1.92	1.92	1.92	2.09	2.09	2.08
O-H sin puente	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
O-H con puente	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02	1.02
Ángulo MOH sin puente	113.65	113.72	117.19	122.68	123.08	120.57
Ángulo MOH con puente.	116.87	117.37	114.99	120.09	119.62	121.03
Grosor de la lámina	3.93	3.93	3.93			
Grosor espacio interlamilar	2.67		2.68			

Haciendo una comparación entre los modelos, tanto de superficie como de bulto, entre materiales con distintas $R=Mg/Al$, se puede apreciar que las láminas tienen parámetros muy parecidos; la coordinación de los átomos metálicos y el grosor de las láminas son prácticamente iguales, el aspecto geométrico con mayor diferencia es el tamaño del espacio interlamilar. El análisis geométrico sustenta la hipótesis de que la mayor

diferencia entre sistemas con distinta proporción Mg/Al provienen de las interacciones que existen entre las láminas y los aniones interlaminares y de superficie.

6.2.3 Estructura electrónica.

Las DOS para los modelos de superficie fueron calculadas en mallas de puntos k de tamaño igual que las del bulto en la dirección a y b (10×10), la alta densidad de puntos k se usa para obtener DOS de alta calidad. En la dirección c (dirección perpendicular al plano de las láminas) sólo se tomó un punto k .

Las DOS para los modelos de superficie y sus proyecciones a estados atómicos se muestran en las figuras de la 6.11 a la 6.14. Las proyecciones se dividieron por el carácter s o p de cada especie de átomo y se clasifican de acuerdo a la Figura 5.5. En las figuras 6.11 y 6.12 se ilustran las proyecciones sobre los átomos de O e H para el modelo de superficie con $R=2$, debido a que las proyecciones sobre los átomos de H son muy pequeñas, como se puede observar en la Figura 6.11, y a que las contribuciones de los átomos de H se relacionan con las de los átomos de O de acuerdo a la especie a la que pertenecen, en las relaciones $R=3$ y 3.5 sólo se muestran las proyecciones de carácter p sobre los átomos de O. Como en el caso de las DOS del bulto de los materiales, a energías por debajo de -16 eV aparecen estados con carácter s de átomos de oxígeno e hidrógeno, como los que se observan en la Figura 6.11, estos estados no se muestran en las demás DOS puesto que la discusión se centra en los estados de valencia y de conducción. El nivel de Fermi en todas las DOS se encuentra en el cero de energía.

En las gráficas de las DOS para todas las R se pueden apreciar picos inmediatamente bajo el nivel de Fermi que no se presentaban en el bulto de los materiales, estos picos tienen contribuciones de especies de superficie, tanto de las láminas como de los aniones, con una alta proporción de carácter p de los átomos de O. Es posible que estos estados electrónicos desempeñen el papel de sitios básicos de Brønsted, lo que está en concordancia con observaciones experimentales.

En la DOS de la superficie para el sistema MgAl-OH con $R=2$, el primer pico bajo el nivel de Fermi, cuyo ancho es de 0.3 eV, tiene contribuciones de especies laminares y aniónicas de la superficie. La isosuperficie de esta banda se muestra en la Figura 6.15 izquierda, donde se puede observar que la densidad se ubica en los oxígenos del anión de superficie y en los oxígenos laminares que forman puentes de hidrógeno con los primeros.

Para $R=3$ (Figura 6.13) el primer pico bajo la energía de Fermi tiene un ancho de 0.25 eV y está separado 0.2 eV de los estados inmediatos bajo él. La densidad de este pico tiene contribuciones de las

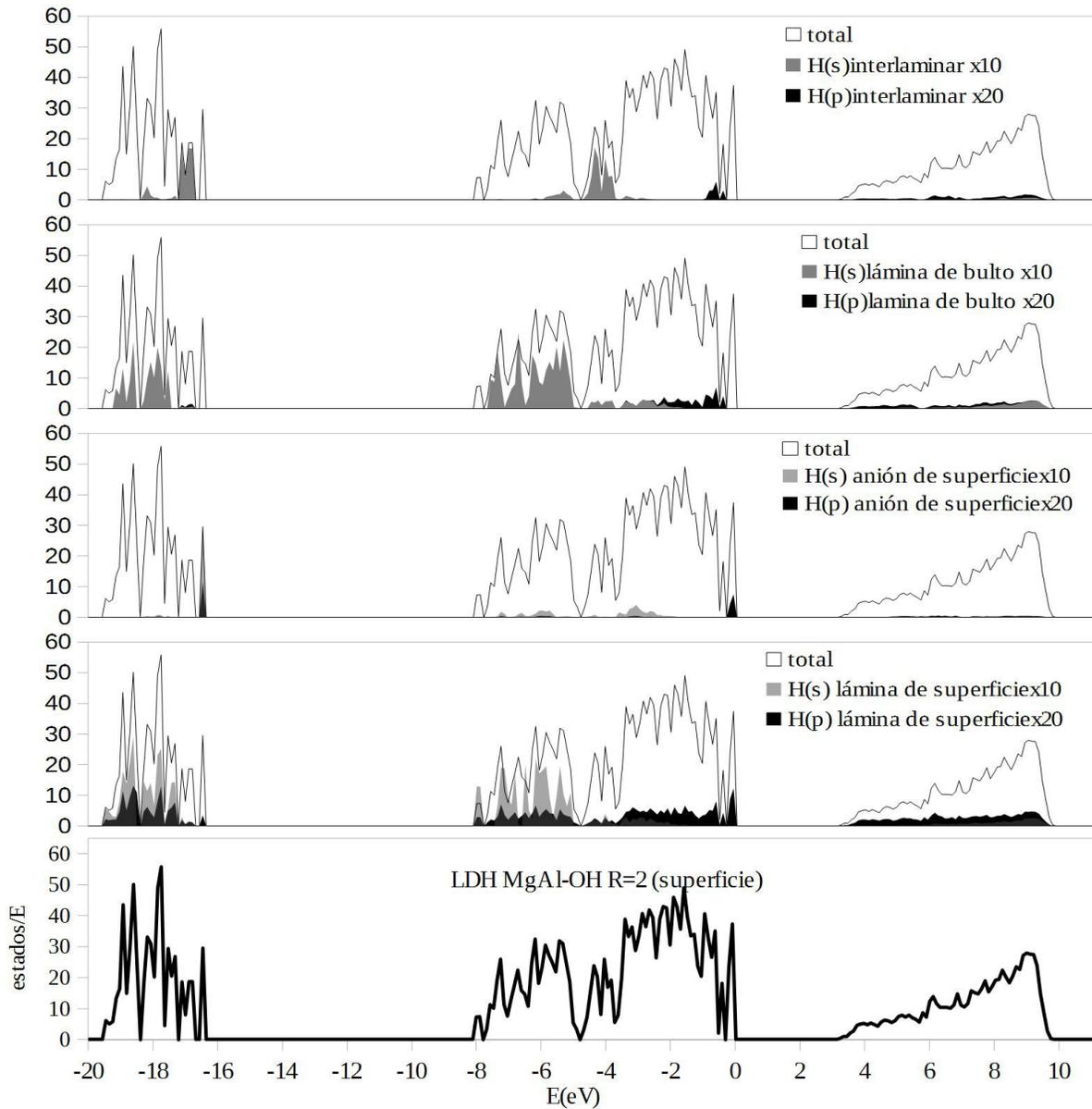


Figura 6.11. DOS y proyecciones a estados atómicos (H(s) y H(p)) para el modelo de superficie del sistema LDH MgAl-OH R=2.

especies laminares y aniónicas de superficie, los oxígenos laminares que contribuyen son los donadores de los puentes de hidrógeno que se forman con los OH^- de la superficie, como puede observarse en una descomposición de la densidad de estado para ese pico (Figura 6.16 izquierda).

Para $R=3.5$ también se observa un picos bajo el nivel de Fermi que no se encuentra en la DOS de bulto, la situación es similar que en el modelo de superficie para $R=2$. La descomposición de la densidad de estados por intervalos de energía (Figura 6.17 izquierda) muestra que el primer pico, con una dispersión de 0.3 eV, tiene contribución de los oxígenos de superficie y los oxígenos laminares donadores de los H que

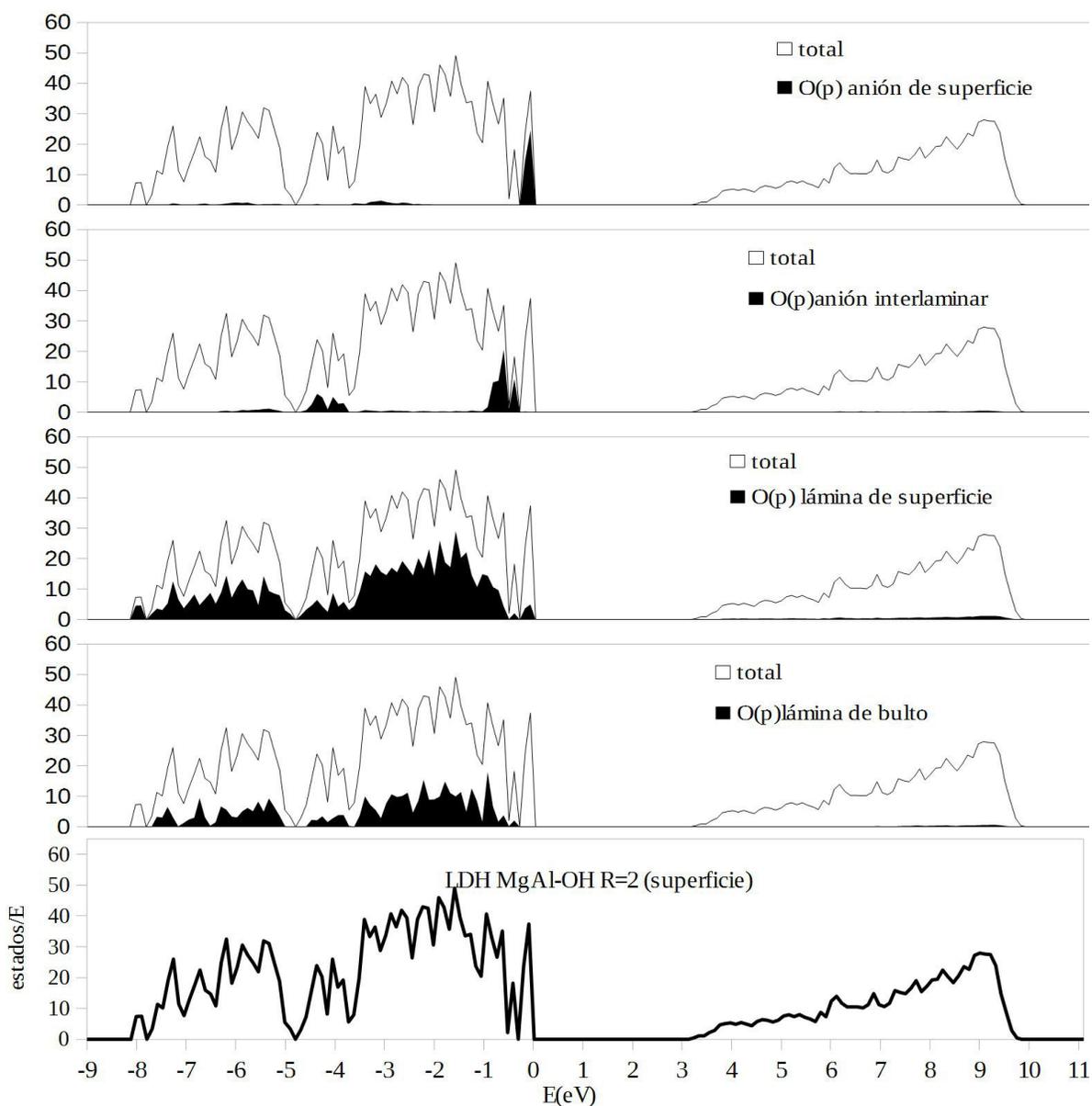


Figura 6.12. DOS y proyecciones a estados atómicos O(p) para el modelo de superficie del LDH MgAl-OH R=2.

forman puentes de hidrógeno con los primeros. El siguiente pico, con una dispersión de 0.3 eV, tiene contribuciones de oxígeno de superficie y de los oxígenos interlaminares.

