



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ESTUDIO MOLECULAR DEL PROCESO CATALITICO  
DE LA DESINTEGRACION DE AROMATICOS  
EN CAVIDADES ZEOLITICAS

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

P R E S E N T A :

**FIS. IRINEO PEDRO ZARAGOZA RIVERA**



MEXICO, D. F., CD. UNIVERSITARIA,

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

274602 1999



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

En esta etapa de mi vida espero contribuir con este trabajo al enriquecimiento y acervo científico mexicano. Espero sea una aportación a la sociedad mexicana para el desarrollo de la ciencia y la técnica de nuestro país.

Agradezco a dos instituciones que han sido partes principales en mi formación:

Universidad Nacional Autónoma de México.

Instituto Mexicano del Petróleo.

Agradezco al Dr. Miguel Castro Martínez por haberme dirigido la tesis y por el apoyo que siempre me brindo en la culminación de este trabajo.

Agradezco al M. En C. José Manuel Martínez Magadán por haberme asesorado la tesis.

Agradezco a los profesores e investigadores de la UNAM.

Dr. Luis Enrique Sansores Cuevas.

Dr. Pablo de la Mora y Palomar Askinasy.

Dr. Rubén Santamaría Ortiz.

Dr<sup>a</sup> Marcela Regina Beltrán Sánchez.

Dr. Chumin Wang Chen.

Por sus valiosos comentarios y por ser parte del jurado.

## INDICE

INTRODUCCIÓN.....	1
<b>CAPITULO 1</b>	
ANTECEDENTES.....	6
1.1 ANTECEDENTES TEÓRICOS DE LA INTERACCIÓN DE LAS ZEOLITAS CON LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS: BENCENO TOLUENO.....	8
1.2 ASPECTOS FENOMENOLOGICOS DE LA INTERACCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS CON ZEOLITAS.....	13
1.2.1 Investigación de NMR de la Adsorción del Benceno en una Zeolita NaY Deshidratada.....	13
1.2.2 Los Sitios Ácidos de la Zeolita HY en Vapor, Activando al Benceno para la Semi-Alquilación e Hidrogenación.....	15
1.2.3 Desintegración de Cadenas Largas de Alquil-Arómicos en la Zeolita USY como Catalizador.....	16
1.2.4 Desactivación y Ruptura de la HZSM-5 Durante la Efilación del Tolueno...17	
<b>CAPITULO 2</b>	
MÉTODOS EMPLEADOS PARA CALCULAR INTERACCIONES MOLECULARES.....	19
2.1 TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD.....	21
2.1.1 Conjunto de las funciones base numéricas.....	25
2.1.2 Integración numérica.....	27
2.2 MÉTODO DE APROXIMACION SEMIEMPÍRICA.....	29
2.2.1 Método Semiempírico CNDO.....	31
2.2.2 Método Semiempírico INDO.....	35
<b>CAPITULO 3</b>	
ESTUDIO DE LOS MODELOS ESTRUCTURALES DE LAS ZEOLITAS HZSM-5 Y HY.....	38
3.1 Estudio y caracterización de los sitios ácidos en la zeolita HZSM-5 usando DFT/BLYP.....	38
3.2 Estudio y caracterización de los sitios ácidos en la zeolita HY usando DFT/BLYP.....	47
<b>CAPITULO 4</b>	
ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD Y DESINTEGRACIÓN DE LOS AROMATICOS DENTRO DE LAS CAVIDADES ZEOLITICAS MEDIANTE EL METODO SEMIEMPÍRICO ZINDO (INDO/2).....	53
4.1 Estudio de la Adsorción y Desintegración del Benceno en la Zeolita HZSM-5.....	55
4.2 Estudio de la Adsorción y Desintegración del Benceno en la Zeolita Y.....	57
4.3 Estudio de la Adsorción y Desintegración del Tolueno en la	

Zeolita HZSM-5.....	59
4.4 Estudio de la Adsorción y Desintegración del Tolueno en las Zeolita HY...	61
4.5 Estudio de la Adsorción y Desintegración del Fenol en la Zeolita HZSM-5.....	63
4.6 Estudio de la Adsorción y Desintegración del Fenol en la zeolita HY.....	65

## **CAPITULO 5**

<b>ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DE LOS HIDROCARBUROS AROMATICOS DENTRO DE LA CAVIDAD DE LA ZEOLITA HZSM-5 MEDIANTE LA METODOLOGÍA DFT /BLYP .....</b>	<b>69</b>
5.1 Cálculos para simples configuraciones de la interacción del benceno con la zeolita HZSM-5.....	71
5.2 Optimización de la geometría en la interacción del benceno con la zeolita HZSM-5 mediante DFT.....	74

## **CAPITULO 6**

<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>79</b>
<b>Referencias.....</b>	<b>81</b>

## INTRODUCCIÓN

La mayoría de los procesos en la obtención de nuevos productos derivados del petróleo, tales como polímeros y gasolina de alto octanaje, entre otros, así como el diseño u obtención de nuevos catalizadores, se encuentran en desarrollo e investigación. Se ha observado que en este tipo de investigaciones, altamente complejas, hay una tendencia cada vez mayor hacia el uso del Diseño Molecular Asistido por Computadora (DMAC). En efecto, el empleo de este tipo de herramientas teóricas sobre sistemas de interés industrial o tecnológico ha probado ser de gran utilidad ya que se pueden obtener, en principio y de manera muy económica, nuevos materiales (con las propiedades estructurales deseadas) que ayuden a la optimización y mejoras de los procesos catalíticos [67].

Los catalizadores juegan un papel importante en muchos procesos físico-químicos, como es el caso de la industria del petróleo. Las transformaciones químicas de los hidrocarburos del petróleo dan lugar a la aparición de nuevos compuestos que son de gran utilidad en la industria y en la vida diaria. Los catalizadores permiten disminuir la energía de activación de las reacciones químicas para aumentar con ello su velocidad y disminuir la temperatura del proceso.

Existen dos tipos de catálisis, la homogénea y la heterogénea. Durante la catálisis homogénea el catalizador y las sustancias con las que reaccionan forman un sistema homogéneo, por ejemplo, mezclas gaseosas o disoluciones líquidas. En la catálisis heterogénea, el catalizador se encuentra usualmente en fase sólida, y las sustancias o reactivos en estado gaseoso o líquido. En la industria del petróleo se realizan investigaciones intensas para mejorar y entender los procesos catalíticos relacionados con la obtención de combustibles. A pesar de la importancia y el gran uso de este tipo de procesos catalíticos, la búsqueda de nuevos catalizadores o el mejoramiento de los ya existentes ha sido empírica. Se sabe, por ejemplo, que en ellos puede ocurrir la desintegración (cracking) catalítica, isomerización, reformación, alquilación, etc. En estos procesos es necesario comprender y conocer en detalle la parte química que se lleva a cabo sobre las superficies sólidas durante el proceso catalítico. Sin embargo, los métodos y estrategias necesarias para llevar a cabo esto no se ha desarrollado lo suficiente como para permitir el diseño de catalizadores heterogéneos

sin realizar estudios experimentales extensivos, por lo que se ha propuesto desarrollar catalizadores mediante el uso de las técnicas fundamentales de la física y la química, tales como los involucrados en los estudios a escala molecular.

El remplazo de los catalizadores utilizados en la desintegración de las fracciones pesadas del petróleo, tales como las arcillas ácidas y las silica-alumina amorfa, por catalizadores que involucran a las zeolitas causan un incremento en la conversión y producción de la gasolina, así como una disminución en la formación de coque y gas seco. Los antiguos materiales catalizadores, más comúnmente usados, proveían a la gasolina con un menor número de octano, esta falta de octano fue parcialmente recuperada al operar las unidades de Desintegración Catalítica de lecho Fluidizado (FCC en inglés), a mayor intensidad y por la adición de tetraetil (TEL) o tetrametil (TML) de plomo, obteniéndose como resultado un incremento en el octanaje de la gasolina. Por otro lado, con el desarrollo de los convertidores catalíticos fue que apareció la gasolina sin plomo a principios de los 80's en los Estados Unidos. El contenido de plomo en la gasolina era de 1.1 g/gal, en 1988 el nivel de plomo promedio en la gasolina descendió a 0.1 g/gal. Esto forzó a las refinerías a buscar alternativas para reunir los requerimientos del aumento de octano. Los componentes de la gasolina contienen compuestos que se obtienen por diferentes procesos de refinación del gasóleo, cada uno de ellos produce diferente composición química y número de octano. En las refinerías se produce gasolina con mayor octanaje mediante los procesos de alquilación, isomerización, reformación y desintegración [68].

La clasificación del octanaje para una mezcla determinada de gasolina, depende de la concentración relativa de diferentes hidrocarburos en la mezcla, los aromáticos son los que se clasifican con mayor octanaje seguido de las n-parafinas con menor octanaje, las olefinas los naftenos y mezclas de parafinas se encuentran en la parte intermedia. También es necesario conocer que la clasificación del octanaje en la gasolina FCC, se ve afectado por tres factores principales; a) composición y propiedades del gasóleo, b) variables del proceso y c) catalizador [68].

El diseño de catalizadores que produzcan un aumento en el octanaje de la gasolina esta enfocado actualmente en el estudio de los materiales zeolíticos. Algunos catalizadores

contienen componentes aditivos que incrementan el octanaje, cada uno incorporado en la matriz del catalizador, o como una partícula aparte separada; ambos componentes, la zeolita y la matriz, afectan el nivel de octano para la gasolina FCC, siendo la zeolita la componente principal.

De acuerdo a su composición la mayoría de los catalizadores pueden ser clasificados de la siguiente manera. i) Catalizador que contiene una zeolita HY para aumentar el nivel de octanaje en una matriz catalíticamente inerte. ii) Catalizador que contiene una zeolita HY para aumentar el nivel de octanaje en una matriz activa. iii) Catalizador que contiene una zeolita HY para aumento del nivel del octanaje con intercambio de una tierra rara, y un aditivo tal como una zeolita HZSM-5. Los catalizadores i) e ii) también pueden aumentar su nivel de octano al anexas una tierra rara en la zeolita HY [68].

La zeolita es el componente principal responsable de la actividad del catalizador, así como de su selectividad y estabilidad (catalítica, hidrotérmica y térmica). Las zeolitas se utilizan como catalizadores para aumentar el octanaje cuando se cambia su estructura molecular. El cambio se realiza entre los átomos de silicio y de aluminio. El resultado numérico para la razón entre silicio y aluminio afecta notablemente a las propiedades fisicoquímicas de la zeolita y tiene un impacto significativo en sus propiedades catalíticas, tales como selectividad, estabilidad y nivel de octano de la gasolina FCC.

Los avances en la química cuántica y en la dinámica molecular se han desarrollado de tal forma que en la actualidad son un potencial de gran utilidad para resolver problemas en la industria, con un sin número de aplicaciones de nuevos materiales, como es el caso de los catalizadores. Estos avances han sido posibles gracias a la tecnología que existe en cómputo, así como al desarrollo reciente de nuevos métodos de la Química Cuántica. El diseño asistido por computadora se utiliza en las áreas de ciencia de materiales, en biotecnología y la tecnología química e industria del petróleo.

El objetivo de este trabajo de tesis consiste en estudiar las propiedades electrónicas de las zeolitas mediante modelos teóricos, y en particular, conocer el comportamiento catalítico de estos materiales en el proceso de desintegración de los aromáticos. Por lo que el planteamiento del problema inicia con el estudio de un modelo de la estructura que simula la

región catalítica de la zeolita que tiene incorporando  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  y  $\text{O}^{2-}$ . Cuando algunos de los iones de  $\text{Si}^{4+}$ , en el tetraedro  $\text{SiO}_4$  de la estructura molecular de referencia es reemplazado por iones  $\text{Al}^{3+}$  como en las zeolitas HY y HZSM-5, se genera un exceso de carga negativo, por lo que una fuente de compensación de carga debe ser anexado, el cual se le conoce como catión, y debe incluirse en la estructura molecular de referencia o anillo. Esos cationes que no pertenecen a la estructura de referencia, juegan un papel central en la determinación de la naturaleza catalítica de la zeolita. El intercambio de iones es uno de los métodos más importante para modificar las propiedades de la zeolita. El nombre de la zeolita especifica el catión, por ejemplo, en NaY o NaZSM-5, el catión es  $\text{Na}^+$ , para la zeolita HY o HZSM-5 es  $\text{H}^+$  [10].

Las zeolitas son clasificadas de acuerdo al tamaño de poro, la dimensión del poro más pequeña es cerca de 0.4 nm para la zeolita A y la más grande de 0.74 nm para la faujasita, en la parte intermedia se encuentra la zeolita HZSM-5 con diámetro de poro de 5.6 nm. La forma del poro y las dimensiones moleculares críticas de un número de hidrocarburos, son determinantes en las reacciones químicas efectuadas en las cavidades zeolíticas. Por ejemplo las dimensiones de las parafinas, son tales que entran dentro del poro de la zeolita A, mientras que la parafina se encuentre en una cadena lineal, esto se usa en el proceso de purificación de gas.

Las zeolitas ácidas son usadas como catalizadores en las reacciones de transferencia de hidrógeno bimoleculares entre olefinas y naftenos, esto es debido a la alta densidad de sitios ácidos y a la concentración de hidrocarburos reactivos en los poros de las zeolitas. Este efecto de la concentración aumenta la velocidad de las reacciones bimoleculares y reduce la desintegración secundaria. Una fuerte polarización de los hidrocarburos los hace altamente reactivos, esta relajación ocurre en la superficie polar zeolítica intra cristalina, lo que también aumentará las reacciones de transferencia del hidrógeno promoviendo la formación de aromáticos. Por esta razón es importante conocer el mecanismo de reacción en el nivel molecular, así como el tipo de la reacción entre diferentes catalizadores que entran en el proceso FCC con los aromáticos [68].

Al reducir la concentración de los sitios ácidos en las zeolitas Y (desaluminización parcial), se reduce el cociente entre la velocidad de transferencia de hidrógeno y la desintegración. Adicionalmente, la distribución de productos obtenidos de la desintegración del gasóleo sobre zeolitas Y altamente desaluminizadas, sugiere un mecanismo de reacción de radicales, más que iónico sobre tales zeolitas.

Los sitios de Brønsted, junto con los sitios de Lewis, juegan un papel importante en las reacciones de transferencia de hidrógeno. Si están presentes los sitios de Lewis pueden adsorber hidrocarburos en una forma polarizada ( $H-R^+$ ), esto se traduce en un aumento de la reactividad o capacidad catalítica

Como se mencionó en los párrafos anteriores, el planteamiento de este trabajo de tesis busca entender así como contribuir en la solución a problemas que tengan impacto directo en la industria del petróleo encontrando soluciones a problemas específicos en los catalizadores mediante las herramientas y tecnologías actuales.

La estructura de la tesis esta conformada por cinco capítulos. El primer capítulo describe en forma sintetizada un panorama de los antecedentes teóricos y experimentales que se han desarrollado en los últimos años, en donde se muestra que el trabajo realizado ataca ciertos problemas similares a los estudiados. El segundo capítulo menciona un breve marco teórico de los métodos utilizados en el desarrollo de este estudio, como es el caso de la teoría del funcional de la densidad (DFT) para el código DMol y la teoría de los métodos semiempíricos. El capítulo tres esta constituido por el estudio estructural de la zeolita Y y la HZSM-5 mediante las propiedades electrónicas y de carga usando un nivel de teoría basado en los funcionales de la densidad. El capítulo cuatro, explica el estudio de la interacción de los diferentes sistemas de aromáticos benceno, fenol y tolueno con la zeolita HZSM-5 y la zeolita Y, usando un nivel de teoría con base en los métodos semiempíricos. El capítulo cinco, es un estudio del tipo "todos los electrones" con DFT de la interacción de la HZSM-5 con el benceno que se obtuvo en el capítulo cuatro, además de analizar los resultados obtenidos de la optimización de geometría de la interacción benceno-HZSM-5 utilizando el métodos DFT. Finalmente se presentan las conclusiones.

## CAPITULO 1

### ANTECEDENTES

La zeolita considerada como un material catalizador tiene una estructura cristalina compuesta por aluminosilicato que contiene átomos de Al, Si y O. Algunas zeolitas son naturales y la mayoría se sintetizan en el laboratorio. Estructuralmente las zeolitas tienen cavidades y poros de diferentes dimensiones moleculares. Es en estos poros donde se encuentran los sitios catalíticos y son considerados como cavidades nanoscópicas, de dimensiones comparables a las enzimas biológicas.

La estructura de la zeolita esta compuesta de unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$ , una unidad puede ser representada mediante el modelo de espacio-lleno, es decir, en forma de esferas, pero también se puede representar en términos de líneas y puntos, que es la forma más conveniente para mostrar la zeolita, ya que tiene una estructura compleja para visualizarse.

El tetraedro  $\text{SiO}_4$  puede dar lugar a muchos arreglos, dependiendo de cómo sea el enlace con otros tetraedros mediante la unión con los átomos de oxígeno (O). Cuando ellos se arreglan de tal forma que el resultado sea un bloque secundario llamado silicalita (figura 1.1), adquiere una forma cuya representación muestra a los átomos de Si como una intersección de líneas en donde los átomos de O se colocan en el centro de cada línea. Cuando algunos de los átomos de Si de cada línea son remplazados por átomos de Al, se obtienen aluminosilicatos, estando en referencia con una zeolita ZSM-5 (Zeolite Structure Mobil 5), el cual es considerado como un catalizador de gran importancia industrial.

La silicalita y la ZSM-5 tienen sus tetraedros unidos de manera que forman un bloque de construcción tipo cadena, las cadenas pueden ser conectadas para formar una capa, los anillos que forman parte de la cadena consisten de dos tipos; uno con cinco átomos de O que son evidentes en la estructura y se nombra pentasil. El segundo tipo de anillo contiene diez átomos de O, y tiene la forma de hueco, a la que se le conoce comúnmente como poro, siendo éstos importantes ya que proporcionan las aberturas de la estructura zeolítica además de tener

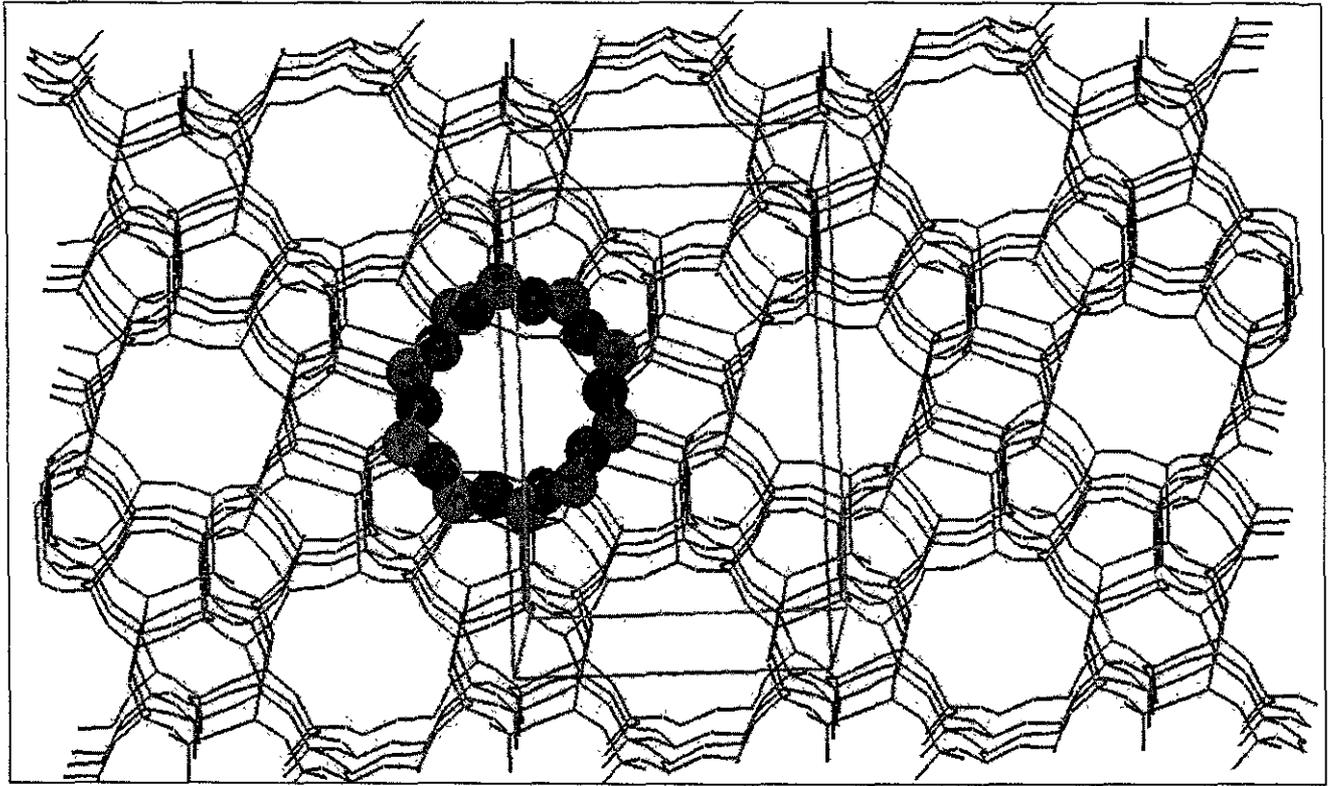


Figura 1.1. Silicalita, con una celda unitaria delimitada por el paralelepípedo rectangular.

grandes superficies de contacto. Las capas pueden estar relacionadas cada una por la operación de simetrías de reflexión e inversión.

La estructura tridimensional de la silicalita esta representada como una red de intersección de poros dentro del cristal como se muestra en la figura 1.1, en donde se resalta a diez átomos que son parte del anillo (o cavidad). La estructura de la zeolita esta constituida por un conjunto de cavidades paralelas internamente conectadas a otros conjunto de poros de menor dimensión que se encuentran en forma de zigzag, muchas moléculas, relativamente pequeñas, pueden penetrar dentro de esta estructura de poro y producirse una interacción para ser convertidas catalíticamente.

En la actualidad se han realizado estudios experimentales para conocer la naturaleza cristalina de la ZSM-5 por medio del método de polvos de rayos X para sólidos, se pueden observar evidencias de la regularidad de la estructura del poro cristalino de este material, y bajo las mismas consideraciones básicas se encuentra la zeolita Y, que estructural y topológicamente esta relacionada a la faujasita mineral y frecuentemente se menciona como una zeolita del tipo faujasita[1].

## **1.1 ANTECEDENTES TEÓRICOS DE LA INTERACCIÓN DE LAS ZEOLITAS CON LOS HIDROCARBUROS AROMÁTICOS: BENCENO Y TOLUENO**

Es necesario obtener modelos teóricos que describan el comportamiento de los sitios ácidos y sus interacciones con los substratos. Uno de estos modelos es el cúmulo molecular de diferentes formas, cuya estructura electrónica se determina mediante el uso de programas de computo de química cuántica tipo *ab initio*. También existen métodos que determinan la correlación electrónica que contiene un nivel de teoría alto.

Recientemente la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT en inglés), permite estimar el intercambio y la correlación electrónica para sistemas complejos y grandes en el número de átomos como las zeolitas. Por ejemplo, para determinar las propiedades electrónicas y estructurales del sistema zeolita-hidrocarburo.

Por otra parte implementaciones de la teoría de Hartree-Fock, en sistemas periódicos, ha permitido realizar cálculos de la estructura electrónica de la zeolita, estos cálculos permiten conocer la actividad catalítica en sistemas como la zeolita ZSM-5 que recientemente se han reportado. Sin embargo, estos cálculos son caros porque usan mucho tiempo de computo, y

por otra parte es muy difícil efectuar el proceso de la optimización de la geometría en un tiempo corto.

En los estudios teóricos que se han realizado para determinar la interacción de las zeolitas con los hidrocarburos aromáticos se ha observado una tendencia a encontrar las propiedades catalíticas de las zeolitas y elegir la más adecuada para incrementar el rendimiento en cierto proceso en donde la zeolita se involucre. Para estos estudios teóricos, la simulación es muy importante en diferentes niveles de teorías, como es el caso de los métodos *ab initio*, semiempíricos y de dinámica molecular clásica. Para los modelos con moléculas pequeñas comúnmente se utilizan los métodos *ab initio*, para modelos con mayor número de átomos se utilizan los métodos semiempíricos y para moléculas más complejas se utilizan los métodos de dinámica molecular clásica, que se usa para macromoléculas.

La dinámica molecular clásica se usa en estudios que determinan el comportamiento dinámico del tolueno y benceno dentro de los poros de la zeolita HZSM-5, por ejemplo, en el estudio desarrollado por Inui y Nakasaki [2], realizaron cálculos de dinámica molecular para las moléculas de tolueno y benceno en la HZSM-5, obteniendo como resultado que las moléculas de benceno y tolueno son excitadas y pueden pasar a través del poro de la HZSM-5. El valor de la energía obtenida cuando el benceno es excitado al entrar al poro se incrementa en 52.8 kJ/mol. Para el caso del tolueno la energía obtenida decrece cuando entra en el poro con el grupo metilo al frente y es similar a la del benceno.

Otro de los estudios realizados mediante la dinámica molecular fue hecho por Demonthis y colaboradores [3], en este trabajo se estudia el movimiento de la molécula del benceno en una zeolita Na-Y. El análisis de los resultados para los cálculos realizados explican la naturaleza de los sitios de adsorción y la movilidad del benceno en la zeolita Na-Y a temperatura ambiente. Por otra parte se obtuvo que la movilidad del benceno dentro de la cavidad muestra ser altamente anisotrópica. Además por medio de las investigaciones realizadas anteriormente se conoce que los sitios que favorecen a la adsorción en la malla de la zeolita son dos, el catión coordinado y el anillo de 12 sitios.

Los estudios en cómputo de los sistemas absorbidos son comúnmente basados en las funciones con diferentes potenciales, los cuales se desarrollan a dos niveles de teoría: (1) por cálculos de mecánica cuántica, los cuales proporcionan información de la forma de la superficie

de energía potencial mediante la determinación de puntos estacionarios y curvas especiales y (2) por métodos de simulación (método de Monte Carlo y dinámica molecular), en donde se estudian las estructuras promedio y las energías a temperaturas finitas, para obtener las características de las funciones termodinámicas y de difusión.

En la misma línea de investigación, y en los trabajos realizados sobre simulación para los modelos zeolita-hidrocarburo se encuentra el trabajo realizado por Schroder y Sauer [4] sobre la simulación de la adsorción del benceno en la silicalita. En este trabajo el análisis de los resultados muestran que los sitios de absorción preferencial y los perfiles energéticos a lo largo de las trayectorias de difusión del benceno en la silicalita han sido investigados mediante el uso de una función cuyo potencial es empírico, concluyendo que el benceno a bajas temperaturas es adsorbido en un canal lineal, y también se conoce la intersección con otros canales que no son lineales como los canales en zig zag.

Por otro lado los estudios realizados con un nivel de teoría con base en la mecánica cuántica, proporcionan las bases para entender como es su estructura, propiedades y reactividad de las zeolitas, además de poder realizar predicciones para sistemas muy específicos. Los métodos de la química cuántica son esencialmente herramientas que proporcionan resultados de los valores de la energía correspondiente a un sistema dado. Los cálculos *ab initio* expanden la función de onda en términos funciones base Gaussianas, además de poder calcular observables. Los métodos que comúnmente están disponibles calculan la geometría nuclear del sistema que tiene el valor de mínima energía, también calculan el gradiente de la energía con respecto a las coordenadas nucleares y con procedimientos más avanzados se calculan las segundas derivadas de la energía, de donde se obtienen las frecuencias de vibración.

Sauer [5] estudió mediante cálculos de química cuántica de campo auto-consistente (SCF) la interacción de los iones  $\text{Na}^+$  con el benceno. Para la optimización del benceno hidrocarburo se utilizó el conjunto de bases 4-31G (Pople split valence) y para el catión se optimizó por el conjunto de bases STO-3G (Pople minimal), obteniendo como resultado los valores de las energías para cada sistema. En este trabajo que hizo el autor también se realiza una discusión de los errores involucrados en los cálculos, en donde determinó que la diferencia es menor del 20% cuando se comparan con los resultados experimentales. Por otro

lado los resultados muestran que el arreglo del catión  $\text{Na}^+$  se encuentra sobre el plano del benceno de los electrones- $\pi$  siendo esta la conformación más estable, para esta estructura la mayor contribución en la energía de interacción es debida al ion cuadrupolar electrostático. La transferencia de carga dada para el catión puede ser muy pequeña y en cantidades de unos cientos de la carga del electrón. Estas características están en concordancia con lo que se conoce con el catión de los complejos donadores. Los resultados ab initio se asemejan a las estimaciones con CNDO/2 (Complete Neglect Diatomic Overlap parametrization variant 2) para tales complejos.

