

Sustitución de Al^{3+} por Fe^{3+} en la estructura $\text{AlPO}_4\text{-5}$ mediante simulación por computadora

Jorge Gulín González, José A. de la Cruz Alcaz, Ariel Rabdel Ruiz-Salvador,* Ariel Gómez,** Angel Dago** y Carlos de las Pozas.**

Instituto Superior Politécnico "José Antonio Echevarría", 114 y 127, Marianao, *Dpto. de Ingeniería de las Zeolitas, Instituto de Materiales y Reactivos, Universidad de la Habana, Calzada de Zapata y Calle G, Vedado, Plaza de la Revolución **Dirección de Química, Centro Nacional de Investigaciones Científicas, Avenida 25 y 158, Playa, Apartado Postal 6880, Ciudad de La Habana, Cuba.

Recibido: 7 de noviembre de 1997. Aceptado: 17 de julio de 1998.

Palabras clave: $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$, simulación por computadora, minimización de energía.
Key words: $\text{AlPO}_4\text{-5}$, $\text{FeAlPO}_4\text{-5}$, computational simulation, energy minimization.

RESUMEN. En este trabajo se aborda la sustitución de Al^{3+} por Fe^{3+} en la estructura del $\text{AlPO}_4\text{-5}$. El procedimiento de cálculo se basó en las técnicas de minimización de energía de la red cristalina. El programa utilizado en la simulación es el GULP que trabaja a partir de potenciales interatómicos y del modelo de cargas formales. Se estudió la estabilidad de la red cristalina para diferentes configuraciones de un Fe^{3+} por celda asimétrica del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ determinándose los sitios más probables del Fe^{3+} en la estructura. Para cada configuración se reportan los parámetros fundamentales de la celda. El cálculo se realizó teniendo en cuenta inicialmente que la estructura cristalina conservara la simetría original y posteriormente, sin esta restricción, con el objetivo de determinar la influencia de la simetría en la energía total de la red. A partir de los resultados de optimización, se analizó el grupo espacial de simetría de las estructuras finales con restricción (Ccc2), siendo este grupo uno de los que se discute como probable para la estructura cristalina del $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Se concluyó que la incorporación de Fe^{3+} en los sitios tetraédricos puede ocurrir. No obstante, en esta sustitución se desestabiliza la estructura del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ y ocurren cambios apreciables en las distancias de enlace T-O y en los ángulos de enlace T-O-T del enrejado cristalino. En particular, las distancias de enlace Fe-O son 0,3 Å mayores que las de Al-O, lo que puede considerarse una fuerte distorsión de la estructura.

ABSTRACT. In this paper the substitution of Al^{3+} by Fe^{3+} in the $\text{AlPO}_4\text{-5}$ framework was studied. The calculations were performed using lattice energy minimization techniques. The program employed in the simulation was GULP, which works starting from interatomic potentials and the formal charge shell model. The stability of the lattice was studied for several configurations of a Fe^{3+} for asymmetric unit cell of the $\text{AlPO}_4\text{-5}$, determining the most probable sites of the Fe^{3+} in the structure. For each configuration the fundamental parameters of the unit cell were reported. The calculation was carried out considering that the lattice keeps the original symmetry and subsequently without this restriction, with the objective of determining the influence of the symmetry in the total energy of the lattice. Starting from the outputs of the optimization the group of symmetry of the optimized structures was obtained (group Ccc2), being this symmetry group one of those that were argued like probable for the structure of the $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Finally, the results of these simulations show that the incorporation of Fe^{3+} in the tetrahedral sites could occur. Nevertheless, in this substitution the structure of the $\text{AlPO}_4\text{-5}$ is destabilized and appreciable changes in the T-O distances and in the T-O-T angles occur. Concerning T-O distances it was observed that the Fe incorporation enlarge the T-O distance by about 0.3 Å, which can be considered as a strong distortion in the framework.

INTRODUCCION

Los aluminofosfatos han sido el foco de amplias investigaciones desde su descubrimiento en la década del ochenta.¹ Como materiales zeolitoideos presentan propiedades estructurales y químicas análogas a las zeolitas y este hecho ha provocado su uso cada vez más amplio dentro de los materiales microporosos.