Para los estados desocupados la proyección de las bandas en todas las R no muestra una contribución importante de algún orbital atómico, esto es debido a que, como se muestra en las figuras de las isosuperficies (Lado derecho de las Figuras 6.15-6.16), la densidad se encuentra lejos de los centros atómicos. En este trabajo se propone que los lugares en donde se ubican los estados desocupados se comportan como ácidos de Lewis para reacciones tales como la cianoetilación de metanol; las regiones aceptan especies con pares

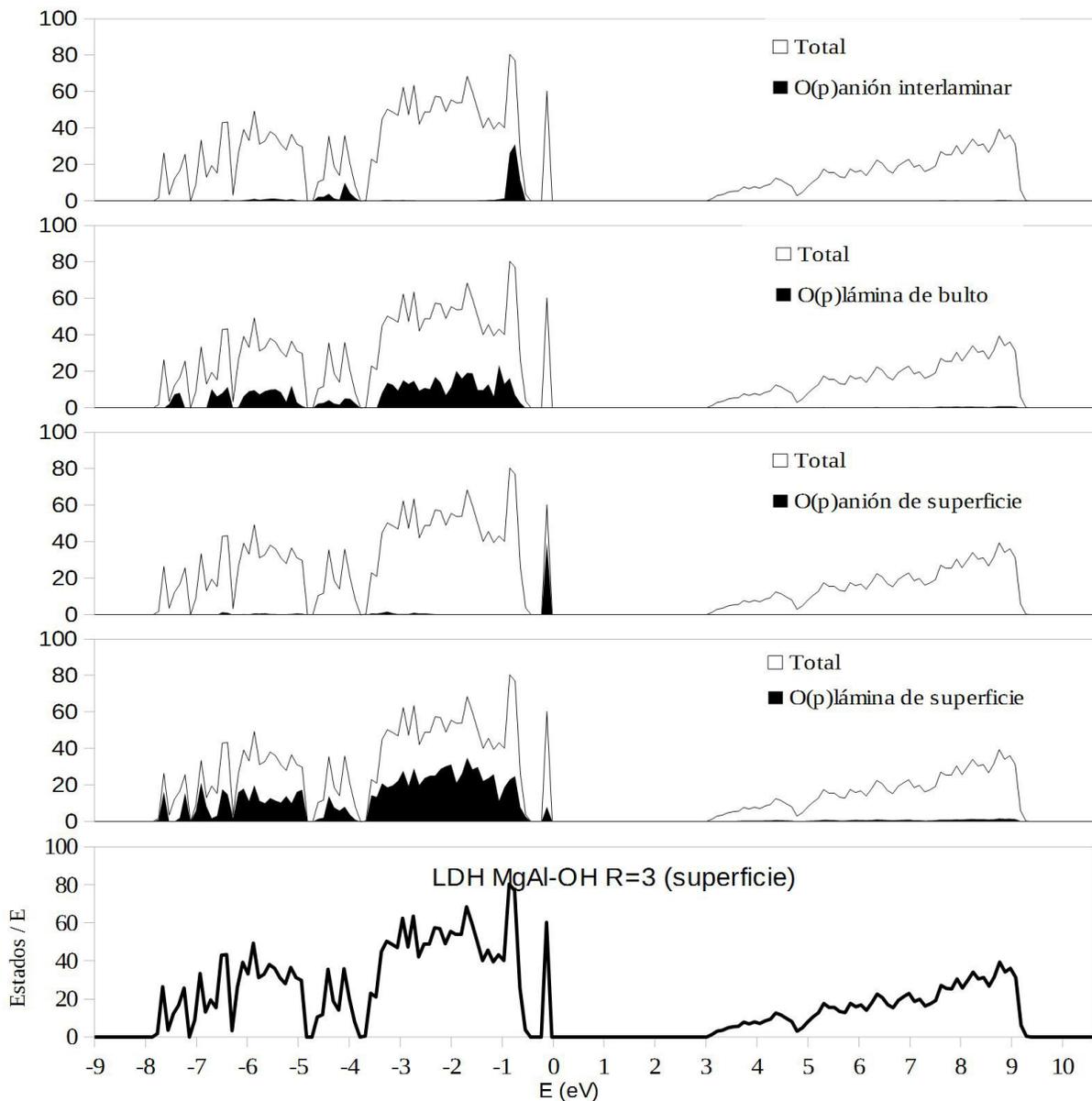


Figura 6.13. DOS y proyecciones a estados atómicos (O(s) y O(p)) para el modelo de superficie del LDH MgAl-OH R=3.

electrónicos no enlazados y las estabilizan sin formar enlaces. Bajo esta propuesta, en la reacción de cianoetilación del metanol estos son los lugares que estabilizan al anión metóxido en el segundo paso del mecanismo propuesto (Figura 2.2).

Analizando los estados desocupados para R=2, se puede apreciar que estos se encuentran localizados en la superficie y en la región interlaminar (Figura 6.15 derecha). En la región interlaminar los estados se localizan cerca de algunos aniones interlaminares, como se observó en el caso del bulto, y en la superficie los estados se concentran lejos de los aniones y cerca de los átomos de aluminio.

Para $R=3$, en la descomposición por intervalos de energía (Figura 6.16 derecha) se puede observar que los estados de conducción se encuentran dispersos cerca de las superficies en sitios próximos a los átomos de aluminio, pero lejos del OH^- de superficie. También se encuentran en el espacio interlaminar cerca de los H de los aniones interlaminares, esta región representa el bulto del material y coincide con lo observado en la sección 6.1.2.

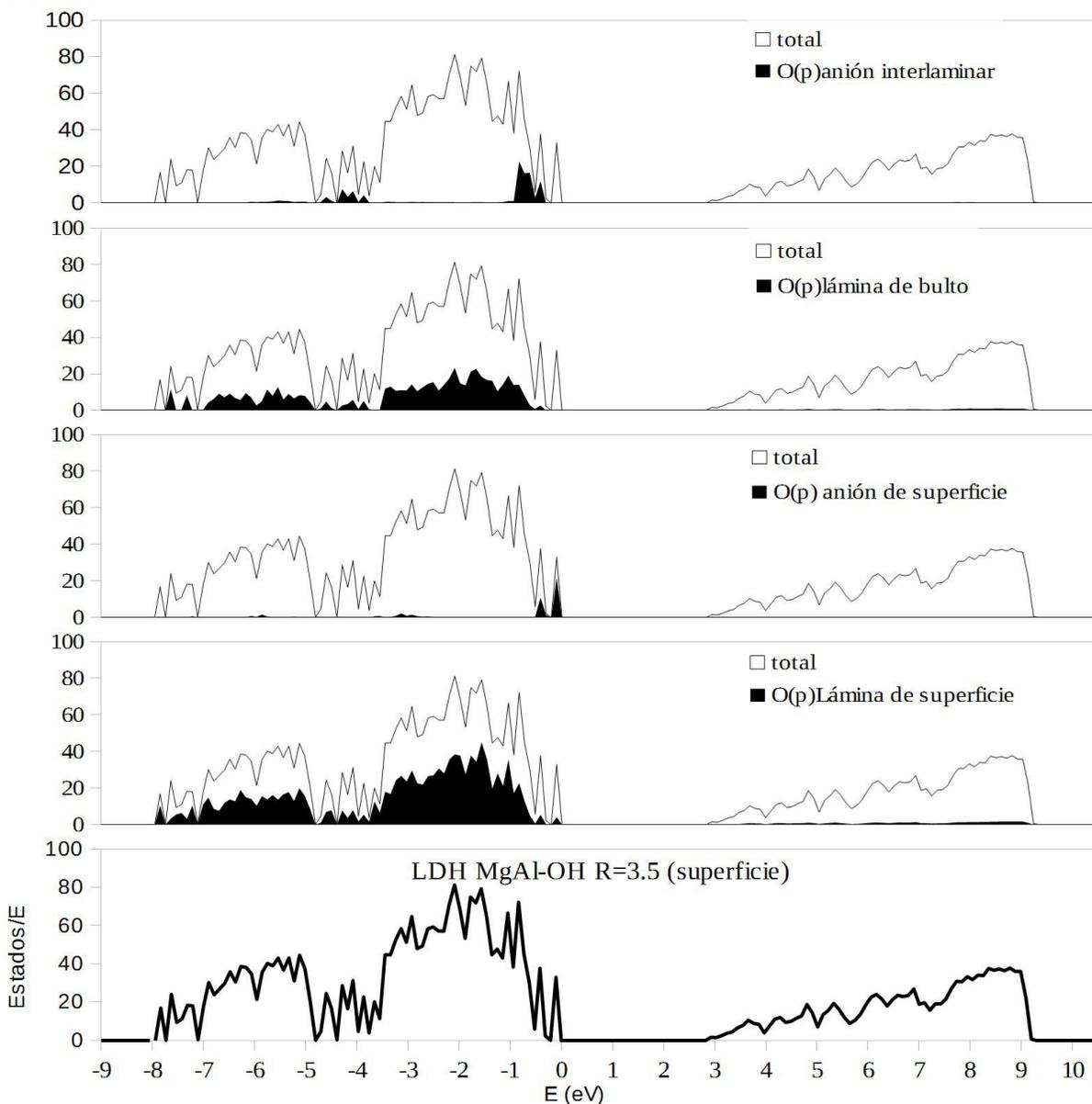


Figura 6.14. DOS y proyecciones a estados atómicos $\text{O}(p)$ para el modelo de superficie del LDH MgAl-OH con $R=3.5$.

Para $R=3.5$ las bandas de conducción se encuentran ubicadas tanto en los espacios interlaminares como en la superficie (Figura 6.17 derecha). En los espacios interlaminares se encuentran entre los aniones

OH⁻ y en la superficie forman pequeños lóbulos alejados de los aniones de la superficie y cerca de los grupos OH coordinados a un aluminio.