Sauer [6] realizó otro trabajo en donde explica, con base en los resultados obtenidos, que el modelo molecular para los sitios activos de una zeolita y el método utilizado sí explican cómo son las reacciones que se llevan a cabo en los sitios activos para las zeolitas estudiadas, también explican como es el procedimiento mediante el cual algunas moléculas se adsorben en las zeolitas.

Las partes estructurales de la HZSM-5, la faujasita y la silicalita se han estudiado mediante modelos del puente de hidroxilo tetraédrico, en donde los resultados dan el significado de sitios Broensted. El primer estudio teórico del puente de hidroxilo,  $\text{=SiOHAl=}$ , el cual es la base de la acidez Broensted fue determinado utilizando un conjunto de bases 3-21G. Estudios posteriores se realizaron con bases 6-31G\* para los mismos modelos, y cálculos recientes se han realizado con modelos más grandes usando bases DZP (doble  $\zeta$  plus) ya que estas bases se consideran más flexibles.

El siguiente punto de vista del sitio ácido Broensted en el puente del hidroxilo que forma parte de las zeolitas ha surgido de estudios anteriores cuyo significado esta asociado al hecho de que el ion metálico ocupe la posición de un silicio dentro de la estructura de la zeolita la cual se ve favorecida por las interacciones electrostáticas, entonces el protón se enlaza directamente en el sitio del oxígeno particularmente situado cerca al átomo de aluminio. Para los protones en contraste con el ion metálico no hay repulsión electrónica que impida su aproximación hacia el sitio del oxígeno del sitio ácido. La formación de un enlace O-H debilita los otros dos enlaces de los átomos en donde el oxígeno esta involucrado, es decir, en el enlace Si-O y el enlace Al-O, como consecuencia del fenómeno anterior esos dos

enlaces sufrirán una expansión, porque el enlace Al-O es más débil que el enlace Si-O y su forma es más alargada que la anterior.

Cuando se realiza una comparación de los hidroxilos terminales se considera que tendrá la mayor acidez si corresponde al puente del hidroxilo que aumente el debilitamiento del enlace O-H debido a la formación de un enlace donador adicional entre este átomo de oxígeno y un ácido de Lewis como vecino cercano, en este caso el grupo  $\text{AlO}^3_{\equiv}$ .

Para otros modelos  $\text{H-AlO}_4(\text{SiO}_3^3)$  también se realizan cálculos *ab initio*, en donde los resultados indican que la longitud promediada del enlace T-O y del ángulo del enlace T-O-T, es más pequeño cuando las restricciones geométricas se aplican, afectando la localización del protón ácido. El ángulo del enlace Si-O-H cambia alrededor de 10 grados, y la longitud del enlace O-H por 0.5 pm siendo este una consecuencia de la disminución de la magnitud del enlace Si-O y del enlace Al-O restringido. Un enlace más largo del O-H significa que el protón es más fácil de mover, es decir es más ácido, esto se ve reflejado mediante un aumento en la carga neta y una baja en la energía de desprotonación.

Para calcular la desprotonación en un sistema como la zeolita, en donde el modelo contiene un sitio ácido Z-OH siendo H el hidrógeno ácido del sitio activo, la ecuación que determina la energía de desprotonación [7] es la siguiente.

$$\Delta E_{\text{Dp}} = E(\text{Z}-\text{O}^-) - E(\text{Z}-\text{OH})$$

Para calcular la energía antes mencionada se utiliza en la ecuación anterior el conjunto de bases pequeñas tales como 3-21G, 6-31G\* o DZP siendo las adecuadas para el cálculo auto consistente.

En un proceso catalítico real el protón se adhiere a la molécula del sustrato la cual es activada mediante la reacción elemental debido a la acidez catalítica de los sitios Brønsted surgiendo como parte esencial la transferencia del protón. Por ejemplo, los resultados del estudio de  $\text{Z}-\text{OH} + \text{S} \rightarrow \text{ZO}^- + {}^+\text{HS}$ , muestran que los oxígenos del puente formado en el sitio ácido, es el lugar donde se intercambia los protones, el cual se determinó por medio de la optimización de la geometría del modelo antes mencionado mediante una aproximación (SCF/DZP) para estimar la energía. Para esos modelos se realizaron cálculos de energía total de un solo punto con correlación electrónica CPF y MP2 (Moller-Plesset second-order)

perturbation theory) y empleando bases TZ2P (triple  $\zeta$  plus) para la estimación final y encontrar la barrera energética para el salto del protón.

## **1.2 ASPECTOS FENOMENOLOGICOS DE LA INTERACCIÓN DE HIDROCARBUROS AROMÁTICOS CON ZEOLITAS.**

Las zeolitas han sido utilizadas en prácticamente todas las reacciones que uno pueda imaginarse, como es el caso donde se requiere intermediarios carbocatiónicos, dichas reacciones en ocasiones requieren de acidez débil, media y moderadamente fuertes para que puedan eficientemente ser catalizadas por zeolitas ácidas. En este tipo de zeolitas la acidez puede ser modulada, modificando la relación Si/Al de la red o introduciendo otros elementos que pasen a conformar parte de la red con diferentes electronegatividades (Na, Ga, Fe, Bo, P, etc). También el factor que tiene que considerarse en este tipo de reacciones es el intervalo en el que se encuentra el tamaño de poro o bien la superficie inerte externa de la zeolita. Para poder aprovechar mejor los efectos de tamiz molecular de los poros, se debe considerar la parte interna de estos, que es donde se lleva a cabo la interacción.

Esta interacción involucra los diferentes tipos de reacciones que pueden llevarse a cabo dentro de las zeolitas ácidas, las cuales son utilizadas como catalizadores en los diferentes procesos, como es el caso para el proceso de alquilación y desintegración de los hidrocarburos aromáticos.

Los siguientes estudios muestran como se han obtenido los procesos bajo diferentes condiciones. Actualmente se tiene un panorama general de como se realizan las reacciones catalíticas para una gran variedad de hidrocarburos, tal es el caso de los trabajos realizados en las últimas investigaciones, las cuales se mencionan a continuación.

### **1.2.1 Investigación de NMR de la Adsorción del Benceno en una Zeolita NaY Deshidratada.**

La adsorción de las moléculas aromáticas en zeolitas ha sido un tema sujeto a muchas investigaciones debido a las propiedades importantes de las zeolitas como tamiz molecular y como catalizadores.

El sistema del benceno ( $C_6H_6$ ) adsorbido en una zeolita tipo faujasita ha sido de gran interés. Sus propiedades termodinámicas se han estudiado por experimentos de adsorción convencional y la movilidad del benceno se ha estudiado por diferentes técnicas de difusión. La interacción entre la zeolita y el adsorbato, así como la localización de la molécula del adsorbato dentro de las cavidades de la zeolita se han monitoreado por difracción de neutrones, dispersión de neutrones y cálculos químico-cuánticos[8-10]. Esto ha producido un

gran panorama del comportamiento de la adsorción del benceno en la zeolita, pero se desconocen aún algunos detalles del estado de equilibrio de la adsorción así como de la distribución del adsorbato dentro de la cavidad de la zeolita.

En particular cuando la molécula del benceno se adsorbe en la zeolita Y deshidratada, la suposición es que las moléculas son adsorbidas dentro de la red con una dispersión en forma uniforme. Esta hipótesis queda soportada al considerar que la molécula del benceno (diámetro cinético 0.587 nm) es más pequeña que la apertura del canal de la zeolita Y (de 0.74 nm) a temperatura ambiente. En comparación de la Y con la soladita, esta última tiene un tamaño de poro menor (de 0.26 nm) que el benceno para poder entrar al hueco de la soladita quedando solo dentro de la red de la zeolita NaY que es considerada del tipo faujasita.

En los trabajos pioneros desarrollados de NMR del Xe para determinar que el Xenon es adsorbido en la zeolita, mostrando ser la única de las pruebas más sensibles de su ambiente local, por su excelente sensibilidad y por el hecho de no ser químicamente inerte, en un gran intervalo el desfaseamiento químico sirve para caracterizar el espacio vacío y las propiedades químicas de la zeolita.

Pines y colaboradores [11] estudiaron la distribución y la dispersión del hexametilbenceno (HMB; el diámetro cinético 0.82 nm) dentro de la cavidad de la zeolita NaY deshidratada, por NMR Xe y NMR cuántica, concluyendo que la distribución molecular es uniforme, además uno de los resultados muestra que la existencia de la adsorción en la zeolita no ha sido completamente explicada. Una conclusión similar se aplica a pequeñas moléculas polares tales como el agua (diámetro cinético 0.27 nm) que se adsorben en la zeolita NaY, que concuerda con experimentos recientes de NMR Xe. Por lo tanto es de interés investigar el comportamiento de adsorción de una molécula no polar de forma comparable a la del tamaño del poro de la zeolita NaY.

En este estudio Wu [12] obtiene resultados que permiten conocer mediante la técnica de NMR Xe como es la adsorción isotérmica mediante la adsorción del Xe, la cual se usa para estudiar el fenómeno de adsorción del benceno en una zeolita hidratada NaY.

Los resultados obtenidos también muestran mediante los espectros de NMR Xe que a temperatura ambiente (presión de 300 Torr) cuando la zeolita deshidratada NaY esta en interacción con el benceno para diferentes tratamientos de calor, los átomos de Xe (con diámetro cinético de 0.390 nm) que son los que se utilizan con características semejantes a la molécula de benceno sólo se adsorben en la red de la zeolita NaY, teniendo un aumento en las contribuciones a la resonancia del Xe para la estructura de la zeolita vacía.

Otro punto de vista que se considera después de introducir el benceno en la muestra de la zeolita sin ningún tratamiento de calor, el ancho de las líneas en los espectros de la resonancia se observa el desfaseamiento químico que se obtiene de los análisis de los espectros mostrando que existe una similitud en todos los espectros, antes de la adsorción del benceno, a presiones similares. El desfaseamiento químico de las líneas de los espectros, también muestran la colisión de los átomos del Xe con las paredes de la zeolita NaY y de la interacción Xe-Xe.

Los resultados muestran claramente que existe un efecto de tratamiento térmico para una distribución homogénea de la muestra y que las colisiones son localizadas en diferentes sitios.

Con la resonancia del Xe se tiene la capacidad de determinar el promedio de la escala de tiempos para los experimentos de NMR, el cual está influenciado por la probabilidad de la colisión en cada sitio. Además, se indica que la molécula del benceno se adsorbe en la superficie externa de la zeolita cristalina o en el hueco entre su lugar de entrada a la celda de la zeolita. Esta interpretación es supuesta por los resultados obtenidos del espectro de la misma muestra que se eligió después del tratamiento térmico.

Estos resultados proporcionan evidencia de la distribución uniforme del benceno dentro del super hueco de la zeolita NaY así como la adsorción del mismo. Los experimentos de la resonancia magnética nuclear del protón y  $^{13}\text{C}$  corroboran la adsorción del benceno en la zeolita mediante las pruebas realizadas para las mismas muestras de NMR del Xe.

### **1.2.2 Los Sitios Ácidos de la Zeolita HY en Vapor, Activando al Benceno para la Semi-Alquilación e Hidrogenación.**

La desaluminización y la acidez de la zeolita HY, son propiedades importantes para el proceso de refinación y ha sido el tema de muchos estudios en los últimos 30 años. Las zeolitas que se obtienen son complejas, en particular la propiedad de acidez aún no es entendida totalmente.

En el proceso de isomerización, la desintegración de las parafinas y la desalquilación de los alquilaromáticos, son reacciones que frecuentemente se usan para probar la acidez del catalizador. El benceno es una molécula estable, inactiva bajo condiciones de operación favorables a la alquilación, y comúnmente se usa como una molécula prueba para caracterizar las propiedades de adsorción de los materiales zeolíticos. Además, la hidrogenación del benceno es una prueba del poder de hidrogenación del catalizador con soporte metálico.

La actividad catalizadora ácida de hidrogenación fue confirmada en varios estudios realizados por Sano [13], en donde demostró que la hidrogenación del benceno sobre la HZSM-5 y la semialquilación ha sido señalada como una posible reacción secundaria

explicando la producción instantánea del tolueno y el poder de hidrogenación de la zeolita que contiene Ni.

Durante el desarrollo de un procedimiento de vaporización se mostró que algunas zeolitas HY seleccionadas pueden catalizar para la conversión del benceno en otro producto a pesar de la ausencia de un agente de alquilación y de una función de hidrogenación identificada. El producto del proceso de alquilación se obtiene a través del hidrógeno y las reacciones de desintegración permiten la formación de coque abundante.

Chambellan y colaboradores[14], estudiaron exitosamente algunas zeolitas consideradas como catalizadores para la conversión del benceno. En este estudio se describe exitosamente la actividad de las zeolitas para aislar ciertos parámetros de reacción y realizar una correlación con la actividad catalítica para ciertos sitios ácidos específicos, estos resultados se obtuvieron a partir de los estudios de infrarrojo.

La conversión del benceno en fase gaseosa por medio de la reacción catalítica forma los siguientes productos; a) productos de alquilación, siendo el componente principal, en menor proporción el tolueno, etilbenceno y trazas de xileno; b) productos de hidrogenación directa: ciclohexano y su isomero abundante; c) alcanos ligeros que resultan de la desintegración del aromático: propano, butano, isobutano, ciclopentano y metil-2-buteno.

Corma [15] ha encontrado sorprendentemente, que los hidrocarburos de  $C_1$  a  $C_2$ , no se forman como productos de desintegración. En sus resultados muestra la selectividad durante la desintegración de los productos  $C_1$  y  $C_2$  teniendo un decremento conforme disminuye el número de aluminio, por arriba de 10-20 Al por celda unitaria en la zeolita HY. Él supone que en la reacción que se lleva a cabo para los hidrocarburos  $C_1$  y  $C_2$  involucrados con el benceno producen alquilaromáticos, como se ha observado para la zeolita HZSM-5.

### **1.2.3 Desintegración de Cadenas Largas de Alquil-Aromáticos en la Zeolita USY como Catalizador.**

Las cadenas largas de los alquil-aromáticos forman parte importante en la unidad de alimentación dentro del proceso de desintegración catalítica de lecho fluidizado (FCC). Dentro del catalizador ácido ocurre frecuentemente la desintegración de los alquil-aromáticos y se supone que lleva a cabo por medio de un desdoblamiento completo del lado del canal del anillo aromático. Se han realizado estudios para cadenas cortas de alquil-aromáticos, por ejemplo, a partir del cumeno se obtiene propeno y benceno [16], de t-butilbenceno se desintegra a isobuteno y benceno, sin embargo, en la literatura hasta 1992 no existían estudios de desintegración para cadenas largas de alquil-aromáticos.

Las cadenas cortas no son un buen modelo para tener una analogía a las cadenas largas, porque el número de las curvas de reacción para las cadenas cortas de cumenos se limita a las condiciones de desintegración catalítica. Es razonable que cadenas largas de alquil-aromáticos puedan reaccionar en diferentes formas alternativas, y mediante un estudio de su desintegración química se puede obtener mayor conocimiento de su reactividad para entender el proceso de formación de aromáticos en la desintegración.

Corra[17] desarrolló una serie de experimentos para conocer la reacción de 1-phenylheptano sobre una serie de catalizadores que se usan en la desintegración *in situ* que contiene una Ultra Estable zeolita Y (USY). Al desintegrar la cadena larga del 1-phenylheptano el resultado tiene varias estructuras, por ejemplo, la cadena de alquilación puede soportar un ion carbenio el cual resulta en una semi alquilación del anillo del benceno y los productos de reacción son aromáticos biciclos.

Los estudios experimentales muestran los siguientes resultados; por un lado, que el 1-fenilheptano se fractura relativamente fácil y por el otro, los productos de formación en la reacción térmica son el metano, etano y eteno, además de obtener cantidades significativas de estireno, tolueno y hexeno. Por esta razón es importante analizar la acidez del catalizador, y los productos obtenidos cuando se usa este catalizador. En algunos casos el estireno resulta como un valor negativo a los valores esperados, estos valores son probables que se deban a la saturación de las especies reactivas, cuando se produce estireno por la transferencia de hidruros en la superficie del catalizador.

#### **1.2.4 Desactivación y Ruptura de la HZSM-5 Durante la Etilación del Tolueno.**

La desactivación es de considerable importancia en la catálisis porque muchos de los catalizadores muestran una pérdida de actividad conforme se usa a través de un cierto tiempo en el proceso. Investigaciones exhaustivas recientemente han sido intensas sobre este tema, en donde análisis minuciosos sobre el problema de desactivación de zeolitas están en estudio.

La formación de coque es la principal razón para la desactivación en los catalizadores, existen catalizadores tipo zeolitas de poro-medio, tal como la HZSM-5, disminuyendo su diámetro e inhibiendo parte de este por la formación de coque, como se ha encontrado en estudios realizados anteriormente, en donde el depósito de coque en la HZSM-5 durante la desintegración de n-hexano crece linealmente con el tiempo de flujo ( $T_f$ ) que en promedio es de 6 horas. El coque que se forma en la desintegración del n-heptano en la HZSM-5 reduce el volumen de poro dejándolo inaccesible tanto para el nitrógeno como para el n-heptano.

Trabajos no sistemáticos reportaron el efecto de la formación de coque durante la alquilación de aromáticos con olefinas sobre el catalizador HZSM-5. Además se ha reportado que en la alquilación del tolueno con etileno en una zeolita no modificada HZSM-5, la selectividad en la formación de etil-tolueno y dentro de su para-selectividad se incrementa con Tf sobre un periodo de 28 horas debido a que se deposita coque, los cambios que surgen en la conversión son insignificantes. Usando una zeolita HZSM-5 para-selectiva modificada, la cantidad de conversión de tolueno decrece conforme el coque gradualmente se deposita en el catalizador, en forma paralela teniendo para esto un aumento en la para-selectividad.

En este estudio Engelhardt [18] explica el efecto de la formación de coque sobre la acidez del catalizador HZSM-5 y de su actividad/selectividad en la etilación del tolueno con más detalle para un ligero desprendimiento en la ruptura y su desactivación.

Durante la etilación del tolueno que tiene lugar en el catalizador muchos de los casos, de producción de aromáticos formados vía la desproporcionalización (benceno, xileno, trimetilbenceno, dietilbenceno) decrece rápidamente mientras la producción de alquilación (etil-tolueno, especialmente PET) se incrementa con el Tf alrededor de las primeras 24 horas del proceso. Este tipo de fenómeno transitorio que frecuentemente se observa en el catalizador cuya actividad está fresca, no siempre es reportado en la literatura.

En el caso de la etilación del tolueno, los cambios durante el periodo de ruptura dan indicios sobre la actividad del catalizador, ya que cuando la ruptura decrece en forma desproporcionada la actividad en la alquilación aumenta al entrar en contacto con los reactantes y/o productos.

Esta breve revisión tanto de las investigaciones teóricas como experimentales muestra la importancia de estudiar la interacción entre el benceno y tolueno con las zeolitas HZSM-5 y la zeolita HY. Los resultados encontrados son de importancia para la parte de la estructura de la zeolita mostrando el papel que juega el sitio ácido de Brønsted. Por otro lado se puede afirmar que el mecanismo de reacción en los procesos de desintegración catalítica, el interés principal en los resultados es la transferencia del protón.

En los trabajos experimentales se observa también la adsorción del benceno y del tolueno en las dos zeolitas así como la importancia de la transferencia del hidrogeno ácido.

En la parte teórica se sigue trabajando para describir y explicar mejor lo que esta ocurriendo en la parte experimental mediante el desarrollo de modelos moleculares. Estos estudios se pueden realizar gracias al avance tecnológico en cómputo y utilizar las herramientas de los métodos numéricos para comprender mejor los fenómenos físicos y químicos de estos sistemas que son relevantes en la industria del petróleo.

## CAPITULO 2

### MÉTODOS EMPLEADOS PARA CALCULAR INTERACCIONES MOLECULARES.

La solución a la ecuación de Schrodinger para sistemas de muchos electrones ha sido un tema de interés en las áreas de física y química. Con el avance de la tecnología los sistemas de cómputo han sido diseñados para ser más rápidos y junto con los programas sobre la base de métodos numéricos se busca encontrar la solución a dicha ecuación para sistemas multielectrónicos. La aplicación de la química cuántica para sistemas moleculares intenta ser de gran exactitud mediante estas herramientas. Una de las metas en química cuántica es conseguir valores más acercados a los experimentales en los valores de las energías y en otras propiedades moleculares.

Los métodos que más se usan para resolver la ecuación de Schrodinger son aquellos basados en la aproximación original propuesta por Hartree y Fock [21]. La teoría Hartree-Fock (HF) es la más simple de las teorías de la química cuántica "ab initio" o primeros principios la cual es obtenida directamente de la ecuación de Schrodinger sin incorporar cualquier consideración empírica. En la aproximación HF la función de onda para n-electrones se construye a partir de un conjunto de n orbitales de espín de un electrón independiente  $\chi_i$ , que contiene las componentes de espín y la espacial. La función de onda de prueba HF es considerada como un determinante de Slater de orbitales de espín y es representada de la siguiente manera;  $\Psi_{HF} = |\chi_1(1)\chi_2(2)\dots\chi_n(n)|$ .

La energía y los orbitales de espín son determinados variacionalmente y restringidos por la ortonormalidad de los orbitales de espín lo que conduce a la ecuación integro-diferencial para los orbitales de un electrón. Físicamente las cantidades de la aproximación HF tratan a los electrones individualmente en un campo promedio compuesto por todos los electrones en el sistema siendo el hamiltoniano efectivo, el operador de Fock.

Las ecuaciones surgidas de HF en general son difíciles de resolver para los orbitales moleculares  $\phi_i$  (la parte espacial y la de los orbitales de espín) pero al expandir como una combinación lineal de un conjunto finito de las funciones bases de los orbitales atómicos  $\phi_\mu$

$$\phi_i = \sum C_{i\mu} \phi_\mu,$$

donde los  $C_{ij}$  son los coeficientes de los orbitales moleculares (MO), las ecuaciones simultáneas integro-diferenciales se convierten en un conjunto de ecuaciones algebraicas de los coeficientes de los orbitales moleculares, para sistemas de capa cerrada los cuales se conocen como la ecuación de Roothaan-Hall y tienen la forma de  $FC = SC\varepsilon$  donde F es la matriz del operador de Fock con base en los orbitales atómicos, C es la matriz de MO, S es la matriz de los orbitales moleculares de traslape y  $\varepsilon$  es la matriz diagonal de las energías de los orbitales, la ecuación Roothaan-Hall se resuelve iterativamente.

La aproximación HF se aplica para resolver problemas químicos proporcionando información útil para predecir una geometría molecular estable. En situaciones donde existen muchos cambios geométricos un simple determinante no puede describir adecuadamente la distribución electrónica, por ejemplo, cuando los enlaces entre moléculas se forman o se rompen. Si se requieren resultados más precisos es necesario emplear tratamientos más sofisticados tales como la energía de correlación que por definición es la diferencia entre la energía exacta (Born-Oppenheimer) y la energía HF.

El problema de la correlación electrónica es importante en fenómenos químicos, tal es el caso de los enlaces químicos, disociación de enlaces y reactividad. Las aproximaciones que se estudian en este capítulo son: la teoría de los funcionales de la densidad (DFT) y los métodos semiempíricos. Es necesario mencionar que algunos métodos químicos cuánticos se usan para estimar la energía de correlación de la función de onda para muchos electrones. Los esfuerzos en computación involucrados con los métodos convencionales tales como interacción de configuración (CI) y la teoría de perturbaciones para varios cuerpos, están en escala de  $N^5$ , donde N es el número de electrones involucrados. El método DFT puede optimizar del orden de  $N^3$ . En las ecuaciones el trabajo final de DFT se parece a la teoría de Hartree-Fock (HF), al mismo tiempo los resultados son mejores que los de HF. Esto permite tratar sistemas largos con mayor rapidez aunque involucren elementos pesados, para los cuales DFT ha tenido más éxito.

Para calcular la energía de muchos electrones sin tener que referir a la función de onda pasaron varias etapas, el primer intento lo realizó Thomas y Fermi [19] en 1951. Slater [20] mostró que el potencial convencional de intercambio HF puede ser promediado de una manera importante para obtener el potencial local  $X\alpha$ . La ecuación correspondiente para el campo auto-consistente (SCF), se utiliza para conocer las estructuras electrónicas de varios sistemas con gran éxito. Los resultados obtenidos para casos muy particulares por el método  $X\alpha$  son comparables o

mejor que los resultados HF. Por ejemplo, en cálculos que se realizan de algunas estructuras sus resultados muestran que las bandas energéticas de los sólidos obtenidos mediante  $X\alpha$  dentro de la teoría de estado sólido frecuentemente proporcionan resultados satisfactorios para los metales mientras que en otras aplicaciones el método Hartree-Fock muestra anomalías en la densidad de estados al nivel de Fermi. Es conveniente ver al método  $X\alpha$  desde dos puntos de vista, por un lado su construcción original [20] y por otra parte su formulación, indicando que este método aparece como uno de las mejores aproximaciones al formalismo HF [21].

La teoría de los funcionales de la densidad empieza en 1964, con el teorema de Hohenberg Kohn (HK), mediante el cual se formula y se obtienen dos famosos teoremas, en los que se considera un sistema de  $N$  electrones descrito por un Hamiltoniano (no-relativista):

El primer teorema HK establece que el estado base (no degenerado) en un sistema de  $N$ -electrones esta completamente determinado por la correspondiente densidad electrónica. En otras palabras existe una correspondencia uno a uno entre un potencial externo y la densidad de estado base, donde  $\hat{V}_{ext}$  es un operador multiplicativo local, por lo que este valor promedio puede ser expresado como un funcional de la densidad electrónica.  $\hat{V}_{ext}[\rho] = \int \rho(r)v(r)dr$ . Si se usa  $\Psi$  como

una función de prueba para el Hamiltoniano  $\hat{H}'$ , de acuerdo al principio variacional se tiene

$$E' = \langle \Psi' | \hat{H}' | \Psi' \rangle \leq \langle \Psi | \hat{H}' | \Psi \rangle$$

donde la única diferencia entre los dos Hamiltonianos es debida al potencial externo.

El segundo teorema del principio variacional establece que el funcional de la energía busca el valor mínimo, considerando a la densidad electrónica como la más precisa para ese valor, presuponiendo el funcional como convexo, además la variación de  $\rho(r)$  está restringida en el dominio donde la densidad es normalizada.

## 2.1 TEORÍA DE LOS FUNCIONALES DE LA DENSIDAD

La función del estado base esta en términos de la densidad de carga. La teoría de los funcionales de la densidad empieza con el teorema de Hohenberg y Kohn [22] en 1964 después generalizado por Levy 1979 [23] en donde se establece que todas las propiedades del estado base son funciones de la densidad de carga  $\rho$ , específicamente la energía total  $E_t$ , esta descrita como

$$E_t[\rho] = T[\rho] + U[\rho] + E_x[\rho] \quad (1)$$

donde  $T[\rho]$  es la energía cinética para el sistema no interactuante de densidad  $\rho$ ,  $U[\rho]$  es la energía electrostática clásica debido a la interacción del potencial de coulomb, y  $E_{xc}[\rho]$  incluye todas las contribuciones de muchos cuerpos para la energía total, en particular la energía de intercambio y correlación. La ecuación (1) se escribe de esa forma para hacer énfasis en la dependencia explícita de esas cantidades en  $\rho$  (en subsecuentes ecuaciones, esta dependencia no estará indicada).