Existe una gran variedad de materiales zeolitoideos con Al y P en el enrejado, entre ellos se tiene el $\text{AlPO}_4\text{-5}$, que tiene estructura tipo AFI,² la cual está formada por tetraedros de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ y $[\text{PO}_4]^{3-}$ que se alternan y forman anillos de 4, 6 y 12 miembros originando una disposición pseudo-hexagonal de canales paralelos a la dirección [001]. La estructura hexagonal del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ ha sido cuestionada en numerosos trabajos tanto experimentales como teóricos.^{3,4}

Recientemente, Mora *et al.*⁵ reportaron la estructura calcinada del $\text{AlPO}_4\text{-5}$ determinada a partir de datos de difracción de rayos x de alta resolución y difracción de neutrones en muestras en forma de polvos y después de realizar el refinamiento en diferentes grupos espaciales (C112, C1c1, Cc11, Ccc2 y Pcc2), concluyeron que el más probable, es el grupo Pcc2 del sistema ortorrómbico. Ruiz-Salvador *et al.*,⁶ utilizando métodos de simulación por computadora y las coordenadas atómicas reportadas por Mora *et al.*⁵ encontraron que la energía de la celda para la

simetría P6 del sistema hexagonal es ligeramente inferior a la Pcc2 de Mora *et al.*⁵

La sustitución de iones metálicos del grupo del Fe conduce a nuevos materiales del tipo MeAPO descubiertos por Messina y Wilson entre 1985-1986.^{7,8} Estos materiales tienen características propias que dependen de la fracción de aluminio sustituido y las posibles configuraciones de los átomos metálicos intercambiados en el enrejado. Los MeAPO exhiben un amplio intervalo de composiciones cuya fórmula general es $0-0 R(\text{Me}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$, la fracción molar de Me varía entre 0,01 y 0,25.⁹

Este trabajo se propuso estudiar la estabilidad energética de la celda elemental del AlPO_4 -5 al sustituir Al^{3+} por Fe^{3+} y determinar la influencia de las restricciones impuestas al grupo espacial de simetría de esa celda en el resultado final de la simulación. Como punto de partida, se tomaron las posiciones atómicas reportadas por Mora *et al.*⁵ Se obtuvo por métodos de minimización de energía la estabilidad de la red para una composición fija de Fe^{3+} .

Procedimiento computacional

Se empleó el código GULP¹⁰ que utiliza las técnicas de minimización de energía de redes cristalinas. Este cálculo contempla el método de Ewald¹¹ para la suma de las interacciones coulombianas de largo alcance y la suma directa de las interacciones de corto alcance. Se emplearon los métodos de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS)¹² y de optimización de la función racional (RFO)¹³ para las coordenadas atómicas y los parámetros de la celda. Esta técnica ha sido utilizada con éxito en la modelación de estructuras de materiales microporosos.¹²

Para simular la interacción en el enrejado, se emplearon los potenciales reportados por Gale y Henson¹⁴ que incluyen la interacción coulombiana basada en cargas formales sobre los iones, potenciales pares de corto alcance descritos por Buckingham y un potencial de tres cuerpos. Se empleó el modelo de capas desarrollado por Dick y Overhauser¹⁵ para describir la polarización del oxígeno (Tabla 1). Los cálculos se efectuaron considerando un análisis del espectro fonónico en las estructuras optimizadas para determinar la posible existencia de un mínimo. Los

modos imaginarios ponen de manifiesto en qué caso se ha alcanzado un punto de ensilladura sobre la superficie y no un mínimo de energía potencial sobre ella.

En el cálculo del potencial de Buckingham, se utilizó una distancia de corte (cutoff) de 12 Å. Estos parámetros definen la expresión general de la energía dada por:

$$V = \sum_{ij} (\text{Buckingham}) + \sum_{ij} (\text{Coulombiano}) + \sum_{ijk} (\text{tres cuerpos}) + \sum_{ij} (\text{núcleo-cap})$$

$$V_{ij}(\text{Buckingham}) = A_{ij} \exp(-r_{ij}/\rho) - C_{ij}/r^6$$

$$V_{ij}(\text{Coulombiano}) = q_i q_j / r_{ij}$$

$$V_{ijk}(\text{tres cuerpos}) = 0.5 k_{ijk} (\theta_{ijk} + \theta_{ijk}^0)^2$$

$$V_1(\text{núcleo-cap}) = 0,5 k_1 \cdot \Delta r_1^2$$

donde:

Δr_1 separación núcleo-cap.