Del análisis de las DOS para las superficies se puede ver que todos los materiales presentan posibles

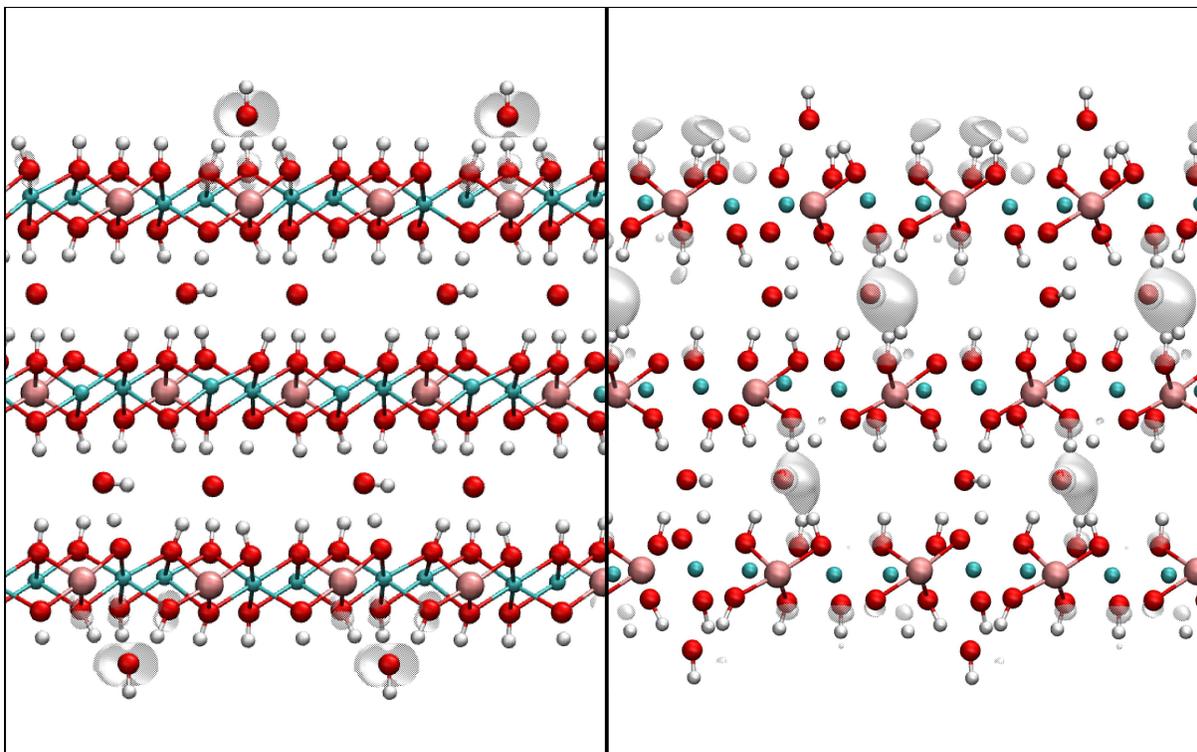


Figura 6.15. Isosuperficies de la densidad de estados de valencia y conducción para la superficie del LDH MgAl-OH con R=2.

Izquierda: Bandas de valencia. Rango de energía: -1.5 a -1.8 eV. Isosuperficie: 0.1 eV.
Derecha: Bandas de conducción. Rango de energía: 1.6 a 2.8 eV. Isosuperficie: 0.03 eV

sitios básicos de Brönsted (bandas de conducción) y sitios ácidos de Lewis (bandas de valencia) que son necesarios en el mecanismo propuesto para la reacción de cianoetilación de metanol, y también para los mecanismos a través de los que se lleva a cabo la condensación Claisen Schmidt entre benzaldehído y acetofenona, la isomerización de la isoformona y la condensación de benzaldehído con acetona. En estas reacciones, el primer paso es la abstracción del un protón por un sitio básico de Brönsted y la estabilización del anión resultante por un sitio ácido de Lewis. En base al análisis de la estructura electrónica, los sitios básicos se ubican en los aniones de compensación de carga de la superficie (OH⁻), una vez abstraído el protón de la molécula reactivo en el primer paso de la reacción, estos formarán moléculas de H₂O. Los sitios ácidos en las superficies se localizan en lugares cercanos a los átomos de aluminio, lo más lejos posible de los aniones de la superficie, estos sitios estabilizarán al anión formado en el primer paso de la reacción.

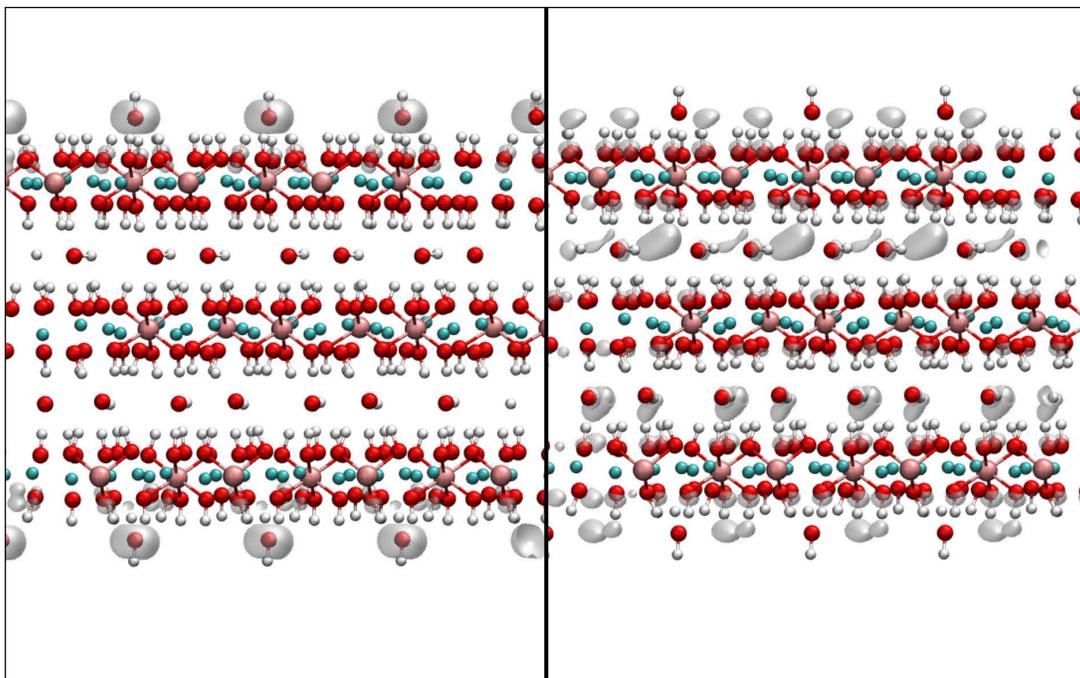


Figura 6.16. Isosuperficies de la densidad de estados de valencia y conducción para la superficie del LDH MgAl-OH con R=3.

Izquierda: Bandas de valencia. Rango de energía: -1.6 a -1.9 eV. Isosuperficie: 0.1 eV.
 Derecha: Bandas de conducción. Rango de energía: 1.4 a 2.6 eV. Isosuperficie: 0.03 eV

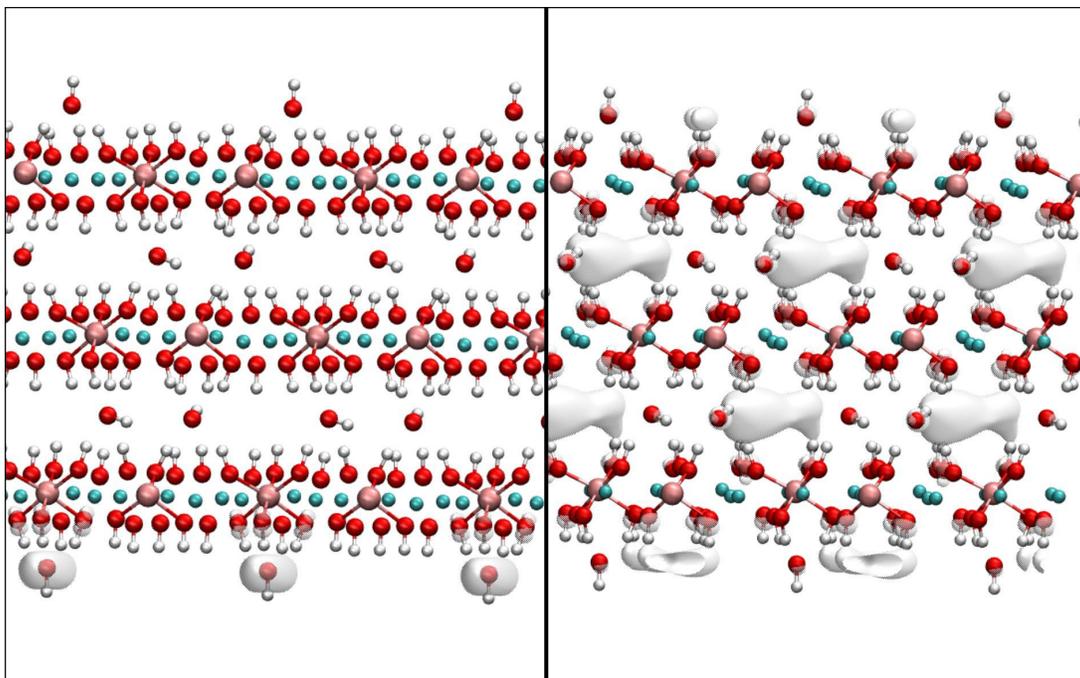


Figura 6.17. Isosuperficies de la densidad de estados de valencia y conducción para la superficie del LDH MgAl-OH con R=3.5.

Izquierda: Bandas de valencia. Rango de energía: -1.4 a -1.7 eV. Isosuperficie: 0.1 eV.
 Derecha: Bandas de conducción. Rango de energía: 1.3 a 2.5 eV. Isosuperficie: 0.03 eV

6.2.4 Adsorción del anión metóxido.

Con el objetivo de analizar los pasos del mecanismo en la reacción de cianoetilación de metanol catalizado por el LDH MgAl, se realizó la adsorción del anión metóxido junto con una molécula de agua sobre los modelos de superficie. Una vez que se optimizaron las estructuras se realizó un análisis geométrico de las mismas. Como resultado de la optimización en algunas estructuras se disoció la molécula de agua y se formó una molécula de metanol y en otros casos se mantuvo el anión metóxido. El comportamiento puede ser debido a un muestreo poco exhaustivo de las posiciones y orientaciones iniciales de los sistemas, sin embargo las diferencias de energía entre las estructuras para cada R son menores a 4 kcal/mol lo que indica que la regeneración del metanol es energéticamente factible.

Tomando la energía de las estructuras en las cuales se mantiene el anión metóxido, se calculó el cambio de energía por anión durante el proceso mostrado en la ecuación (40) y se muestra en la Tabla 9 para los LDH MgAl-OH con R=Mg/Al=2, 3 y 3.5.

Tabla 9. ΔE por anión para la reacción de adsorción de metanol sobre la superficie de los LDH MgAl-OH .

R	$\Delta E(\text{kcal/mol})$
2	-25.25
3	-29.84
3.5	-28.74

De acuerdo a los datos de la Tabla 9, la reacción de formación del anión metóxido y la adsorción sobre la superficie es más favorable para R=3, sin embargo la energía de la proporción R=3.5 es tan cercana que no se puede afirmar que haya un máximo en R=3.