Otros autores [24,25] han considerado en diferentes métodos de los orbitales moleculares que la función de onda debe ser un producto antisimetrizado de funciones de una partícula (determinante de Slater), esto es un producto de los Orbitales Moleculares (OM)

$$\Psi = A(n) \phi_1(1) \cdot \phi_2(2) \cdot \phi_3(3) \cdots \phi_n(n) \quad (2)$$

los orbitales moleculares también deben de ser ortonormales, es decir  $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$ , para este caso la densidad de carga esta dada por

$$\rho(r) = \sum_i |\phi_i|^2 \quad (3)$$

donde la suma se desarrolla sobre todos los OM,  $\phi_i$ , la densidad obtenida de esta expresión es también conocida como la densidad de carga. Los orbitales moleculares pueden ser ocupados con un electrón con espín hacia arriba (alfa), o con espín hacia abajo (beta), usando el mismo  $\phi_i$  para ambos electrones alfa o beta, es conocido como cálculo de espín restringido, y si se usa diferente  $\phi_i$  para electrones alfa o beta se considera un cálculo de espín no restringido o un espín no polarizado. En el caso no restringido es posible formar dos densidades de carga diferentes, uno para OM's alfa y otro para OM's beta, por lo que al realizar la suma sobre los orbitales se obtiene la densidad de carga total y su diferencia da la densidad de espín, que sería el excedente de espín alfa o beta. Este es análogo a los cálculos de espín restringido y no restringido en el método HF[26].

Para la función de onda, ecuación (1) y la densidad de carga en la ecuación (3), los componentes de la energía pueden escribirse (en unidades atómicas) como:

$$T = \sum_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle \quad (4)$$

$$U = \sum_i \sum_{\alpha} \left\langle \phi_i(r) \left| \frac{-Z}{R_{\alpha} - r} \right| \phi_i(r) \right\rangle + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left\langle \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \left| \frac{1}{r_1 - r_2} \right| \phi_i(r_1) \phi_j(r_2) \right\rangle + \sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$$

$$U = \sum_i \left\langle \rho(r_1) \left| \frac{-Z}{R_{\alpha} - r_1} \right| \right\rangle + \frac{1}{2} \left\langle \rho(r_1) \cdot \rho(r_2) \left| \frac{1}{|r_1 - r_2|} \right| \right\rangle + \sum_{\alpha} \sum_{\beta < \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|}$$

$$U = \langle -\rho(r_1)V_N \rangle + \left\langle \rho(r_1) \frac{V_e(r_1)}{2} \right\rangle + V_{NN} \quad (5)$$

En la ecuación (5) y  $Z_\alpha$  hacen referencia a la carga del núcleo  $\alpha$  para un sistema de  $N$  átomos, en donde el primer término  $\rho V_N$  representa la atracción núcleo-electrón y el segundo  $\rho V_e/2$  representa la repulsión electrón-electrón, el término final representa la repulsión núcleo-núcleo.

El término final en la ecuación (1), la energía de intercambio y correlación requiere de algunas aproximaciones para que este método pueda ser tratado computacionalmente como una buena aproximación para la densidad local, que se basa en la energía de intercambio y correlación para un sistema de gas de electrones homogéneo [27, 28, 29]. En estos estudios se desarrollaron algunas representaciones analíticas [30, 31, 32], en donde la aproximación de la densidad local supone que la densidad de carga, varía lentamente en escala atómica (es decir cada región de una molécula actualmente busca asemejarse a un gas de electrones) y la energía total de intercambio y correlación puede ser obtenida por la integración del gas de electrones homogéneo, resultando.

$$E_{xc}[\rho] \cong \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr \quad (6)$$

Donde  $\varepsilon_{xc}[\rho]$ , es la densidad de energía de intercambio y correlación para partículas de un gas de electrones homogéneo y  $\rho$  es el número de partículas. El uso de esta implementación contribuye a la forma derivada por Vosko [31] y otros (1980), la cual denota la funcional VWN. Otros funcionales de espín local, desarrolladas por Von Barth, y Hedin[30] (BH), Janak, Norruzi y Williams (JMW) y el último trabajo Perdew y Wang (PW) [32], se usan en el programa DMol.

Una vez definida la  $E_{xc}$ , la aproximación de la densidad local de espín parece que puede ser completamente exitosa en los estudios de la estructura molecular covalente, por otro lado las energías para reacciones isodesmicas, la termoquímica de procesos para la disociación y para cada una de las estructuras con sistemas de enlace débil (tales como los enlaces del hidrógeno) se ha encontrado que tienen errores significativos [33, 34]. El siguiente paso fue mejorar el modelo de la densidad de espín local (LSD), el cual toma en cuenta la inhomogeneidad del gas de electrones que ocurre en cualquier sistema molecular y se obtiene mediante un gradiente de expansión de la densidad, algunas veces referido como la aproximación de espín no local (NLSD). En años anteriores en la literatura se encontró que el gradiente corregido de la energía de intercambio y correlación,  $E_{xc}[\rho, d\rho]$ , es necesario para estudiar la termoquímica de los

procesos moleculares [35]. Recientemente varios de los funcionales NLSD se usan en el programa DMol que por omisión traen a Perdew y Wang (PW) que es la aproximación del gradiente generalizado para los funcionales de correlación y Becke (B) [44] es el funcional de intercambio del gradiente corregido. Este nivel de aproximación para el Hamiltoniano NLSD es referido como el funcional BP, además esta también el funcional de correlación del gradiente corregido de Lee, Yang y Parr (LYP).

Considerando los términos de correlación, la energía total puede ser escrita como:

$$E_t[\rho] = \sum_i^n \left\langle \phi_i \left| \frac{-\nabla^2}{2} \right| \phi_i \right\rangle + \left\langle \rho(r_1) \cdot \left[ \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \frac{V_e(r_1)}{2} - V_N \right] \right\rangle + V_{NN} \quad (7)$$

Para determinar la energía actual, las variaciones en  $E_t$ , deben de ser optimizadas con respecto a las variaciones en  $\rho$  y en  $\phi_i$ , sujeto a las ortonormalidad de la ecuación (2) (Kohn y Sham [22]).

$$\frac{\delta E_t}{\delta \rho} - \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} \langle \phi_i | \phi_j \rangle = 0 \quad (8)$$

Donde la  $\varepsilon_{ij}$  es el multiplicador Lagrangiano. De este conjunto se obtiene un sistema de ecuaciones acopladas propuestas por Kohn y Sham [22],

$$\left\{ \frac{\nabla^2}{2} - V_n + V_e + \mu_{xc}[\rho] \right\} \phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (9)$$

el término  $\mu_{xc}$  es el potencial de intercambio y correlación, el cual resulta de la diferencia  $E_{xc}$ . La aproximación de la densidad de espín local al potencial  $\mu_{xc}$  es

$$\mu_{xc}[\rho] = \frac{\partial}{\partial \rho} (\rho \varepsilon_{xc}) \quad (10)$$

usando los eigenvalores de la ecuación (9), conduce a una nueva forma para la expresión de la energía tal como:

$$E_t[\rho] = \sum_i^n \varepsilon_i + \left\langle \rho(r_1) \cdot \left[ \varepsilon_{xc}[\rho(r)] - \frac{V_e(r_1)}{2} - \mu_{xc} \right] \right\rangle + V_{NN} \quad (11)$$

En la práctica es conveniente, expandir los OM en términos de orbitales atómicos (OA).

$$\phi_i = \sum_{\mu} C_{i\mu} \chi_{\mu} \quad (12)$$

Los orbitales atómicos  $\chi_{\mu}$  se conocen como el conjunto de las funciones base y las  $C_{i\mu}$  son los coeficientes de expansión de los OM. La combinación lineal de OA y los  $C_{i\mu}$  se conocen como LCAO-OM. Varias elecciones son posibles para los conjuntos: base, incluyendo la Gaussiana [36] y Slater [37].

A diferencia de los OM, los OA no son ortonormales, esto conduce a una nueva fórmula para DFT ecuación (9) se puede escribir de la siguiente forma

$$H \cdot C = \varepsilon \cdot S \cdot C \quad (13)$$

Donde

$$H_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(r_1) \left| \frac{\nabla^2}{2} - V_N + V_e + \mu_{xc} \cdot \rho(r_1) \right| \chi_{\nu}(r_1) \right\rangle \quad (14)$$

y

$$S_{\mu\nu} = \left\langle \chi_{\mu}(r_1) \left| \chi_{\nu}(r_1) \right\rangle \quad (15)$$

Debido a que H depende de C, la ecuación (13) debe resolverse por una técnica iterativa, la cual puede desarrollarse por el siguiente procedimiento: i) Elegir un conjunto inicial de  $C_{\mu}$ . ii) Construir un conjunto inicial de OM  $\phi_i$ . iii) Construir  $\rho$  vía la ecuación (3). iv) Usar  $\rho$ , para construir  $V_e$  y  $\mu_{xc}$ . v) Construir  $H_{\mu\nu}$  vi) Resolver la ecuación (13), para un conjunto de  $C_{\mu}$ . vii) Construir una nueva  $\phi_i$  y una  $\rho$ . viii) Si  $\rho_{nueva} = \rho_{anterior}$ , evalúa las  $E_i$  vía la ecuación (11) y termina ix)  $\rho_{nueva} \neq \rho_{anterior}$ , regresa al paso iv).

Para una molécula orgánica, cerca de 10 iteraciones son típicamente requeridas para obtener la convergencia a  $|\rho_{nueva} - \rho_{anterior}| < 10^{-6}$ . Para sistemas metálicos se requiere frecuentemente mucho más iteraciones.

### 2.1.1 Conjunto de las funciones base numéricas.

El resolver la ecuación de Schroedinger implica resolver N ecuaciones, cada una de esas ecuaciones depende del conjunto de coordenadas espaciales. La función de onda del sistema es un determinante de Slater del sistema de los orbitales moleculares e implícitamente cumple el criterio de antisimetría. Donde el conjunto de las funciones base no tiene que ser para n-electrones porque puede ser resuelto para cada electrón por separado en donde justamente se necesita conjuntos de bases atómicas que permita una combinación lineal de orbitales atómicos (LCAO) para cada MO. Los orbitales atómicos consisten de funciones hidrogenoides tales como:  $\Psi_{nlm}(r, \theta, \phi) = R_{nl} Y_l^m(\theta, \phi)$  donde  $R_{nl}$  es la función de onda radial e  $Y_l^m(\theta, \phi)$  son los armónicos esféricos. Estas funciones proporcionan un conjunto completo de soluciones para el estado base y todos los estados excitados, la función de onda radial esta dada por

$$R_{nl}(r) = \left[ \left( \frac{2Z}{n} \right)^3 \frac{(n-l-1)!}{2n(n+1)!} \right]^{\frac{1}{2}} e^{-ar/2} (ar)^l L_{n-l-1}^{2l+1}(ar) \quad (16)$$

donde  $n$  y  $l$  son los números cuánticos y  $L_{n-l}$  son los polinomios de Laguerre, usando estas funciones la convergencia es lenta para encontrar la solución correcta. Las integrales que se necesitan cuando se realizan cálculos de moléculas son difíciles de realizarlas analíticamente, en muchos casos se usan integrales numéricas. Cuando el producto de las funciones hidrogenoides se centra en diferentes átomos es posible usar la función

$$G_i = \sum_{j=1}^{n_i} g_{ij}(r, \vartheta, \theta) = \sum_{j=1}^{n_i} K_{ij} r^{n_{ij}-1} e^{-\alpha_{ij} r^2} Y_l^m(\vartheta, \varphi) \quad (17)$$

donde  $K$  es la constante de normalización, esta ecuación es muy similar en comportamiento a las funciones hidrogenoides pero convergen a la solución más rápido. Las funciones gaussianas son una solución muy práctica para el problema del conjunto de bases. Estas difieren de los orbitales de Slater pero una combinación con ciertos ajustes en las gaussianas puede simular una función de Slater.

$$G_i(\mathbf{R}) = \sum_{j=1}^{n_i} K_{ij} x^{l_x} y^{m_y} z^{n_z} e^{-\alpha_{ij} r^2} \quad (18)$$

Los orbitales o funciones del tipo gaussianas son las más usadas en cálculos moleculares porque las integrales son relativamente simples de tal forma que pueden considerarse analíticas.

Las funciones base  $G_i$  para una malla esférica con centros atómicos comúnmente tienen valores numéricamente mayores (ecuación 17) a los valores de las funciones analíticas (es decir orbitales Gaussianos ecuación (18)).

Un conjunto base que incorpora funciones con número cuántico angular mayor requerida por el átomo en su estado base electrónico es llamada un conjunto base de polarización. El desplazamiento de la carga electrónica que se aleja de los centros nucleares es proporcionando por la polarización de la carga. Los conjuntos de funciones base de polarización son 6-31g\* y el 6-31g\*\* que son de los más representativos, y están contruidos mediante la adición de un conjunto de primitivas gaussianas de sexto orden (tipo d) para los electrones de valencia más profundos. El uso del método DFT con los orbitales armónicos esféricos para tener una buena exactitud, tiene varias ventajas, una de ellas es cuando la molécula puede ser disociada exactamente en términos de sus átomos que la constituyen (dentro del contexto DFT), como consecuencia se dice que la calidad de los orbitales describe bien los efectos de superposición dentro del conjunto de funciones base [38], proporcionando una excelente minimización y una excelente descripción para cada enlace posible. Los conjuntos de bases grandes proporcionan mayores grados de libertad, como es el caso de la generación de un conjunto completo de

funciones como resultado de duplicar la forma del conjunto de bases, haciendo referencia a un conjunto se puede considerar el doble-numérico (DN). Esta notación se usa en analogía al conjunto doble zeta Gaussiana (DZ), en donde el N se usa para indicar la naturaleza numérica de esos orbitales, las funciones base adicionales incluyen la polarización que se obtiene por varios procedimientos: Cálculos iónicos atómicos DFT, Cálculos atómicos de estados excitados y Orbitales Hidrogenoides.

Los primeros átomos de la primera fila de la tabla periódica las funciones de iones +2 proporciona un conjunto de funciones base doble, por ejemplo, para un orbital 3d hidrogenoide obtenido para un núcleo de  $Z = 5$  proporciona una buena función de polarización para cada uno de esos átomos en la función 2p hidrogenoide para  $Z = 1$  se usa el hidrógeno. El uso de varias cargas nucleares para generar la función de polarización es análogo a la variación del conjunto de bases zeta Gaussiana. Para metales la función de polarización 4p se genera por la solución de la ecuación atómica de los estados excitados  $4s \rightarrow 4p$ , la calidad del conjunto base fue analizada en detalle por Delley (1990) [38].

### 2.1.2 Integración numérica.

La evaluación de las integrales en la ecuación (14) y (15), debe estar acompañada por un procedimiento de integración numérica 3D, debido a la naturaleza de las funciones base, los elementos de matriz deben de aproximarse por sumas finitas.

$$H_{\mu\nu} \cong \sum_i \chi_{\mu}(r_i) H_{eff}(r_i) \chi_{\nu}(r_i) w(r_i) \quad (19)$$

y

$$S_{\mu\nu} = \sum_i \chi_{\mu}(r_i) \chi_{\nu}(r_i) w(r_i) \quad (20)$$

La suma se ejecuta sobre varios puntos  $\mathbf{r}_i$  de la integración numérica, los términos  $H_{eff}(\mathbf{r}_i)$  representan los valores del integrando de la ecuación (14) para un punto  $\mathbf{r}_i$  y  $w(\mathbf{r}_i)$  representa una asociación de pesos con cada punto de la malla, si está proporciona mayor precisión numérica de la integral, resultará un aumento en el costo de cómputo.

La selección cuidadosa de un conjunto de puntos de la malla de integración es importante para la calidad de los cálculos [38, 39, 40] en general la rejilla que se usa para generar el conjunto de bases atómicas no es considerada en cálculos moleculares, este tipo de conjunto de bases atómicas tiene ventaja por la simetría esférica la cual simplifica las cosas. Cuando se trabaja con moléculas se debe tener habilidad para realizar el tratamiento correcto de las

oscilaciones de los orbitales moleculares cercanos al núcleo y evitar la integración de la parte correspondiente al núcleo porque se podría estar trabajando en la cúspide nuclear [38], los puntos de integración son generados bajo un sistema de referencia esférico alrededor de cada centro atómico. Los puntos considerados están fuera del núcleo hasta una distancia de 10 Bohrs ( $\approx 5.3\text{Å}$ ) y el número de puntos radiales esta dentro del intervalo para una distancia a la que fue diseñada la malla la cual va aumentando conforme se incrementa el número atómico. Por ejemplo el Fe requiere más puntos que el C. El número típico del punto radial  $N_r$  para núcleos de carga  $Z$  es:

$$N_r = 14 (Z + 2)^{1/3} \quad (21)$$

Este número puede ser manualmente ajustado para acomodar la precisión de datos requeridos o el costo permitido para un cálculo, el espacio entre puntos es logarítmico, los puntos son espaciados más cerradamente cercanos al núcleo donde las vibraciones son más intensas la contribución es mayor en la función de onda.

Los puntos de integración angular,  $N_\theta$ , se generan con base en los puntos radiales,  $N_r$ , creando una serie de capas alrededor de cada núcleo. Los puntos angulares son seleccionados por esquemas que se han diseñado para producir puntos  $r_i$  y pesos  $w_i$  la cual puede producir integración angular exacta para un armónico esférico con un valor dado de  $l$ . Tales esquemas de cuadratura [41, 42], se usan para funciones por arriba de  $l = 4$ , alternativamente la regla del producto de Gauss en  $\cos\theta$  y  $\cos\phi$  pueden ser usados para valores arbitrarios de  $l$  [43]. El método llamado producto de Gauss usa  $(l+1)$  puntos en cada capa mientras que el método de cuadraturas usa más puntos.

$l$	5	7	11	17	23	29	35	49
$N_\theta$	14	26	50	110	194	302	434	590

En la práctica el método de cuadratura se usa para generar la malla de integración, y el método del producto se usa para corroborar la precisión numérica. En cada capa radial la suma de las densidades atómicas y el potencial electrostático atómico se calcula usando ambos esquemas angulares, si la diferencia entre los resultados es grande, entonces el siguiente valor más grande,  $l$ , se usa para generar nuevos puntos, esto asegura un nivel de consistencia mayor para la precisión numérica, para toda la malla de integración. Típicamente la muestra angular se incrementa cuando la diferencia entre los dos esquemas es mayor a 104 esto produce menos de 1000 puntos por átomo y ofrece un buen balance entre el costo de cómputo y la precisión numérica.

La función de partición se usa para incrementar la convergencia de la integración numérica y evita integrar sobre la cúspide nuclear [38, 43, 44]. Una función de partición  $\rho_\alpha$  esta definida como

$$\rho_\alpha(r) = \frac{g_\alpha(r - R_\alpha)}{\sum_\beta g_\beta(r - R_\beta)} \quad (22)$$

donde  $\alpha$  es un átomo indexado y  $g_\alpha(r - R_\alpha)$  es una función grande para pequeños  $r - R_\alpha$  y pequeña  $g_\alpha(r - R_\alpha)$  para  $r - R_\alpha$  grande (es decir, es grande cuando se encuentra cercano al núcleo), por lo que las integrales se pueden reescribir usando la función de partición como

$$\int f(r) d(r) = \sum_\alpha \int f(r) \rho_\alpha(r) d(r) \quad (23)$$

la cual se reduce a una suma sobre puntos de integración en 3D.

$$\sum_\alpha \int f(r) \rho_\alpha(r) d(r) = \sum_\alpha \sum_i f(r_i) \rho_\alpha(r_i) w(r_i) \quad (24)$$

En la práctica cuando la función de partición se combina con los pesos de integración  $w(r_i)$  los cálculos se simplifican. La elección preferida para la función de partición es

$$g_\alpha(r) = \rho_\alpha(r) \{e^{r_0/r} - 1\} \quad (25)$$

donde  $r = |r_i - R_\alpha|$ ,  $r_0 = 0.5$  y  $\rho_\alpha$  es la densidad de carga atómica para átomos  $\alpha$ , otras funciones que incluyen la función de partición son

$$g_\alpha(r) = [\rho_\alpha(r)]^2 \quad g_\alpha(r) = \frac{\rho_\alpha(r)}{r} \quad g_\alpha(r) = \frac{\rho_\alpha(r)}{r^2} \quad (26)$$

## 2.2 METODOS DE APROXIMACION SEMIEMPIRICA.

Los métodos que se usan para estudiar las moléculas son dos. Los métodos de la química cuántica y los modelos semiclásicos. Los modelos de la química cuántica están divididos en dos categorías entre los que figuran los semiempíricos. En muchas aplicaciones de la teoría de los orbitales moleculares no se requiere una exactitud en los orbitales moleculares para sistemas grandes, ya que en problemas de la física y la química, el conocer cualitativa o semi cuantitativamente la forma de los orbitales moleculares es suficiente para extraer la información necesaria.

Una aproximación bajo la teoría de los orbitales moleculares es por naturaleza semiempírica la cual no esta lejos de derivar sus propiedades moleculares directamente de los principios de la mecánica cuántica, aunque el enfoque dado esta en términos de la interpretación

de la correlación mediante datos experimentales. En este tipo de aproximaciones existe el método auto-consistente que toma explícitamente en cuenta los efectos electrostáticos de los grupos polares iónicos en las moléculas grandes.

La evaluación de un gran número de integrales de repulsión electrónica en cálculos autoconsistentes es difícil en términos generales para moléculas grandes, además se conoce que muchas de esas integrales de repulsión electrón-electrón tienen un valor cercano a cero especialmente aquellas que involucran la distribución de traslape  $\phi_\mu(1)\phi_\nu(1)$  con  $\mu \neq \nu$ . Cuando el desarrollo se lleva a cabo dentro del esquema de los orbitales moleculares, en la aproximación del campo autoconsistente se desprecia la integral de repulsión electrón-electrón, ya que tiene un valor pequeño, en esta aproximación es considerado como un término de traslape cercano a cero.

$$\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle = \iint \phi_\mu(1)\phi_\nu(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_\lambda(2)\phi_\sigma(2) d\tau_1 d\tau_2 = \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\sigma} \quad (27)$$

donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker y la integral de traslape es:

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1)\phi_\nu(1) d\tau_1 \quad (28)$$

El término anterior en ocasiones se desprecia en la normalización de los orbitales moleculares. La integral de los electrones internos es:

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1) H^{\text{core}} \phi_\nu(1) d\tau_1 \quad (29)$$

Esta ecuación involucra la distribución de traslape que no es despreciable y además puede ser tratada de manera semiempírica para un mejor tratamiento de los efectos de los enlaces del traslape.

Todas las integrales de traslape que involucran orbitales atómicos son despreciables. Esto reduce la ecuación secular  $|\mathbf{F} - \mathbf{E}\mathbf{S}| = 0$  en  $|\mathbf{F} - \mathbf{E}| = 0$

donde  $\mathbf{F}$  es la matriz de Fock y es una suma de las contribuciones de uno y dos electrones  $\mathbf{F} = \mathbf{H} + \mathbf{G}$  donde  $\mathbf{E}$  es la energía y  $\mathbf{S}$  la matriz de traslape.

La aproximación de traslape cero-diferencial se usa para todos los orbitales de traslape en la ecuación de Rootmaan, tal ecuación se deduce de una pequeña variación de los orbitales moleculares es decir:

$$\psi_i = \sum_{\mu} c_{\mu} \phi_{\mu} \quad \text{bajo una pequeña variación será} \quad \delta\psi_i = \sum_{\mu} \delta c_{\mu} \phi_{\mu} \quad (30)$$

Si se considera la función  $\mathbf{G}$  como

$$G = \varepsilon^* - 2 \sum_i \sum_j \varepsilon_{ij} S_{ij} \quad \text{con} \quad \varepsilon^* = \sum_i (\varepsilon_i + H_{ii})$$

donde  $\varepsilon^*$  es la energía electrónica total y  $\varepsilon_{ij}$  una constante indeterminada. La condición para que un punto sea estacionario, es cuando la función G debe de cumplir la siguiente condición  $\delta G = 0$ .

Si se expanden los términos y se anulan los términos pequeños se obtiene lo siguiente:

$$\sum_\nu \left\{ c_\nu H_{\mu\nu} + \sum_j \sum_{\lambda\sigma} c_\lambda^* c_\sigma c_j [2(\mu\nu|\lambda\sigma) - (\mu\lambda|\nu\sigma)] \right\} = \sum_j \varepsilon_{ij} \sum_\nu c_\nu S_{\mu\nu} \quad (31)$$

aquí se tiene la libertad de elegir a los multiplicadores lagrangianos  $\varepsilon_{ij}$  como cero fuera de la diagonal se supone que la única forma específica para los orbitales moleculares es:

$$\sum_\nu (F_{\mu\nu} - \varepsilon S_{\mu\nu}) c_\nu = 0 \quad (32)$$

donde los elementos de matriz que representan el operador hamiltoniano Hartree-Fock F será:

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_\lambda P_{\lambda\sigma} \left[ (\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\lambda|\nu\sigma) \right] \quad (33)$$

tomando en cuenta la aproximación de traslape cero-diferencial para todos los pares de orbitales moleculares, y los coeficientes de LCAO para una molécula de capa cerrada se tiene que:

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} c_\nu = \varepsilon_i c_\mu \quad (34)$$

donde ahora los elementos de la matriz de Fock estarán dados por:

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + \sum_\lambda P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (35)$$

y

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad \mu \neq \nu \quad (36)$$

Las anteriores aproximaciones simplifican los cálculos de la función de onda para sistemas de muchos centros porque en el algoritmo anterior se elimina el problema de las integrales bieletrónicas, en particular, las integrales de tres y cuatro centros son pequeñas al grado de despreciarlas, sin dejar de existir la consistencia entre esas aproximaciones y la integral de traslape  $S_{\mu\nu}$ .

### 2.2.1 Método Semiempírico CNDO [63]

El método más elemental dentro de las aproximaciones de los orbitales moleculares semiempíricos conocido como traslape diferencial completamente despreciado (CNDO) en

donde solo la valencia electrónica es tratada explícitamente y las capas internas son tratadas como parte del núcleo rígido, bajo estas consideraciones este método modifica el potencial nuclear del hamiltoniano para un electrón. El conjunto base de los orbitales moleculares  $\phi_\mu$  es entonces un conjunto de valencia, esto es, 1s para el hidrógeno, 2s, 2p<sub>x</sub>, 2p<sub>y</sub>, 2p<sub>z</sub> para el carbono, etc., la aproximación cero diferencial se usa para todos los productos de diferentes orbitales atómicos  $\phi_\mu\phi_\nu$  así que la simplificación se aplica en las ecuaciones (34), (35) y (36). Sin embargo una ecuación por si misma no es invariante a transformaciones de rotación. La invariabilidad rotacional debe de anexarse en las aproximaciones para que la integral de dos electrones dependa sólo de la naturaleza de cualesquiera dos átomos A y B para el cual  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  puedan o no pertenecen a un tipo de orbitales, esto es:

$$\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle = \gamma_{AB} \begin{cases} \text{todo } \mu \text{ en el átomo A} \\ \text{todo } \lambda \text{ en el átomo B} \end{cases} \quad (37)$$

$\gamma_{AB}$  es el promedio de la repulsión electrostática entre cualquier electrón en A y cualquier electrón en B. Para distancias interatómicas  $R_{AB}$  grandes,  $\gamma_{AB}$  será aproximadamente igual a  $(R_{AB})^{-1}$ .

La ecuación de traslape cero diferencial junto con la ecuación (37), conducen a integrales que transformadas de acuerdo a la ecuación  $\langle \alpha\beta | \gamma\delta \rangle' = \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} t_{\mu\alpha} t_{\nu\beta} t_{\lambda\gamma} t_{\sigma\delta} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  y considerando primero una transformación local en el átomo A como se muestra a continuación

$$\phi'_\alpha = \sum_{\mu\alpha} t_{\mu\alpha} \phi_\mu \quad (38)$$

en donde los orbitales atómicos originales son ortogonales y están normalizados el nuevo conjunto tendrá las mismas propiedades tomando en cuenta que  $t_{\mu\alpha}$  es una matriz ortogonal. Si el anterior orbital  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  en el átomo A se transforman en un nuevo orbital  $\phi'_\alpha$  y  $\phi'_\beta$  y si  $\phi_\lambda$  y  $\phi_\sigma$  son dos orbitales en otro átomo B, entonces la integral de repulsión electrónica general será

$$\langle \alpha\beta | \lambda\sigma \rangle = \sum_{\mu\nu} t_{\mu\alpha} t_{\nu\beta} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle \quad (39)$$

Ahora si se le anexa la condición de la ecuación (27) y se le aplica al anterior conjunto base la integral  $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$  se anulara a menos que  $\mu = \nu$  y  $\lambda = \sigma$  si se satisfacen ambas condiciones la integral será  $\gamma_{AB}$  y la ecuación (39) será

$$\langle \alpha\beta | \lambda\sigma \rangle = \gamma_{AB} \delta_{\lambda\sigma} \sum_{\mu\gamma}^A t_{\mu\alpha} t_{\nu\beta} = \gamma_{AB} \delta_{\lambda\sigma} \delta_{\alpha\beta} \quad (40)$$

En donde se considera las propiedades de ortogonalidad de la matriz. Si ahora esto mismo se le aplica a los orbitales del átomo B los resultados serán similares.

