

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas
Facultad de Ingeniería Química
Instituto de Física del Litoral



Tesis presentada como parte de los requisitos de la
Universidad Nacional del Litoral, para la obtención del Grado Académico de
Doctora en Física

Adsorción de hidrocarburos y óxidos de carbono en materiales silicoaluminados microporosos

Mag. Nancy Cecilia Cabana García

Director: Dr. Pablo G. Bolcatto

Co-Directora: Dra. Alicia V. Boix

Instituto de Matemática Aplicada del Litoral (UNL-CONICET)

*Dedicado a
mi madre, Clery,
mis hermanos,
Leibnis, Milton, Kelly Alberto y Enisberto
mi esposo, Adalberto
e hijos, Sebastián y Juan Daniel
y a la memoria de mi querido padre,
Kely Luis.*

Agradecimientos

Confieso que muchas veces pensé que esta etapa no la iba terminar, por los muchos obstáculos y dificultades que se me presentaron, hoy dejo estas líneas justamente para no permitirme olvidar por todo lo que pase, aprendí y viví durante este tiempo, superar estos obstáculos es lo que hace que ahora pueda sentirme doblemente satisfecha con este logro. Por eso quiero expresar mi más profundo agradecimiento a todas aquellas personas, que de una u otra forma, me han brindado su apoyo.

A Dios por darme la fortaleza y guiarme por el camino correcto cada día de mi vida.

A mi director, Pablo G. Bolcatto a quien admiro, aprecio y tengo un profundo respeto. Gracias por darme nuevamente la oportunidad de seguir formándome y hacer de este sueño una realidad.

A la Dra. Alicia V. Boix mi codirectora, quien siempre estuvo allí para ayudarme cuando lo necesité durante todos estos años de trabajo de investigación y por la incansable dedicación al enseñarme sus extensos conocimientos.

A Ramiro, también estuviste allí a cualquier hora, y cuando digo a cualquier hora, es literal, muchas gracias por tu apoyo.

A Pablito Lucero, por atender mis mails de forma casi que inmediata y darle solución a todos mis problemas con el cluster, muchas gracias!.

A todos los del grupo del IMAL, en especial al Dr. Hugo Aimar, Diego Sklar y Marcela Porta.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) y a la Universidad Nacional del Litoral.

A toda la familia Lopez por ser muy atentos y especiales con nosotros: Mario, Stella, Vale, Moni y la Marti.

A mis amigas Adri, Li, Colo, Sofi, Pao y Pri son re-locas... gracias por aguantarme, festejarme, ayudarme y entenderme. Se les quiere un montón.

A los grandes pilares de mi vida mis padres, mi papá aunque ya no esta físicamente, sigue presente en mi corazón, él siempre quiso tener un Dr en la familia, lo logré! (creó que es valido, nunca específico que tipo de Dr.).

A mis hermanos (Leibnis, Kelly, Milton y Enisberto) por los que siento una profunda admiración y han confiado siempre en mi dándome su apoyo incondicional.

A mis hijos Sebas y Juan Daniel, por todo el amor y toda su comprensión en los momentos que tuve que alejarme para dedicarme a investigar, muchas gracias!.

Finalmente con todo mi amor y cariño a mi amado esposo Adalberto, por seguir creyendo en mis capacidades, motivándome en los momentos difíciles y brindándome toda su comprensión. **T.Q.M.**

Resumen.

Esta tesis contribuye al entendimiento de geometrías, energías de interacción y capacidad de adsorción de químicos volátiles como lo son el tolueno y el CO₂ en las zeolitas. Para ello se trabajó desde la teoría con el modelado de la mordenita MOR, una serie de 4 estructuras de mordenitas sódicas NaMOR con estequiometría Na₈⁺[Al₈Si₄₀O₉₆]MOR con diferentes sitios de ocupación para cationes. Una vez obtenida la NaMOR más estable energéticamente se fueron generando otras estructuras reemplazando secuencialmente contraiones de Na⁺ por Cs⁺ dando lugar a 4 zeolitas con diferentes concentraciones, es decir, Cs_xNa_{1-x}MOR con (x=0.25, 0.50, 0.75, 1.00).

Los cálculos se basaron en técnicas de la teoría de la funcional densidad (DFT) utilizando el código FIREBALL e implementando las aproximaciones LDA y GGA. Se presentan el volumen óptimo a través de la energía total por celda primitiva por cada aproximación. Se describe un estudio computacional del tolueno como adsorbato en diferentes orientaciones dentro del canal principal MC de la zeolita, que proporcionaron un análisis detallado de la naturaleza del enlace químico aromático-cation dentro de la mordenita, densidad de estados, densidad de carga, energías de adsorción que incluyen la corrección de energía dispersiva o corrección van der Waals y modos vibracionales.

De forma experimental, se prepararon mordenitas intercambiadas con cesio y sodio a partir de una zeolita comercial. Empleando diversas técnicas de caracterización se evaluaron propiedades fisicoquímicas, texturales y estructurales. En este sentido por medio de la adsorción-desorción de N₂ a 77 K se midió el área superficial y volumen de poro de cada material. Por medio de medidas calorimétricas (DSC) se analizó la energía puesta en juego. Finalmente mediante Espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se estudió la naturaleza de la adsorción del tolueno. Se ha encontrado en los espectros IR, así como en los cálculos de los modos vibracionales, el corrimiento a menores número de onda del estiramiento fuerte del doble enlace del anillo aromático del tolueno adsorbido con

respecto a su fase gaseosa. Las mediciones de DSC se realizaron para diferentes cantidades de tolueno incorporadas en dos mordenitas, una de ellas con solo contraiones de Na^+ y la otra con un 7% de sustitución por Cs^+ . La técnica proporciona la energía de desorción y los resultados indican que en principio la incorporación de Cs mejora la capacidad de adsorción de la zeolita.

Se encontró que la mayoría de las situaciones de adsorción ocurren cuando los electrones del anillo aromático pueden interactuar con los contraiones dentro del canal principal. Los resultados obtenidos arrojaron que la $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$ con $x=0.25$ es la mejor proporción de intercambio para adsorberse el tolueno. Para mayores concentraciones de cesio debido al impedimento estérico de los cationes, la molécula ve limitado su acceso dentro del canal principal haciendo que la adsorción sea cada vez más débil. Por otra parte, al considerar la corrección de energía dispersiva no se modifica la física básica del proceso de adsorción, aunque si cambia los valores absolutos de las energías de interacción.

En el caso de la adsorción de CO_2 , se agregaron cinco moléculas dentro del canal principal de la MOR intercambiada con sodio y cesio. Se utilizó la misma estrategia de cálculo que en el caso del tolueno para calcular la geometría óptima y las energías de adsorción para las misma mordenitas $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$. Se obtuvo que el dopaje $x=0.25$ favorece de mejor forma la adsorción de CO_2 . También se observó que al aumentar la concentración de cesio se produce una migración de moléculas de CO_2 desde el canal principal al canal secundario de ocho miembros, al mismo tiempo que ocurre una reorganización de cationes, los cationes de cesio que se encuentran dentro del canal principal se alinean a lo largo del eje c del canal.

Por otra parte, los experimentos de FTIR junto con las simulaciones de los modos vibratorios aplicados a la adsorción del dióxido de carbono permiten identificar cada una de las vibraciones en el espectro. Se pudo asignar los picos principales del espectro de la molécula adsorbida con la formación de estructuras lineales de $\text{Cs}^+—\text{O}-\text{C}-\text{O}$, vibraciones de los oxígenos de los estructura con los cationes intercambiables, así como los modos propios del CO_2 puro.

El análisis de estos resultados nos acercan a funcionalizar correctamente las zeolitas y mejorar sus propiedades de adsorción para fines específicos como son las trampas de hidrocarburos, o en la captura de CO_2 materiales muy frecuentemente usados en la eliminación de contaminantes gaseosos.

Abstract.

This thesis contributes to the understanding of geometries, interaction energies and adsorption capacity of volatile chemicals such as toluene and CO₂ in zeolites. In order to do this, the mordenite modeling MOR, a series of 4 NaMOR sodium mordenite structures with stoichiometry Na₈[Al₈Si₄₀O₉₆]MOR with different occupation sites for cations. Once the most energy-stable NaMOR was obtained, other structures were generated by sequentially replacing Na⁺ counterions with Cs⁺ resulting in 4 zeolites with different concentrations, Cs_xNa_{1-x}MOR with ($x=0.25, 0.50, 0.75, 1.00$).