En las estructuras optimizadas, el anión, ya sea CH_3O^- u OH^- , se ubica en sitios de la superficie cercanos a un átomo de aluminio formando puentes de hidrógeno con los grupos OH de la lámina. Una vez estabilizado el anión, la molécula neutra, ya sea agua o metanol, se posiciona cerca del anión en una orientación favorable para formar un puente de hidrógeno con el anión. Los sitios en donde se posicionan los aniones coinciden con la ubicación de los estados desocupados para los modelos de superficie LDH MgAl-OH que se muestran en el lado derecho de las figuras 6.15-6.16. La Figura 6.18 muestra la configuración

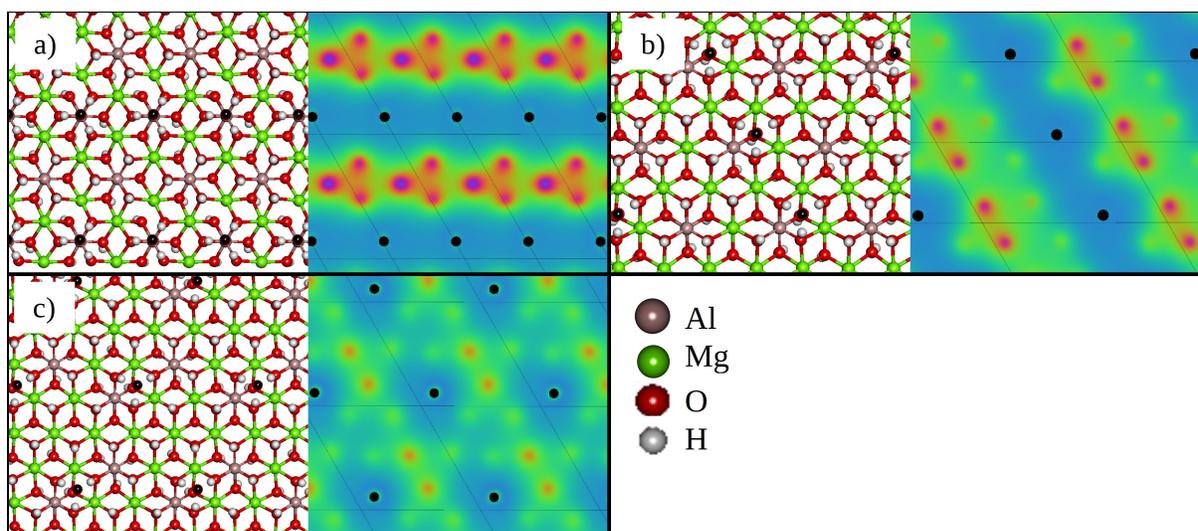


Figura 6.18. Gráficas de contorno de la densidad electrónica de los estados desocupados para a)R=2 b)R=3 y c)R=3.5 y estructura atómica de la superficie de los sistemas.

atómica de la superficie de los LDH junto con un corte de la densidad de los estados desocupados en el plano paralelo a la lámina de superficie, el plano se ubica entre la lámina y las especies adsorbidas. Las figuras se muestran en una perspectiva perpendicular al corte. Los puntos negros representan a los aniones OH^- de superficie. La densidad de estados de conducción aumenta con la progresión del color verde a rojo en la Figura 6.18 y se extiende sobre los sitios en donde se estabilizan los aniones, lo que indica que los estados desocupados actúan como sitios ácidos de Lewis confirmando la hipótesis planteada en la sección anterior.

Una posible explicación para el comportamiento de la actividad catalítica de los LDH en la reacción de cianoetilación de metanol es que la movilidad sugerida de los aniones en el bulto del material (sección 6.1.2) se conserve en la superficie, esto haría que una vez formado el anión metóxido, éste pudiera alejarse de la molécula de agua, evitando la regeneración de metanol y propiciando la disponibilidad del anión para el siguiente paso de la reacción. Para comprobar este mecanismo sería deseable calcular las superficies de energía potencial para los modelos de superficie, sin embargo, los cambios geométricos pequeños en la configuración de las láminas durante la reconstrucción de las superficies sugieren que las características del bulto son similares a las de la superficie.

6.2.5 Adsorción del anión metóxido aislado.

Para estudiar desde el punto de vista energético la interacción lámina-anión en el paso limitante de la

reacción de cianoetilación de metanol catalizada por LDH MgAl se adsorbió el ión metóxido en las superficies de los materiales con $R=Mg/Al=2, 3, \text{ y } 3.5$ y se calculó la interacción lámina-metóxido aislada. La energía de las superficies optimizadas de los LDH MgAl con CH_3O^- como anión de superficie, así como la energía de las moléculas de agua y metanol, fueron utilizadas para calcular el cambio energético de la reacción representada en la ecuación (41). Las ΔE por molécula de metanol calculadas fueron de $-6.05, -11.30$ y -28.22 kcal/mol para el LDH con $R=2, 3$ y 3.5 , respectivamente, es decir, que la reacción es energéticamente favorable. Además, con los datos calculados se hizo la comparación de las energías de adsorción para el anión metóxido a través de la ecuación (43) y se reportan en la Tabla 10 (Las diferencias de energía fueron estimadas con respecto a $R=3$).

Tabla 10. ΔE relativas para la energía de adsorción (energía de interacción) lámina-metoxi

R=Mg/Al	ΔE relativa (kcal/mol)
2	2.73
3	0
3.5	-5.99

Según los datos mostrados, la energía de interacción lámina-metóxido aumenta cuando R aumenta.

Los resultados energéticos presentados en la sección anterior sugieren que, en la reacción de cianoetilación del metano, la formación y adsorción del anión metóxido es ligeramente más favorable para el LDH MgAl con $R=3$. Una vez que se ha adsorbido el anión, con los resultados de la Tabla 10, se plantea que la energía de interacción debe ser moderada, si es muy fuerte el anión posiblemente quedará atrapado en la superficie y la reacción no tiene posibilidad de seguir, si la interacción es muy débil el anión es poco estable y podría reformarse el metanol o desprenderse sin que la molécula en el siguiente paso de reacción sea capaz de interaccionar. Bajo esta hipótesis $R=3$ tiene una energía de interacción lámina-metóxido favorable para la reacción.

Por otro lado, para los modelos de superficies con el ión metóxido adsorbido, se realizó un análisis de la estructura electrónica. Las DOS y sus proyecciones para los estados atómicos de $O(p)$ con una clasificación similar a los modelos de superficie con OH^- (Figura 5.5) son mostradas en las figuras 6.19 a la 6.21. En las figuras sólo se grafican los estados ocupados, el nivel de Fermi se ubica en el cero de energía y los estados por debajo de -16 eV no se muestran.

En las figuras se observa un pico inmediatamente bajo la energía de Fermi que tiene contribución mayoritaria de los O de los aniones metóxido, esta situación es parecida a lo que se observó en las DOS de los modelos de superficie con OH^- como anión de superficie, por lo tanto los estados ocupados de más alta energía son estados de superficie. Si se integra el pico mencionado puede calcularse el número de electrones

que hay en el rango de energía ya que los niveles bajo el nivel de Femi se encuentran ocupados. El pico de la proyección de carácter *p* de los oxígenos integra a 2 electrones por cada átomo de O, este es el par electrónico que tiene una alta probabilidad de participar en el siguiente paso de la reacción de cianoetilación de metanol, es decir, el ataque al doble enlace del acrilonitrilo(Figura 2.2).

Comparando las DOS de los modelos de bulto, de superficie con OH⁻ y de superficie con CH₃O⁻, con sus respectivas proyecciones, es posible identificar la fracción de las DOS que pertenece al bulto de los materiales y alinearlas con respecto a la DOS del bulto, como se muestra en la Figura 6.22. En la DOS del bulto existe una brecha de energía entre los estados de valencia y de conducción que se preserva en las otras DOS, sin embargo, la formación de la superficie y la presencia de los aniones de superficie resulta en la introducción de estados electrónicos dentro de esa brecha de energía.

Para los sistemas con el anión metóxido adsorbido, el pico de los estados de superficie tiene una separación de 0.84, 1.16 y 0.8 eV para R=2, 3 y 3.5 respectivamente, de los estados de bulto. Esto sugiere que los electrones en estados más inestables (de mayor energía) son aquellos en el LDH con R=3, y por lo tanto serán los electrones más disponibles en el segundo paso del mecanismo propuesto para la reacción de cianoetilación de metanol; el paso planteado como el limitante en la reacción.

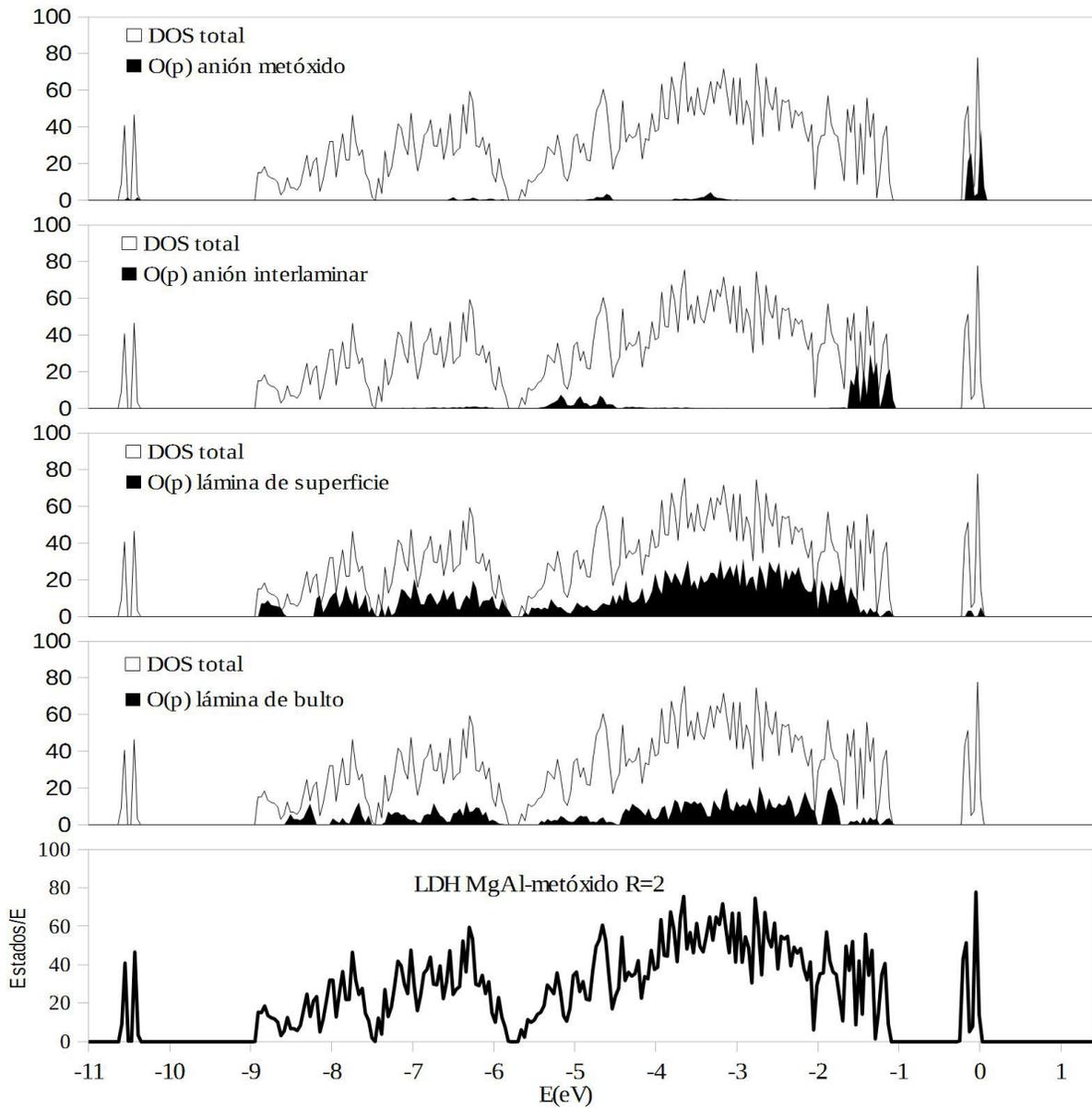


Figura 6.19. DOS y sus proyecciones en regiones atómicas O(p) para el sistema LDH MgAl R=2 con metóxido como anión de superficie.