Usando la ecuación (37), la expresión del CNDO para los elementos de matriz del hamiltoniano de Fock que están dados en las ecuaciones (34) y (36) ahora se simplifican en

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} \gamma_{AA} + \sum_B P_{BB} \gamma_{AB} \quad \phi_\mu \text{ en A} \quad (41)$$

y

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} \gamma_{AA} \quad \phi_\mu \text{ en A, } \phi_\nu \text{ en B} \quad (42)$$

donde  $P_{BB} = \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\lambda}$  en este caso la suma es sobre todos los orbitales atómicos de B.

Ahora se puede establecer la aplicación de varias series de aproximaciones a los elementos de matriz  $H_{\mu\nu}$  del operador hamiltoniano interno  $H = -\frac{1}{2} \nabla^2 - \sum_B V_B$  donde  $-V_B$  es el potencial debido al núcleo y las capas internas del átomo B. Para los elementos en la diagonal de la matriz  $H_{\mu\mu}$  es conveniente separarlos en contribuciones debidas a uno y dos centros, es decir si  $\phi_\mu$  esta en el átomo A se escribe de la siguiente manera:

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} \langle \mu | V_B | \mu \rangle \quad \text{donde} \quad U_{\mu\mu} = \left\langle \mu \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A \right| \mu \right\rangle \quad (43)$$

donde  $U_{\mu\mu}$  es el término de un centro. Si ahora se considera que los elementos de matriz en la diagonal de los electrones internos  $H_{\mu\nu}$  entre diferentes orbitales atómicos para los orbital  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  en el mismo átomo A se obtendrá:

$$H_{\mu\nu} = U_{\mu\nu} - \sum_{B(\neq A)} \langle \mu | V_B | \nu \rangle \quad (44)$$

donde  $U_{\mu\nu}$  son los elementos de matriz que se usan solo para el hamiltoniano interno local, si  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  son funciones del tipo *s*, *p*, *d*, ...  $U_{\mu\nu}$  serán cero por simetría de otra forma si una base híbrida se usa, este no será muy grande.

En el método CNDO los términos de los dos centros  $\langle \mu | V_B | \mu \rangle$  y  $\langle \mu | V_B | \nu \rangle$  en las ecuaciones (43) y (44), tienen que ser aproximados de tal manera que sean consistentes con el tratamiento de las integrales de dos electrones. Este traslape diferencial casi nulo  $\phi_\mu \phi_\nu$  ( $\mu \neq \nu$ ) en el átomo A significa que  $\langle \mu | V_B | \nu \rangle$  es cero. Las condiciones de invariabilidad requieren que los elementos de la diagonal  $\langle \mu | V_B | \nu \rangle$  sean los mismos para todos los  $\phi_\mu$  en A y se pueden denotar

por  $\langle \mu | V_B | \nu \rangle = V_{AB}$ , donde  $-V_{AB}$  es la interacción de cualquier electrón de valencia en el átomo A con los internos del átomo B, haciendo notar que la matriz  $V_{AB}$  no es simétrica y  $R_{AB}$  es aproximadamente igual a  $(R_{AB})^{-1}$  bajo estas aproximaciones se tiene que:

$$\begin{aligned} H_{\mu\mu} &= U_{\mu\mu} - \sum_{\nu(\neq\mu)} V_{\nu\mu} & \phi_\mu, \text{ en A} \\ H_{\mu\nu} &= 0 & \phi_\mu \neq \phi_\nu, \text{ ambos en A} \end{aligned} \quad (45)$$

Para completar las especificaciones de los cálculos se necesitan los elementos de matriz diagonalizada de los electrones internos  $H_{\mu\nu}$  donde  $\phi_\mu$  y  $\phi_\nu$  están en diferentes átomos A y B. En donde no se elimina el traslape diferencial tomando en cuenta que esos elementos tienen la capacidad de formar enlaces en el traslape entre los orbitales, sin embargo se puede separar los electrones internos del átomo A y B y escribirse:

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | -\frac{1}{2}\nabla^2 - V_A - V_B | \mu \rangle - \sum_{C(\neq A, B)} \langle \mu | V_C | \nu \rangle \quad (46)$$

donde el segundo término da la interacción de la distribución con los electrones internos del tercer átomo C. Las integrales se eliminan cuando son comparables al tercer centro, las integrales de dos electrones siempre serán omitidas. El primer término de la ecuación (46) depende del ambiente local y es una posible medida del más bajo de los niveles energéticos para un electrón que se encuentra en un campo electrostático de dos átomos, que comúnmente se conoce como una integral de resonancia la cual se denota por  $\beta_{\mu\nu}$ . Esta integral se maneja de manera semiempírica, pero debe de cumplir con las condiciones de invariabilidad ecuación (30), la cual se hace al suponer que  $\beta_{\mu\nu}$  es proporcional a la integral de traslape.

$$H_{\mu\nu} = \beta_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} \quad (47)$$

Considerando todas las aproximaciones vistas anteriormente, los elementos de la matriz del hamiltoniano de Fock de las ecuaciones (41) y (42) se reducen a:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - (P_{AA} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB}\gamma_{AB} - V_{AB}) \quad (48)$$

y

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB}^0 S_{\mu\nu} - \frac{1}{2}P_{\mu\nu}\gamma_{AB} \quad \mu \neq \nu \quad (49)$$

La expresión dada en la ecuación (48) se pueden escribir como:

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - (P_{AA} - \frac{1}{2}P_{\mu\mu})\gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} [Q_B\gamma_{AB} + (Z_B\gamma_{AB} - V_{AB})] \quad (50)$$

donde  $Q_B$  es la carga neta en el átomo B,  $Q_B = Z_B - P_{BB}$ .

El término de los dos centros en la ecuación (50) es fácil de interpretar.  $Q_{B\gamma_{AB}}$  representa el efecto del potencial debido a la carga total en el átomo B y  $Z_B\gamma_{AB} - V_{AB}$  representa la diferencia entre el potencial debido a los electrones de valencia y los internos, que de acuerdo a Goepfert-Mayer este término se refiere a la integral de penetración.

Una vez que el conjunto de coeficientes  $c_{\mu i}$  en CNDO y la matriz de densidad,  $P_{\mu\nu}$ , se conocen, la energía total se calcula a partir de:

$$\epsilon_{total} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) + \sum_{B < A} (Z_A Z_B R_{AB}^{-1}) \quad (51)$$

usando las expresiones apropiadas para  $H_{\mu\nu}$  y  $F_{\mu\nu}$ .

Una herramienta muy usada en los cálculos CNDO para cada término en la expresión de la energía total asociada a uno o dos átomos, es la energía de rompimiento, con contribuciones diatómicas o monoatómicas posibles, la cual se escribe como  $\epsilon_{total} = \sum \epsilon_A + \sum \epsilon_{AB}$ , con:

$$\epsilon_A = \sum_{\mu}^A P_{\mu\mu} U_{\mu\mu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu}^A \sum_{\nu\nu}^A (P_{\mu\mu} P_{\nu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2) \quad (52)$$

y

$$\epsilon_{AB} = \sum_{\mu}^A \sum_{\nu\nu}^B (2P_{\mu\nu} \beta_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}^2 \gamma_{AB}) + (Z_A Z_B R_{AB}^{-1} - P_{AA} V_{AB} - P_{BB} V_{BA} + P_{AA} P_{BB} \gamma_{AB}) \quad (53)$$

para separaciones intermoleculares grandes, la integral del potencial  $V_{AB}$ ,  $V_{BA}$  y  $\gamma_{AB}$ , todas tienen aproximadamente el valor de  $(R_{AB})^{-1}$ , así que el siguiente grupo de términos en (53) será  $Q_A Q_B R_{AB}^{-1}$ , esto indica que la teoría toma en cuenta las interacciones electrostáticas entre las cargas de los átomos en la molécula.

### 2.2.2 Método Semiempírico INDO [63].

Siempre se tiene que ver que en la antisimetría de la función de onda completa se requiere que los electrones con espín paralelo no pueden ocupar la misma región pequeña del espacio y que consecuentemente los dos electrones en diferentes orbitales atómicos del mismo átomo tendrán un promedio pequeño en la energía de repulsión si ellos tienen espines paralelos. Matemáticamente esta diferencia se muestra cómo una integral de intercambio de dos electrones del mismo tipo

$$\langle \mu\nu | \mu\nu \rangle = \iint \phi_{\mu}(1) \phi_{\mu}(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_{\nu}(1) \phi_{\nu}(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \mu \neq \nu \quad (54)$$

donde  $\phi_{\mu}$  y  $\phi_{\nu}$  están en el mismo átomo.

Si se toma en cuenta el simple procedimiento que es para retener el traslape diferencial monoatómico, pero sólo para integrales de un centro, este método es menos aproximado que CNDO, pero no tan exacta es la teoría del traslape diferencial monoatómico. El traslape diferencial con despreciación intermedia (INDO), es la versión desarrollada por Pople, Beveridge y Dobosh [63], el método INDO es substancialmente mejor sobre CNDO/2.

Los métodos INDO y CNDO están completamente relacionados en la aproximación básica siendo la misma excepto para términos monoatómicos. La expresión general para los elementos de matriz F no restringido sin aproximaciones para la integral de un centro es

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \langle \mu\mu | \lambda\sigma \rangle] + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad \mu \text{ en el a'atomo A} \quad (55)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = U_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma}^A [P_{\lambda\sigma} \langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle - P_{\lambda\sigma}^{\alpha} \langle \mu\lambda | \nu\sigma \rangle] \quad \mu \neq \nu \quad \text{ambos en el a'atomo A} \quad (56)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \gamma_{AB} \quad \mu \text{ en el a'atomo A} \quad \text{y} \quad \nu \text{ en el a'atomo B} \quad (57)$$

Los elementos  $F_{\mu\nu}^{\beta}$  tienen forma similar en sus expresiones. Los elementos que corresponden a los elementos de matriz de capa cerrada se consideran cuando  $P_{\mu\nu}^{\alpha} = P_{\mu\nu}^{\beta} = \frac{1}{2} P_{\mu\nu}$ .

Si se usa un conjunto base  $s, p, d, \dots$  muchas de las integrales de un centro se anulan por simetría. En donde hay sólo un orbital atómico para cada simetría  $s, px, py, pz$  en el conjunto base, todos los elementos de los electrones internos de la diagonal se anulan. Además, los tipos de un centro que no se anulan, son las integrales de dos electrones  $(\mu\mu|\mu\mu), (\mu\mu|\nu\nu)$  y  $(\mu\nu|\mu\nu)$  con  $\mu \neq \nu$ , consecuentemente (55) y (56) se reduce a:

$$F_{\mu\mu}^{\alpha} = U_{\mu\mu} + \sum_{\lambda}^A [P_{\lambda\lambda} \langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle] - P_{\lambda\lambda}^{\alpha} \langle \mu\lambda | \mu\lambda \rangle + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B) \lambda_{AB} \quad \mu \text{ en el a'atomo A} \quad (58)$$

y

$$F_{\mu\nu}^{\alpha} = (2P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha} \langle \mu\nu | \mu\nu \rangle) - P_{\mu\nu}^{\alpha} \langle \mu\mu | \nu\nu \rangle \quad (59)$$

Esto ahora sólo establece la especificación de las integrales de un centro. Usando la notación de Slater y suponiendo que los orbitales 2s y 2p que tienen la misma parte radial se pueden escribir las integrales que no se anulan de la siguiente forma:

$$\langle ss|ss \rangle = \langle ss|xx \rangle = F^0 = \gamma_{AA}; \quad (60)$$

$$\langle sx|sx \rangle = \frac{1}{3}G^1; \quad \langle xy|xy \rangle = \frac{3}{25}F^2;$$

$$\langle xx|xx \rangle = F^0 + \frac{4}{25}F^2 \text{ y } \langle xx|xy \rangle = F^0 + \frac{4}{25}F^2.$$

Los parámetros de Slater-Condon  $F^0$ ,  $G^1$  y  $F^2$  son integrales de dos electrones que involucra la parte radial de los orbitales atómicos. Es de notar que si  $F^2$  se toma como cero en las ecuaciones anteriores se muestra que las interacciones entre electrones en diferentes orbitales p son distinguibles, siendo los valores de estos parámetros semiempíricos.

Los valores de las integrales de los electrones internos monoatómicos  $U_{\mu\mu}$ , son encontrados semiempíricamente para los términos de interacción electrónica, como es el promedio del potencial de ionización  $I$  y la afinidad electrónica  $A$ , para los estados atómicos apropiados. La energía de los estados promedio de los  $X$  asociados con la configuración  $(2s)^m (2p)^n$  pueden escribirse a este nivel de aproximación.

$$E(X, 2s^m, 2p^n) = mU_{2s,2s} + nU_{2p,2p} + \frac{1}{2}(m+n)(m+n-1)F^0 - \frac{1}{6}mnG^1 - \frac{1}{25}n(n-1)F^2 \quad (61)$$

Definiendo  $I$  y  $A$  como la diferencia entre energías apropiadas de este tipo se deduce la siguiente relación entre la electronegatividad de los orbitales y las integrales de los electrones internos  $U_{\mu\mu}$ .

$$\text{Para el Hidrogeno: } -\frac{1}{2}(I+A)_s = U_{ss} + \frac{1}{2}\gamma_{HH}.$$

$$\text{Para el Litio: } -\frac{1}{2}(I+A)_s = U_{ss} + \frac{1}{2}F^0 \quad \text{y} \quad -\frac{1}{2}(I+A)_p = U_{pp} + \frac{1}{2}F^0 - \frac{1}{12}G^1.$$

En donde los valores para el promedio del potencial de ionización y afinidad electrónica, se calculan numéricamente.

## CAPITULO 3

### ESTUDIO DE LOS MODELOS ESTRUCTURALES DE LAS ZEOLITAS HZSM-5 Y HY.

El capítulo de los aspectos fenomenológicos menciona algunos experimentos realizados para determinar las interacciones entre algunos compuestos aromáticos y las zeolitas NaY, NaZSM-5, HY y HZSM-5. Estos tipos de zeolitas son importantes en los procesos de alquilación y desintegración catalítica. A pesar de que se han realizado numerosos estudios experimentales este tipo de fenómenos catalíticos aún no ha sido totalmente comprendido. Por tal razón, es de gran interés realizar estudios teóricos, en el nivel molecular, para lograr una mejor comprensión de estos sistemas y a partir de este conocimiento poder desarrollar u optimizar nuevos procesos.

Los catalizadores comúnmente empleados contienen un componente zeolítico, el cual es muy importante en el proceso catalítico. En efecto, es en las cavidades de la zeolita en donde se desarrolla el proceso de desintegración catalítica. Este tipo de cavidades son pues los entes a modelar en nuestro tratamiento teórico de estos sistemas. El modelo elegido se hará intercalar con los hidrocarburos aromáticos seleccionados: benceno, tolueno y fenol.

La silicalita es un material cristalino en donde los átomos de Si y O están coordinados tetraédricamente, ver figura 3.1. Cuando en los arreglos tetraédricos se cambian algunos átomos de silicio por átomos de aluminio se obtiene la zeolita ZSM-5. Para compensar la neutralidad eléctrica del sistema al realizar la sustitución de Si por Al en el modelo resultante, se agrega un catión de compensación, en nuestro caso el catión que se agregó fue el protón, obteniendo así la zeolita HZSM-5 cuya cavidad tiene un tamaño de poro de 0.5 nm..

Otro modelo de cavidad zeolítica que se estudiará y que esta relacionada con átomos de aluminio y silicio es del tipo faujasita a la cual pertenece la zeolita denominada Y. Esta zeolita tiene un tamaño de poro de 0.74 nm siendo una de las más amplias.

#### **3.1 Estudio y caracterización de los sitios ácidos en la zeolita HZSM-5 usando DFT.**

El modelo que se presenta para la cavidad de la zeolita HZSM-5 se obtiene a partir de la estructura cristalina de la silicalita, eligiendo aleatoriamente un anillo conformado por 10 átomos de silicio unidos a 10 átomos de oxígenos, para este modelo en estudio el puente que forma el silicio con los oxígenos del anillo tiene un ángulo (Si-O-Si) de  $150^\circ$  y el ángulo (O-Si-O) es de  $110^\circ$  con una distancia Si-O de 1.6Å (ver figura 3.1).

Una vez que se eligió el anillo se procede a saturar la valencia de cada átomo de Si, lo que se logra con el grupo OH como parte terminal para formar los sitios tetraédricos alrededor de los

átomos de Si. De esta manera se obtiene una carga total neutra para el anillo y se cumple de manera aproximada con las condiciones de coordinación que presentan los átomos de Si en el cristal, como se muestra en la figura 3.1 (a). Cabe mencionar que otros estudios teóricos han usado átomos de H al saturar la valencia del silicio; en nuestro caso, tal saturación se realiza con OH, siendo este sistema más representativo para la construcción del modelo de la zeolita.

Una vez que se ha seleccionado el modelo de la zeolita, un anillo con los 10 sitios tetraédricos se utilizó el código DMol para obtener el valor de la energía total y algunas de las propiedades electrónica para este sistema. Los cálculos fueron del tipo “todos los electrones” y se utilizaron diferentes conjuntos de bases, estos fueron: Mínima, Doble Numérica (DN) y Doble Numérica Polarizada (DNP) (ver sección 2.1.1). Se utilizó el funcional local VWN, así como el funcional con corrección de gradiente B-LYP, el resultado obtenido con menor valor de energía correspondió a la bases DNP para el funcional B-LYP, como se observa a continuación. Por lo que fueron utilizados B-LYP/DNP.

	Mínima	Doble Numérica (DN)	Doble Numérica Polarizada
VWN	-3222380.263	-3224067.539	-3224938.340
B-LYP	-3239207.890	-3241674.712	-3241706.403

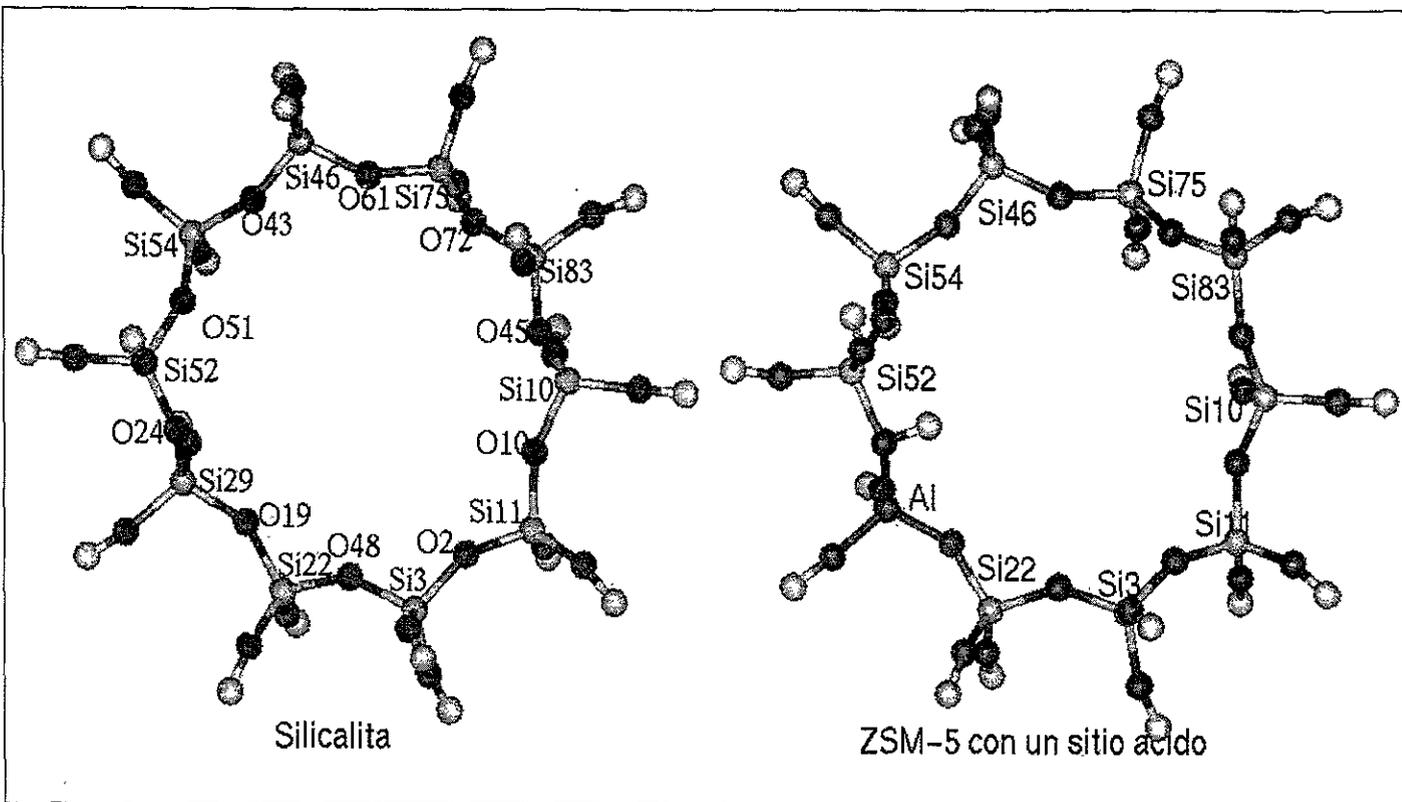
En un siguiente paso se procedió a realizar un estudio para determinar cual es el sitio más probable de sustitución de Si por Al con el valor de mínima energía. Además, también se determina el sitio ácido de Broensted más probable a partir del análisis de población Mulliken. Así mismo se determinaron algunas propiedades electrónicas: HOMO, LUMO, densidad de estados, entre otras. En los cálculos realizados mediante el código DMol para obtener la energía total del anillo modelo de la zeolita se usaron los funcionales no locales de la densidad BLYP, con el conjunto de bases DNP.

El procedimiento de sustitución de los átomos de Si por los átomos de Al se realizó de la siguiente forma: Se consideró el anillo con 10 sitios tetraédricos de donde se eligió primero el silicio etiquetado con el número 3 para sustituirlo por el átomo de aluminio, enlazando al hidrógeno ácido que compensa la carga con el oxígeno 2. La energía total calculada para este sistema, se muestra en la tabla 3.1, y se etiqueta como T1. Posteriormente, para el mismo sitio del átomo de silicio se eligió enlazar el hidrógeno ácido al oxígeno 48 y se calculó la energía total del sistema el cual se denota por T1a. Después de manera semejante al primer paso se restaura el silicio 3 en su sitio, tomando la forma inicial de la silicalita. Para el siguiente sitio tetraedral se repitieron los pasos anteriores empezando por elegir el sitio del silicio 10 y se

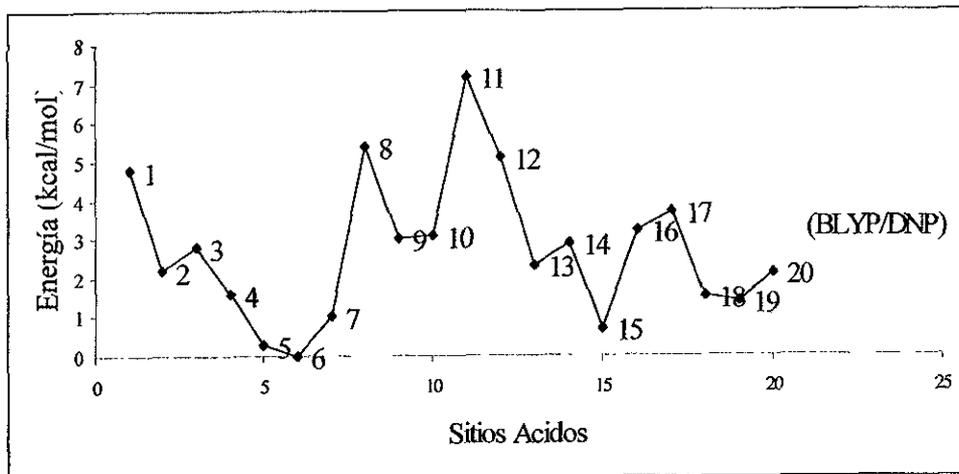
sustituye por el aluminio y el hidrógeno se enlaza al oxígeno 10 y se calcula la energía total para obtener el sitio T2, para el mismo sitio del átomo de silicio se eligió enlazar el hidrógeno ácido al oxígeno 45 obteniendo el valor para el sitio T2a. De manera similar se realiza la sustitución de todos los sitios del silicio y se encuentra la energía total del sistema para cada sustitución. La sustitución del átomo de silicio por aluminio se visualiza en la figura 3.1 (b) (en particular se muestra la conformación de mínima energía) para la sustitución del átomo de silicio 29 por el átomo de aluminio con el enlace del hidrógeno ácido y el oxígeno 24.

Los resultados completos del procedimiento de sustitución para cada sistema descrito anteriormente, se pueden ver en la tabla 3.1, en donde se sustituye un átomo de Al por Si y para el cual se calcula su energía total, resultando que el sitio más probable de sustitución es el que corresponde al Silicio-29 con el Oxígeno-24, como se muestra en la figura 3.2. Las energías de sustitución están referidas al valor de mínima energía del sitio T5a, en donde  $\Delta E_i = E_{T5a} - E_i$ , corresponde a la diferencia de energía en los sitios *i*-ésimos del anillo de la zeolita HZSM-5. En la gráfica de la figura 3.2 se muestran las diferencias de las energías. En la tabla 3.1 la segunda columna muestran primero los valores de las cargas parciales para los átomos de Si y el segundo valor, en la misma columna, es el valor para el O. Estos valores se obtuvieron mediante el análisis de población de Mulliken de cada uno de los sistemas de sustitución del anillo, la tercera columna muestra los valores de la energía total para cada sistema con el sitio sustituido por el aluminio, y la cuarta columna es la diferencia de la energía total de sustitución con respecto al valor de mínima energía para cada sistema.

Para este modelo, la distancia en el tetraedro no se modifica al realizar la sustitución, de Al por Si, pero existe una modificación relativa de las cargas parciales según los resultados obtenidos del análisis de población de Mulliken para este sitio en donde se sustituye al Si29 (con carga parcial de 0.784) por el Al (con carga parcial de 0.512). Esta sustitución produce que la distribución de carga se modifique en los oxígenos e hidrógenos del tetraedro como es el caso, por ejemplo, del O24 que cambia de -0.4338 a -0.7443, el O19 que cambia de -0.4205 a -0.5262, el O32 que cambia de -0.6364 a -0.6831, el O27 que cambia de -0.6543 a -0.7201, el H32 que cambia de -0.4550 a -0.4097 y el H27 que cambia de -0.4787 a -0.4390. Este resultado muestra



**Figura 3.1** (a) El anillo modelo de la silicalita con 10 silicios en los sitios tetraédricos saturado con OH. (b) La HZSM-5 con 9 silicios y un aluminio sustituido en los sitios tetraédricos de la molécula de referencia que modela al sistema.