The calculations were based on techniques of density functional theory (DFT) using the FIREBALL code and implementing the LDA and GGA approximations. The optimal volume is presented through the total energy per primitive cell for each approximation. A computational study of toluene adsorbed in different orientations within the main MC channel of the zeolite, which provided a detailed analysis of the nature of the chemical bond aromatication within the mordenite, density of states, charge density, adsorption energies that include van der Waals correction and vibrational modes.

Experimentally, exchanged mordenites with cesium and sodium were prepared from a commercial zeolite. Using various characterization techniques, physicochemical, textural and structural properties were evaluated. In this sense, the surface area and pore volume of each material was measured by adsorption-desorption of N₂ at 77 K. Through calorimetric measurements (DSC) the adsorption energy was analyzed. Finally, the nature of the adsorption of toluene was studied by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. It has been found in the IR spectra, as well as in the calculations of the vibrational modes, a shifted to lower wavenumbers of the double bond (C = C) of the aromatic ring of the adsorbed toluene compared to the corresponding interaction in the gas phase. DSC measurements were made for different amounts of toluene incorporated into two mordenites, one of them with only Na⁺ counterions and the other one with 7% substitution by Cs⁺. The technique

provides desorption energy and the results indicate that in principle the incorporation of Cs improves the adsorption capacity of the zeolite.

It was found that most adsorption situations occur when the aromatic ring electrons can interact with the counterions within the main channel. The results obtained showed that $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$ with $x=0.25$ is the best exchange rate for adsorbing toluene. It was also found that due to the steric hindrance of extraframework cations with high ionic radius, such as Cs^+ , the access of the molecule is limited in the main channel and adsorption energy is weaker than in the others concentrations. The consideration of the dispersive energy correction does not modify the basic physics of the adsorption process, although it changes the absolute values of the interaction energies.

In the case of adsorption of the CO_2 , five molecules were added within the main channel of the MOR exchanged with sodium and cesium. The same calculation strategy was used as in the case of toluene to calculate the optimal geometry and adsorption energies for the same $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$ mordenites. It was obtained that doping $x=0.25$ favors in the better way the adsorption of CO_2 . It was also observed that increasing the concentration of cesium produces a migration of CO_2 molecules from the main channel to the secondary channel of eight members, at the same time that a reorganization of cations occurs, the cesium cations that found within the main channel line up to the c axis of the channel.

On the other hand, the FTIR experiments together with the simulations of the vibrational modes applied to the adsorption of carbon dioxide, allow us identified all the vibrations in the spectrum. It was possible to assign the main peaks of the spectrum of the adsorbed molecule with the formation of linear structures of $\text{Cs}^+—\text{O}-\text{C}-\text{O}$, vibrations oxygens of the structure with the interchangeable cations, as well as, the modes of the pure molecule.

The analysis of these results approach us to correctly functionalize zeolites and improve their adsorption properties for specific purposes, such as, hydrocarbon traps, or in the capture of CO_2 materials very frequently used in the removal of gaseous pollutants.

Índice general

<i>Resumen</i>	IV
<i>1.. Introducción General.</i>	1
<i>2.. Aspectos Generales.</i>	6
2.1. Zeolitas.	6
2.2. Aplicaciones de las Zeolitas.	7
2.2.1. Catálisis.	8
2.2.2. Adsorción.	9
2.3. Mordenita.	10
2.3.1. Estructura de tipo mordenita (Si-O).	10
2.3.2. Estructuras de $Cs_xNa_{1-x}MOR$	10
2.3.2.1. Relación Molar Si/Al.	11
2.3.2.2. Sustitución de Si por Al.	11
2.3.2.3. Localización de los Cationes.	12
2.4. Adsorción de gases potencialmente contaminantes.	13
2.4.1. Estudio de adsorción de hidrocarburos lineales.	14
2.4.2. Estudio de adsorción de compuestos aromáticos.	14
2.4.3. Estudio de adsorción de compuestos de carbono que se emiten a la atmósfera en forma de óxidos.	16
<i>3.. Metodología para la simulación y caracterización de los materiales.</i>	18
3.1. Método Computacional.	18
3.1.1. Ecuación de Schrödinger.	19
3.1.2. Teoría del Funcional Densidad (DFT).	20
3.1.2.1. Aproximación de la densidad local (LDA).	23

3.1.2.2.	Aproximación del gradiente generalizado (GGA).	24
3.1.2.3.	Interacción van der Waals (vdW).	24
3.1.3.	Funcional de Harris.	27
3.1.4.	Programa FIREBALL.	28
3.1.4.1.	Uso del programa FIREBALL-TG.	30
3.2.	Método Experimental.	32
3.2.1.	Preparación del adsorbente.	32
3.2.2.	Técnicas instrumentales de caracterización fisicoquímica.	33
3.2.2.1.	Espectrometría de absorción atómica (AA).	33
3.2.2.2.	Adsorción - Desorción N ₂ .	34
3.2.3.	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).	38
3.2.3.1.	Adsorción de Tolueno.	39
3.2.3.2.	Adsorción de CO ₂ .	39
3.2.4.	Medidas Calorimétricas (DSC).	39
4.	<i>Caracterización de las estructuras NaMOR y Cs_xNa_{1-x}MOR.</i>	41
4.1.	Antecedentes y motivaciones.	41
4.2.	Caracterización teórica de estructuras NaMOR y Cs _x Na _{1-x} MOR.	44
4.2.1.	Estabilización de las estructuras mordenita e intercambiada.	46
4.2.1.1.	Modelado de la mordenita (Si-O-Si).	46
4.2.1.2.	Modelado de NaMOR.	48
4.2.1.3.	Volumen Óptimo.	50
4.2.1.4.	Modelado de Cs _x Na _{1-x} MOR y CsMOR.	54
4.3.	Caracterización experimental de estructuras NaMOR y Cs _x Na _{1-x} MOR.	58
4.3.1.	Determinación del área superficial y volumen de poro.	58
4.4.	Conclusiones.	60
5.	<i>Adsorción de tolueno en Cs_xNa_{1-x}MOR.</i>	62
5.1.	Introducción.	62
5.1.1.	Tolueno.	63
5.1.2.	Orbitales Moleculares (O.M.) de frontera del tolueno.	64
5.2.	Geometrías de adsorción.	66
5.2.1.	Sistemas de adsorción.	66

5.2.1.1. Adsorción de tolueno (posición tolA) en NaMOR.	66
5.2.1.2. Adsorción de tolueno (posición tolB) en NaMOR.	69
5.2.1.3. Adsorción de tolueno (posición tolC) en NaMOR.	72
5.2.1.4. Adsorción de tolueno (posición tolA) en Cs_xNa_{1-x} MOR.	76
5.2.1.5. Adsorción de tolueno (posición tolB) en Cs_xNa_{1-x} MOR.	79
5.2.1.6. Adsorción de tolueno (posición tolC) en Cs_xNa_{1-x} MOR.	82
5.2.2. Densidad de Carga y Densidad Electrónica.	85
5.2.3. Energías de adsorción.	89
5.2.3.1. Contribución de Van der Waals vdW.	89
5.2.4. Energías de adsorción de tolueno en NaMOR.	90
5.2.5. Energías de adsorción de tolueno en Cs_xNa_{1-x} MOR.	94
5.3. Calorimetría de barrido diferencial (DSC).	95
5.4. Espectroscopía FTIR de tolueno gaseoso y adsorbido en $Cs_{0.25}Na_{0.75}$ MOR.	97
5.4.1. Tolueno adsorbido a 50°C en $Cs_{0.30}Na_{0.70}$ MOR.	99
5.4.2. Tolueno adsorbido a 75°C en $Cs_{0.30}Na_{0.70}$ MOR.	100
5.5. Modos de Vibración y análisis de tolueno en fase gas y adsorbido en $Cs_{0.25}Na_{0.75}$ MOR.	101
5.6. Conclusiones.	104
6.. Adsorción de CO_2 en Cs_xNa_{1-x} MOR	106
6.1. Introducción	106
6.2. Modelado	108
6.2.1. Adsorción de CO_2 en NaMOR3	109
6.2.2. Adsorción de CO_2 en $Cs_{0.25}Na_{0.75}$ MOR3.	109
6.2.3. Adsorción de CO_2 en $Cs_{0.50}Na_{0.50}$ MOR3.	110
6.2.4. Adsorción de CO_2 en $Cs_{0.75}Na_{0.25}$ MOR3 y CsMOR3.	111
6.3. Energías de adsorción	112
6.4. Modos vibracionales y Espectroscopia FTIR	113
6.5. Conclusiones.	115
7.. Conclusiones Generales.	116
Listado de publicaciones	118
Perspectivas	119
Apéndice	121

CAPÍTULO 1

Introducción General.