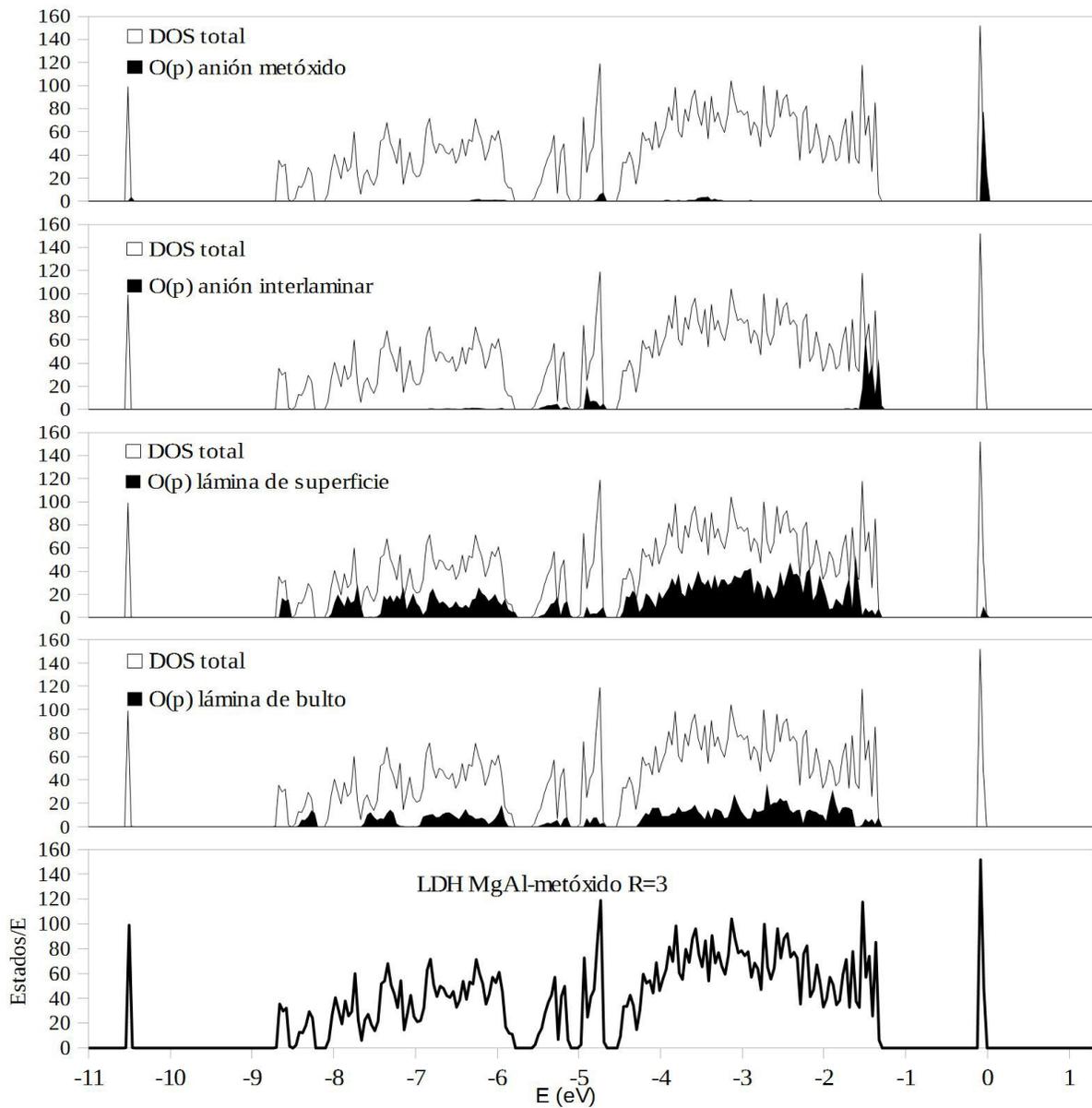


Figura 6.20. DOS sus proyecciones a regiones atómicas O(p) del sistema LDH MgAl R=3 con metóxido como anión de superficie.

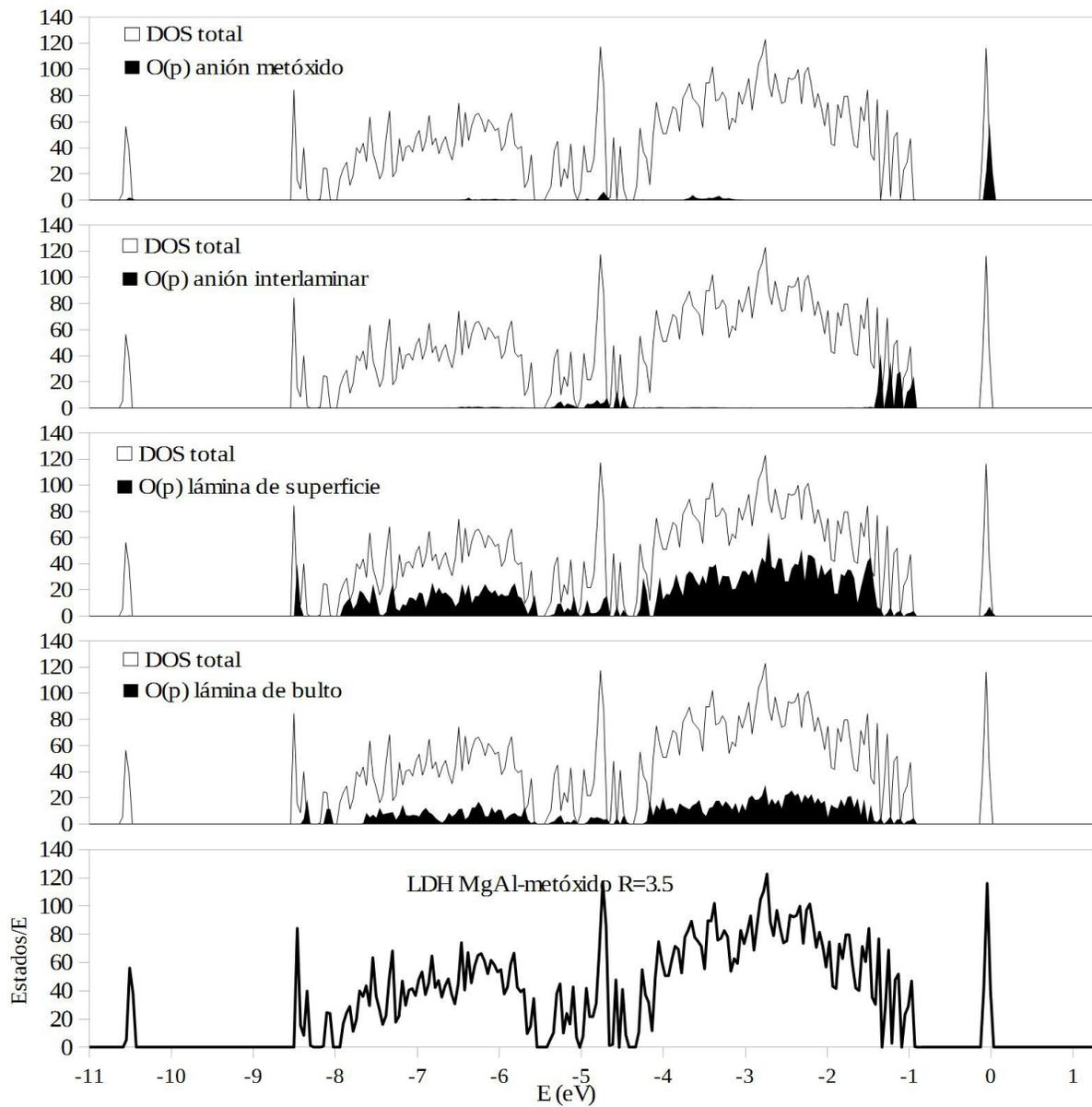


Figura 6.21. DOS y sus proyecciones en regiones atómicas O(p) del sistema LDH MgAl R=3.5 con metóxido como anión interlaminar.

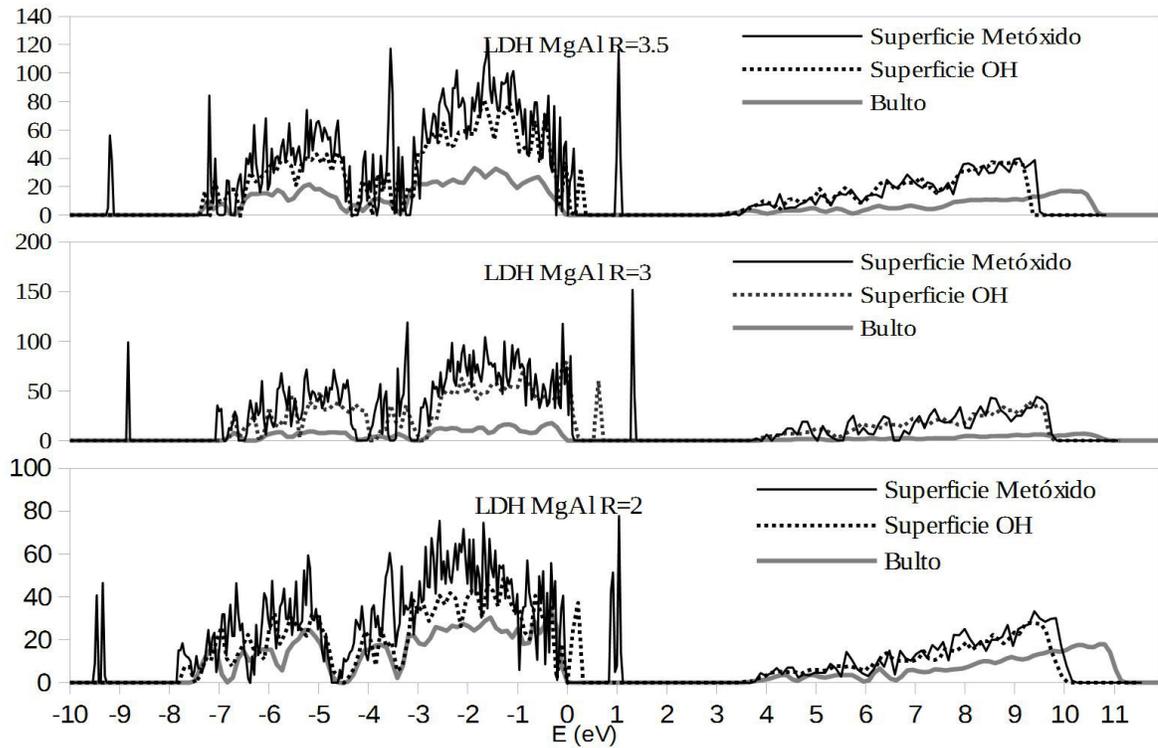


Figura 6.22. Comparación de la DOS de bulto y superficie para los sistemas LDH MgAl con R=2, 3 y 3.5

6.3 Cargas de Born

6.3.1 Perovskitas.

Para validar la metodología usada en este trabajo, se realizó el cálculo de las cargas de Born y la polarización espontánea en algunos materiales tipo perovskita. Los resultados de las cargas de Born, con un error promedio menor al 5% con respecto a los valores reportados, se muestran en la Tabla 11; en la tabla, A son los metales divalentes o trivalentes, B es Ti, O_n se refiere a los oxígenos en la estructura y n es la dirección de la perturbación en los átomos de oxígeno (ver Figura 5.6).

Se ha reportado que la polarización espontánea medida de forma experimental del KNbO_3 es de 0.40 e y del BaTiO_3 es 0.33 e. Los valores calculados para la polarización espontánea con la ecuación (44) y las

cargas de Born de la Tabla 11 son de 0.42 y 0.36 para KNbO_3 y BaTiO_3 respectivamente, es decir, valores con diferencias de 5% y 9%.

El cálculo de las polarizaciones espontáneas y los resultados de la Tabla 11, muestran que la metodología es capaz de reproducir resultados experimentales y cargas de Born reportadas en la literatura, con lo que se valida el uso del método.

Tabla 11. Cargas de Born(e) para los materiales tipo perovskita de prueba.
Los datos reportados se tomaron de [78].