**Figura 3.2** Energía relativas de sustitución en los sitios ácidos (T) de la molécula de referencia HZSM-5.

**Tabla 3.1.**

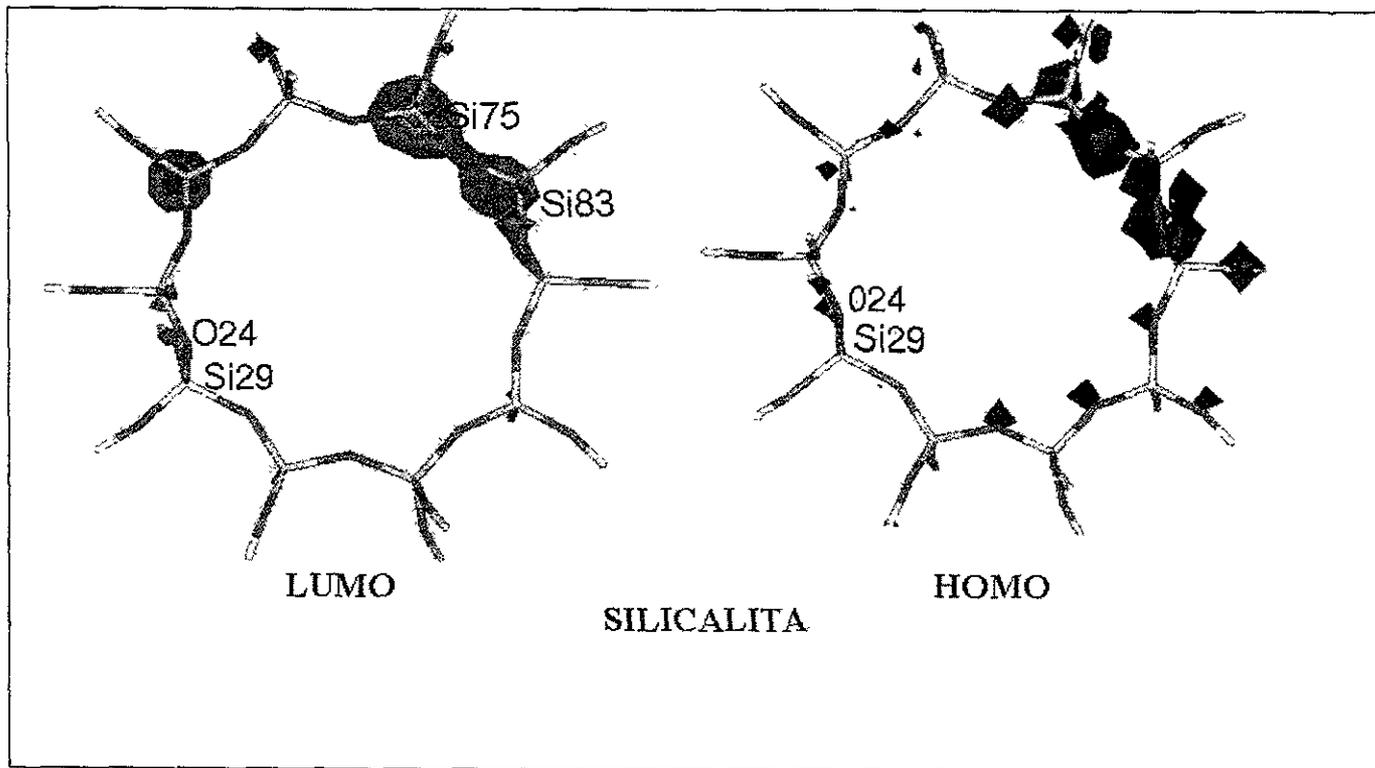
Sitio ácido de sustitución (ZSM-5)	Carga parciales Mulliken (e)	Energía (kcal/mol)	$\Delta E$
1.-(T1) Silicio-3,Oxígeno-2	0.7621; -0.4063	-3212491.147	4.8
2.-(T1a) Silicio-3;Oxígeno-48	0.7621; -0.4435	-3212493.787	2.2
3.-(T2) Silicio-22,Oxígeno-19	0.7584; -0.4205	-3212493.197	2.8
4.-(T2a) Silicio-22,Oxígeno-48	0.7584; -0.4435	-3212494.347	1.6
5.-(T3) Silicio-29,Oxígeno-19	0.7835; -0.4205	-3212495.641	0.3
6.-(T3a) Silicio-29,Oxígeno-24	0.7835; -0.4348	-3212495.976	0.0
7.-(T4) Silicio-52,Oxígeno-24	0.7773; -0.4338	-3212494.981	1.0
8.-(T4a) Silicio-52,Oxígeno-51	0.7773; -0.4080	-3212490.543	5.4
9.-(T5) Silicio-54,Oxígeno-43	0.7105; -0.4123	-3212492.993	3.0
10.-(T5a) Silicio-54,Oxígeno-51	0.7105; -0.4080	-3212492.839	3.1
11.-(T6) Silicio-46,Oxígeno-43	0.7421; -0.4123	-3212488.765	7.2
12.-(T6a) Silicio-46,Oxígeno-61	0.7421; -0.4322	-3212490.852	5.1
13.-(T7) Silicio-75,Oxígeno-61	0.7224; -0.4322	-3212493.729	2.3
14.-(T7a) Silicio-75,Oxígeno-72	0.7224; -0.4169	-3212493.098	2.9
15.-(T8) Silicio-83,Oxígeno-45	0.7529; -0.4406	-3212495.326	0.7
16.-(T8a) Silicio-83,Oxígeno-72	0.7529; -0.4169	-3212492.762	3.2
17.-(T9) Silicio-10,Oxígeno-10	0.7328; -0.4208	-3212492.309	3.7
18.-(T9a) Silicio-10,Oxígeno-45	0.7328; -0.4406	-3212494.528	1.5
19.-(T10) Silicio-11,Oxígeno-10	0.7269; -0.4208	-3212494.622	1.4
20.-(T10a) Silicio-11,Oxígeno-2	0.7269; -0.4063	-3212493.815	2.1

el efecto del metal sobre las distribuciones parciales de carga. En forma semejante cuando se realiza las sustituciones sobre los otros sitios ácidos el comportamiento de la distribución de carga, en cada átomo de silicio, presentan una tendencia similar.

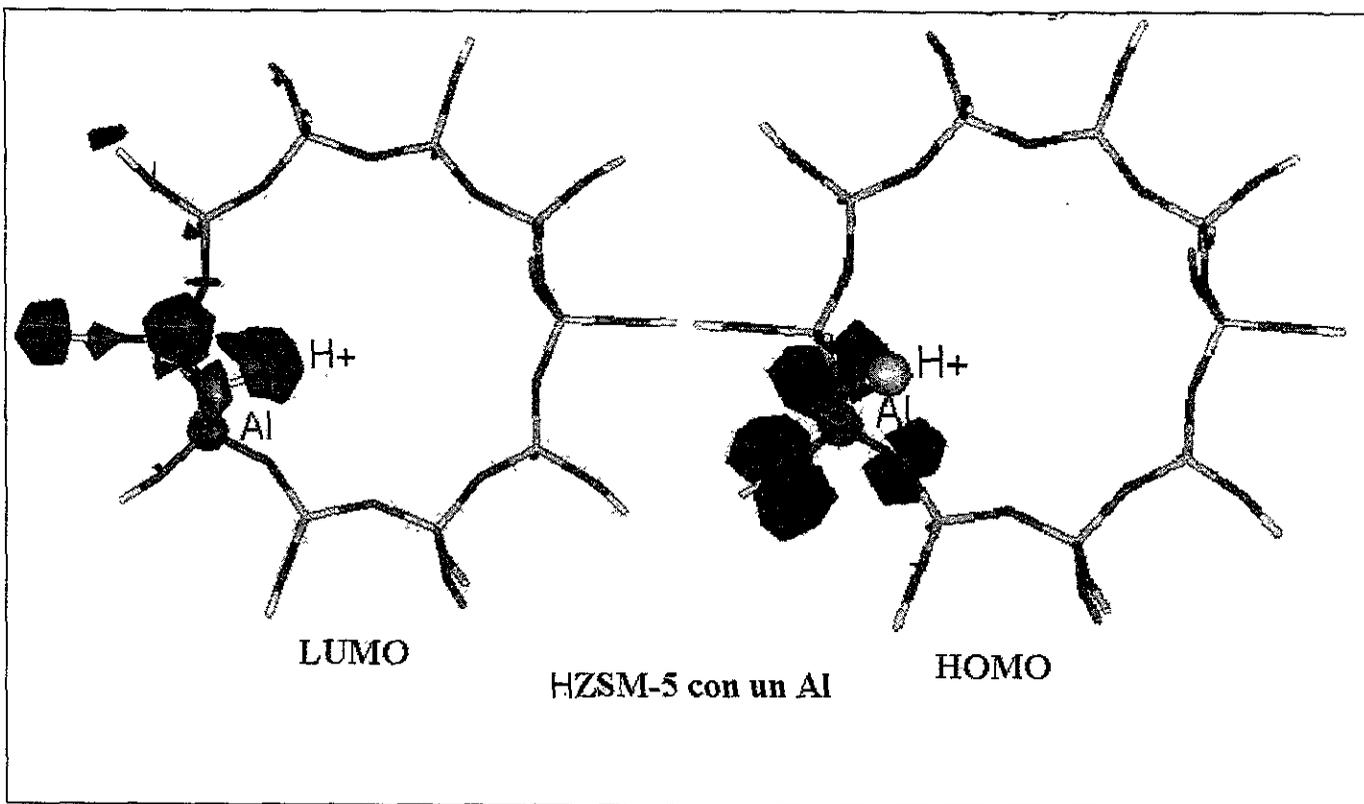
De acuerdo con el análisis de población de Mulliken, el sitio de sustitución (T5a) de menor energía corresponde al silicio más positivo del anillo que se encuentra enlazado a dos oxígenos, mientras que el hidrógeno ácido se enlaza al oxígeno más negativo de estos dos, para formar la región del sitio ácido en la zeolita. Para construir el modelo que represente la zeolita, se elige el anillo con nueve átomos de silicio y un átomo de aluminio colocando a este en el sitio ácido de menor energía. De esta manera se obtiene un modelo mínimo de la cavidad HZSM-5, la cual se indica en la figura 3.1 (b).

Una propiedad importante, desde el punto de vista teórico, son los orbitales moleculares. En los cálculos realizados los orbitales moleculares de valencia y la densidad electrónica total del sistema, se visualizan mediante una presentación gráfica. Los resultados indican que la región del primer nivel energético vacío (LUMO) para el sistema de la silicalita se encuentra en los hidrógenos terminales correspondiente al tetraedro del Si83 y Si75 como se muestra en la figura 3.3 (a). Los resultados del último nivel energético ocupado (HOMO) para la misma silicalita, indican que este orbital se encuentra localizado en los oxígenos que forman el puente con el Si83 y Si75 como se muestra en la figura 3.3 (b). En forma equivalente se calculó el valor del LUMO para el sistema HZSM-5. En este caso el LUMO se encuentra en el hidrógeno ácido y en los hidrógenos terminales del Si52 (que se encuentra anexo al sitio ácido como se muestran en la figura 3.4a). En forma equivalente se calcularon los valores del HOMO para HZSM-5 indicando que el HOMO se encuentra localizado en los oxígenos del tetraedro del sitio ácido como se muestra en la figura 3.4 (b). El valor de la diferencia LUMO-HOMO para los modelos de la silicalita y HZSM-5 son los siguientes; 5.14 eV y 3.5 eV respectivamente.

La reducción de la separación LUMO-HOMO es uno de los efectos más notables de la sustitución de Si por Al, al pasar del anillo de la silicalita al anillo de la HZSM-5. Considerando que el valor de la diferencia LUMO-HOMO puede ser un indicador de la reactividad, se espera una mayor actividad catalítica para el sistema que contenga la separación LUMO-HOMO más pequeña. En efecto, a la HZSM-5 corresponde dicho valor mostrando la contribución del sitio ácido. En capítulos posteriores se mostrará que la HZSM-5 exhibe una actividad mayor a la silicalita.

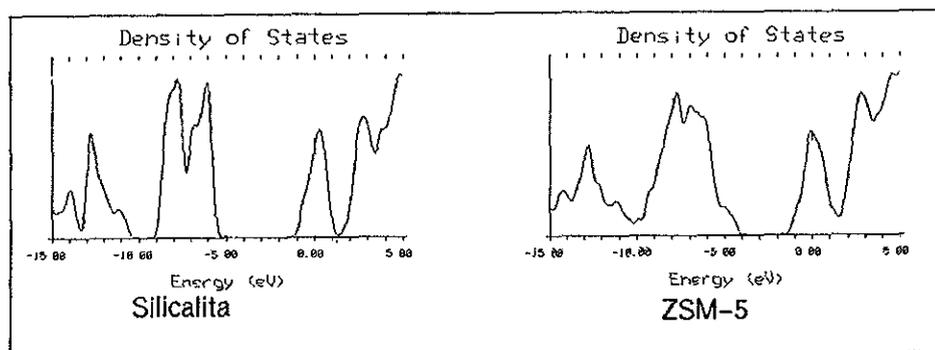


**Figura 3.3** Intensidad de los orbitales moleculares (a) El primer nivel energético vacío de electrones (LUMO) para la silicalita y (b) La región del último nivel energético ocupado (HOMO) para la silicalita.



**Figura 3.4** Intensidad de los orbitales moleculares (a) El primer nivel energético vacío de electrones (LUMO) para la ZSM-5 con un sitio ácido. (b) La región del último nivel energético ocupados (HOMO) para la ZSM-5 con un sitio ácido.

El comportamiento de la densidad de estados (DOS, por sus siglas en inglés) para los sistemas de la silicalita y la HZSM-5 se muestra en la figura 3.5. Debido al efecto de sustituir el átomo de aluminio por el átomo de silicio aparece una contribución apreciable de la DOS en la brecha HOMO-LUMO, original de la silicalita.

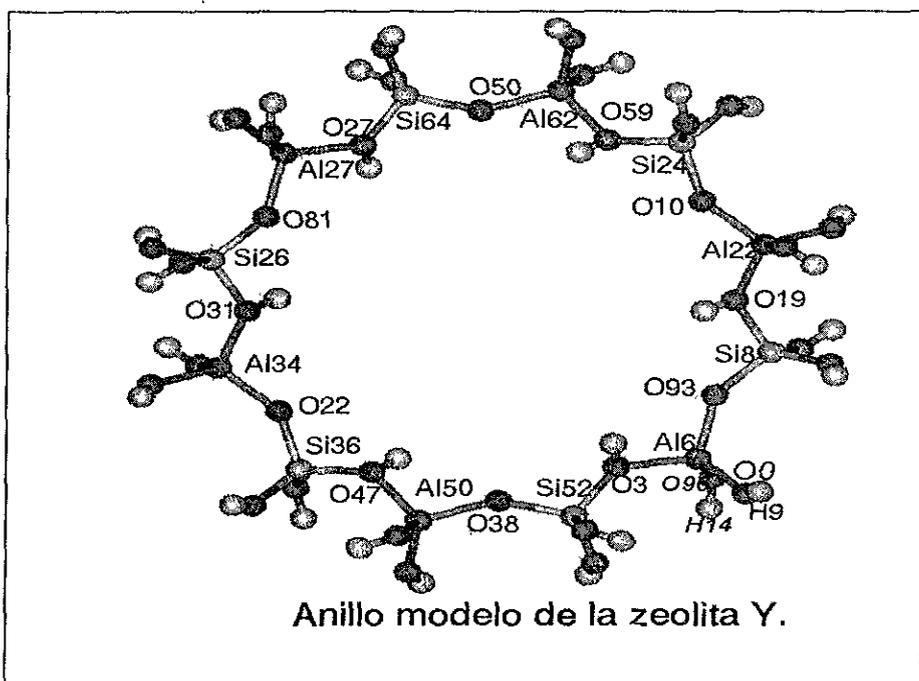


**Figura 3.5** (a) La densidad de estados para la silicalita y (b) La densidad de estados para la ZSM-5.

En los espectros de la densidad de estados de la figura 3.5 se muestra que existe una contribución a la densidad de estados que reduce la brecha LUMO-HOMO aproximadamente en 1.5 eV. Además existe una notable diferencia del espectro de la silicalita y de la HZSM-5, en donde la brecha para DOS, originalmente se encuentra entre el intervalo de la energía -9.0 a -5.5 eV para la silicalita, en donde se observa que sufre una superposición de estados, de tal forma que esta banda se ensancha y disminuye su intensidad, aumentando el intervalo de energía que ahora se encuentra entre -10 a -4 eV. El intervalo que corresponde a la contribución del aluminio es de -5 a -4 eV.

### 3.2 Estudio y caracterización de los sitios ácidos en la zeolita HY usando DFT/BLYP.

El modelo que se presenta para la cavidad de la zeolita HY se obtuvo de la estructura cristalina de la faujasita, de donde se eligió un anillo de aleatoriamente conformado por seis átomos de silicio y seis átomos de aluminio conectados por oxígenos, el puente que forma el silicio con los oxígenos del anillo tiene un ángulo (O--Si--O) de  $106^\circ$ . La distancia Si--O es de 1.6 Å. Además, el anillo está conformado por 6 átomos de aluminio unidos a 6 átomos de oxígeno, el puente que forma el aluminio con los oxígenos del anillo tiene un ángulo (O--Al--O) de  $107^\circ$  con una distancia Al--O de 1.72 Å. Una vez elegido el anillo modelo se procede a saturar la valencia de cada átomo de Si y de cada átomo de Al, con un grupo OH como parte terminal para formar los sitios tetraédricos. Este proceso también genera un sitio ácido por cada átomo de Al, lo que se logra al completar la valencia de uno de los átomos de oxígeno unidos al átomo de aluminio y obtener así la neutralidad eléctrica del anillo. La estructura obtenida se muestra en la figura 3.6.



**Figura 3.6** Modelo del anillo de la zeolita Y con seis átomos de aluminio y seis átomos de silicio.

El anillo HY de referencia contiene igual número de átomos de silicio que de aluminio. Para describir y conocer alguna posible correlación entre el número de sitios ácidos y la energía

total en el caso de la zeolita HY se fue sustituyendo un átomo de aluminio por silicio y se procedió a calcular el valor de la energía total (procedimiento inverso al de la HZSM-5) y sus propiedades electrónicas, siguiendo con este procedimiento hasta tener solo un átomo de aluminio en el anillo de la zeolita HY. Para estos sistemas se efectuaron cálculos con métodos que incluyen la contribución de todos los electrones, como el código DMol en donde BLYP fue el funcional elegido con bases DNP. El resultado de la diferencia en las energías para cada sistema se muestra en la tabla 3.2, en donde se obtiene una relación lineal entre la energía de sustitución y el número de aluminio que se fue eliminando; obteniendo un valor de la pendiente de  $29158.5 \text{ kcal mol}^{-1}$  con una desviación estándar de 0.5 y su ordenada al origen es de  $-3890165.4$ , con una desviación estándar de  $1.7 \text{ kcal /mol}$ . Con este resultado se puede determinar las variaciones de la energía respecto al número de sitios sustituidos por átomos de silicio.

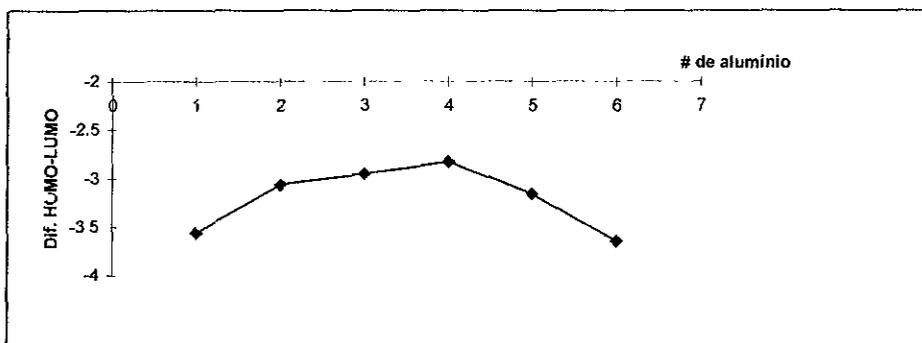
Tabla 3.2.

Energía	-3861007.5	-3831847.4	-3802687.8	-3773528.6	-3744371.1	-3715215.8
# Sitios	1	2	3	4	5	6

Cabe hacer notar que al efectuar las sustituciones de los átomos de Al por Si, las distancias en el tetraedro no se modifican. En el cálculo de la energía, se obtiene también el análisis de población de Mulliken observándose como se modifica la distribución relativa de las cargas parciales según los resultados obtenidos para los sitio en donde se realiza dicha sustitución. Por ejemplo, para la primera sustitución del átomo de silicio etiquetado como Si6 (con carga parcial de 1.052) por el Al6 (con carga parcial de 0.7922), hace que la distribución de carga se modifique en los oxígenos y los hidrógenos del tetraedro como es el caso del O3 que pasa de  $-0.698$  a  $-0.615$ , el O93 que pasa de  $-0.792$  a  $-0.544$ , el O96 que pasa de  $-0.614$  a  $-0.593$ , el O0 que pasa de  $-0.698$  a  $-0.615$ , el H9 que pasa de  $-0.523$  a  $-0.488$  y el H14 que pasa de  $-0.516$  a  $-0.461$ . En estos resultados se observa el cambio que sufre la distribución de carga debido a la sustitución de Si por Al.

Una propiedad importante que se usa para determinar las propiedades químicas de los sistemas esta fundamentada en los resultados que se obtiene de los orbitales moleculares. Para sistemas como el anillo de la zeolita HY se calcula la energía del ultimo de los orbitales moleculares ocupados y el valor de la energía del primer orbital molecular vacío para este

sistema, y se realiza la diferencia, es decir HOMO-LUMO, para los diferentes sistemas involucrados.



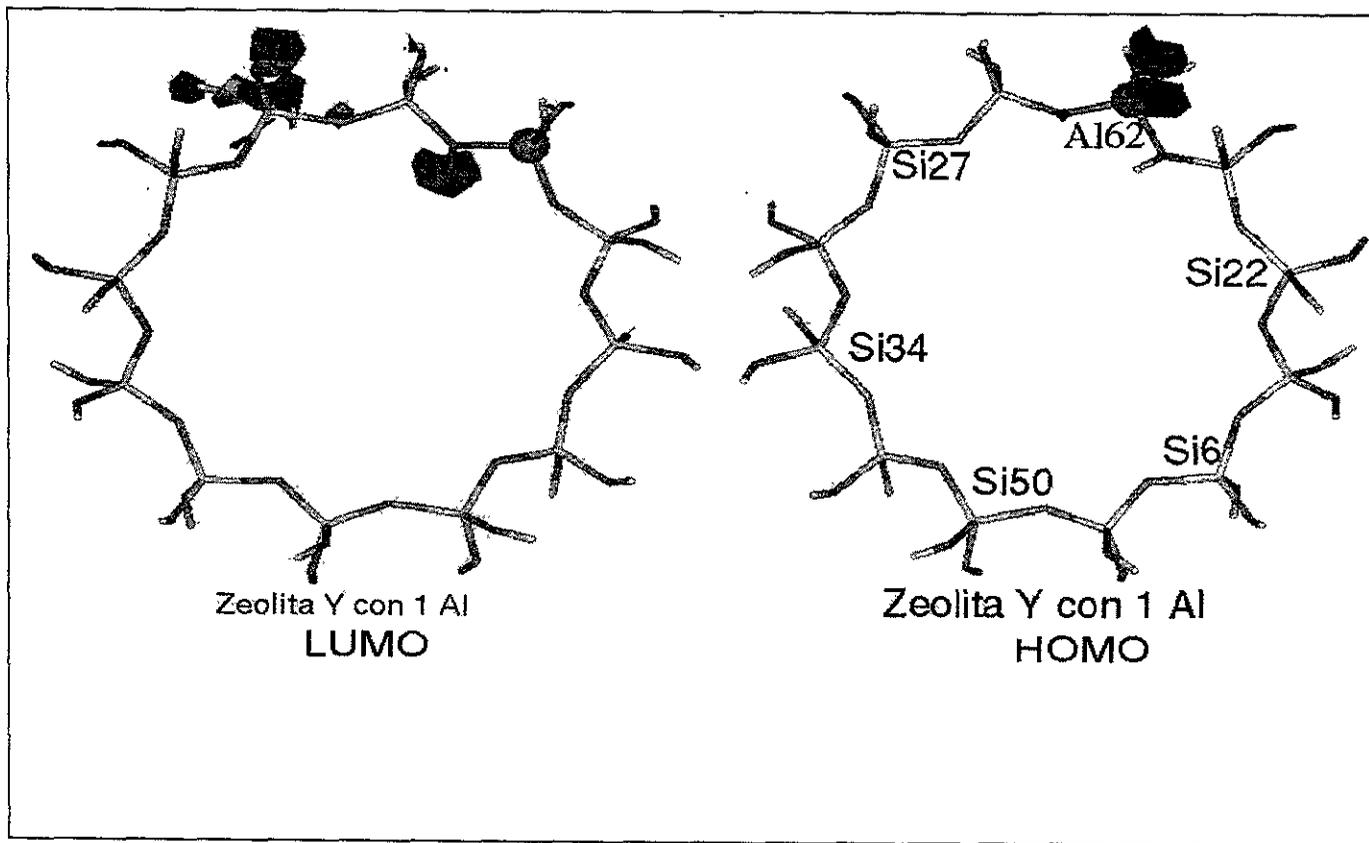
**Figura 3.7** Relación existente entre HOMO-LUMO y el número de aluminios en el anillo.

En la figura 3.7, se observa como es el comportamiento entre la diferencia HOMO-LUMO en función del número de aluminios en el anillo. Una interpretación a los resultados obtenidos, que son mostrados en la figura 3.7 esta basada en la reactividad del material de acuerdo con el número de aluminios contenidos en el anillo. Esto es, es de esperarse que a mayor contenido de aluminio mayor será la capacidad catalítica del material. Sin embargo los valores de los resultados que en correlación con la propiedades de los orbitales moleculares muestran que existe un valor límite para ese poder catalítico que le corresponde a una razón característica de  $Si/Al = 8/4$  para el anillo. En la figura 3.7 se observa que el valor de la energía de la diferencia HOMO-LUMO para la zeolita HY es igual cuando tiene seis átomos de aluminio que cuando tiene uno. Los valores mostrados en la gráfica tienen un valor máximo cuando el número de aluminio se encuentra entre tres y cuatro, basándose en este resultado se puede asociar la reactividad al valor de la energía de la diferencia LUMO-HOMO y poder afirmar que el sistema es más reactivo para el valor máximo.

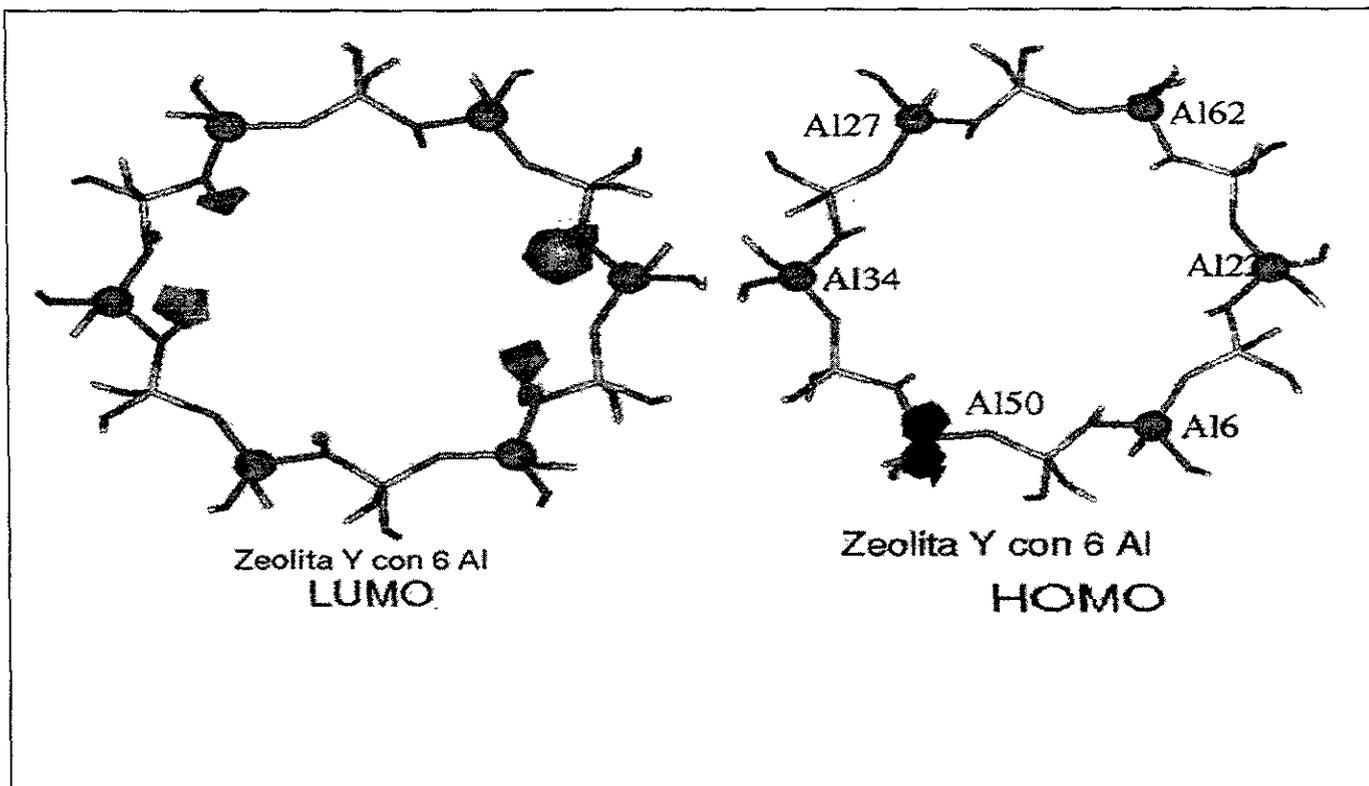
Las propiedades que se obtienen de los cálculos realizados se visualizan mediante la presentación gráfica de los orbitales moleculares de valencias y la densidad electrónica de los orbitales moleculares del sistema. Los resultados mostrados en la figura 3.8 (a) indican la región del primer nivel energético vacío (LUMO) para el sistema de la zeolita Y con un átomo de aluminio. En la figura 3.8 (b) muestra los resultados del ultimo nivel energético ocupado (HOMO) para la misma zeolita HY.