En Física de Estado Sólido, se puede observar un comportamiento inusual en las propiedades de un material cuando se realizan escalas de dimensiones nanométricas [1]. El nuevo comportamiento puede manifestarse en las propiedades electrónicas, térmicas, u ópticas del sistema y puede conducir a avances tecnológicos cuando se explotan estas nuevas propiedades. Las posibles aplicaciones tecnológicas de este tipo de sistemas cubren un amplio espectro que abarca por ejemplo áreas tales como electrónica, catálisis, sensores, reconocimiento molecular, adhesión, moléculas autoensambladas como sustratos modelos en estudios de biomoléculas en superficies, uniones selectivas de enzima a superficies, microscopía de fuerza, metalización de materiales orgánicos, protección contra la corrosión, crecimiento de cristales moleculares, alineación de cristales líquidos, dispositivos de pH, superficies patrón a escala nanométrica, entre otras [2–6]. Así, la sofisticación y perfeccionamiento de las técnicas experimentales e instrumentación permitió que en muchos laboratorios a lo largo del mundo se fabriquen, controlen y manejen heteroestructuras en las que no se cumple con la simetría traslacional tridimensional típica de los sólidos cristalinos. Esta subárea de la Física de la Materia Condensada se conoció como Física de Baja Dimensionalidad o de Sistemas de Dimensionalidad Reducida. Comprender estas propiedades es crucial para un mayor desarrollo de la física. A medida que la tecnología se aproxima a diseños cada vez más pequeños, se requiere una comprensión de la física novedosa en este nivel, de modo que dicho comportamiento pueda aprovecharse para nuevas aplicaciones.

Esta tesis se enmarca en este espíritu y en particular en el problema de la comprensión desde el punto de vista básico de fenómenos de adsorción/desorción de posibles contaminantes volátiles presentes en efluentes gaseosos de procesos de combustión y en materiales responsables de la contaminación ambiental y del efecto invernadero.

La necesidad de desarrollar mejores materiales y dispositivos para reducir la emisión de hidrocarburos (HCs) todavía permanece debido a una combustión incompleta [7–9]. Muchos de estos HCs (compuestos aromáticos, parafinas, olefinas) son tóxicos y químicamente son fotoactivos en la atmósfera. En consecuencia, las investigaciones sobre el control de la emisión utilizando nuevos catalizadores son de importancia central hoy en día. Una idea en este sentido es utilizar materiales microporosos, como por ejemplo las zeolitas, que funcionan como trampas para los HCs. La capacidad de adsorción y la actividad de catalítica se puede mejorar mediante intercambio iónico de zeolitas con diferentes cationes y sustituyentes. Entonces, son sistemas prometedores para atrapar HCs a bajas temperaturas [10–15]. Por ejemplo, para el benceno en Faujasita FAU sitios particulares para los cationes mejoran las propiedades de adsorción [16, 17]. Además, la localización de la molécula adsorbida depende de un equilibrio entre la acidez de los cationes y la basicidad de los átomos estructurales de oxígeno [18–20]. Por otro lado, los efectos estéricos pueden influir drásticamente en las propiedades de adsorción. En este sentido, Keiji Itabashi y col. [21] han encontrado experimentalmente que el agua y el benceno están menos adsorbidos en RbMOR que en NaMOR para la misma relación Si/Al. La explicación se debe a que el radio iónico de Rb es mayor que el Na, haciendo que la zeolita RbMOR tenga un volumen medio del poro menor.

Por otro lado, se ha establecido un consenso general de que la concentración de CO₂ en la atmósfera debe estabilizarse a un nivel de 450 ppm para limitar el alcance del calentamiento global. Para lograr este objetivo, son necesarias una serie de medidas: una medida sería aumentar la eficiencia energética, cambiando a fuentes de energía que producen poca o ninguna emisión de CO₂ (eólica, solar, nuclear, biomasa, etc.) y la otra, pero no menos importante, empleando tecnología CCS (captura y almacenamiento de carbono) a grandes emisores de CO₂, en particular a las centrales eléctricas de combustión de carbón. Los escenarios muestran que se necesita una contribución de ~20% de CCS para estabilizar la concentración de CO₂ al nivel deseado.

Existen diferentes formas de implementar CCS: etapa de post-combustión, donde el CO₂ debe separarse del resto de gases de combustión, principalmente N₂ procedente del aire [22], y etapa de pre-combustión, justo después de la gasificación del carbón y antes de su combustión, donde el CO₂ debe separarse, a una cierta presión, de otros gases como H₂ [23, 24].

El objetivo es capturar una fracción alta del CO_2 (90%) y recuperar el CO_2 con alta pureza. La fracción de impurezas, es decir, N_2 , O_2 debe ser inferior al 4% para permitir la compresión de CO_2 para su transporte al sitio de almacenamiento. Por lo tanto, necesitamos adsorbentes de CO_2 altamente selectivos. Tal es el caso de las zeolitas, que por ejemplo las zeolitas polares como NaX y LTA-5 son muy buenos adsorbentes de CO_2 , incluso a bajas presiones parciales. La capacidad de adsorción a 0,15 bar es de aproximadamente 3mol/kg [25], que es comparable a los mejores adsorbentes sólidos a base de amina. La selectividad de CO_2/N_2 de NaX también es extremadamente alta, superior a 100mol/kg [26]. Se obtienen resultados similares para la zeolita LTA-5 [27]. El momento cuadrupolar de CO_2 interactúa fuertemente con el campo eléctrico generado por los cationes extraestructurales de las zeolitas NaX y LTA-5. La optimización de las características estructurales de las zeolitas y las condiciones experimentales podrían mejorar sustancialmente su capacidad de adsorción de CO_2 y, por lo tanto, podrían dar lugar a los excelentes adsorbentes que pueden usarse para capturar las emisiones industriales de CO_2 .

En esta investigación se expone desde la teoría un panorama completo de las propiedades estructurales de la mordenita como sustrato, intercambiada con Na^+ y Cs^+ . Además, se realiza un estudio sistemático del efecto en las propiedades de adsorción de los distintos porcentajes de intercambio entre estos cationes alcalinos, estos resultados fueron comparados con resultados experimentales propios.

Como consecuencia, la organización de la exposición es la que se describe a continuación. En el Capítulo 2 se realiza una breve descripción acerca de la estructura de las zeolitas y sus aplicaciones, así como también bibliografía relacionada con estudios de la adsorción de diferentes tipos de compuestos en estructuras zeolíticas. En el Capítulo 3, correspondiente a la descripción de los métodos utilizados, se describen, en primer lugar, los aspectos fundamentales de la mecánica cuántica con énfasis en la Teoría del Funcional Densidad (DFT) como herramienta para el modelado químico-cuántico y predicción de propiedades, esto es, estructuras, energías asociadas e interacciones en el sistema adsorbato-adsorbente. Para esto se aprovechó la experiencia que tiene el grupo en el uso y manejo del programa GAUSSIAN [28] y el código ab-initio FIREBALL [29–32]. En segundo lugar, desde lo experimental se detallan técnicas empleadas en la caracterización fisicoquímicas de los materiales adsorbentes. En el Capítulo 4 se presentan los antecedentes bibliográficos relacionados, la caracterización teórica de estructuras tipo mordenita e intercambiadas $\text{Cs}_x\text{Na}_{x-1}\text{MOR}$ (con $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$) obteniendo sus volúmenes óptimos. También la caracterización de los materiales adsorbentes que fueron utilizados, se exponen las isothermas de adsorción con las que se determinan el area superficial y el volumen de poro de la zeolita comercial. En

el Capítulo 5, se analiza detalladamente los sitios preferenciales de adsorción y la geometría de las moléculas de tolueno adsorbidas en mordenita modificada con cationes alcalinos, así como también la cuantificación de las energías de adsorción y estados vibracionales en distintas condiciones de orientación cristalina. Y siguiendo la misma línea de investigación en el Capítulo 6 se presentan los resultados experimentales y teóricos del efecto del intercambio de mordenita con diferentes concentraciones de Na^+ y/o Cs^+ durante la adsorción de dióxido de carbono.

Objetivo General.

Estudiar a partir de criterios de primeros principios el proceso de adsorción de diferentes moléculas sobre materiales microporosos. Se propone progresar en la comprensión básica del fenómeno de adsorción y establecer un punto de partida para el diseño de nuevos materiales, susceptibles de ser aplicados como adsorbentes de moléculas de hidrocarburos aromáticos y óxidos de carbono, que son potencialmente contaminantes del ambiente y responsables del efecto invernadero.

Objetivos Específicos.