	Z*_A	Z*_B	Z*_O ₁	Z*_O ₂
BaTiO ₃	2.73	7.65	-6.08	-2.16
Literatura.	2.75	7.16	-5.69	-2.11
SrTiO ₃	2.54	7.60	-6.04	-2.07
Literatura.	2.54	7.12	-5.66	-2.00
CaTiO ₃	2.61	7.73	-6.26	-2.06
Literatura.	2.58	7.08	-5.65	-2.00
PbTiO ₃	3.82	7.54	-6.30	-2.55
Literatura.	3.90	7.06	-5.83	-2.56

6.3.2 Cadenas infinitas y dímeros.

Para probar el uso de las cargas de Born en el análisis de los puentes de hidrógeno se realizaron cálculos sobre algunos sistemas modelo. Estos sistemas fueron las cadenas infinitas, los dímeros y los monómeros de ácido cianhídrico (HCN), 4-piridona ($\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}$), formamida (CH_3NO) y acetileno (C_2H_2). La Figura 6.23 muestra las curvas de energía respecto al parámetro a^{23} de la celda unitaria (el parámetro a es paralelo al crecimiento de la cadena) calculadas a partir de las ecuaciones (46) y (47). La energía de interacción se debe principalmente a la formación del puente de hidrógeno entre cada par de moléculas. De estas gráficas es posible seguir la formación de los puentes de hidrógeno y ubicar el mínimo de energía, es decir, la estructura más estable.

23 En el caso de los dímeros, a representa la distancia entre los centros de masa de las moléculas.

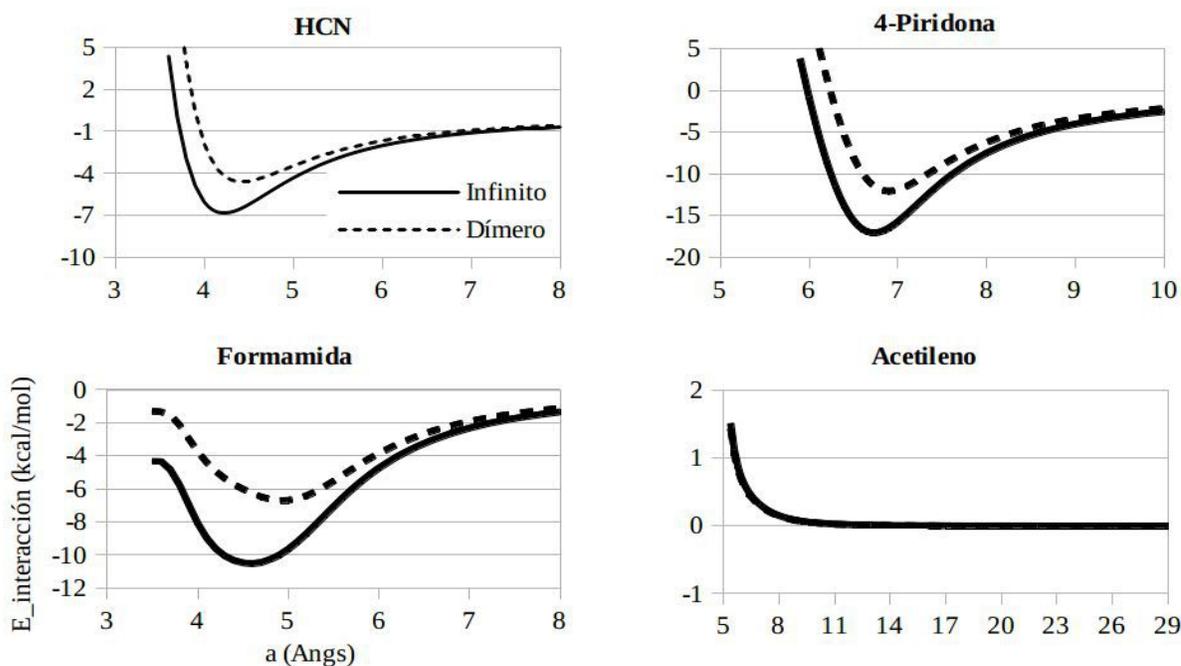


Figura 6.23. Curvas de energía de interacción de los sistemas modelo.

Para las cadenas infinitas, los valores de a en las estructuras de mínima energía son 4.20, 6.75 y 4.60 Å para HCN, 4-piridona y formamida. Para los dímeros los valores de a en las estructuras de mínima energía son: 4.40, 6.90 y 4.90 Å para HCN, 4-piridona y formamida. Las distancias del puente (aceptor-H) en los mínimos de energía para las cadenas infinitas son de 1.94, 1.61 y 1.72 Å para HCN, 4-Piridona y formamida. Las distancias del puente de H (aceptor-H) en los mínimos de energía para los dímeros son de 2.15, 1.75 y 1.82 Å para HCN, 4-Piridona y formamida respectivamente.

En las gráficas se puede observar que el mínimo de energía para los sistemas infinitos se encuentra en valores de a más pequeños que para los dímeros y la energía de disociación en los mínimos de las cadenas infinitas también es menor, este comportamiento es debido a la presencia de un efecto cooperativo inducido por el arreglo de puentes de hidrógeno existentes en las cadenas infinitas. En el caso del acetileno, los sistemas tienen una energía de interacción igual a cero cuando a es mayor a 9 Å aproximadamente, esto es debido a que las moléculas no interactúan entre sí, por ello este sistema fue elegido como blanco. Abajo de los 9 Å la energía aumenta puesto que las moléculas se encuentran muy compactas y las interacciones repulsivas son importantes en estos casos. El análisis de la cooperatividad en los sistemas modelo se estudió desde otro punto de vista en un trabajo de doctorado [79] desarrollado en el mismo grupo de investigación en que se realizó la presente tesis.

Para diferentes valores de a se realizaron perturbaciones en el átomo de H que forma el puente, desplazándolo a distancias entre 0 y 0.02 Angstroms en la dirección del enlace covalente donador-H y se calculó la carga de Born para cada perturbación. El donador es C para el HCN y N para la 4-piridona y la formamida. Inicialmente se realizaron perturbaciones en dos direcciones, elongando y comprimiendo el enlace covalente, sin embargo, los cálculos mostraron que las cargas de Born son simétricas en valor y de signo contrario, por lo que se decidió realizar las perturbaciones sólo en una dirección.

Las cargas de Born muestran, como se espera, un comportamiento lineal con respecto al tamaño de la perturbación. Se realizó una regresión lineal en las gráficas $Z_a(H)^{24}$ contra la perturbación para calcular las cargas a perturbación cero. Un ejemplo del procedimiento se muestra en la Figura 6.24.

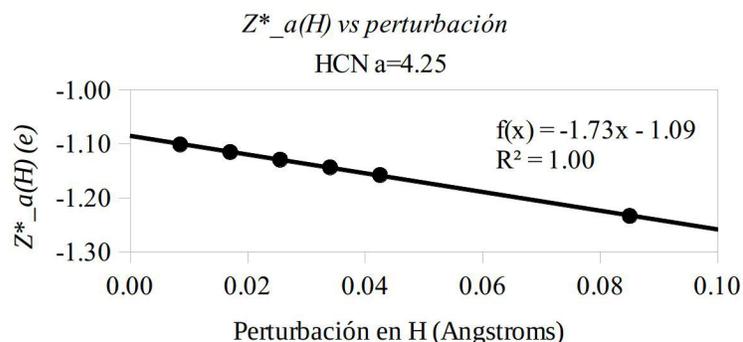


Figura 6.24. Carga de Born contra la perturbación sobre la posición del átomo de H. El sistema es el mínimo de energía y se muestra la ecuación de la regresión lineal.

Con los valores a perturbación cero se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 6.25, en cada gráfica las líneas horizontales indican el valor de a en el mínimo de energía. Las gráficas muestran que las cargas de Born tienen un valor más grande en la cadena que en el dímero a distancias al rededor del mínimo de energía para la cadena infinita y tienden al mismo valor a distancias grandes. El comportamiento se debe a que en la cadena infinita existe el fenómeno de cooperatividad por puentes de hidrógeno que estabiliza al sistema, esto se ve reflejado en la polarización y por lo tanto en el aumento de las cargas de Born.

A distancias muy grandes, donde la interacción del puente de hidrógeno no es apreciable, la carga de Born del H es pequeña. En este caso, la carga sólo se ve afectada por el enlace covalente del H con el átomo donador. También se calcularon las cargas de los átomos de H en los monómeros de cada sistema obteniendo los valores de 0.21, 0.25 y 0.13 e para HCN, 4-piridona y formamida respectivamente, estos valores son equivalentes a los dímeros y cadenas infinitas con valores de a muy grandes. A medida que se va formando el puente de hidrógeno, la carga se va haciendo más grande ya que se ve afectada tanto por la deformación del enlace covalente como por la presencia del puente de hidrógeno.

²⁴ La nomenclatura utilizada, $Z^*_a(H)$, indica que se mide la carga de Born para el átomo de H en la dirección del parámetro a .

La gráfica para el acetileno muestra que el valor de la carga de Born se mantiene constante a cualquier valor de a . Este sistema no forma puentes de hidrógeno, por lo tanto la carga de Born sólo se ve afectada por el enlace covalente C-H y no existe variación a diferentes valores de a .

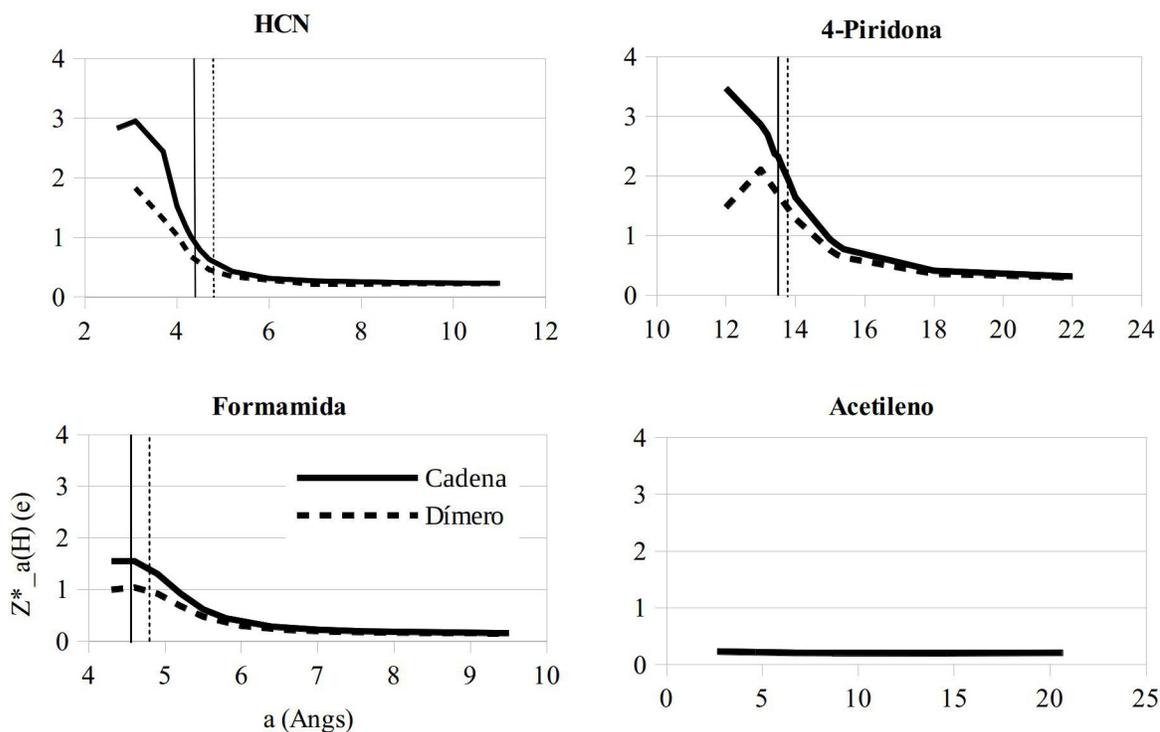


Figura 6.25. Cargas de Born contra el tamaño de la celda unitaria. Las líneas verticales muestran los valores de a en los que se encuentran los mínimos de energía.