Para sistema como la zeolita HY con seis átomos de aluminio se realizaron los cálculos para determinar el valor de la energía total, además de obtener sus propiedades electrónicas HOMO y LUMO, los resultados se pueden visualizar en la figura 3.9 (a) para el LUMO en el sistema de la zeolita Y y en la figura 3.9 (b) se visualiza el HOMO para esta misma zeolita. La región LUMO se encuentra en los hidrógenos ácidos que son considerandos como cationes.

La región de localización del LUMO en la zeolita indica que estos hidrógenos ácidos están dispuestos a permitir una transferencia electrónica. Este resultado permite suponer la posibilidad de la participación de los hidrógenos ácidos dentro del mecanismo de transferencia de protones en las diferentes reacciones que se puedan llevar a cabo dentro de la desintegración catalítica. Mostrando una vez más la importancia de los hidrógenos ácidos en esta cavidad zeolitica.



**Figura 3.8** a) El primer nivel energético vacío de electrones (LUMO) para la zeolita Y con un aluminio. b) La región del último nivel energético ocupado (HOMO) para la zeolita Y con un aluminio.



**Figura 3.9** a) El primer nivel energético vacío de electrones (LUMO) para la zeolita Y con seis aluminios. b) La región del último nivel energético ocupado (HOMO) para la zeolita Y con seis aluminios.

## CAPITULO 4

### ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD Y DESINTEGRACIÓN DE LOS AROMATICOS DENTRO DE LAS CAVIDADES ZEOLITICAS MEDIANTE EL METODO SEMIEMPIRICO ZINDO (INDO/2)

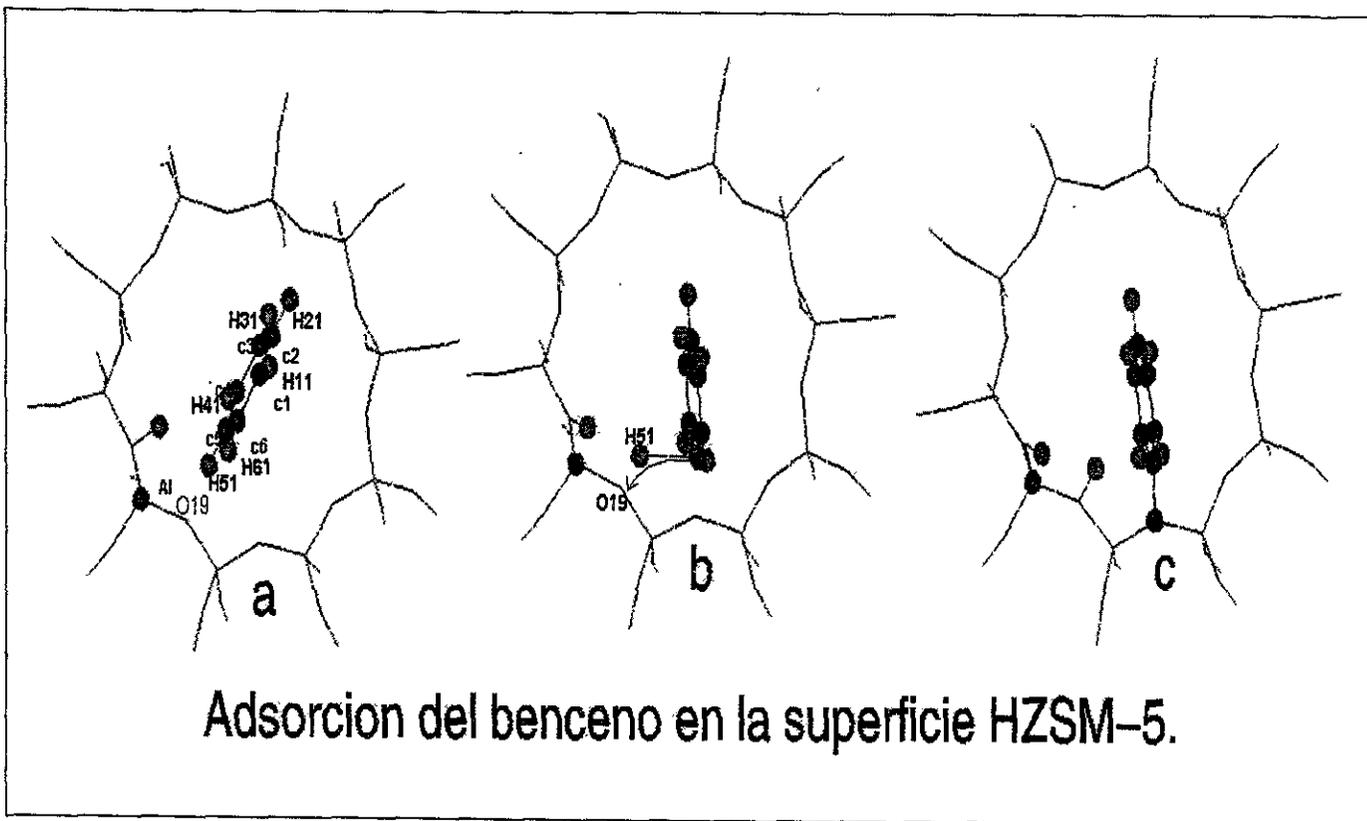
ZINDO es un método semiempírico de la química computacional, para desarrollo de cálculos de energía total para un sola conformación, optimización de la geometría y cálculos de interacción de configuraciones para diferentes tipos de sistemas, incluyendo cúmulos metálicos, compuestos biológicos, compuestos organometalicos y orgánicos. ZINDO también implementa un modelo de manera auto-consistente (SCF), para incluir los efectos de solvatación, de campos eléctricos y de cargas puntuales. El código permite determinar las reacciones involucradas para estos modelos que se estudian en la simulación, como es el caso de sistemas de aromáticos dentro de las zeolitas y poder determinar el comportamiento de las reacciones entre moléculas en el proceso de desintegración u otros procesos involucrados.

En este capítulo se reportan los resultados del estudio desarrollado mediante cálculos semiempíricos para determinar la interacción de los aromáticos benceno, tolueno y fenol con las zeolitas ZSM-5 e Y.

#### 4.1 Estudio de la Adsorción y Desintegración del Benceno en la Zeolita HZSM-5.

El modelo estructural de la zeolita HZSM-5 es el obtenido en el capítulo anterior ver figura 3.1. A este anillo modelo de nueve átomos de silicio y un aluminio unidos por átomos de oxígeno y con OH terminales se le anexa la molécula de benceno, la cual consta del anillo aromático con su tres dobles enlaces en el anillo formado por los carbonos. El nuevo modelo obtenido describe la conformación inicial para determinar la interacción entre la zeolita HZSM-5 y el benceno, y es justamente el anillo de la zeolita con el anillo del benceno en el centro y orientado en forma perpendicularmente a un plano paralelo de la cavidad de la zeolita. La conformación inicial tiene un valor de mínima energía siendo este el resultado de una serie de cálculos realizados para diferentes conformaciones con diferentes posiciones del benceno.

La conformación inicial es la geometría donde la molécula del benceno es perpendicular al plano del anillo que representa a la zeolita. Para empezar el estudio de dicha interacción se eligió esta geometría de acuerdo a los resultados obtenidos como se muestra en la figura 4.1a.



**Figura 4.1.** a) Estado inicial del benceno en la HZSM-5, b) trayectoria de transferencia del hidrógeno, c) Estado final de la adsorción del hidrógeno del benceno hacia la zeolita.

En los estudios realizados por medio del código ZINDO, se realiza la optimización de la geometría de la molécula de benceno interaccionando con la zeolita HZSM-5. Los átomos del benceno en conjunto con el hidrógeno ácido de la zeolita son los que se relajan y el resto del anillo de la zeolita permanece fijo. Esta elección se debe al conocimiento de la transferencia de protones influenciada por dos moléculas involucradas para otros sistemas [61], además el interés principal de este trabajo de obtener resultados que muestren la participación del sitio ácido tipo Broensted. Cuando la geometría converge se obtiene la geometría "b", en donde se observa que existe un movimiento por parte del anillo aromático, el cual tiene un desplazamiento con respecto a su plano un ángulo en dirección al próximo oxígeno cercano del sitio Broensted, además del inicio del rompimiento del enlace del hidrogeno del carbono 5, este desplazamiento se muestra con una flecha en la figura 4.1 "b" la transferencia del hidrógeno que se encontraba enlazado al carbono 5 de la molécula de benceno hacia el oxígeno de la zeolita. En la geometría "b" también se muestran los enlaces de la conformación inicial para la geometría optimizada, y por último en la geometría "c" se muestra como finalmente terminan los enlaces en la optimización, esto es la reordenación de los enlaces para las nuevas distancias. En esta última geometría además resulta clara la transferencia del protón lo que da lugar a que el anillo del benceno quede activado.

Los valores de la energía a partir de la geometría inicial "a" y al terminar con la geometría final "c" es de 262 kcal/mol. Durante la optimización, entre la geometría "a" y la geometría resultante "c" se ha producido una transferencia del protón cuyo valor energético al transferir el protón del benceno hacia la zeolita HZSM-5 tiene un costo, que contribuye a la diferencia de la energía obtenida anteriormente. Además es necesario notar que el efecto del sitio ácido de la HZSM-5 afecta considerablemente al enlace C-C del benceno entre C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> y C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>, que se encuentra en la posición final, esto ha producido un incremento en la distancia C-C de 0.4 Å, y un pequeño alargamiento en todos los enlaces C-H del benceno de 0.01 Å. Este valor indica que no existe gran modificación hacia los enlace carbono hidrogeno del anillo aromático, excepto para el carbono 5, siendo el lugar donde afecto el sitio Broensted.

#### **4.2 Estudio de la Adsorción y Desintegración del Benceno en la Zeolita Y.**

En los antecedentes se realizó una breve revisión de la parte fenomenologica, en donde se explica que la zeolita comúnmente usada para la desintegración de gasoleos es la zeolita USY, junto con 5% en peso de HZSM-5 como aditivo catalítico, con base a lo anterior y para cumplir

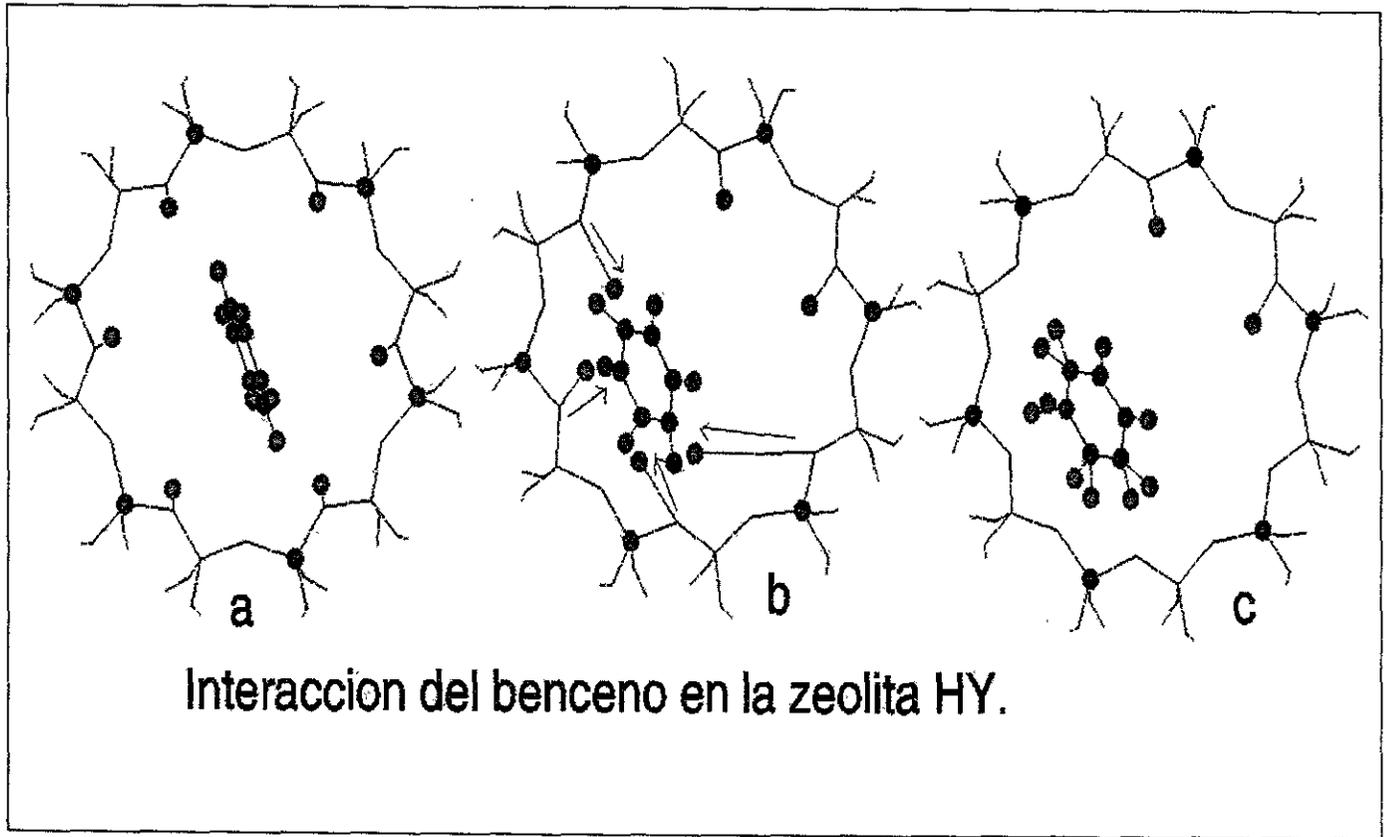
con el objetivo de este trabajo, se escogió un anillo modelo que representa la cavidad de la zeolita HY, el cual fue estudiado en el capítulo anterior. A dicha cavidad se le anexa la molécula de benceno para determinar y estudiar la interacción entre la cavidad de la zeolita HY y el anillo del benceno.

Para la conformación inicial, que se muestra en la figura 4.2<sup>a</sup>, se estudia la interacción entre el anillo aromático del benceno con la cavidad de la zeolita HY, (anillo de la zeolita HY estudiado en el capítulo 3) con seis átomos de aluminio. Para cada sitio ácido conformado por un aluminio le corresponde un hidrógeno ácido. En esta conformación la posición del benceno es perpendicular con respecto a un plano paralelo al anillo de la zeolita HY, el cual se encuentra centrado a este plano.

Los cálculos obtenidos en la optimización de la geometría del benceno dentro del anillo de la zeolita HY proporcionan resultados importantes en cuanto a la evolución de la interacción del anillo de referencia de la zeolita HY con el benceno.

En este relajamiento estructural los átomos del anillo de la zeolita HY se dejan fijos, solo los hidrógenos ácidos son los que se relajan junto con todos los átomos del benceno, los resultados se muestra en la figura 4.2. En la geometría "b" se muestra como los hidrógenos ácidos que son desprendidos de la cavidad de la zeolita HY (los cuales son indicados con las flechas) para anexarse al anillo del benceno formando carbocationes.

Además la molécula de benceno se adsorbe hacia la zeolita HY, mostrando que el tipo de adsorción es debido a los cambios que sufren los dobles enlaces carbono-carbono del anillo aromático. También muestra la elongación de los enlaces debido a los cambios en los átomos relajados para las geometrías durante la optimización.



**Figura 4.2.** a) Estado inicial del benceno en la zeolita HY, b) trayectoria de transferencia de los del hidrógenos ácidos, c) estado final de la adsorción de los hidrógenos de la zeolita HY que atacan al benceno para formar los carbocationes en sitios preferentes.

La figura 4.2c así mismo muestra el reordenamiento de los enlaces debido a la transferencia de los protones ácidos de la zeolita HY hacia los átomos de carbono de la molécula de benceno, también se muestra el efecto de la fuerza de atracción sobre los dos restantes hidrógenos ácidos, cuya longitud de enlace se alargó 0.05 Å con respecto a su valor original de 1.03 Å.

La transferencia de los hidrógenos ácidos de la zeolita HY hacia el benceno (como se ha mencionado anteriormente) ha debilitado a los enlaces C-C del benceno. En efecto las distancias C-C y C-H de la geometría relajada del benceno estructural en la geometría "c", son mucho mayores que las correspondientes distancias iniciales de la estructura "a", estos cambios se muestran en la tabla 4.1. Los resultados de la tabla proporcionan bases para afirmar que la molécula de benceno ha empezado el proceso de desintegración por el mecanismo de transferencia de protones y la formación de carbocationes. La estabilización en la energía entre la geometría inicial "a" y la final "c", es igual a 215 kcal/mol.

Tabla 4.1.

Motécula Benceno							
Enlace	Distancia inicial (Å)	Distancia final (Å)	Diferencia (Å)	Enlace	Distancia inicial (Å)	Distancia final (Å)	Diferencia (Å)
C <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	1.39	1.42	0.3	C <sub>1</sub> -H <sub>11</sub>	1.08	1.21	0.13
C <sub>2</sub> -C <sub>3</sub>	1.39	1.39	0.0	C <sub>2</sub> -H <sub>21</sub>	1.08	1.22	0.14
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.39	1.41	0.2	C <sub>3</sub> -H <sub>31</sub>	1.08	1.10	0.02
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.39	1.40	0.1	C <sub>4</sub> -H <sub>41</sub>	1.08	1.10	0.02
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.39	1.45	0.6	C <sub>5</sub> -H <sub>51</sub>	1.08	1.20	0.12
C <sub>6</sub> -C <sub>1</sub>	1.39	1.45	0.6	C <sub>6</sub> -H <sub>61</sub>	1.08	1.21	0.13

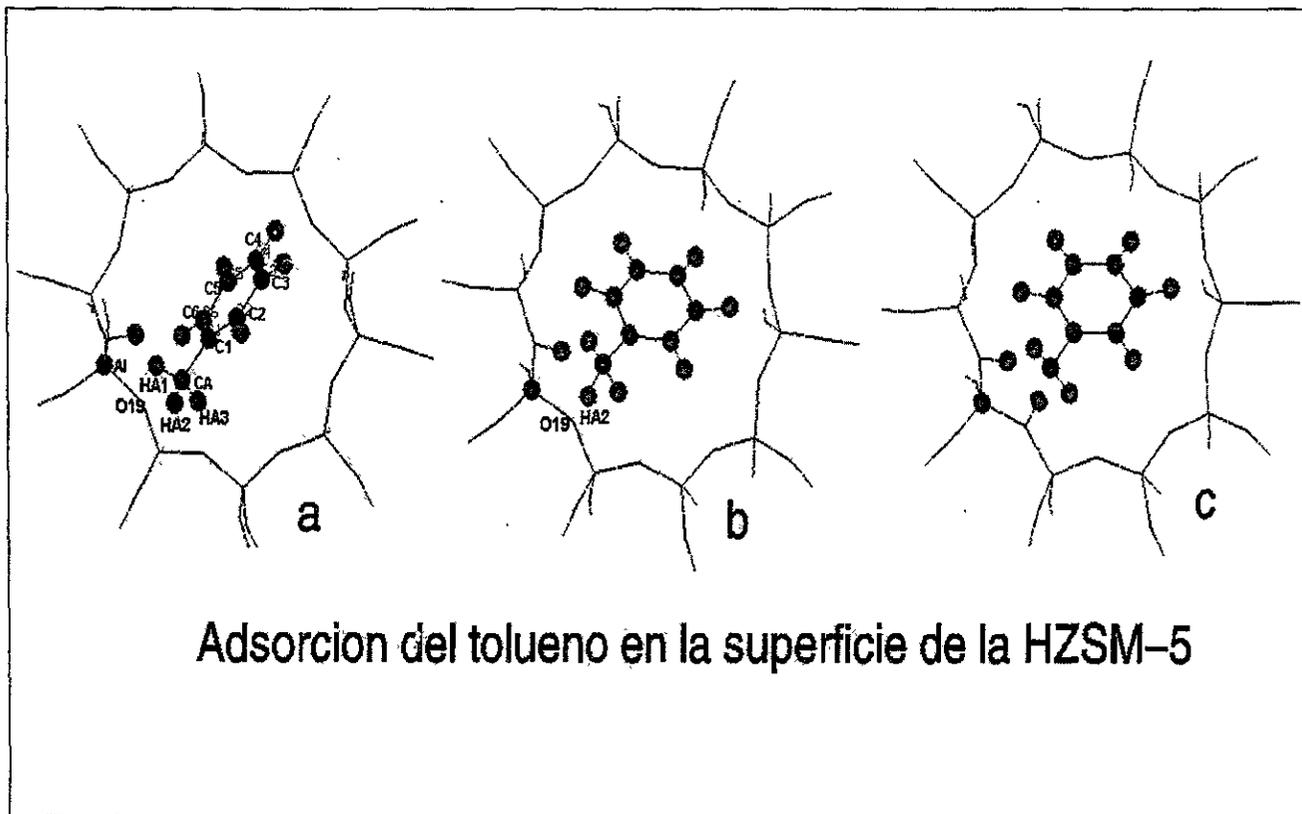
### 4.3 Estudio de la Adsorción y Desintegración del Tolueno en la Zeolita HZSM-5.

Los trabajos reportados para determinar la interacción entre el tolueno y la zeolita HZSM-5, han sido realizados por dinámica molecular, como se discutió en el capítulo uno, en donde se estudia la difusión del tolueno en la zeolita HZSM-5 probando la existencia de la adsorción del tolueno en este material zeolítico, además de mostrar una gráfica de energía contra desplazamiento encontrando el valor de menor energía para el sistema correspondiente a la posición del tolueno dentro de la cavidad y conforme este se difunde sobre la cavidad de la zeolita aumenta para la posición cercana a la superficie del anillo. Es en el área superficial de la cavidad donde el valor de la energía se incrementa [2].

Para estudiar la interacción de la superficie de la cavidad con el aromático, es decir, el modelo de la zeolita HZSM-5 con el tolueno, se elige la conformación de la geometría que se muestra en la figura 4.3a, en donde la molécula de tolueno se encuentra con la parte del CH<sub>3</sub> en dirección al oxígeno 19 y esta situado perpendicular a un plano paralelo del anillo de la zeolita. Para este modelo se utilizó el resultado de Nakazaki [2], en donde se muestra que la conformación de la geometría de la figura 4.3 es más favorable para llevarse a cabo la interacción. Resultando la geometría más adecuada la conformación que se muestra en la figura 4.3a.

Para realizar la optimización de la geometría del tolueno cuando esta en interacción con la molécula de referencia de la zeolita HZSM-5, todos los átomos que conforman la molécula de tolueno en conjunto con el hidrógeno ácido de la zeolita son los que se relajan. Estos átomos están representados con esferas además del aluminio.

Como resultado de la optimización de la geometría se obtiene la geometría "b". En donde el sitio Broensted otra vez participa en la transferencia del protón del tolueno hacia la zeolita, además de contribuir en la rotación de la molécula de tolueno dejando el plano del anillo aromático casi paralelo al de la zeolita, considerando que el tolueno queda activado. Los enlaces que se muestran en la figura 4.3b es la conformación final pero sin reordenar los enlaces. Por último en la geometría "c" se muestran los enlaces ya ordenados para el cual existe una transferencia del protón del metilo HA2 hacia la zeolita HZSM-5, de esta forma se observa otra vez de manera similar a lo que ocurrió a la molécula de benceno.



### Adsorción del tolueno en la superficie de la HZSM-5

Figura 4.3. a) Estado inicial del tolueno en la HZSM-5, b) trayectoria de transferencia del hidrógeno ácido, c) Estado final de la adsorción del hidrógeno del tolueno hacia la zeolita.

Por otra parte la energía que se requiere para la transferencia del protón entre la geometría inicial "a" y la final "c" se calcula y tiene un valor de 59.8 kcal/mol. Durante la optimización de geometría "a" y la geometría resultante "c" se ha producido una transferencia del protón perteneciente al CH<sub>3</sub> del tolueno hacia la zeolita HZSM-5. Por otro lado existe una participación del hidrógeno ácido de la ZSM-5 que afecta considerablemente al enlace C-C incrementando su distancia en 0.4 Å del anillo aromático del tolueno entre C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> y C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.

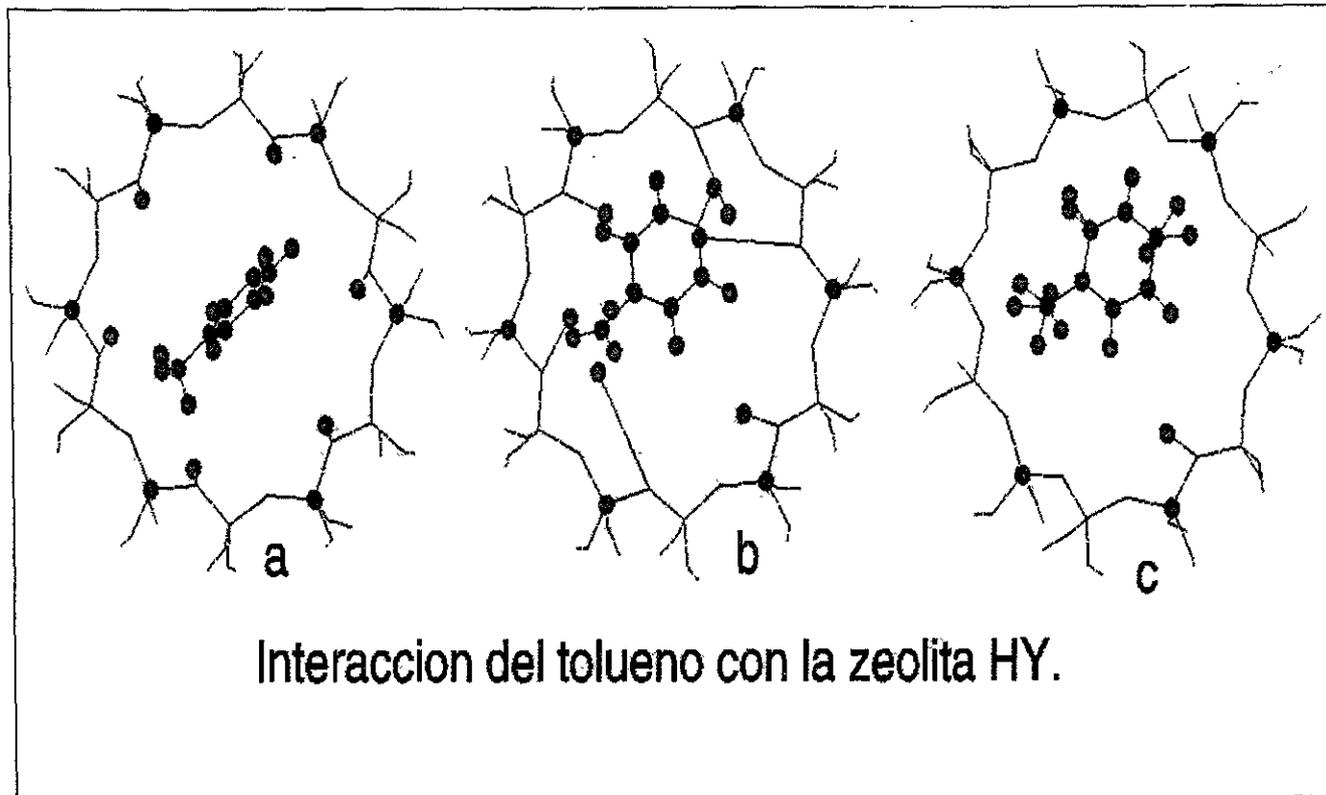
#### 4.4 Estudio de la Adsorción y Desintegración del Tolueno en las Zeolita HY.