RESULTADOS Y DISCUSION

Partiendo de las posiciones atómicas reportadas por Mora *et al.*⁵ se optimizó la estructura del ALPO_4 -5. Inicialmente, se consideró que el sistema conservaba la simetría original y posteriormente, se liberó de esta restricción (Tabla 2). Se observa que el valor de la energía total de formación por tetraedro es diferente en ambos casos. Cuando no hay restricciones en la simetría, los resultados coinciden con los obtenidos por Ruiz Salvador *et al.*⁶ utilizando un procedimiento análogo. Cuando se restringe la simetría, el grupo espacial que se obtiene es el centra-

do en las caras Ccc2, que es uno de los que se discute como probable en el trabajo de Mora *et al.*⁵ Las distancias de enlace Al-O y P-O resultan idénticas a los reportadas.⁶

Al analizar las variaciones del ángulo de enlace Al-O-P (Tabla 3), se aprecia que para el caso sin restricción en la simetría, este disminuye en cerca de 15° con respecto al reportado experimentalmente, mientras que para el sistema con restricción los valores son muy cercanos a los reportados experimentalmente. No obstante, en la Tabla 1 se aprecia que al primer caso le corresponde una energía

Tabla 1. Parámetros potenciales de Gale y Henson utilizados en el código GULP^a.

Potencial de Buckingham	A (eV)	r (Å)	C (eV · Å ⁶)		
$\text{Al}^{3+} - \text{O}^{2-}$	1 283,90	0,320 52	10,66		
$\text{P}^{5+} - \text{O}^{2-}$	877,34	0,359 40	0,00		
$\text{O}^{2-} - \text{O}^{2-}$	2 2764,00	0,149 00	27,88		
$\text{Fe}^{3+} - \text{O}^{2-}$	738,53	0,394 80	5,84		
Potencial de tres cuerpos*	k (eV · rad ⁻¹)	θ (°)			
O-T(Al,Fe)-O	2,097 24	109,47			
Iones	P^{5+}	Al^{3+}	Fe^{3+}	O^{2-} (núcleo)	O^{2-} (capa)
Cargas coulombianas	+5,0	+3,0	+3,0	0,869 02	-2,869 02

* El potencial de tres cuerpos del Fe, se tomó igual al del Al.

Tabla 2. Comparación de las energías por celda elemental y parámetros de la celda obtenidos de la optimización con los reportados experimentalmente por Mora *et al.*⁵

Celda	E (eV)	a	b (Å)	c	α	β (°)	γ
Experimental ⁶	-	13,797(3)	23,899(6)	8,417(6)	90,00	90,00	90,00
Con restricción en la simetría	-268,053 2	13,768	2,963	8,467	90,00	90,00	90,00
Sin restricción en la simetría	-268,058 6	13,754	23,901	8,418	90,00	90,00	90,39

por tetraedro menor que al sistema sin restricciones en la simetría. Este resultado indica la importancia de considerar el mayor número posible de grados de libertad durante la simulación.

A partir de la estructura reportada por Mora *et al.* se estudió la sustitución de Al³⁺ por Fe³⁺ en el enrejado. Teniendo en cuenta que esta sustitución es isomórfica, las seis posiciones del Al³⁺ en la celda asimétrica son en principio, accesibles al Fe³⁺. La ubicación de cuatro átomos de Fe

en la celda unitaria, se obtiene de la sustitución de un átomo en la celda asimétrica (Fig. 1).

Se estudió la estabilidad de la estructura cuando se incorpora Fe³⁺ y se llevó a cabo el análisis de cuáles sitios tetraédricos son los que preferentemente se sustituyen. Se analizaron además, las variaciones en distancias de enlace T-O y ángulos de enlace O-T-O y T-O-P (Tabla 4).

De la tablas 2 y 4, se observa una apreciable diferencia de energía por tetraedro entre el AlPO₄-5 sin susti-

tuir y el FeAPO₄-5. Esto indica que las estructuras con Fe³⁺ incorporado son mucho más inestables que el AlPO₄-5. Este resultado puede explicarse por las diferencias entre ambos iones (Al³⁺ y Fe³⁺) lo que hace que el Fe³⁺ se comporte como un defecto dentro de la celda provocando un aumento en la energía de la red con la consiguiente inestabilidad de la estructura.

Para las configuraciones analizadas con restricción en la simetría se observa que las posiciones: Fe(1)-Fe(4), Fe(2)-Fe(5), Fe(3)-Fe(6) tienen iguales valores de energía y de parámetros de la celda. Estas posiciones son las relacionadas por simetría en el grupo Ccc2, lo que vuelve a destacar a este grupo como posible para la AlPO₄-5. No obstante, estas variantes restringidas no son las más estables energéticamente, lo que se comprueba al observar los valores energéticos correspondientes al sistema sin restricciones.