Tabla 12. Cargas de Born (e) y energías de disociación (kcal/mol) en el mínimo de energía de las cadenas infinitas y dímeros de los sistemas de prueba.

	Cadenas infinitas		Dimeros	
	E_disociación	Z_a(H)	E_disociación	Z_a(H)
4-Piridona	-17.07	2.33	-12.08	1.45
Formamida	-10.53	1.55	-6.71	0.92
HCN	-6.83	1.09	-4.59	0.74

El valor de la carga de Born sobre el átomo de H y de la energía de disociación en las estructuras más estables se muestra en la Tabla 12. En esta tabla se observa una correlación entre el valor de la carga de Born y la energía del puente de hidrógeno que es casi lineal, por lo que se propone en este estudio que el cálculo de

las cargas de Born sobre el átomo de hidrógeno involucrado en un puente puede ser usado para clasificar la fuerza de la interacción.

6.3.3 Cargas de Born en hidróxidos dobles laminares.

Con la metodología establecida en la sección anterior se procedió a realizar el cálculo de las cargas de Born en los materiales tipo hidrotalcita MgAl-OH R=Mg/Al=2, 3 y 3.5 para las estructuras de menor energía en los modelos de bulto. Las cargas se estimaron para todos los átomos de hidrógeno en las estructuras: en los H laminares y en los H de los aniones interlaminares. En ambos casos las perturbaciones tuvieron valores entre 0 y 0.03 Angstroms. En cada desplazamiento se calculó la carga dinámica y con esa información, a través de un ajuste a una recta para la gráfica de carga contra desplazamiento, como la mostrada en la Figura 6.24, se obtuvo la carga de Born a desplazamiento 0.

Tabla 13. Cargas de Born (e) para los H en el bulto de los LDH MgAl-OH R=2, 3 y 3.5.

MgAl-OH R=3		MgAl-OH R=3.5		MgAl-OH R=2	
Con Puente	Sin puente	Con puente	Sin puente	Con puente	Sin puente
♣ 1.34	0.18	♣ 1.04	0.18	♣ 0.65	0.25
♣ 1.34	0.18	♣ 0.97	0.16	♣ 1.39	0.23
♣ 0.71		♣ 1.31	0.16	♣ 0.83	0.24
♣ 0.71		♣ 0.90	0.14	♣ 1.35	0.22
♣ 0.36		♣ 0.30	0.13	♥ 1.47	0.26
♣ 0.36		♥ 1.07	0.13	♥ 0.86	0.24
		♥ 1.54	0.20	♥ 0.65	
		♥ 0.27	0.19	♥ 1.51	
		♥ 1.36		♦ 0.68	
		♥ 0.68		♦ 0.84	
				♦ 1.34	
				♦ 1.45	
H del anión interlaminar					
0.06		0.14		0.03	
		0.21		0.17	
				0.15	

Las cargas de Born calculadas para el bulto de los LDH se muestran en la Tabla 13. Los átomos de hidrógeno se clasifican de acuerdo al ambiente químico que los rodea. Se indica si el átomo de H forma parte de los posibles puentes de hidrógeno de acuerdo al análisis geométrico (señalado en la tabla con los encabezados “Con puente” y “Sin puente”) y se agrupan los H que comparten el mismo aceptor (señalados

con los símbolos trébol, corazón y diamante).

De los datos presentados se puede ver que las cargas de Born con valores grandes pertenecen a los átomos de H que, según el análisis geométrico, son candidatos a formar puentes de hidrógeno, y las cargas con valores pequeños son de los H que no forman puentes. Sin embargo, las cargas de Born con valores altos no son todas iguales, esto da un indicio de que existen interacciones por puentes de hidrógeno de diferente magnitud y las cargas de Born son una buena herramienta para clasificarlas.

Por otro lado, las cargas de Born más grandes son del orden de magnitud de las cargas asociadas con puentes de hidrógeno de fuerza entre 10 y 12 kcal/mol (ver Tabla 12) Lo anterior sugiere que gran parte de la interacción interlaminar en las hidrotalcitas es debida a la formación de puentes de hidrógeno. Por ejemplo para MgAl-OH con R= 3 la interacción lamina-anión calculada anteriormente es 35.43 kcal/mol (ver Tabla 4); de acuerdo con las cargas de Born, en ese material se podrían estar formando al menos dos puentes de hidrógeno de fuerza del orden de 10 kcal/mol, esto es, los puentes de hidrógeno estarían contribuyendo con ~20 kcal/mol a la interacción interlaminar, que es más de la mitad de la energía de interacción total.

Tabla 14. Cargas de Born (e) para los protones en la superficie de los LDH MgAl-OH R=2, 3 y 3.5

MgAl-OH R=3		MgAl-OH R=3.5		MgAl-OH R=2	
Con puente	Sin puente	Con puente	Sin puente	Con puente	Sin puente
♣1.14	0.11	♣0.75	0.11	♣0.54	0.20
♣0.92	0.13	♣1.07	0.13	♣0.59	0.25
♣0.74	0.10	-	0.12	♣1.51	0.18
	0.09		0.16		
	0.17		0.12		
♥1.12	0.13	♥1.06	0.17	♥1.07	0.16
♥0.90	0.13	♥0.81	0.18	♥0.48	0.24
♥0.78	0.14	♥0.87	0.13	♥1.07	0.19
	0.10		0.12		
			0.14		
			0.17		
H del anión de superficie.					
	0.07		0.10		0.03
	0.07		0.07		0.04

El siguiente paso fue calcular las cargas en los átomos de H de las superficies y compararlas con los del bulto. Los valores obtenidos se reportan en la Tabla 14. Según los valores estimados, se pueden clasificar las especies que participan en la formación de puentes de hidrógeno y las que no, pues sus valores tienen

diferencias grandes con los calculados para los átomos con poca posibilidad (de acuerdo al análisis geométrico) de participar en una interacción tipo puente de hidrógeno. Los átomos que no forman puentes tienen valores de cargas de Born menores a $0.25e$, tanto para el bulto como para la superficie, sin embargo, los valores de las cargas de Born de los átomos que forman puentes de hidrógeno muestran diferencias entre los materiales de bulto y superficie con las mismas R. Si consideramos como átomos que participan en la formación de puentes de H a todos aquellos con valores de cargas de Born arriba de $0.4e$, el promedio de cargas en los sistemas en bulto, tienen valores ligeramente superiores a los promedios en la superficie ($0.2e$), lo que podría tener origen en el efecto cooperativo mostrado en la Tabla 4, sin embargo se necesitan estudios más detallados para afirmar esta conclusión.

7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

7.1 Conclusiones.

Siguiendo la organización del presente escrito, las conclusiones se dividen en tres categorías: análisis del bulto, análisis de las superficies y cargas de Born.

En cuanto al análisis de bulto, se ha demostrado que la metodología reproduce los parámetros geométricos experimentales, dando validez al estudio aquí presentado. Se demuestra, a través del análisis de las superficies de energía potencial, que en los LDH MgAl-OH el número de sitios preferentes para el anión interlaminar es mayor para la proporción $R=Mg/Al=3$, además las barreras energéticas entre estos sitios es menor para esa misma proporción. Las barreras energéticas se relacionan directamente con la movilidad y la conductividad iónica, de esta forma se concluye que las diferencias en conductividad iónica observadas experimentalmente tienen su origen en las barreras energéticas entre sitios estables y no en la energía de interacción lámina-anión como se planteó en la hipótesis. A través del análisis geométrico, se demuestra que la estabilización de las barreras se da por la formación de interacciones por puentes de hidrógeno entre el anión interlaminar y las láminas de los materiales, el número de puentes de hidrógeno formados es mayor para $R=3$.

En el caso del LDH con cloruro como anión interlaminar, la conclusión es similar, existen menos sitios preferentes para el anión y las barreras entre ellos son más altas, restringiendo la posible difusión. Este resultado explica la razón por la cual el desplazamiento del anión Cl^- en reacciones de intercambio iónico y su movilidad iónica son menores que en el caso del OH^- .

En cuanto a los modelos de superficie, se ha diseñado un modelo adecuado para realizar estudios detallados evitando la formación de dipolos artificiales y consiguiendo tener una parte representativa del bulto y de la superficie. Es importante hacer notar nuevamente que hasta la escritura de esta tesis no se ha reportado algún modelo detallado para el estudio de la superficie de los LDH con métodos ab-initio. A través del cálculo de las energías de interacción se muestra que la fuerza de interacción lámina-anión es mayor mientras $R=\text{Mg}/\text{Al}$ es menor, esto refuerza la conclusión de que la hipótesis inicial es incorrecta, por otro lado se demostró que existe un efecto cooperativo en los LDH, y que éste es ligeramente mayor en $R=3$. Se determinó la presencia de sitios básicos de Brönsted, designándolos a los estados de valencia, y sitios ácidos de Lewis, relacionándolos con los estados de conducción en las superficies de los materiales mediante el análisis de la DOS, las proyecciones a estados atómicos y la descomposición por ventanas de energía. Ambos sitios son necesarios para que la reacción de cianoetilación de metanol catalizada por LDH se lleve a cabo según el mecanismo propuesto experimentalmente. Se corrobora que los sitios básicos son los aniones de compensación de carga de la superficie y se sitúa a los sitios ácidos en una región específica no ligada a un átomo en particular pero cercano al átomo trivalente (Al). A través de estudios de adsorción del anión metóxido junto con una molécula de agua sobre las superficies, se demuestra que el primer paso de la reacción de cianoetilación de metanol (la abstracción del protón de la molécula de metanol) es ligeramente más favorable en energía para el LDH MgAl con $R=3$ y se corrobora que los estados de conducción actúan como sitios ácidos de Lewis al estabilizar al anión producido.

La adsorción del anión metóxido sobre los modelos de superficie permitió observar la tendencia de la energía de interacción superficie-metóxido: la energía de adsorción aumenta cuando R crece. En base a ello, se propone que la energía de interacción superficie-anión debe ser moderada para que el siguiente paso de la reacción se pueda llevar a cabo, sin embargo se necesitan estudios más detallados para comprobar esta propuesta.

El análisis de la DOS de los modelos de superficie, sus proyecciones a estados atómicos y la

comparación con las DOS de los modelos de bulto, muestran que la formación de la superficie resulta en la inserción de estados electrónicos inmediatamente arriba del nivel de Fermi de las DOS de bulto, los nuevos estados tienen alta contribución del oxígeno del anión de superficie y contienen a los electrones que participan en los dos primeros pasos de la reacción de cianoetilación de metanol; en el primero son los electrones no enlazados del anión OH^- , y en el segundo, los electrones del anión metóxido. La energía de los estados de superficie de los LDH con el anión metóxido adsorbido es mayor para $R=3$, lo que indica que estos estados son los más disponibles para el siguiente paso en la reacción, el paso limitante. Esto explicaría la actividad catalítica de $R=3$.

Por otro lado, se sugiere un nuevo mecanismo para el paso limitante de la reacción, que involucra la movilidad del anión metóxido: una vez que se genere el anión, este debe migrar por la superficie para separarse de las moléculas de agua y evitar la regeneración del metanol, el mecanismo propuesto sólo es válido si el comportamiento energético de las superficies de energía potencial para el bulto se conserva en la superficie.

Finalmente, se ha demostrado la confiabilidad en el uso de las cargas de Born al reproducir resultados experimentales para la polarización espontánea en materiales tipo perovskita y se ha sugerido, por los experimentos planteados en los sistemas modelo de HCN, 4-piridona, formamida y acetileno, que estas pueden ser una herramienta para el análisis de las interacciones por puentes de hidrógeno y su efecto cooperativo. La estimación de las cargas de Born en los H de los LDH refuerzan la observación de la existencia de los puentes de hidrógeno a la que se llega por un análisis geométrico y además, dan indicios de que existen interacciones de distinta magnitud. El análisis de las cargas de Born es un campo de la presente investigación que aún no se encuentra totalmente concluido, sin embargo, se espera que este sea el primer paso para el estudio de las interacciones por puentes de hidrógeno con esta metodología.