- Estudiar desde el punto de vista teórico por métodos ab-initio sistemas combinados molécula/sustrato, tomando como molécula modelo al tolueno (representativa de los aromáticos) y al CO₂ presentes en efluentes de combustión. Cuantificar las energías de adsorción y estados vibracionales a distintas temperaturas. Analizar diversas orientaciones adsorbato-adsorbente y simular el espectro infrarrojo (IR) de la molécula adsorbida.
- Estudiar mediante espectroscopia IR con transformada de Fourier (FT-IR) la adsorción de tolueno y CO₂, empleando como adsorbente una zeolita comercial MOR modificadas con metales alcalinos (Na⁺ y/o Cs⁺).
- A partir de resultados experimentales propios y en conjunto con las predicciones teóricas, progresar en la comprensión de los mecanismos microscópicos que dominan la adsorción de gases potencialmente contaminantes sobre silicoaluminatos.

CAPÍTULO 2

Aspectos Generales.

2.1 Zeolitas.

Las zeolitas son materiales ampliamente utilizados en la industria del petróleo para diversos procesos catalíticos [33]. A pesar de la importancia industrial que tienen las zeolitas, aún existen preguntas abiertas sobre la naturaleza física y química de los procesos de adsorción, difusión y catálisis mediados por estos materiales [34].

Para mediados del siglo XVIII el científico sueco Axel Frederik Cronstedt informó el interesante comportamiento de un nuevo mineral, tras un rápido calentamiento este cobró vida, sus partículas comenzaron a “bailar” y burbujas de gas fueron liberadas. Combinando las palabras griegas zein, “hervir” y lithos, “piedra”, el termino zeolita apareció [35].

Las zeolitas y materiales afines son aplicados en diferentes campos tecnológicos. Ellos actúan como eficientes catalizadores heterogéneos, principalmente como sólidos ácidos, como adsorbentes, y como tamices moleculares en la separación y purificación de gases. Este amplio espectro de aplicaciones es resultado de la posibilidad de ajustar con bastante facilidad las propiedades químicas y físicas del material mediante la elección de una zeolita con el tamaño de las cavidades o canales del tipo requerido, y mediante la introducción de especies (cationes de intercambio) en la red zeolítica. Dependiendo del tipo de las especies introducidas, las propiedades fisicoquímicas y la reactividad del material resultante puede

variar significativamente. Por lo tanto, una profunda comprensión de su papel en el proceso químico es crucial para la racionalización de los comportamientos de estos materiales, que pueden servir de base para el diseño de sistemas mejorados y novedosos [36].

Las zeolitas en su mayoría son sólidos cristalinos microporosos que contienen cavidades y canales de un tamaño molecular. Su estructura consiste en una red tridimensional de tetraedros TO_4 ($T = Si, Al, P, Ga, B, Be, etc$), los más desarrollados comercialmente en el área de catálisis son silicioaluminio, con átomos de silicio o aluminio en el centro, y los oxígenos (O) en los vértices. Estos tetraedros se enlazan por sus átomos de oxígeno formando una estructura poliédrica que constituye la estructura secundaria. Finalmente, estos poliedros se unen entre sí para formar la estructura terciaria compleja [37]. Los ángulos T-O-T pueden variar desde 130° a 170° , este valor va a depender de la estructura a considerar y como esta la localización del átomo de oxígeno en ella, ver (Fig. 2.1).

Las diferentes formas de coordinación de los tetraedros, así como la relación de silicio/aluminio son los que originan los diferentes tipos de zeolitas. En el proceso de síntesis se van formando cavidades de diferentes tamaños que están conectadas entre sí por medio de aperturas o poros de dimensiones constantes.

El intercambio iónico es una propiedad intrínseca de estos materiales y, es el producto de la sustitución isomorfa de los átomos de silicio por átomos tetravalentes como el aluminio lo que produce una carga neta negativa en la estructura que se compensa por cationes intercambiables. Los cationes hidratados dentro de los poros de la zeolita están unidos débilmente y preparados para intercambiarse con otros cationes cuando se encuentran principalmente en un medio acuoso.

El intercambio iónico en las zeolitas depende de varios factores:

- Cantidad de aluminio presente en la red.
- Naturaleza, tamaño (tanto anhidro como hidratado) y carga del catión.
- Temperatura a la cuál se realiza el intercambio.
- Características estructurales de cada zeolita en particular.
- Naturaleza del disolvente (acuoso u orgánico).

2.2 Aplicaciones de las Zeolitas.

Las aplicaciones industriales de las zeolitas son consecuencia de sus propiedades físico-químicas. Muchas de estas propiedades resultan tan ventajosas que han motivado la susti-

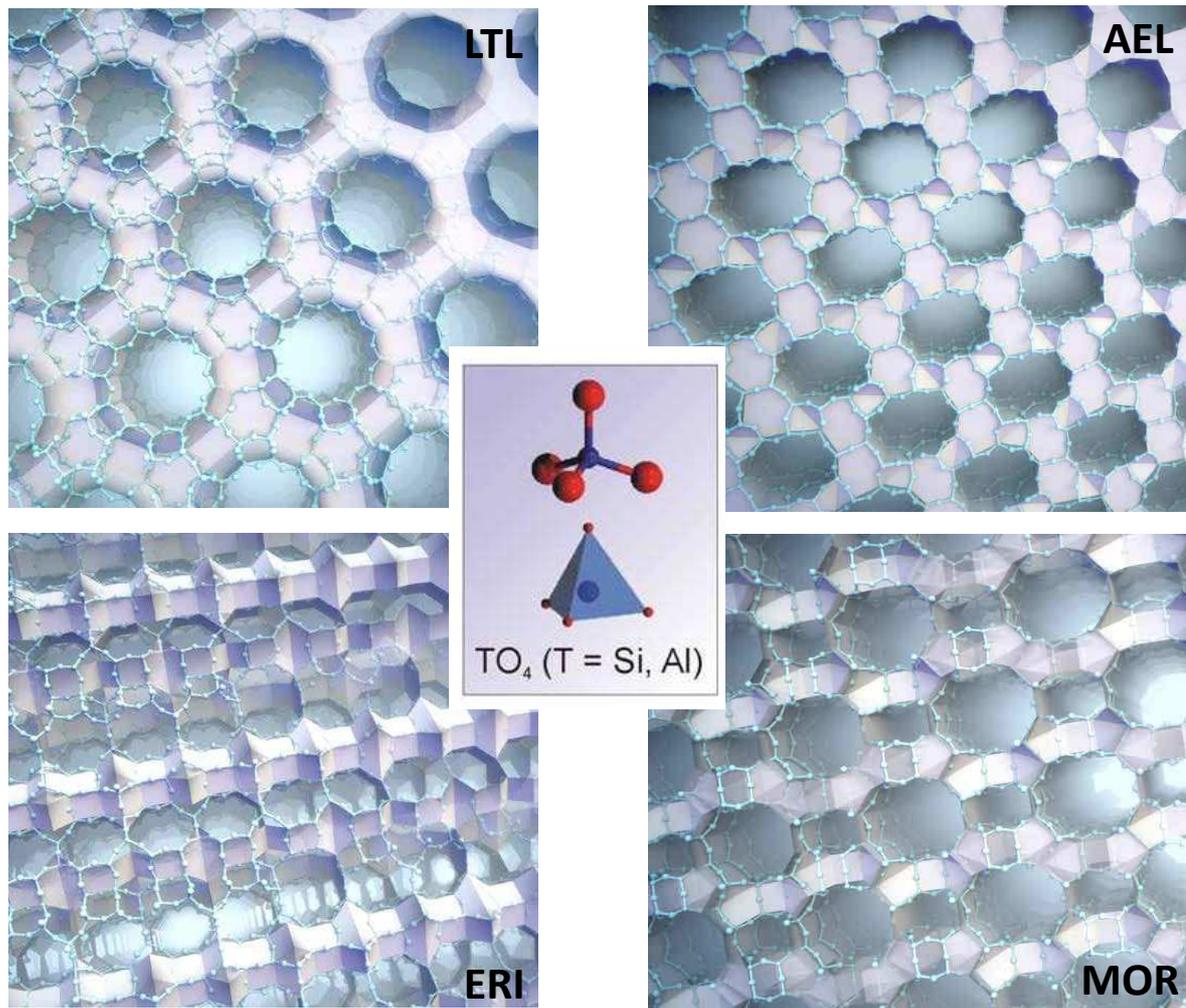


Fig. 2.1: Estructuras de zeolita formadas a partir de tetraedros SiO₄ o AlO₄: LTL (1-D) [38], AEL(1-D) [39], ERI(3-D) [40] y MOR(1-D) [41].

tución de otros productos convencionales por zeolitas en numerosos procesos industriales. Una de ellas, la más amplia, es la catálisis heterogénea. Más antiguas, aunque también importantes, son las aplicaciones en intercambio de iones y separación de gases (adsorción) [42].