Para el caso del sistema sin restricción, de las seis posiciones accesibles al Fe³⁺, las más estables energéticamente son las correspondientes a las posiciones Fe(3) y Fe(6) de la celda asimétrica siendo este resultado diferente al obtenido en el caso no restringido. Le siguen las posiciones Fe(1) y Fe(4), Fe(2) y Fe(5) en orden decreciente de energía. No obstante, puede apreciarse que se mantiene el mismo comportamiento desde el punto de vista energético (por pares) como fue señalado en el párrafo anterior. Esto reafirma al grupo Ccc2 como grupo probable de simetría.

Analizando los resultados (Tabla 5), se ve que la introducción de un ión Fe³⁺ en la celda aumenta el in-

Tabla 3. Angulos Al-O-P obtenidos de la optimización del AlPO₄-5.

Celda	Al-O-P (°)
Experimental ⁶	143,9 -170,8
Pcc2 con restricción	143,6 -178,5
Pcc2 sin restricción	140,1-156,5

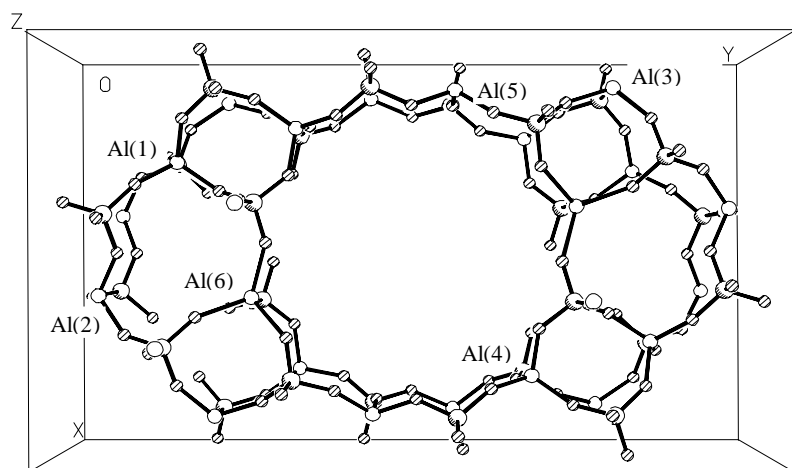


Fig. 1. Celda unitaria para la AlPO₄-5. Se indican las seis posiciones no equivalentes para el Al.

Tabla 4. Energías correspondientes a diferentes configuraciones de un Fe³⁺ por celda asimétrica con y sin restricciones en la simetría

Sitio	Simetría										
	E/eV ^a	Con restricción			Sin restricción						
a		b (Å)	c	E (eV)	a	b (Å)	c	α	β (°)	γ	
Fe(1)	-266,0949	13,849	24,575	8,607	-266,0980	13,838	24,526	8,561	89,94	90,03	89,84
Fe(2)	-266,0906	13,859	24,675	8,596	-266,0942	13,836	24,662	8,545	90,00	90,00	89,96
Fe(3)	-266,0890	14,366	23,770	8,635	-266,0984	14,381	23,595	8,509	90,15	89,74	89,93
Fe(4)	-266,0949	13,849	24,575	8,607	-266,0976	13,867	24,526	8,559	89,85	89,86	89,73
Fe(5)	-266,0906	13,859	24,675	8,596	-266,0941	13,840	24,649	8,548	90,01	89,99	89,98
Fe(6)	-266,0890	14,365	23,770	8,635	-266,0984	14,382	23,595	8,551	90,16	89,74	89,92

^a Energía por tetraedro de Al.

Tabla 5. Distancias y ángulos de enlace para las configuraciones mostradas en la Tabla 4.