7.2 Perspectivas

Con la finalidad de continuar el presente estudio se plantean algunas perspectivas.

Se desea realizar el estudio de la estructura electrónica del LDH con anión Cl^- como anión de

compensación de carga, es decir, el cálculo de la estructura de bandas y la densidad de estados de los modelos de bulto y superficie para verificar si la tendencia en la aparición de estados por la formación de la superficie prevalece con diferentes aniones.

Se propone el cálculo de la superficie de energía potencial para los modelos de superficie para sustentar la hipótesis de que la difusión de los iones en la superficie de los LDH es importante para la reacción de cianoetilación de metanol.

Otra perspectiva es aplicar la metodología propuesta en esta tesis para el estudio de LDH con otras composiciones: cambiar a los cationes que componen a las láminas, absorber otros aniones en el espacio interlaminar y adsorber distintos aniones en los modelos de superficie, así como extender el estudio con la presencia de moléculas de agua tanto en el espacio interlaminar como en la superficie de los LDH.

Finalmente se plantea profundizar el estudio de las cargas de Born para encontrar relaciones cuantitativas, y no sólo cualitativas, de las cargas contra la fuerza y la naturaleza de las interacciones por puentes de hidrógeno y aplicarlas a otro tipo de sistemas complejos.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] F. Li, X. Duan, *Application of layered double hydroxides en Layered Double Hydroxides*, vol. 119: 193-223, Editado por X. Duan, D.G. Evans, de la serie *Structure and Bonding*. Springer. Alemania, 2006.
- [2] K. Tadanaga, Y. Furukawa, A. Hayashi, M. Tatsymisago, *J. Electrochem. Soc.* **159**, 4: B368-B370 (2012).
- [3] H. C. Greenwell, W. Jones, P. V. Conveyney, S. Stackhouse, *J. Mater. Chem.* **16**: 708-723 (2006).
- [4] C. Cuautli. *Estudio teórico del material tipo hidrotalcita Mg/Al-OH*. Tesis de maestría. Universidad Autónoma Metropolitana. México D.F. (2012).
- [5] C. Cuautli, J. Ireta, *J. Chem. Phys.* **142**: 094704 (2015).
- [6] C. Hochstetter, *J. Prakt. Chem.* **27**, 375-378 (1842).
- [7] E. Manasse, *Atti Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb.* **24**: 92 (1915).
- [8] G. Aminoff, B. Broomé, *K. Svenska Vetensk. Akad. Handl.* **9**, 3(5):23 (1930).
- [9] W. Feitknecht, M. Gerber, *Helv. Chim. Acta* **25**: 131-137 (1942).
- [10] H. F. W. Taylor, *Miner Mag.* **37**, 287: 338-342 (1969).
- [11] H. F. W. Taylor, *Miner Mag.* **39**, 304: 377-389 (1973).
- [12] R. Allmann, *Acta Crystallogr., Sec. B* **24**: 972-977 (1968).
- [13] M. Strongin, O. F. Kammerer, J. E. Crow, R. D. Parks, D. H. Douglass, Jr., M. A. Jensen, *Phys. Rev. Lett.* **21**, 18: 1320-1323 (1968).
- [14] D. G. Evans, R. C. T. Slade, *Structural aspects of layered double hydroxides en Layered Double Hydroxides*, vol. 119: 1-87, editado por X. Duan, D.G. Evans, de la serie *Structure and Bonding*. Springer. Alemania, 2006.

- [15] P. S. Braterman, Z. P. Xu, F. Yarberry, *Layered Double Hydroxides en Handbook of Layered Materials*, editado por S. M. Auerbach, K. A. Carrado, P. K. Dutta. Marcel Dekker Inc, N. Y., 2004.
- [16] I. Paush, H.-H. Lohse, K. Schürmann and R. Allmann. *Clays Clay Miner.* **34**, 5: 507-510 (1986).
- [17] P. J. Sideris, U. G. Nielsen, Z. Gan, C. P. Grey, *Science* **321**, 5885: 113-117 (2008).
- [18] A. Trave, A. Selloni, A. Goursot, D. Tichit, J. Weber, *J. Phys. Chem. B* **106**, 47: 12291-12296 (2002).
- [19] A. S. Bookin, V. A. Drits, *Clays Clay Miner.* **41**, 5: 551-557 (1993).
- [20] A. S. Bookin, V. I. Cherkashin, V. A. Drits, *Clays Clay Miner.* **41**, 5: 558-564 (1993).
- [21] S. P. Newman, W. Jones, P. O'Connor, D. N. Stamires, *J. Mater. Chem.* **12**: 153-155 (2002).
- [22] W. N. Budhysutanto, D. van Agterveld, E. Schomaker, A. G. Talma, H. J. M. Kramer, *App. Clay Sci.* **48**, 208-213 (2010).
- [23] J. Sanchez-Valente, H. Pfeiffer, E. Lima, J. Prince, J. Flores. *J. Catal.* **279**: 196-204 (2011).
- [24] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.* **221**: 474-482 (2004).
- [25] J. Lopez, J. Sanchez-Valente, J.-M. Clacens, F. Figueras, *J. Catal.* **208**, 30-37 (2002).
- [26] F. Figueras, J. Lopez, J. Sanchez-Valente, T. T. H. Vu, J.-M. Clacens, J. Palomeque. *J. Catal.* **211**: 144-149 (2002).
- [27] K. Koteswara Rao, M. Gravelle, J. Sanchez-Valente, F. Figueras, *J. Catal.* **173**: 115-121 (1998).
- [28] H. Pfeiffer, L. Martínez, E. Lima, J. Flores, M. A. Vera, and J. Sanchez-Valente, *J. Phys. Chem. C* **114**: 8485-8492 (2010).
- [29] H. Kim, Y. Yamazaki, J.-D. Kim, T. Kudo, I. Honma, *Solid State Ionics* **181**: 883-888 (2010).
- [30] Y. Furukawa, K. Tadanaga, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Solid State Ionics* **192**: 185-187 (2011).
- [31] V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *J. Inorg. Chem.* **34**, 4: 883-892 (1995).
- [32] S. Miyata. *Clays Clay Miner.* **23**: 369-375 (1975).
- [33] Q. Li, R. J. Kirkpartrick. *Am. Mineral.* **92**: 397-402 (2007).
- [34] D. Tichit, M. N. Bennani, F. Figueras, R. Tessier, J. Kervennal, *App. Clay Sci.* **13**: 401-415 (1998).
- [35] R. L. Frost, R. Scholz, A. Lopez, F. L. Theiss. *Spectrochim. Acta, Part. A* **118**: 187-191 (2014).
- [36] J. Wang, A. G. Kalinichev, J. E. Amonette, R. J. Kirkpartrick, *Am. Mineral.* **88**, 2-3: 398-409 (2003).
- [37] Q. Xu, Z. Ni, J. Mao. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **915**: 122-131 (2009).
- [38] H. Yan, M. Wei, J. Ma, D. G. Evans, X. Duan. *J. Phys. Chem. A* **114**: 7369-7376 (2010).
- [39] M. Thyveetil, P. V. Coveney, J. L. Suter, H. C. Greenwell, *Chem. Mater.* **19**: 5510-5523 (2007).
- [40] K. Yu, J. R. Schmidt, *J. Phys Chem. C* **115**, 5: 1887-1898 (2011).
- [41] G. R. Desiraju. *Angew Chem Int.* **50**: 52-59 (2011).
- [42] A. Stroppa, D. Di Sante, S. Horiuchi, Y. Tokura, D. Vanderbilt, S. Picozzi, *Phys Rev. B* **84**: 014101 (2011).
- [43] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**: B864-B871 (1964).
- [44] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev. A* **140**: 1133 (1965).
- [45] P. A. M. Dirac, *Proc. Cambridge Phil. Soc.* **26**: 376-385 (1930).
- [46] Y. Tal, R. F. W. Bades, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **12**: 153-168 (1978).

- [47] J. P. Perdew, W. Yue, *Phys. Rev. B* **33**: 8800-8802 (1986).
- [48] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**: 3865-3868 (1996).
- [49] J. Ireta, J. Neugenbauer, M. Scheffler, *J. Phys. Chem. A* **108**, 26: 6592-5698 (2004).
- [50] F. Bloch, *Z. Phys.* **52**: 556-560 (1928).
- [51] D. J. Chadi, M. L. Cohen, *Phys. Rev. B* **8**: 5747(1973).
- [52] J. D. Joannopolus, M. L. Cohen, *J. Phys. C* **6**: 1572 (1973).
- [53] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, *Phys. Rev. B* **13**: 5188 (1976).
- [54] L. J. Sham, M. Schluter, *Phys. Rev. Lett.* **51**: 1888 (1983).
- [55] J. P. Perdew, M. Levy, *Phys Rev. Lett.* **51**: 1884-1887 (1983).
- [56] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, J. D. Joannopoulos, *Rev. Mod. Phys.* **64**, 4: 1045-1077 (1992).
- [57] P. E. Blöchl, J. Kästner, D. J. Fröst, *Electronic structure methods: Augmented Waves, Pseudopotentials and the Projector Augmented Wave Method en Handbook of materials modeling*, Springer, Sidney Yip, 2005.
- [58] P. E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **50**, 24: 17953-17979 (1994)
- [59] O. F. Mossotti, Mem. di Mathem. e Fisica en *Modena* **24**: 49 (1850).
- [60] D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B* **41**: 7892 (1990).
- [61] O. K. Andersen, *Phys Rev. B* **12**: 3060 (1975).
- [62] R. Resta, *Ferroelectrics* **136**: 51-55 (1992).
- [63] R. Resta, *Rev. Mod. Phys.* **66**: 899 (1994).
- [64] R. D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Phys Rev B* **47**: 1651 (1993).
- [65] Ph. Ghosez, J.-P. Michenaud, X. Gonze, *Phys. Rev. B* **58**, 10: 6224 (1998).
- [66] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **47**: 558 (1993).
- [67] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **49**: 14251 (1994).
- [68] G. Kresse, J. Furthmüller, *Comput. Mat. Sci.* **6**: 15 (1996).
- [69] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **54**: 11169 (1996).
- [70] J. Neugebauer, M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **46**: 16067 (1992).
- [71] D. S. Sholl, J. A. Steckel, *Density Functional Theory. A practical introduction*. John Wiley & Sons, 2009.
- [72] W. Zhong, R.D. King-Smith, D.Vanderbilt. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 22: 3618 (1994).
- [73] M. D. Esrafil, P. Fathei, M. Solimannejad, *Comput. Theor. Chem.* **1022**: 115:120 (2013).
- [74] M. Masella, J-P. Flament, *Molecular Simulation* **24**: 131-156 (2000).
- [75] K. Miyazaki, Y. Asada, T. Fukutsuka, T. Abea, L. A. Bendersky, *J. Mater. Chem. A* **1**: 14569 (2013).
- [76] Richard J. D. Tilley, *Understanding solids: The ciencia of materials*, Segunda edición, Ed. Wiley, 2013.
- [77] C. L. Perrin, J. B. Nielson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **48**: 511-44 (1997).
- [78] W. Zhong, R. D. King-Smith, D. Vanderbilt, *Phys. Rev. Lett* **72**, 22: 3618 (1994).
- [79] J. A. Nochebuena. *Estudio teórico de la formación de fibras amiloides*. Tesis de doctorado. Universidad

BIBLIOGRAFÍA

Autónoma Metropolitana. México D.F. (2015).