El diámetro de la cavidad que modela la zeolita HY es mayor que el de la zeolita HZSM-5, debido a esto la posición de la molécula de tolueno se puede localizar en una posición perpendicular a un plano del anillo de la cavidad de la zeolita HY, como se muestra en la geometría "a" de la figura 4.4, en donde los átomos de aluminio están representados por esferas así como los átomos de hidrogeno y toda los átomos de la molécula de tolueno también están representadas por esferas. En los cálculos desarrollados para la optimización de la geometría el sistema zeolita HY-tolueno se encuentran reacciones que ocurren debido a la presencia de los sitios ácidos y a la transferencia de protones.

El resultado obtenido después de una relajación se muestra mediante la geometría "b", en la figura 4.4, para esta optimización todos los átomos de la zeolita se fijan y solo los hidrógenos ácidos se relajan en conjunto con todos los átomos del tolueno, los resultados muestran que los hidrógenos ácidos de la zeolita HY son atraídos por la molécula del tolueno, en dicha atracción el tolueno es afectado estructuralmente en particular en algunos de los átomos de carbono.

Tabla 4.2.

Molécula Tolueno							
Enlace	Distancia inicial (Å)	Distancia final (Å)	Diferencia (Å)	Enlace	Distancia inicial (Å)	Distancia final (Å)	Diferencia (Å)
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	1.39	1.44	0.5	C <sub>2</sub> - H <sub>21</sub>	1.08	1.21	0.13
C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub>	1.39	1.39	0.0	C <sub>3</sub> - H <sub>31</sub>	1.08	1.10	0.02
C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	1.39	1.44	0.5	C <sub>4</sub> - H <sub>41</sub>	1.08	1.21	0.13
C <sub>4</sub> - C <sub>5</sub>	1.39	1.45	0.6	C <sub>5</sub> - H <sub>51</sub>	1.08	1.11	0.03
C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	1.39	1.42	0.3	C <sub>6</sub> - H <sub>61</sub>	1.08	1.10	0.02
C <sub>6</sub> - C <sub>1</sub>	1.39	1.40	0.1	C <sub>A</sub> - H <sub>A1</sub>	1.07	1.20	0.13
C <sub>A</sub> - C <sub>1</sub>	1.53	1.58	0.5	C <sub>A</sub> - H <sub>A2</sub>	1.07	1.17	0.10



### Interacción del tolueno con la zeolita HY.

**Figura 4.4.** a) Estado inicial del tolueno en la zeolita HY, b) trayectoria de transferencia de los del hidrógenos ácidos, c) estado final de la adsorción de los hidrógenos de la zeolita HY que atacan al tolueno para formar los carbocationes en sitios preferenciales.

También se muestra la geometría “c” que es la conformación con los enlaces finales indicando finalmente con más claridad la forma visual como resultado de la reacción y la transferencia de protones que se produjeron afectando fuertemente los enlaces carbono-carbono del tolueno, como se muestra en la tabla 4.2.

En los valores de la tabla 2 se observan 4 enlace afectados considerablemente el C1-C2, C3-C4, C4-C5 y CA-C1 con una aumento de 0.5 Å. En el enlace CA-C1 se lleva a cabo una adhesión de un hidrógeno en el CH3 lo que indica una formación de un CH4 esto trae como consecuencia el poder afirmar que se ha roto el enlace CA-C1, algo equivalente le sucede al enlace C4-C5, en donde la adhesión de dos hidrógenos al átomo C4 indica que el enlace con el C5 se rompe. El rompimiento de los enlaces C-C explica la desintegración.

#### **4.5 Estudio de la Adsorción y Desintegración del Fenol en la HZSM-5.**

El modelo de interacción entre el fenol y la zeolita HZSM-5 se muestra en la figura 4.5, en donde la molécula de fenol se encuentra perpendicularmente a un plano paralelo del anillo de la zeolita con el OH dirigido hacia el sitio ácido de la zeolita. En forma similar al estudio de la adsorción del benceno se obtendrá el valor de la energía que se requiere para activar a la molécula de fenol, así como determinar la adsorción que presenta el anillo aromático en presencia de la zeolita. Para este modelo se eligió el sistemas del anillo aromático centrado en la cavidad, dicha geometría permitirá encontrar el sitio para el cual dicha molécula es adsorbida, y obtener la conformación de la geometría más favorable en donde se realice una posible interacción. Eligiendo la geometría más adecuada la que se muestra en la figura 4.5a, aquí se muestra con esferas el aluminio y el hidrógeno ácido por parte de la zeolita y también todos los átomos de la molécula del fenol son representados por esferas. Con esto las esferas muestran la interacción que tendrá lugar en el sitio ácido de la zeolita HZSM-5 y la molécula de fenol.

En los cálculos de la optimización de la geometría para el modelo del fenol dentro la molécula de referencia de la zeolita HZSM-5 es importante determinar cual es el efecto del sitio ácido de la zeolita HZSM-5 cuando interacciona con el fenol. En la optimización los átomos del fenol en conjunto con el hidrógeno ácido de la zeolita se relajan. Cuando la geometría converge después de varias iteraciones se obtiene la geometría “b”. En esta geometría se observa la transferencia del protón del fenol hacia la zeolita y el anillo del fenol rota para quedar casi paralelo al anillo de la zeolita, la cual se muestra en la figura 4.5, en esta geometría se observa

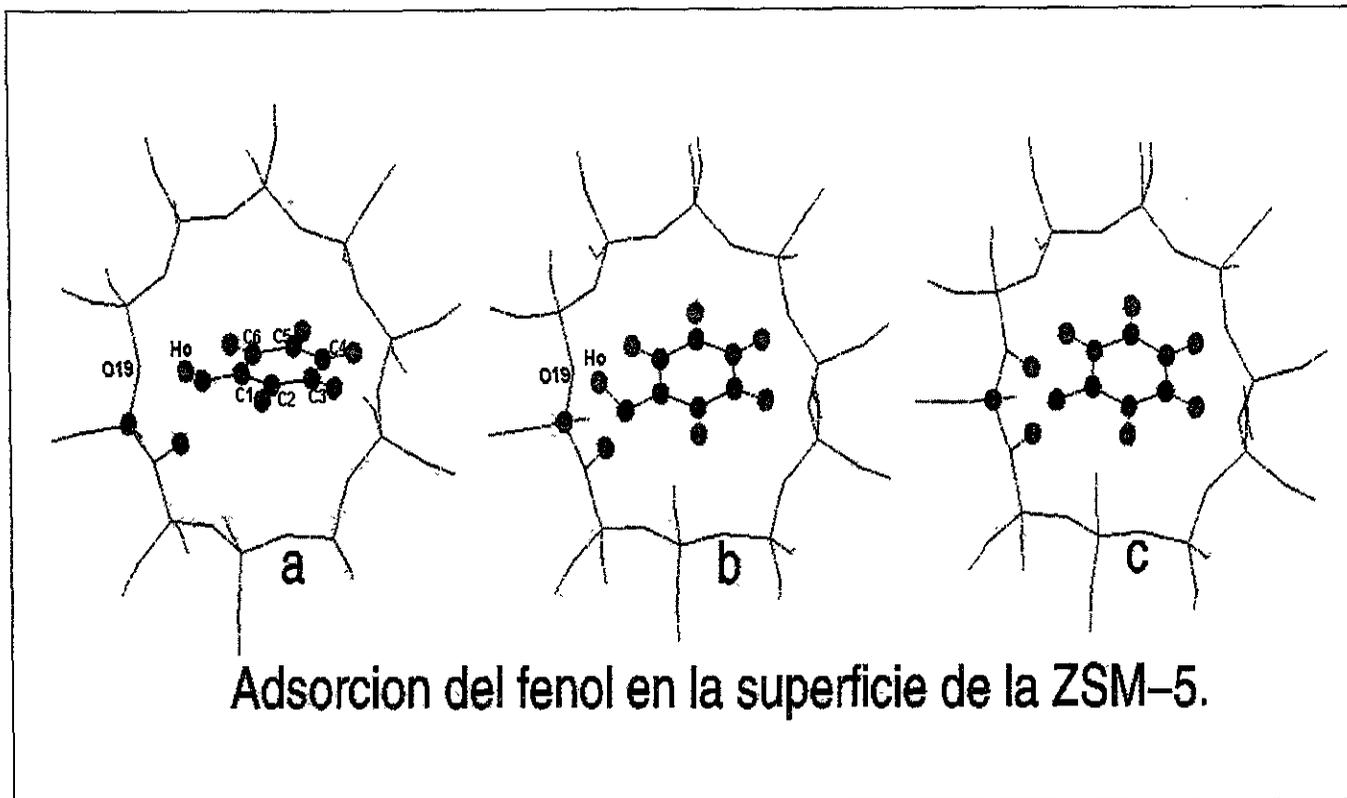


Figura 4.5. a) Estado inicial del fenol en la HZSM-5, b) trayectoria de transferencia del hidrógeno ácido, c) Estado final de la adsorción del hidrógeno del fenol hacia la zeolita.

la conformación final durante la transferencia del protón, mostrando los enlaces no ordenados en el sitio a donde terminan. En la geometría "c" de la figura 4.5, se muestran como finalmente son los enlaces al finalizar la optimización. La diferencia de energía entre la geometría inicial "a" y la final "c" es igual a 54.2 kcal/mol.

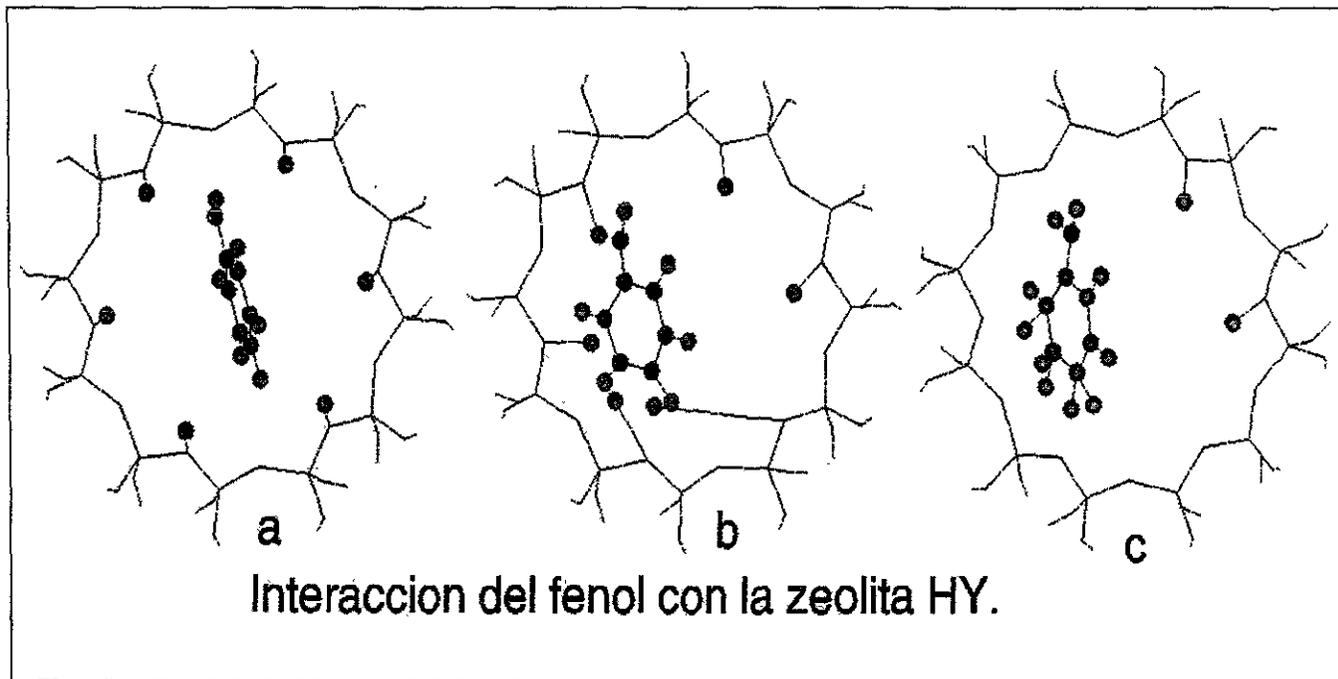
Durante la optimización de geometría "a" y la geometría resultante "c" se ha producido una transferencia del protón del OH del fenol hacia el oxígeno 19 de la zeolita HZSM-5. En la geometría final se observó que el hidrógeno ácido no afecta la estructura del anillo en los dobles enlaces C-C del fenol.

#### 4.6 Estudio de la Adsorción y Desintegración del Fenol en la zeolita HY.

Como se ha discutido en las secciones anteriores, en donde se explica que debido a que el diámetro de la cavidad que modela la zeolita HY es mayor que el de la zeolita HZSM-5, la posición de la molécula de tolueno se puede localizar en una posición perpendicular a un plano del anillo de la cavidad de la zeolita HY, como se muestra en la geometría "a" de la figura 4.5, en donde los átomos de aluminio están representados por esferas así como los átomos de hidrógeno y todos los átomos de la molécula de fenol también están representadas por esferas.

Tabla 4.3.

Molécula Fenol							
Enlace	Distancia inicial (Å)	Distancia final (Å)	Diferencia (Å)	Enlace	Distancia inicial (Å)	Distancia final (Å)	Diferencia (Å)
C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	1.40	1.47	0.5	C <sub>2</sub> -H <sub>21</sub>	1.08	1.10	0.02
C <sub>4</sub> -C <sub>5</sub>	1.40	1.43	0.0	C <sub>3</sub> -H <sub>31</sub>	1.08	1.20	0.12
C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	1.40	1.44	0.5	C <sub>4</sub> -H <sub>41</sub>	1.08	1.19	0.11
C <sub>6</sub> -C <sub>7</sub>	1.40	1.41	0.6	C <sub>5</sub> -H <sub>51</sub>	1.08	1.10	0.02
C <sub>7</sub> -C <sub>8</sub>	1.40	1.40	0.3	C <sub>6</sub> -H <sub>61</sub>	1.08	1.10	0.02
C <sub>8</sub> -C <sub>3</sub>	1.40	1.44	0.1				
O-C <sub>3</sub>	1.36	1.38	0.5				



**Figura 4.6.** a) Estado inicial del fenol en la zeolita HY, b) trayectoria de transferencia de los hidrógenos ácidos, c) estado final de la adsorción de los hidrógenos de la zeolita Y que atacan al fenol para formar los carbocationes en sitios preferenciales.

Por otro lado para realizar los cálculos de la optimización de la geometría, la geometría "a" es la conformación inicial la cual se muestra en la figura 4.6, después se realizó el cálculo para obtener la geometría optimizada, en donde se observa mediante los resultados que el principal efecto de la interacción de los cationes  $H^+$  de la zeolita HY sobre el anillo aromático del fenol. En la geometría "b" se muestra la transferencia de protones de la zeolita HY hacia el fenol. Los valores de los enlaces resultantes se muestran en la tabla 4.3. En la figura 4.6 "c" muestra los enlaces finales de la molécula de fenol con los hidrógenos adheridos quedando en posición casi paralela al plano de la zeolita.

Las diferentes geometrías indican como la interacción modifica la estructura geometría debido al ataque de los hidrógenos ácidos de la zeolita HY sobre el anillo aromático del fenol en los enlaces C-C teniendo como resultado un debilitamiento de sus dobles enlaces como muestran los valores de la tabla 4.3. En donde los enlaces C3-C4, C5-C6, C6-C7 y O-C3 tienen un elongamiento de 0.5 Å, debido a que al átomo de C4, C5 y C6 se les anexo un  $H^+$  de la zeolita HY.

Una parte importante en este capítulo es describir y explicar el fenómeno catalítico que se desarrolla dentro de la cavidad de la zeolita HZSM-5 o HY cuando están en interacción con alguna molécula del tipo aromático, como se mostró en los resultados anteriores por medio de las aproximaciones de la teoría de los orbitales moleculares a nivel semiempírico mediante el método INDO/2 del código ZINDO.

Como se observó anteriormente, los resultados sugieren que en el hidroxilo de la silicalita donde se localiza el sitio ácido Brønsted; el efecto del sitio ácido de la zeolita HZSM-5 es activar la molécula del hidrocarburo mediante la reacción que tiene como resultado una transferencia del protón de la molécula del hidrocarburo hacia la zeolita HZSM-5. En este fenómeno se observa que la participación del sitio ácido es fundamental en la activación del hidrocarburo como se ha observado en estudios realizados experimentalmente por Corma [15].

En las geometrías obtenidas de la optimización en las figuras 4.1, 4.3 y 4.5 la importancia de la interacción es debida a la presencia del metal que tiene una contribución en la distribución de la carga como se observa mediante los orbitales moleculares en la región HOMO (ver capítulo 3) para el átomo de oxígeno, siendo este átomo el que funge como principal responsable en la transferencia protónica.

Los resultados obtenidos de forma semejante para los tres hidrocarburos (benceno, tolueno y fenol) en la interacción con la zeolita HZSM-5 se observa un fenómeno de transferencia del protón. La distribución de la carga debido al sitio ácido se ve favorecido por colocar el átomo de aluminio con respecto a los otros sitios donde no existe el átomo de aluminio, esto se ve justificado al tener el mismo efecto en las tres moléculas de hidrocarburos para el mismo sistema de la zeolita HZSM-5.

Otro resultado que es importante mencionar, es la participación del hidrógeno ácido (catión) de la zeolita HZSM-5 con los aromáticos. En los resultados mostrados se observa que existe tal participación del catión  $H^+$  que afecta al enlace C-C del anillo aromático, este resultado no es del todo claro en la zeolita HZSM-5 ya que solo cuenta con un catión.

El efecto de la desintegración del anillo aromático por medio de los mecanismos de reacción conocidas, entre ellas esta la del ataque de los cationes  $H^+$  de la zeolita HY hacia el hidrocarburo afectando considerablemente los enlaces carbono-carbono por medio del mecanismo de la transferencia del protón. En particular este efecto inicia el rompimiento del doble enlace C-C del anillo aromático como se obtuvo en los resultados mostrados en las tablas anteriores en donde existe una diferencia considerable en la distancia inicial y final. La discusión anterior se ve justificada con los resultados obtenidos para los hidrocarburos benceno, tolueno y fenol en interacción con la zeolita HY la cual contiene varios sitios ácidos que atacan los dobles enlaces del anillo aromático mediante la transferencia de los cationes.

Para el caso del tolueno adsorbido en la zeolita HY se muestra una clara tendencia del ataque de los hidrógenos ácidos hacia los carbonos del tolueno con el mecanismo de la transferencia de protón en dos zonas específicas. Para el fenol sucede un caso semejante en 4.5 donde las energías de estabilización en términos generales son comparativas para indicar que el sistema con HZSM-5 y la zeolita HY interaccionan de tal forma que el doble enlace del C - C es afectado por la adición de protones y como consecuencia se produce un aumento en el tamaño del enlace mostrando una clara tendencia al rompimiento o lo que es lo mismo sucederá una desintegración. Por otro lado también se observa como la participación de la cantidad de sitios ácidos es de vital importancia en estos estudios mostrando que la zeolita HZSM-5 es menos reactiva que la zeolita HY.

## CAPITULO 5

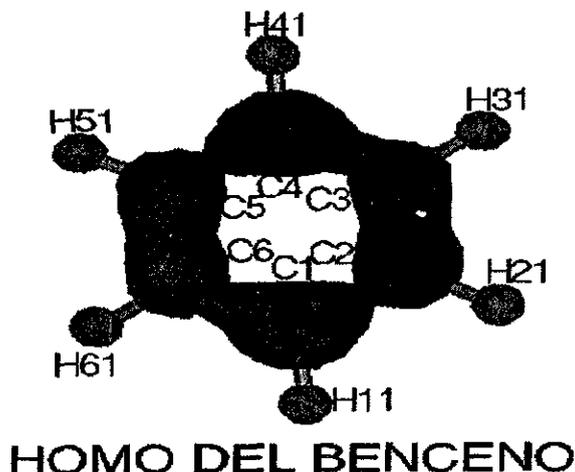
### ESTUDIO DE LA ADSORCIÓN DEL BENCENO DENTRO DE LA CAVIDAD DE LA ZEOLITA HZSM-5 MEDIANTE LA METODOLOGÍA DFT/BLYP.

La cavidad es el sistema que se ha elegido para estudiar propiedades que están involucradas en los procesos de desintegración. La cavidad estructural tienen OH's terminales formando puentes entre los átomos de Si y Al a los que usualmente uno se refiere como SiO(H)Al. En esta estructura es donde se asume que se encuentra el origen la actividad catalítica.

En este capítulo se exponen los resultados de los estudios teóricos obtenidos mediante la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT en inglés). También se calcularon las propiedades moleculares para la interacción del sistema que modela al catalizador y la molécula del benceno. Las propiedades moleculares obtenidas son; las poblaciones de carga y la densidad electrónica. Así mismo se describe el papel que desempeñan el sitio ácido en la zeolita, a partir de los resultados obtenidos en la interacción. Los dos átomos involucrados en la transferencia del protón son elegidos para determinar el comportamiento energético del sistema a partir de las configuraciones del capítulo anterior. Por último se reportan los resultados obtenidos a partir de una optimización de la geometría para la interacción del benceno con la zeolita HZSM-5 a nivel DFT.

En DFT se utilizaron los funcionales no locales de la densidad B-LYP, con las funciones bases DNP (del código DMol). Se obtuvieron los valores de energía HOMO y LUMO para la cavidad de la zeolita en interacción con la molécula de benceno. Para las moléculas participantes se hace la consideración por fragmentos separados para determinar el valor de la energía y en términos de estos valores se caracteriza la interacción para las moléculas involucradas en el sistema. Se analiza si esta interacción puede ser posible y si puede ocurrir la transferencia de carga durante la iteración con base en los resultados obtenidos del HOMO y LUMO. Así mismo, se establece la relación existente entre la actividad y el valor relativo de energía HOMO-LUMO para la conformación inicial y final.

Para la molécula de benceno la región del HOMO se encuentra en los sitios C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub>, (figura 5.1). En forma semejante se muestra el LUMO para la molécula del benceno en los sitios C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> (figura 5.2).

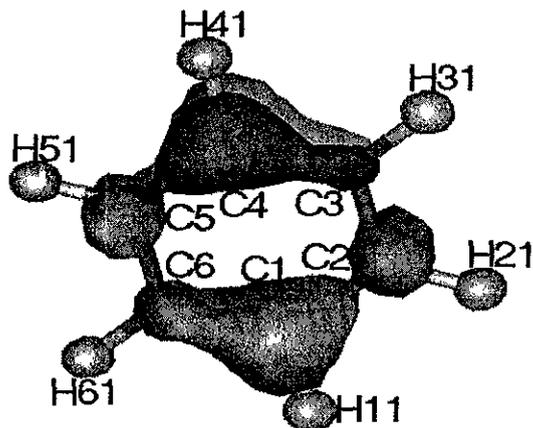


**Figura 5.1.** La región del último nivel energético ocupados con electrones (HOMO) para el benceno.

La brecha LUMO-HOMO para la molécula del benceno es de 5.0 eV. El benceno contiene electrones  $\pi$ , y debido a su doble ligadura entre los átomos de carbono conforma un sistema conjugado cíclico. Más aún, los electrones  $\pi$  del benceno constan de nubes circulares, ubicadas arriba y abajo del plano del anillo (figura 5.1) localizados en los carbonos. Esta configuración indica que el benceno podría actuar como un donador de electrones, es decir un nucleófilo, siendo esta una propiedad química a estudiar.

Los sustituyentes se pueden clasificar en los que activan al anillo aromático para sustituciones nucleófilas posteriores y los que lo desactivan, los anillos que contienen un sustituyente activador son más reactivos que el benceno, mientras que el que contiene un sustituyente desactivador es menos reactivo.

Los estudios realizados por M. M. Ramirez y colaboradores [65] establecen la importancia entre la relación del parámetro LUMO-HOMO con una propiedad catalítica de algunos catalizadores para el proceso de hidrodesulfuración, en donde establecen una relación lineal entre la actividad catalítica y el parámetro de brecha LUMO-HOMO. En forma equivalente en este trabajo se intenta establecer una relación entre el valor de LUMO-HOMO con la actividad del sustrato.



## LUMO DEL BENCENO

**Figura 5.2.** La región del primer nivel energético vacío de electrones (LUMO) para el benceno.

En el estudio realizado para los sustratos se muestra la densidad electrónica localizada para cada átomo, retomando la asociación del HOMO y LUMO con los resultados hasta aquí obtenidos sería suficiente para establecer la relación en el ámbito de reactividad para cada átomo del sustrato. Basándose en los resultados para las moléculas de los aromáticos se elaborará un análisis que determine la forma en que se desarrolla la interacción entre la molécula del benceno con la zeolita HZSM-5, sobre la base de los orbitales moleculares, además de obtener el valor de la energía que requiere el sistema en la transferencia del hidrógeno.

### 5.1 Cálculos para simples conformaciones en la interacción del benceno con la zeolita HZSM-5.

El estudio que modela la interacción del benceno con la cavidad zeolítica solo considera un sitio ácido Broensted. El primer paso consiste en calcular la energía total para los fragmentos, es decir, el benceno y la cavidad zeolítica por separado. En el cálculo realizado el valor para la energía total de la zeolita (sin benceno) es de  $E_{ZSM-5} = -3212495.976$ . El valor obtenido de la energía total para la molécula del benceno libre es de  $E_{\text{benceno}} = -145706.593 \text{ kcal/mol}$ . Para el benceno dentro de la zeolita se obtiene  $E_{ZSM-5+\text{benceno}} = -3358169.357 \text{ kcal/mol}$ , obteniendo la diferencia  $\Delta E = E_{ZSM-5+\text{benceno}} - (E_{ZSM-5} + E_{\text{benceno}}) = (-3358169.36 - (-3358202.57)) = 33.212 \text{ kcal/mol}$ . Este valor muestra una diferencia considerable al unir los dos fragmentos, la cavidad de

la zeolita y el benceno centrado en la cavidad para formar el sistema el cual tiene un valor mayor en la energía que si se consideran las moléculas como fragmentos por separado.

Por otro lado el siguiente paso consistió en obtener el valor de la energía del sistema benceno-zeolita HZSM-5 (a partir de la geometría optimizada con el método semiempírico (INDO/2) mostrada en la figura 4.1 del capítulo cuatro).

El estudio realizado determina el valor de la energía a nivel DFT para la interacción entre el benceno y la zeolita HZSM-5 siendo importante la consideración de un número particular elegido de conformaciones geométricas para realizar los cálculos de la energía mediante el cálculo de simple conformación (single point en ingles). Los valores de la energía obtenidos a partir de varias conformaciones de la interacción benceno-zeolita, además de los valores para las propiedades electrónicas, del sistema donde se rompe el enlace C-H del hidrocarburo y se forma el enlace O-H, son para ocho configuraciones simples elegidas del total de todas las configuraciones de la optimización de la geometría para el sistema benceno zeolita del capítulo anterior. Mediante estos resultados se determina el cambio en la reactividad que esta asociada en la diferencia LUMO-HOMO y el análisis de población en esta transferencia protónica. En este resultado se afirma que el valor de la energía que se requiere para adsorber al benceno y transferir un protón del benceno a la zeolita HZSM-5 es de 190.762 kcal/mol (valor semiempírico).