Sitio en la celda asimétrica*	P-O	Al-O (Å)	Fe-O	O-T-O** (°)	T-O-P**
AlPO ₄ ⁵⁻	1,502-1,528	1,694-1,731	-	108,08-110,20	140,1-156,3
Fe(1)	1,487-1,558	1,694-1,762	2,039-2,081	102,17-115,82	137,6-166,9
Fe(2)	1,489-1,541	1,702-1,752	2,010-2,077	105,41-117,87	144,8-168,4
Fe(3)	1,492-1,543	1,704-1,752	2,037-2,063	96,6-117,14	145,7-166,1
Fe(4)	1,486-1,558	1,694-1,762	2,039-2,080	102,15-115,80	138,0-166,9
Fe(5)	1,489-1,541	1,702-1,753	2,010-2,077	105,46-117,71	145,0-169,1
Fe(6)	1,492-1,544	1,699-1,759	2,036-2,068	98,00-118,22	143,7-164,7

* Posición que sustituye el Fe³⁺ en la celda unitaria del AlPO₄⁵⁻.

** En los casos de las configuraciones con Fe³⁺ en la estructura se reportan sólo los ángulos correspondientes a las posiciones sustituidas.

tervalo en que varía el ángulo de enlace O-T-O. Si para la estructura sin Fe³⁺ la diferencia entre el ángulo mínimo y el máximo era de poco más de 2° ahora esta diferencia llega hasta 20°. Para el ángulo T-O-P de enlace, se puede apreciar el hecho de que este se incrementa en casi 10° con relación a la estructura base, lo que también es una muestra de las distorsiones en la estructura resultante al incorporar Fe³⁺. La inestabilidad energética de la FeAPO con relación a la AlPO₄⁵⁻ se aprecia en esta variabilidad angular provocada por la introducción de tensiones internas en la estructura por el ión incorporado. Las distancias de enlace P-O y Al-O prácticamente no varían y coinciden con las reportadas.^{5,6} Las distancias de enlace Fe-O son algo mayores (0,3 Å) que las reportadas experimentalmente, resultado interesante que merece un análisis más detallado.

CONCLUSIONES

La incorporación de Fe³⁺ en la celda elemental del AlPO₄⁵⁻ desestabiliza al enrejado cristalino, hecho

que tiene influencia en la geometría de la celda elemental y que se manifiesta a través de variaciones en los ángulos O-T-O y T-O-P. Por otra parte, se valoró la influencia de las restricciones a la simetría del grupo espacial de la celda unitaria del AlPO₄⁵⁻ durante la simulación, lo que significa que es importante tener en cuenta todos los posibles grados de libertad del sistema durante este proceso.

Otro hecho a destacar es que los sitios tetraédricos de la celda unitaria que están relacionados por simetría (Ccc2) conducen a iguales valores de energía de la red, lo que puede señalar a este grupo espacial como el real del AlPO₄⁵⁻.

BIBLIOGRAFIA

1. Wilson S.T., Lock B.M., Messina C.A., Cannan T.R. and Flanigen E.M., **J. Am. Chem. Soc.**, **104**, 1146, 1982.
2. Meier W.M., Olson D.H., Atlas of zeolite structure types, third revised edition, Butterworth-Heinemann, 1992.
3. Ohnishi N., Qiu S., Kajitani T., and Hiraga K., **Microporous Mater.**, **2**, 73, 1992.
4. Henson N.J., Cheetham A.K. and Gale J.D., **Chem. Mater.**, **8**, 664, 1996.
5. Mora A.J., Fitch A. N., Cole M., Goyal R., Jones R.H., Jobic H., Carr S.W., **J. Mater. Chem., Proceeding**, 1996. (*in press*)
6. Ruiz-Salvador A.R., Sastre G., Lewis D.W. and Catlow R., **J. Mater. Chem.**, **6**, 1837, 1996.
7. Messina C.A., Lok B.M., and Flanigen E.M., U.S. Patent 4, 544, 143, 1985.
8. Wilson S.T. and Flanigen E.M., Eur. Pat. Appl. 132, 708-711, 1985, US Patent 4, 567, 029, 1986.
9. Flanigen E.M., Lok B.M., Patton R., Wilson S.T., Aluminophosphate molecular sieves and the periodic table, Proceeding of the 7th International Zeolites Conference, Tokyo, Japan, 2-10, 1986.
10. Gale J., GULP program, Royal Institution of GB and Imperial College, London, 1996.
11. Ewald P.P., **Ann. Physik**, **64**, 253, 1921
12. Shanno D.F., **Math. Comp.**, **24**, 64, 1970.
13. Simons J., Jorgensen P., Taylor H., Ozment J., **J. Chem.**, **87**, 2745, 1983.
14. Gale J.D. and Henson N.J., **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, **90**, 3175, 1994.
15. Dick B.G., Overhauser A.W., **Phys. Rev.**, **112**, 90, 1958.