2.2.1 Catálisis.

Las zeolitas son extremadamente útiles como catalizadores para muchas reacciones importantes con moléculas orgánicas. Las más importantes son craqueo [43, 44], isomerización [45, 46] y síntesis de hidrocarburos [47, 48], etc. En ellas se promueven una serie de reacciones catalíticas incluyendo ácido-base; reacciones redox, etc. También son aprovechadas como soporte para metales y óxidos metálicos activos o reactivos.

Las zeolitas pueden ser catalizadores selectivos en cuanto a la forma, tanto por la selectividad del estado de transición o por exclusión de reactivos competidores en base al diámetro de la molécula. Las reacciones tienen lugar dentro de los poros de la zeolita, lo que permite un mayor grado de control del producto. Las zeolitas sintéticas son los catalizadores más importantes en las refinerías petroquímicas.

2.2.2 Adsorción.

Es característica común de las zeolitas que al ser calentadas en vacío o en corriente de gas (N_2 , He, aire) pierdan el agua de hidratación que alojan en sus cavidades, sin que se modifique su estructura. En este estado de deshidratación, y dada la gran superficie interna creada ($300-800 \text{ m}^2/\text{g}$), las zeolitas presentan una sobresaliente capacidad para la adsorción selectiva de cualquier molécula que pueda penetrar en sus cavidades.

Las zeolitas se usan para la sorción de una enorme variedad de compuestos. Esto incluye aplicaciones en secado, purificación y separación. Pueden extraer químicos orgánicos volátiles de las corrientes de aire, separar isómeros y separar gases de una mezcla. La estructura porosa de las zeolitas puede utilizarse como "tamiz" para moléculas con un cierto tamaño permitiendo su entrada en los poros. Esta propiedad tamiz es modificada por el grado de hidratación y por la temperatura. El calentamiento puede producir distorsiones en la red y aumentar el volumen vacío de los canales, mientras que la deshidratación podría provocar un intercambio de cationes y los cambios posteriores en la distribución de carga en el interior de la estructura.

La afinidad de las zeolitas naturales por determinados iones se basa en los calores de hidratación de los cationes involucrados en el proceso de intercambio. Roque y col. [49] por ejemplo, la chabacita (CHA) $(Ca,K_2,Na_2)[Al_2Si_4O_{12}]_2 \cdot 12H_2O$, la clinoptilolita (HEU) $(Ca,K,Na)_6[Al_6Si_3O_{72}] \cdot 20H_2O$ y la mordenita (MOR) $(Ca,K_2,Na_2)_6[Al_8Si_4O_{96}] \cdot 24H_2O$ tienen una intermedia relación en silicio $2 < Si/Al \leq 5$, estas pueden intercambiar sus cationes selectivamente por cationes voluminosos como son el Cs^+ , Rb^+ , NH_4^+ , K^+ , Ba^{2+} o Sr^{2+} . Este fenómeno se debe a los calores de hidratación (Ha) de los cationes; es decir: $Ha(Cs^+) = -280 \text{ kJ/mol}$; $Ha(Rb^+) = -312 \text{ kJ/mol}$; $Ha(NH_4^+) = -326 \text{ kJ/mol}$; $Ha(K^+) = -339 \text{ kJ/mol}$; $Ha(Na^+) = -423 \text{ kJ/mol}$; $Ha(Ba^{2+}) = -1339 \text{ kJ/mol}$ y $Ha(Sr^{2+}) = -1477 \text{ kJ/mol}$. Por ende, en las zeolitas con una alta relación Si/Al el calor es menor que el calor desarrollado en la solución, lo que conlleva a que la zeolita intercambie selectivamente los cationes de bajos calores de hidratación.

2.3 Mordenita.



Fig. 2.2: Agujas de mordenite sobre heulandita.

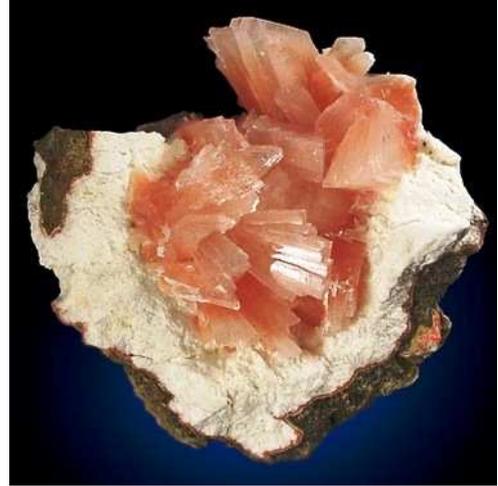


Fig. 2.3: Mordenita de Italia.

En la familia de zeolitas, la mordenita es una de las más abundantes en depósitos volcánicos, se encuentra en rocas ígneas (riolita, andesita y basalto), formando vetas y cavidades amigdaloides. También se encuentra en los sedimentos marinos, como en los Urales y en los diques donde el agua ha atacado y alterado vidrios volcánicos. Se asocia con otras zeolitas tales como heulandita y estilbita (ver Fig. 2.2 y Fig. 2.3).

2.3.1 Estructura de tipo mordenita (Si-O).

Pertenece al grupo espacial de simetría $Cmcm$ con un sistema unidimensional de canales (Fig. 2.4). Los principales canales de sorción están formados por anillos de doce miembros de $[TO_4]$ tetraedros. Los anillos son de forma elíptica y tienen aberturas efectivas de $(6.5 \times 7.0) \text{ \AA}$, así como canales secundarios constituidos con 8 oxígenos de $(2.6 \times 5.7) \text{ \AA}$. Las dimensiones de la celda unidad son $a = 18.094 \text{ \AA}$, $b = 20.516 \text{ \AA}$, $c = 7.524 \text{ \AA}$ y con $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$, y contiene 144 átomos/celda (48 Si y 96 O) [50]. Es posible, sin embargo, modelar una pequeña celda monoclinica primitiva de 72 átomos (24 Si y 48 O) [51].

2.3.2 Estructuras de $Cs_xNa_{1-x}MOR$.

Para llegar a la estructuras de $Cs_xNa_{1-x}MOR$, se requiere una sustitución de Si por Al y un dopaje mediante intercambio catiónico con sodio y/o cesio. A continuación se detallan aspectos importantes a tener en cuenta:

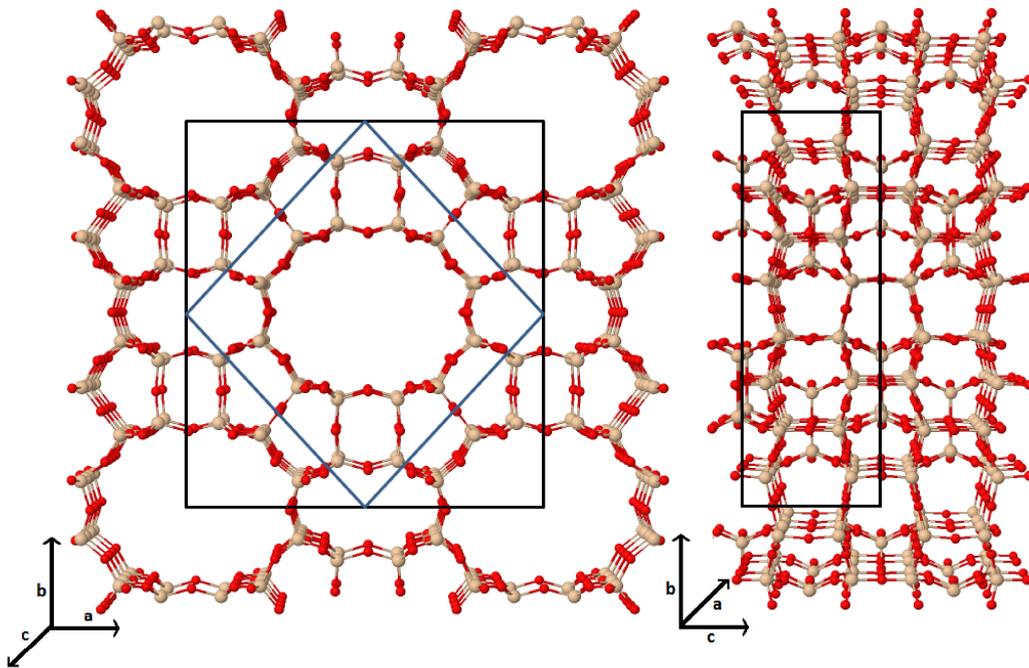


Fig. 2.4: Estructura de la mordenita. A la izquierda una vista frontal de su celda unidad (línea negra) y celda primitiva (línea azul). A la derecha una vista lateral de la misma.