Por otro lado para continuar con el estudio de la interacción de las dos moléculas se puede encontrar el valor de la brecha LUMO-HOMO y de la energía, como se observa en la tabla 5.1. El primer valor corresponde a la conformación inicial y el octavo valor corresponde a la conformación final de la optimización, existiendo en este intervalo la transferencia del protón de la molécula de benceno hacia la zeolita HZSM-5. En la tabla 5.1 se muestran los valores de energía y la brecha LUMO-HOMO. Para las dos conformaciones los resultados de la diferencia LUMO-HOMO indican que la conformación final es más reactiva que la inicial, ya que existe una diferencia de 3.56 eV.

Tabla 5.1.

Conformacion	LUMO-HOMO (eV)	Energía relativa (kcal/mol)	Energía total (kcal/mol)
1	3.596	0	-3358169.4
8	0.031	190.762	-3357978.6

En la tabla 5.2 se reportan los valores de la carga parcial de cada átomo de la molécula de benceno para las ocho conformaciones.

Tabla 5.2.

Elemento	Carga parcial (e) en las conformaciones							
	1	2	3	4	5	6	7	8
H-acido	0.6072	0.5934	0.6286	0.6846	0.6749	0.5286	0.5631	0.5542
C1	-0.2322	-0.2135	-0.1932	-0.2298	-0.2239	-0.2126	-0.2391	-0.2478
H11	0.2434	0.2208	0.2157	0.2203	0.2292	0.2369	0.2519	0.2654
C2	-0.0992	-0.0845	-0.0985	-0.0721	-0.0544	-0.2299	-0.1950	-0.2019
H21	-0.0124	-0.0188	-0.0386	-0.0244	-0.0102	0.1458	0.1680	0.1584
C3	-0.2033	-0.2384	-0.2579	-0.2816	-0.2840	-0.2460	-0.2981	-0.3002
H31	0.2766	0.2711	0.2841	0.2781	0.2749	0.3062	0.3370	0.3341
C4	-0.2938	-0.2515	-0.2618	-0.2569	-0.2335	-0.3389	-0.3653	-0.3297
H41	0.3013	0.2730	0.2572	0.2542	0.2199	0.2925	0.3087	0.3094
C5	-0.1335	-0.1680	-0.1932	-0.1785	-0.2151	0.0991	0.1350	0.1327
H51	0.0096	-0.0306	-0.0117	-0.0422	0.0385	0.1944	0.1977	0.2688
C6	-0.2208	-0.1483	-0.1017	-0.0981	-0.1311	-0.2159	-0.2263	-0.2326
H61	0.2981	0.2680	0.2415	0.2440	0.2247	0.2402	0.2709	0.2841

La distribución de la carga parcial de la molécula de benceno para ocho diferentes conformaciones y el hidrógeno ácido de la zeolita se muestra en la tabla 5.2. Los valores muestran átomos con una variación en su carga parcial, nótese que el átomo C5 cambia su carga de valor negativo a positivo sufriendo un incremento de 0.26 (e) y el átomo H51 tiene un valor de 0.009, se vuelve negativo -0.03 para después pasar a 0.038 hasta llegar a 0.26. En esta representación de la población de carga se muestra la transferencia de carga para el C5 siendo el que participa en la transferencia del átomo H51 quedando activada la molécula de benceno en este sitio.

## 5.2 Optimización de la geometría en la interacción del benceno con la zeolita HZSM-5 mediante DFT.

Para entender la interacción entre el benceno y HZSM-5 se realizó el cálculo de la optimización de la geometría. El modelo propone la interacción entre la molécula del benceno y la zeolita, con la posición de benceno centrado perpendicularmente dentro del anillo de la zeolita HZSM-5.

En nuestro sistema ambas moléculas se usan para investigar la propiedad catalítica y en particular se presta atención a cómo el átomo de hidrógeno ácido participa en la interacción y determina el efecto del sitio ácido de Brønsted sobre la molécula del benceno. Los resultados se obtienen a través de DFT el método más apropiado para el estudio de sistemas como el nuestro. Para estudiar la interacción se realizó la optimización de la geometría para este sistema. Esta optimización proporciona los valores de la energía para la adsorción, además de mostrar en la interacción cómo los átomos del benceno son afectados debido al hidrógeno ácido. La estructura inicial que se usa para empezar la optimización en el archivo de entrada se muestra en la figura 5.3. Para obtener el cálculo de optimización de la geometría mediante DFT con los funcionales B-LYP, con Becke 1988 de intercambio y la correlación de Lee Yang Parr y la base DNP.

Para la geometría inicial se calcularon los orbitales moleculares. El HOMO se presenta en forma visual para el sistema zeolita-benceno. El HOMO se localiza en los átomos de oxígeno del tetraedro en el sitio ácido Brønsted para HZSM-5 y en todos los átomos de carbono del benceno como se observa en figura 5.3. El LUMO se encuentra en los átomos de hidrógeno terminales del tetraedro con los átomos de Si-75 y Si-83 para los HZSM-5 como se muestra en la figura 5.3.

Para la optimización de la geometría fue parcialmente desarrollada, en donde algunos átomos se congelaron. Suponiendo que la estructura que simula la zeolita no es afectada en su estructura cristalina cuando lleva a cabo la interacción, mantenemos congelado el anillo de la zeolita. Las condiciones supuestas son; el átomo de hidrógeno ácido en la zeolita es relajado en conjunto con todos los átomos del benceno porque se quiere estudiar la probabilidad de encontrar la transferencia del protón entre estas moléculas. Esta geometría inicial se muestra en la Figura 5.3. Los enlaces de los átomos del benceno tienen una distancia inicial carbono-carbono de 1.40 Å y toda la distancia del enlace carbono-hidrógeno en el anillo son de 1.08 Å como se muestra en la tabla 5.4.

Tabla 5.3

Átomos en la interacción	Distancia inicial (Å)	Distancia final (Å)	Diferencia en la distancia (Å)
Zeolita H - Benceno C5	2.29	1.86	-0.43
Zeolita H - Benceno H51	1.90	1.57	-0.33
Zeolita H - Benceno C4	2.75	2.87	0.12
Zeolita H - Benceno H41	2.77	3.17	0.40
Zeolita H - Benceno C6	3.24	2.58	-0.66
Zeolita H - Benceno H61	3.60	2.69	-0.91
Zeolita O - Benceno C5	2.53	2.72	0.19
Zeolita O - Benceno H51	1.50	1.79	0.29
Zeolita O - Benceno C4	3.63	4.03	0.40
Zeolita O - Benceno H41	3.78	4.44	0.66
Zeolita O - Benceno C6	3.23	2.86	-0.37
Zeolita O - Benceno H61	3.07	2.34	-0.73

Tabla 5.4

Enlace de los átomos	Distancia inicial (Å)	Distancia final (Å)	Diferencia en la distancia (Å)
Benceno C6-C5	1.40	1.42	0.02
Benceno C5-C4	1.40	1.41	0.01
Benceno C4-C3	1.40	1.40	0.00
Benceno C3-C2	1.40	1.41	0.01
Benceno C2-C1	1.40	1.40	0.00
Benceno C1-C6	1.40	1.40	0.00
Benceno C6-H61	1.08	1.10	0.02
Benceno C5-H51	1.08	1.11	0.03
Benceno C4-H41	1.08	1.11	0.03
Benceno C3-H31	1.08	1.10	0.02
Benceno C2-H21	1.08	1.10	0.02
Benceno C1-H11	1.08	1.11	0.03

Cuando la geometría converge, se observa la adsorción del benceno en la zeolita mediante un análisis de los enlaces de los átomos, en donde tres átomos carbonos C4, C5 y C6, tres átomos de hidrógeno H41, H51 y H61, son los más representativos en esta interacción que están fuertemente ligados con el oxígeno, como se muestra en la tabla 5.3 el hidrógeno ácido muestra una distancia en la zeolita. El resultado muestra la diferencia entre las distancias antes y después de la interacción, la distancia O19 - H61 eran 0.73 Å y O19-C6 eran 0.37 Å. La tabla 5.4, muestra los enlaces entre C5-C6 teniendo una elongación de 0.02 Å y C6-H61 tiene una elongación de 0.02 Å, estos resultados indican el efecto del hidrógeno ácido sobre el benceno tendiendo hacia un

inicio de desintegración así como la adsorción del benceno en la zeolita. El valor de la energía para la adsorción del benceno en la zeolita en geometría optimizada es igual a  $-18.054$  kcal/mol.

Por la simetría de benceno los orbitales moleculares tienen un comportamiento que se representa visualmente por encima de los átomos de carbonos. La parte iónica de la cavidad se muestra por la densidad de carga que está concentrada en los átomos de oxígeno. Uno puede observar la covalencia que se define entre los hidrógenos de benceno y oxígeno de zeolita cerca de él, de esta manera se puede confirmar como el hidrógeno ácido afecta al enlace carbono-carbono del benceno en la interacción. Hay carga notable que no obstante se traslapa entre el ion hidrógeno y la zeolita. La distancia del enlace O-H es de  $1.4 \text{ \AA}$ .

El ion de  $H^+$  de zeolita tiene preferencialmente una tendencia a enlazarse con el C-5, mientras el  $H^+$  del benceno que inicialmente estaba unido al C-5 tiene tendencia a ligarse al O-19 de zeolita. En esta estructura empieza la etapa de la desintegración al afectar el doble enlace C-C, llevando a cabo una interacción orbital más favorable entre  $H^+$  y benceno.

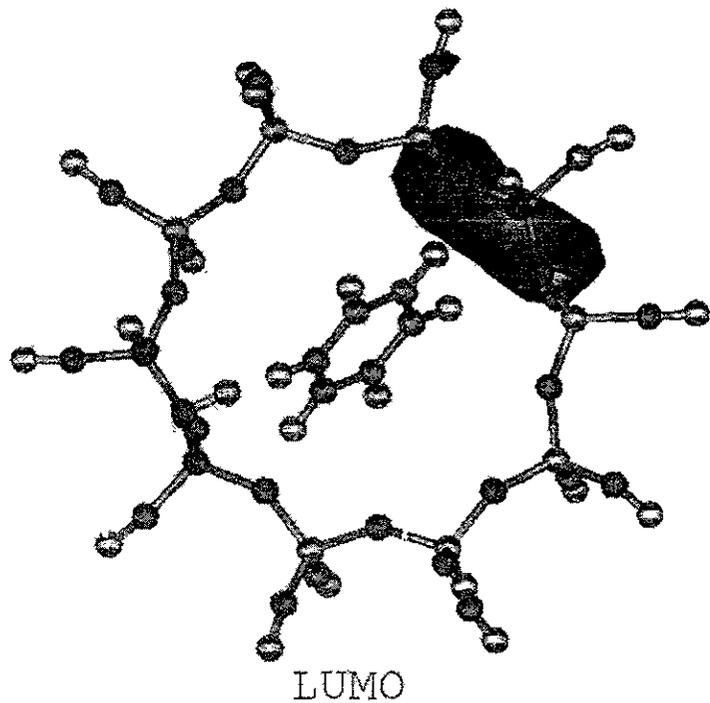
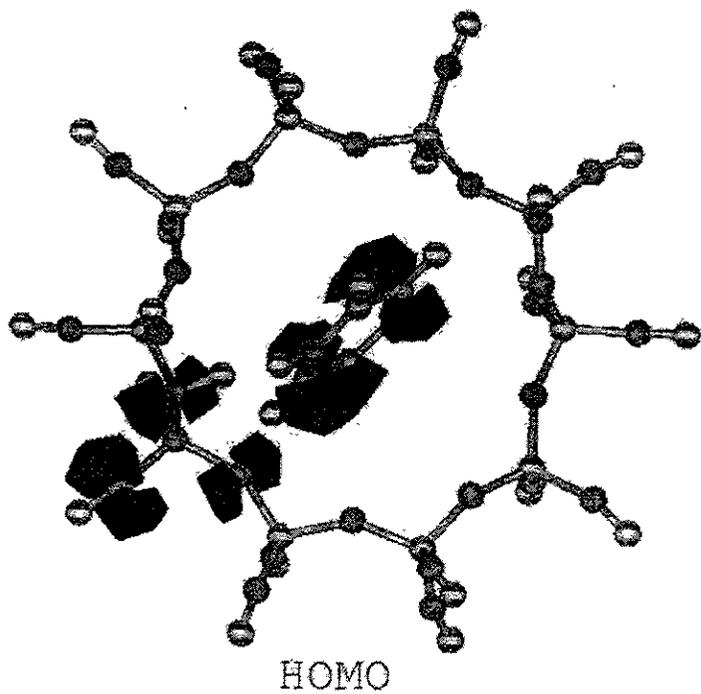


Figura 5.3. Los orbitales moleculares de la configuración inicial de la optimización de la geometría el HOMO y el LUMO.

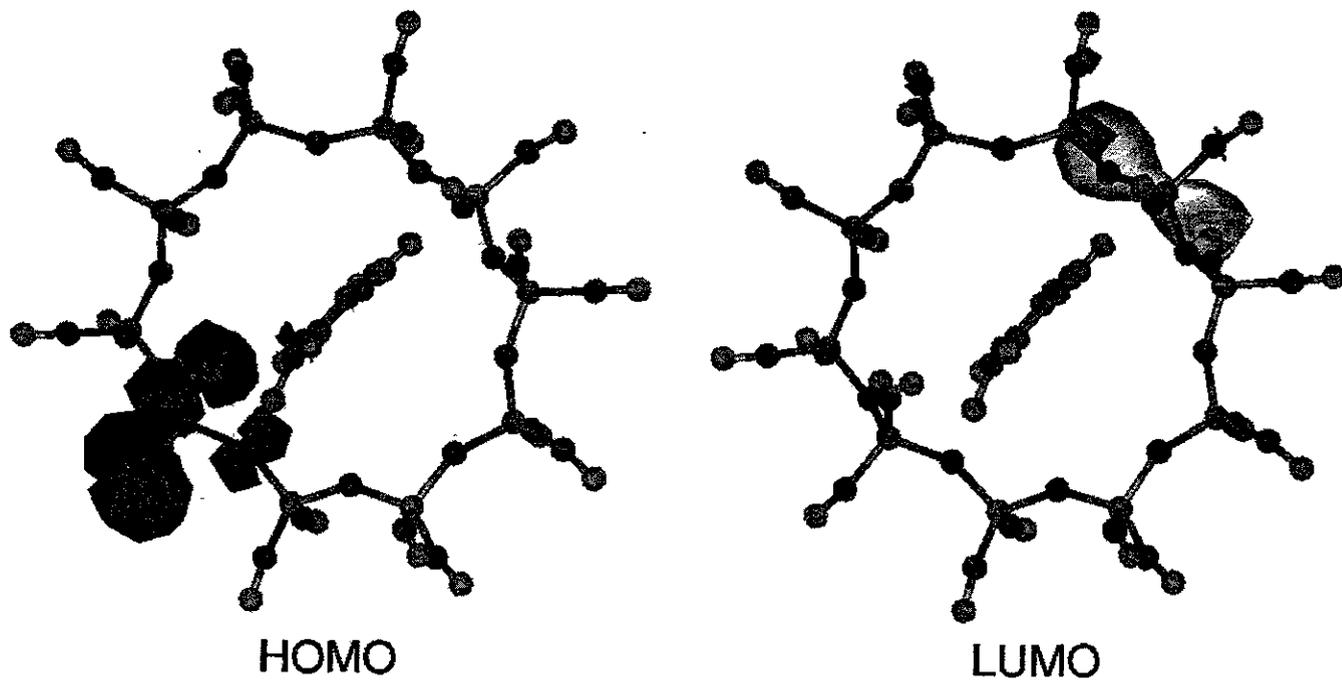


Figura 5.4. Los orbitales moleculares de la configuración final de la optimización de la geometría el HOMO y el LUMO.

## CAPITULO 6

### CONCLUSIONES

Los cálculos DFT realizados con diferentes bases para sistemas como la zeolita muestran la contribución del gradiente al usar las bases DNP con los funcionales B-LYP, esto se ve reflejado en la diferencia de los valores de la energía.

La contribución del sitio ácido de Broensted dentro de la silicalita es una consecuencia de la sustitución del átomo de silicio por aluminio. La reactividad se determina de manera energética observándose que la zeolita es más reactiva que la silicalita.

En las diferentes conformaciones donde la sustitución se realiza [63], se encuentra la conformación más probable de sustitución con menor energía. Además se observa la contribución de los orbitales moleculares de la zeolita para el sitio más probable de sustitución.

Los orbitales moleculares ocupados y desocupados están caracterizados para el modelo de la zeolita HZSM-5 y benceno, los cuales se usan como posibles indicadores de transferencia electrónica. El oxígeno del sitio ácido considerado por los orbitales moleculares donde puede existir la transferencia electrónica, es donde el protón del sustrato se transfiere mostrando la importancia del sitio ácido.

La estructura de la zeolita depende del número de sitios ácidos, para el caso de la zeolita Y, que tiene un número equivalente de aluminios y silicios dentro de su estructura cristalina, caracterizando los sitios ácidos óptimos en la zeolita Y, experimentalmente se ha encontrado que existe un valor numérico de la razón Si/Al óptimo, el cual se encuentra entre tres y cuatro [14]. En nuestros resultados el valor de la energía HOMO-LUMO para la cavidad de la zeolita Y, en cuyos sistemas se sustituyó el átomo de aluminio por silicio y se obtuvo el valor de la energía HOMO-LUMO, se encontró que el valor de energía máximo esta entre tres y cuatro, siendo un valor equivalente con lo reportado.

Por otro lado el objeto de encontrar el procedimiento cuántico en la interacción entre las moléculas aromáticas con las cavidades zeolíticas proporciona información química que ayuda a determinar los posibles mecanismos de reacción en los procesos. En este estudio se observó que la zeolita con una razón Si/Al grande es muy importante para activar a los sustratos siendo una primera etapa la interacción zeolita-sustrato que ayuda a determinar como es el mecanismo en los procesos como es el caso de la alquilación del benceno [61]. En donde uno de los mecanismos de reacción supuestos es por medio de carbocationes

**ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA**

como principal intermediario en la transferencia de un protón del sustrato hacia la superficie de la zeolita HZSM-5.

La importancia de la estructura para la zeolita con un número de sitios ácidos es corroborada en los resultados obtenidos en la interacción del benceno tolueno y fenol con la zeolita ZY. El número de sitios ácidos motiva la desintegración de los sustratos debido al mecanismo de transferencia de los protones que en este caso son los hidrógenos ácidos reflejándose en el aumento de la distancia C-C de los enlaces para los sustratos. Esto es comparable para las dos cavidades zeolíticas usadas en la interacción con las moléculas aromáticas. Cuando el número de sitios ácidos de Broensted es mínimo sirve para activar a las moléculas e iniciar el camino hacia otro proceso, y cuando el número de sitios ácidos es equivalente al de número silicio el efecto sobre los enlaces debido al ataque de los hidrógenos ácidos afecta a los enlaces obteniendo una desintegración.

La importancia del aluminio es primordial para efectuar la catálisis en este tipo de materiales debido al papel que desempeñan los cationes en los sitios ácidos.

La relación de que existe el sitio de sustitución del aluminio por el silicio mediante el criterio de menor energía esta en concordancia con el análisis de población de Mulliken para determinar que es al sitio al que le corresponde el valor más positivo en el silicio y más negativo para el átomo de oxígeno.

Se puede generar un conocimiento a partir de conocer cual es la tendencia y el papel que juega el catalizador o un material zeolítico dentro de la desintegración catalítica.

A partir de estos conocimientos se puede inducir otros procesos particulares conociendo cual es el sitio que puede interactuar en los aromáticos o en otras moléculas.

Los códigos semiempíricos muestran con gran confianza como es la interacción y la adsorción de las moléculas de los aromáticos en las cavidades zeolíticas.

La HZSM-5 es selectiva a la forma del sustrato la cual se usa comercialmente en combustibles sintéticos, en la petroquímica (alquilación del benceno) y en la desintegración catalítica para incrementar el número de octano de la gasolina [61].

En los estudios realizados se cumplió el objetivo de adquirir conocimiento en la comprensión en los procesos de desintegración catalítica. En particular los que suceden con la zeolita Y, además se comprendió que la zeolita HZSM-5 no es una parte principal en la desintegración catalítica pero si importante en la selectividad.

## Referencias

- [1] Von Ballmoos, R. and Higgins, J. B. *Zeolites*, **10**, 393S-397S, 442S, (1990).
- [2] Inui, T. and Nakasaki, Y., *J. Catal*, **136**, 141-148(1992).
- [3] Démonthis, P., Yashonath, S. and Klein, M. L., *J. Phys. Chem.* **93** 5016-5019, (1989).
- [4] Schroder, K. P., Sauer, J., *Z. Phys. Chemie*, **271**, 289-296(1990).
- [5] Sauer, J., Deininger, D., *J. Phys. Chem.*, **86**, 1327-1332(1982).
- [6] Sauer, J., "Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites", Academic Press, London 1992, 183-216.
- [7] Mortier, W. J., Sauer, J., and Lercher, A., *J. Phys. Chem.* **88**, 905(1984).
- [8] Sauer, J., Deininger, D., *J. Phys. Chem.*, **86**, 1327-1332(1982).
- [9] Demontis, P., Yashonath, S., and Klein, M. L., *J. Phys. Chem.*, **93**, 5016(1982).
- [10] Mounduzzi, M. Monaci, R., and Solinas, V. J., *Colloid Interface Sci.*, **120**, 8(1987).
- [11] Chmelka, B., Ryoo, R., Liu, S., de Menorval, L., Radke, C., Petersen, E. and Pines, A., *J. Am. Chem. Soc.* **110**, 4465(1988)
- [12] Wu, J., Chen, T., Ma, L. Lin, M. and Liu, S., *Zeolites*, **12**, 86(1992).
- [13] Sano, T., Okabe, K., Hagiwara, H. Takaya, H., Maturaki, J. *Mol. Catal*, **40**, 113(1987).
- [14] Chambellan, A. Chevreau, T., Khabtou, S., Marzin, M. and Lavalley, J. *Zeolites*, **12**, 306(1992).
- [15] Corma, A., Fornés, V., Martínez, A., and Sanz, J., *ACS Symp Ser. 375 Am. Chem. Soc. Washington, DC*, p17 (1988).
- [16] Wojciechowski, B., and Corma, A., "Catalytic Cracking" Dekker, New York (1979).
- [17] Corma, A. Miguel, P. J., Orchilles, A., Koermer, G., *J. Catal.*, **135**, 45-59(1992).
- [18] Engelhardt, J., Szabo, M. and Kalló, D., *Zeolites*, **12**, 916-924(1992).
- [19] N. M. Ashcroft, R. and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, New York, 1976.
- [20] J. C. Slater, *Phys. Rev.*, **81**, 385 (1951).
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, B864 (1964).
- [22] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133 (1965).
- [23] Dewar, M. J. S., *J. Mol. Struct.*, **100**, 41 (1983).
- [24] Roothaan, C. C. J. "New Development in molecular orbital theory", *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69-89 (1951).
- [25] Slater. J. C. "Statistical exchange-correlation in the self consistent field" *Adv. Quantum Chem.*, **6**, 1-90 (1972).
- [26] Pople, J. A., Nesbet R. K., *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).
- [27] Hedin, L., Ludquist, B. I., *J. Phys. C*, **4**, 2064-2083 (1971).
- [28] Ceperley, D. M. Alder B. J., *Phys. Rev. Lett.*, **45** 566-569 (1980).
- [29] Ludquist y March 1983., *J. Chem. Phys.*, **22**, 571 (1954).
- [30] Von Barth, U., Hedin, L. 1972., *J. Phys. C.*, **5**, 1629-1642 (1972).
- [31] Vosco, S. J., Wilk, L., Nusair, M., *Can. J. Phys.*, **58**, 1200-1211 (1980).
- [32] Perdew, J. P., Wang, Y., *Phys. Rev.*, **B45**, 13244 (1992).

- [33] Ziegler, T. *Chem. Rev.*, **91**, 651 (1991).
- [34] Labanoski, K., Andzelm, J., Eds. *Density Functional Methods in Chemistry*, Springer-Verlag : New York (1991).
- [35] Politzer, P., Seminario, J. M. Eds. *Density Functional Theory : A Tool for Chemistry*, Elsevier (1995).
- [36] Andzelm, J., Wimmer, E., Salahub, D. R. Eds. "Spin density functional approach to the chemistry of transition metal clusters: Gaussian type orbital implementation", in the *Challenge of d- and f- Electrons theory and Computation*, Salahub, D. R. , Zerner, M. C., Eds. ACS Symposium ser. 394 (1989).
- [37] Versluis, L., Ziegler, T. *J. Chem. Phys.*, **88**, 3322 (1988).
- [38] Delley, B., *J. Chem. Phys.*, **92**, 508 (1990).
- [39] Ellis, D., Painter, G., *Phys. Rev. B*, **2**, 2887(1968).
- [40] Boerrigter, P. M. te Velde, G., Baerends, E. J., *Inter. J. Quantum Chem. Phys.*, **33**, 87(1988)
- [41] Stroud, A. H. *Approximate Calculation of multiple integral*, Prentice Hall : Englewood Cliffs (1971).
- [42] Konyaev, S. I., *Mat. Zametki*, **25**, 629(1979).
- [43] Hirshfeld, F. L., *Theor. Chim. Acta B*, **44**, 129(1977),
- [44] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.*, **88**, 2547(1988).
- [45] Baerends, E. J., Ellis, D. E., Ros, P., *Chem. Phys.*, **2**, 41(1973).
- [46] Almölof, J., Faegri, K., Jr., Korsell, K. *J. Comp. Chem.*, **3**, 385(1982).
- [47] Pulay P., *Mol. Phys.*, **17**, 197(1969).
- [48] Pulay P., *Chem. Phys. Lett.*, **73**, 393(1969).
- [49] Brooks, B., Laiding, W., Saxe, P., Goddard, J., Yamaguchi, Y., Schaefer, H., *J. Chem. Phys.*, **72**, 4652(1980).
- [50] People, J., Krishnan, R., Schlegel, H., Binkley, J. *Intern. J. Quantum Chem. Symp.*, **13**, 225(1979)
- [51] Satako, C., *Chem. Phys. Lett.*, **83**, 111(1981).
- [52] Cerjan, C. J., Miller, W. H., *J. Chem. Phys.*, **75**, 2800(1981).
- [53] Banerjee, A., Adams, N., Simons, J., Shepard, R., *J. Phys. Chem.*, **89**, 52(1985).
- [54] Fletcher, R., *Practical Methods of Optimization*, vol 2, *Constrained Optimization*, John Wiley & Sons; New York, (1981).
- [55] Császár, P., Pulay, P., *J. Mol. Struct.*, **114**, 31-34(1984).
- [56] Sterheimer, R. M. *Phys. Rev.* **146**, 140(1966),
- [57] Noggle, J. H., Schirmer, R. E. "The Nuclear Overhauser Effect", *Accademic Press : New York* (1971).
- [58] Singh, C. U., Kollman, P. A. *J. Comp. Chem.*, **5**, 129(1984)

- [59] Mulliken, R. S. . J. Chem. Phys.,**23**,1833-1846(1955).
- [60] Mayer, I. Int. J. Quantum Chem.,**29**,477-483(1986).
- [61] Derouane, J. M., André, J. M., Lucas, A. A., J. Catal., **110**, 158(1988).
- [62] Corma, A., Z-Wilson, C., Viruela, P., J. Catal., **136**, 521(1992).
- [63] Aileen, E. Alvarado-Swaisgood, and Barr, M. K., J. Phys. Chem. 95, 10031-10036(1991).
- [64] Vetrivel, R., Catlow, C. R., "In Modelling of Structure and Reactivity in Zeolites". Academic Press 1992.
- [65] Ramírez de Agudelo, M. M. et. al. 15<sup>th</sup> Meeting of North American Catalysis Society: "Linear Correlation Between Catalytic Activity of Transition Metal Sulfides and Their Quantum Mechanical Parameters".
- [66] Schipper, P. H., Dwyer, F. G., Sparroll, Mizrahi, S., and Herbst, J. A., "Fluid Catalytic Cracking " ACS Symposium Series . 64-86, sept(1987).
- [67] Lipkowitz, K. B. And Boyd, D. B., "Review in Computational Chemistry". ACH Plubisher Inc. 1991.
- [68] J. Scherzer, Catal. Rev. Sci. Eng. 31(3), 215-354, (1989).