2.3.2.1 Relación Molar Si/Al.

Como se ha dicho en la Sección 2.1 una sustitución de átomos de Si de la red por átomos trivalentes causa un reordenamiento local de distancias y ángulos de enlace. Estos cambios en la geometría son posibles debido a los pequeños cambios de energía involucrados en la variación de los ángulos T-O-T, ya que el enlace Al-O (1.74 Å) es más largo que el enlace Si-O (1.60 Å). Las zeolitas que poseen relación molar Si/Al = 1 tienen la máxima capacidad de intercambio catiónico por la saturación de los cationes de compensación. La disposición de los tetraedros sigue la regla Löwenstein [52], que establece que sólo las configuraciones de Si-O-Si y Si-O-Al, están autorizadas, mientras que las configuraciones Al-O-Al no pueden ocurrir. Esto fue confirmado por los cálculos teóricos [53–55] y desde lo experimental por Fahlke y col. [56].

2.3.2.2 Sustitución de Si por Al.

El sistema zeolítico compuesto sólo por grupos $\text{SiO}_4(\text{T}=\text{Si})$ es eléctricamente neutro. La sustitución en la estructura cristalina de un átomo de Si por otro de menor valencia (Si^{4+} por Al^{3+}), da lugar a la aparición de una carga negativa en la estructura que debe ser

neutralizada por un protón o un catión metálico. Estas cargas positivas y negativas generan el carácter ácido-base de las zeolitas, siendo los átomos de oxígeno cargados negativamente los centros básicos, mientras que el catión que compensa esta carga negativa de la estructura actúa como un ácido de Lewis. En las zeolitas básicas, por definición no protónicas, las cargas negativas de la red están compensadas por metales alcalinos, generalmente (Li, Na, K, etc). De todo lo anterior se han realizado investigaciones tanto teóricas [18,36] como experimentales [57,58] para establecer la relación entre la actividad catalítica de las zeolitas con sus propiedades estructurales y electrónicas, tales como: la relación molar Si/Al y la acidez.

2.3.2.3 Localización de los Cationes.

La estructura constituida por Si-O-Al (MOR) es relativamente rígida pero, aunque los cationes no son parte integrante de esta red, su presencia y posiciones son muy importantes por varias razones. La sección transversal de los anillos y canales puede alterarse al cambiar el tamaño o la carga de los cationes, afectando a su vez significativamente el tamaño de las moléculas que pueden adsorberse. Además, un cambio en la ubicación de los cationes modifica la distribución de carga dentro de las cavidades y por tanto el comportamiento de adsorción y la actividad catalítica. Por estas razones es fundamental el conocimiento de la localización de los cationes y las interacciones entre estos y la zeolita y/o las sustancias adsorbidas para llegar a comprender las estructuras y las propiedades catalíticas de las mismas.

En términos generales si se varía el contenido de aluminio o la naturaleza del catión que compensa la carga negativa que estos átomos de aluminio generan, puede modificarse la basicidad de una zeolita. Así, para un catión determinado, la carga en el oxígeno aumenta al aumentar el contenido en Al, debido a la menor electronegatividad del aluminio comparada con la del silicio. Esta menor electronegatividad hace que los electrones del oxígeno más cercanos a la estructura sean menos atraídos por el aluminio, es decir, los átomos de oxígeno del tetraedro AlO_4 presentan una mayor densidad de carga negativa.

Dentro de la estructura de la mordenita existen seis sitios no equivalentes para ubicar los cationes extra red, estos sitios son denominados A, B, C, D, E y F [59–62], sin embargo, la mayoría de los trabajos solamente usan cinco posiciones posibles A, B, C, D y E (véase Fig. 2.5). El sitio A está en el anillo elíptico de ocho miembros 8M conocido como canal secundario de la mordenita. El sitio B está en los anillos circulares de 8M, situados en las paredes del canal elíptico de 8M. El sitio C se compone de oxígenos estructurales de la pared del bolsillo lateral de la mordenita. Este sitio está ocupado sólo por cationes divalentes. El

sitio D está ubicado en el plano del anillo circular de 8M, situados en las paredes del gran canal (MC) conocido como canal principal y el sitio E se encuentra ubicado en el canal de anillo de 12M. Los sitios más accesibles serán los sitios A, E y en menor medida el etiquetado con la letra D [60].

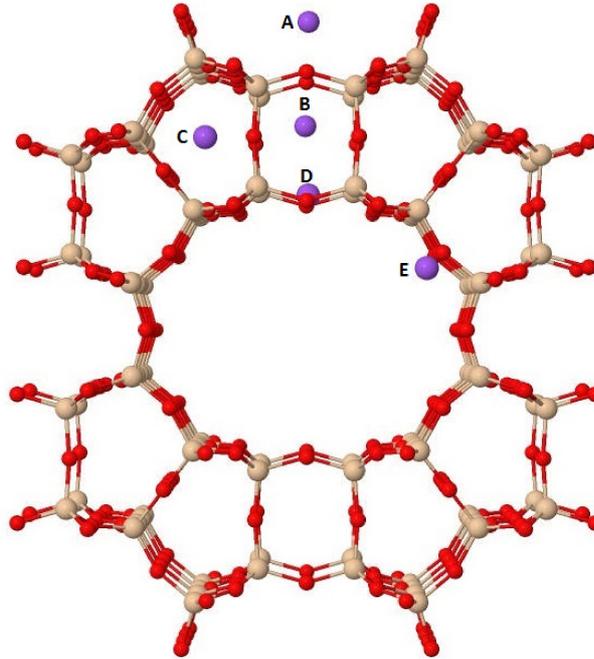


Fig. 2.5: Estructura de MOR. La región seleccionada es la simetría de celda unidad. A-E son las ubicaciones posibles para los cationes [59,60].

2.4 Adsorción de gases potencialmente contaminantes.

El término “adsorción” fue introducido por primera vez en la literatura en el año 1881 por H. Kayser. La adsorción puede definirse como el proceso en el cual las moléculas se acumulan en una capa interfacial. El material en el estado adsorbido se define como “adsorbato” y el que está en fase de volumen como el “adsorbente” [63].

La adsorción conduce a una disminución de la entropía y la energía libre de los fluidos adsorbidos en comparación con la fase de volumen. Por lo tanto, la adsorción es un proceso exotérmico. De gran importancia es la adsorción dentro de los medios porosos [64]. Las zeolitas son materiales adsorbentes únicos, caracterizados por 20% a 50% volúmenes de huecos y superficies internas de varios cientos de metros cuadrados por gramo. La adsorción de moléculas en zeolitas puede ocurrir en la superficie exterior o en la superficie interior de los microporos, dependiendo de la geometría y las dimensiones de las moléculas, y del diá-

metro de los poros de la zeolita en cuestión. Las moléculas de diámetro cinético mayor que el diámetro de los poros no pueden pasar a través de ellos y entrar en el sistema de canales, que es la razón por la cual las zeolitas son también conocidos como tamices moleculares.

Existen dos tipos de procesos de adsorción: adsorción física y adsorción química. La adsorción física es un fenómeno que tiene lugar siempre que se pone en contacto un sólido con un gas. Las fuerzas intermoleculares que intervienen son las que provocan la separación de los gases reales del comportamiento ideal y la condensación de los vapores (fuerzas de Van der Waals y fuerzas dipolo-dipolo). La adsorción química es un fenómeno más selectivo y las fuerzas intermoleculares que intervienen son interacciones químicas. En esta serie de etapas que ocurren en el interior de las zeolitas, a través de los cuales los reactivos se convierten en productos, la adsorción de moléculas en la superficie interna representa uno de los pasos más importantes del proceso.

2.4.1 Estudio de adsorción de hidrocarburos lineales.

La adsorción de hidrocarburos en zeolitas es un proceso de continua atención tanto por parte de experimentalistas como de teóricos. Los datos experimentales indican que la energía de adsorción de hidrocarburos (propano = -49 kJ/mol, n-butano = -60 kJ/mol, isobutano = -47.5 kJ/mol, etc) [65] es mucho más pequeña que la correspondiente a moléculas polares ($\text{NH}_4^+ = -170$ kJ/mol) [66–68]. Desde el punto de vista teórico Benco y col. [69] realizaron un estudio DFT de primeros principios de la adsorción de hidrocarburos lineales en zeolitas. Ellos mostraron que en una zeolita puramente silíceo la adsorción del hidrocarburo se realiza por la interacción entre los oxígenos puentes y los átomos de hidrógeno del hidrocarburo, formando puente de hidrógeno $\text{Si-O}\cdots\text{H-C}$. En cambio para una zeolita protonada reportan que la interacción ocurre entre el grupo ácido de Brønsted de la zeolita y un átomo de carbono del hidrocarburo, formando un enlace $\text{O-H}\cdots\text{C}$. Las energías de adsorción calculadas revelaron para el contacto entre la molécula de hidrocarburo y los clusters zeolíticos que la fuerza de la interacción $\text{O-H}\cdots\text{C}$, que ocurre en el segundo caso, es mayor que la de la interacción $\text{C-H}\cdots\text{O}$.

2.4.2 Estudio de adsorción de compuestos aromáticos.

A lo largo de la historia se han ido dando distintas definiciones del “carácter aromático” de un compuesto, todas ellas parecen coincidir en que para considerar una sustancia aromática debe tener nubes cíclicas de electrones π deslocalizadas por encima y por debajo del plano de la molécula, además, estas nubes deben contener un total de $4n+2$ (regla

de Hückel) electrones π por anillo, $n = 0, 1, 2, 3, \dots$. El anillo aromático presenta una gran estabilidad debido a las formas resonantes que tiene, por lo que la distancia de enlace es intermedia entre la de un doble enlace y un enlace sencillo. El compuesto aromático más estudiado es el benceno $n = 1$ y a partir de él se pueden analizar muchos de los compuestos aromáticos.

La interacción del anillo aromático con los diferentes tipos de zeolitas ha sido estudiada por diferentes técnicas, como espectroscopía infrarroja (IR) [70], espectroscopía ultravioleta visible (UV-VIS) [71, 72], resonancia magnética nuclear (RMN) [73, 74] y mediante cálculos teóricos [75]. Hay dos formas en las que se puede dar la adsorción del compuesto aromático en la red zeolítica, la primera se muestra en la Fig. 2.6.a) donde se alinean los orbitales π con los cationes intercambiables, debido al carácter aceptor de electrones de los cationes; mientras que la segunda (ver Fig. 2.6.b)) resulta cuando los grupos C-H del anillo aromático se alinea con los oxígenos con carácter básico de uno de los canales.

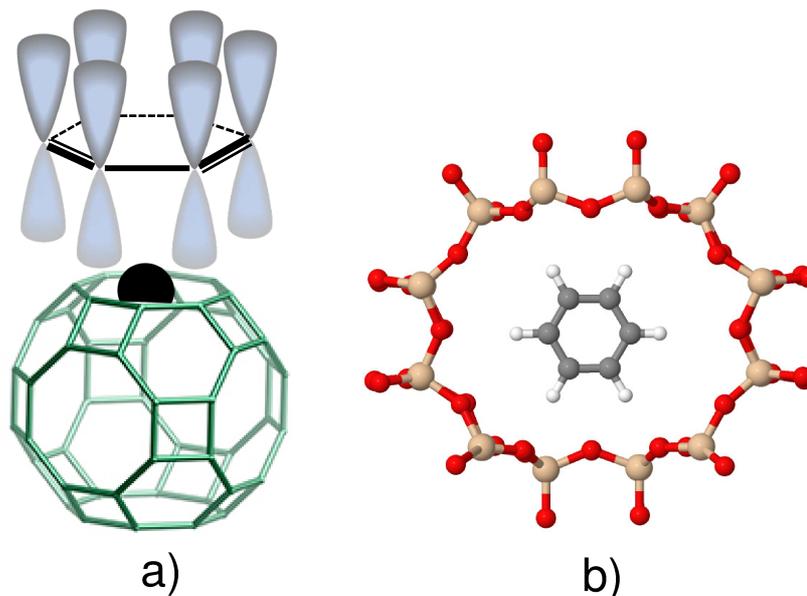


Fig. 2.6: Adsorción del anillo aromático en zeolita: a) catión en una cara hexagonal interactuando con los electrones π del benceno; b) anillo aromático alineado con los oxígenos del canal de 12M.

Sivasankar y col [76] realizaron estudios de desorción programada por temperatura (TPD) y estudios espectroscópicos infrarrojos de adsorción (FTIR) de benceno en zeolita ZSM-5. La adsorción se estudió en función de la carga de benceno y la relación Si/Al de la zeolita. Las mediciones simultáneas de FTIR y TPD confirmaron la existencia de dos tipos de sitios para la adsorción de benceno en H-ZSM-5: sitios Brønsted, son grupos hidrófilos superficiales se producen mediante un intercambio iónico, y no Brønsted. Los sitios Brønsted

son los sitios preferidos para la adsorción, y la adsorción en los sitios no Brønsted ocurre sólo después de que estos sitios se llenan. También reportaron que no hay evidencia de agrupamiento o interacción entre las moléculas de benceno adsorbidas en los sitios Brønsted o no Brønsted.

Otro hidrocarburo importante entre los aromáticos y el cual se ha elegido como uno de los adsorbatos de estudio es el tolueno. Es especialmente apto para este tipo de estudios por diferentes motivos, por un lado, es uno de los HCs presentes en los gases de efluentes de combustión y por otro, es una molécula simple, que al contener un grupo metilo esté puede interactuar de forma independiente con el sustrato y/o aumentar la densidad de electrones en el sistema π del anillo bencénico, por tanto posee un alto grupo de O.M. (Orbitales Moleculares) de baja energía, cuestiones altamente interesantes para ser investigadas. Por ejemplo, estudios FTIR de adsorción de tolueno en mordenita sódica tiene mayor capacidad de adsorción a 100°C que HMOR [77]. Este comportamiento es atribuido a una mayor afinidad del tolueno por los iones de sodio que por los protones. Mediante estudios DFT se encontró que el catión de compensación de carga en los clusters estudiados influye fuertemente en la energía de interacción entre el tolueno y la mordenita, siendo mayor en muestras sódicas que en muestras protónicas [77].

2.4.3 Estudio de adsorción de compuestos de carbono que se emiten a la atmósfera en forma de óxidos.

Con respecto al monóxido de carbono CO, la mayoría de los estudios sobre su adsorción en zeolitas intercambiadas con metales alcalinos se han centrado en la interacción de esta molécula principalmente a través del átomo de carbono [78,79], pero también a través del extremo del oxígeno con iones extra red [78,80]. Sin embargo, en los últimos años se está acumulando evidencia experimental (principalmente de estudios espectroscópicos IR) para proponer que también se pueden constituir centros de adsorción de CO con los pares de cationes metálicos [81].

Garrone y col investigaron la interacción del CO con la zeolita K-FER, se investigó mediante una combinación de espectroscopía FTIR y estudio computacional DFT. Los resultados mostraron la formación de dos tipos de monocarbonilos. El tipo más abundante aparece a 2163 cm^{-1} , y el menos abundante a 2172 cm^{-1} . Y que la frecuencia de estiramiento C-O de las especies de monocarbonilo en K-FER depende de la ubicación de K^+ en la zeolita, y no de la coordinación de K^+ en la estructura.

Para el caso del dióxido de carbono CO_2 , que es la otra molécula de interés en esta

investigación. Si nos basamos en una imagen puramente electrostática se podría predecir que los cationes pequeños y más polarizantes se adsorben más fuertemente que los grandes. Sin embargo, en el caso de la adsorción de CO_2 en la faujasita Y, el orden inverso se encuentra a baja presión: CsY y KY se adsorben más fuerte que NaY y LiY. Este fenómeno no puede explicarse por una simple interacción monopolo-dipolo o monopolo-cuadrupolo de CO_2 con un solo catión.

Pirngruber y col [82] realizaron un estudio combinado IR y DFT, para investigar el papel de los cationes extra red en la adsorción de CO_2 en la faujasita Y. Los resultados muestran que una interacción simultánea de CO_2 con los cationes (ubicados en la ventana hexagonal entre la supercaja y la jaula de sodalita) y los átomos de oxígeno de la estructura (en los 12 anillos que conectan dos supercajas) puede explicar la fuerte adsorción de CO_2 en CsY y KY. Ellos concluyeron que el modo de adsorción puede interpretarse como un precursor de carbonato. En la zeolita Y, esta interacción ácido-base es más importante que la polarización de CO_2 solo por el catión. Además, los cálculos DFT mostraron evidencia de un modo de adsorción donde el CO_2 se une simultáneamente a dos cationes en la supercaja, como ya lo habían informado para la NaFER. Sin embargo, este modo de adsorción depende en gran medida de la distancia entre dos cationes en la supercaja y sólo es favorable en el caso de KY.

CAPÍTULO 3

Metodología para la simulación y caracterización de los materiales.

3.1 Método Computacional.

Como se ha descrito anteriormente, las zeolitas son materiales inorgánicos muy complejos, con un amplio rango de aplicaciones. En el estudio de estos materiales y de las reacciones y procesos asociados a ellos, juegan un rol fundamental los métodos teóricos y computacionales. Un primer objetivo de los métodos teóricos está dirigido a reproducir las estructuras conocidas de zeolitas, es decir, modelar adecuadamente las estructuras, para luego investigar la estabilidad y propiedades estructurales de nuevas zeolitas. Estos cálculos pueden usarse para asistir al refinamiento de las estructuras en los estudios experimentales.

Mientras que hace quince años las simulaciones de adsorción se limitaban a gases nobles o alcanos pequeños en zeolitas puramente silíceas, el progreso en las técnicas de simulación permite ahora simular alcanos de cadena grande, aromáticos y otros fluidos polares en una diversidad de zeolitas catiónicas u otros materiales de estructura abierta [83, 84]. Poco a poco surgieron progresos, uno de los más importantes fue permitir que los cationes extra red se muevan durante el curso de la simulación, en lugar de utilizar distribuciones de cationes fijas [85, 86].

En la actualidad, se sigue avanzando cada vez más, por ejemplo, el procedimiento de modelar un catalizador mediante la utilización de un cluster con la estructura geométrica del sitio activo ha resultado ser una potente herramienta en la determinación de energías de adsorción, el desplazamiento de las frecuencias de vibración de adsorbatos o de los niveles electrónicos internos de los átomos del sólido, o en la interpretación cualitativa de diversas reacciones catalíticas. Sin embargo, eso a su vez implica que una importante proporción de dichas partículas estén en contacto con las paredes de la caja de simulación, lo que introduce efectos de borde que afectan los resultados.

Diversos métodos teóricos pueden aplicarse satisfactoriamente al estudio de adsorción en zeolitas. Conociendo las fuerzas que actúan entre la molécula adsorbida y la red zeolítica, puede localizarse computacionalmente la posición del mínimo de energía de la molécula adsorbida en el interior del poro de la zeolita, con la única limitación de que sólo constituye una representación estática del sistema emulado.

Todos los cálculos contenidos en esta tesis fueron realizados en el cluster “Fiqster” de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Nacional del Litoral (FIQ-UNL). El cluster cuenta con 12 CPUs cada una de ellas es un procesador Intel Core i7-4770K, 4 cores, 8 hilos, con una velocidad de 3.5 a 3.9GHz. La memoria total de almacenamiento es de 384GB.

3.1.1 Ecuación de Schrödinger.

Los sólidos y las moléculas están formados por un gran número de núcleos atómicos y electrones cuyo comportamiento obedece a los principios de la mecánica cuántica. Por lo tanto, para determinar valores de energías y otras propiedades físicas relacionadas se deberá resolver la ecuación de Schrödinger del sistema [87]:

$$H\psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\psi(\vec{r}, \vec{R}), \quad (3.1)$$

donde E es la energía total del sistema, \vec{r} resume las coordenadas electrónicas y de espín de las que depende la función de onda ψ y H es el hamiltoniano.

Su solución exacta no es posible para sistemas con más de un electrón por lo que los métodos utilizados en el cálculo de estructuras electrónicas se caracterizan por diferentes aproximaciones matemáticas utilizadas en la resolución de esta ecuación.

El enfoque de Born-Oppenheimer [88], es la primera aproximación hecha en casi todos los cálculos de mecánica cuántica ya que nos permite la separación del movimiento de núcleos y electrones. Este tratamiento es razonable dado que la masa de un núcleo es muchas veces mayor que la de un electrón y, por lo tanto, se mueve muy lentamente con respecto

a los electrones. Es posible, entonces, separar la función de onda total en una función de onda electrónica y una nuclear.

$$\psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Phi(\vec{r})\chi(\vec{R}), \quad (3.2)$$

con lo que el hamiltoniano electrónico, H^e para un sistema molecular puede ser separable como:

$$H^e(\vec{r}, \vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = (\hat{T}_e + \hat{V}_{e-n} + \hat{V}_{e-e})\Phi(\vec{r}, \vec{R}) = E^e(\vec{R})\Phi(\vec{r}, \vec{R}). \quad (3.3)$$

La función $\Phi(\vec{r}, \vec{R})$ y su autovalor $E^e(\vec{R})$ son paramétricas en las posiciones nucleares. El autovalor $E^e(\vec{R})$ actúa como la energía potencial en la que se resuelve la dinámica de los núcleos

$$H^n(\vec{R})\chi(\vec{R}) = (\hat{T}_n + \hat{V}_{n-n} + E^e(\vec{R}))\chi(\vec{R}) = E\chi(\vec{R}). \quad (3.4)$$

Si a la ecuación precedente se la reinterpreta como una ecuación en la que la variable \vec{R} es clásica, el potencial $E^e(\vec{R})$ más el potencial de interacción núcleo-núcleo definen las fuerzas que dominarán una dinámica newtoniana que describe la evolución de los núcleos para condiciones de energías cinéticas, temperaturas o energías totales adecuada y previamente fijadas [29].

3.1.2 Teoría del Funcional Densidad (DFT).

Estudiar las interacciones entre adsorbatos y superficies es calcular la ecuación (3.3), es decir, calcular las propiedades de los electrones en presencia de los núcleos fijos en sus posiciones y de los otros electrones presentes. La teoría de la funcional de la densidad (DFT, *Density Functional Theory*) es una alternativa para calcular las propiedades electrónicas de sistemas de muchos átomos que ha sido profusamente utilizada en las últimas décadas debido a que conjuga simpleza en su implementación, precisión en los resultados y economía de tiempo y de recursos de cálculo [87–89].

La idea central de DFT es que la energía de un sistema de electrones puede ser escrita en términos de la densidad electrónica en un punto particular \vec{r} del espacio, $\rho(\vec{r})$. La energía electrónica E es dada como un funcional de la densidad electrónica, denotada como $E[\rho]$, de tal manera que para una densidad electrónica $\rho(\vec{r})$, hay una sola energía correspondiente.

Hohenberg y Kohn demostraron que la energía del estado fundamental y todas las pro-

propiedades electrónicas de este estado son determinadas únicamente por la densidad electrónica [90]. Sin embargo, este teorema no muestra la forma de la dependencia funcional de la energía con respecto a la densidad electrónica, solamente demuestra la existencia de la correspondencia biunívoca entre las propiedades electrónicas del sistema y la densidad electrónica.

Kohn y Sham en vez de ver el sistema como un grupo de n partículas interactuantes lo llevan a un sistema de n partículas no interactuantes [91], es decir que en lugar de resolver una ecuación de n partículas se resuelven n ecuaciones de una partícula.

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_{\alpha=1}^N \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_\alpha|} + \int \frac{\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_2 + V_{xc}[\rho_1] \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1) \quad (3.5)$$

$$\left\{ -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \hat{V}_{e-n} + \hat{U}[\rho] + V_{xc}[\rho_1] \right\} \psi_i(\vec{r}_1) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}_1)$$

donde los orbitales espaciales $\psi_i (i = 1, \dots, n)$ son los orbitales llamados de Kohn-Sham y ε_i sus energías, \hat{V}_{e-n} es el potencial electrón-núcleo, $\hat{U}[\rho]$ representa el potencial clásico de Coulomb y $V_{xc}[\rho]$ es el potencial de intercambio y correlación, el cual es calculado de la energía de correlación e intercambio

$$V_{xc}[\rho] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}. \quad (3.6)$$

La densidad electrónica exacta del sistema base esta dada por:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(\vec{r})|^2, \quad (3.7)$$

donde la suma se realiza sobre todos los orbitales de Kohn-Sham. Kohn y Sham muestran que la energía electrónica del estado fundamental E de un sistema de n electrones se puede escribir como:

$$\begin{aligned}
E[\rho] &= -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \int \psi_i^*(\vec{r}) \nabla_1^2 \psi_i(\vec{r}) d\vec{r}_1 - \sum_{\alpha=1}^N \int \frac{Z_\alpha}{|\vec{r}_1 - \vec{R}_\alpha|} \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 \\
&\quad + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho_1] \\
&= T_s[\rho] + \int \hat{V}_{e-n}(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 + U[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho].
\end{aligned} \tag{3.8}$$

El primer término es la energía cinética de los electrones, $T_s[\rho]$. El segundo representa la interacción electrón-núcleo donde la suma es sobre los N núcleos. El tercer término es la interacción clásica de Coulomb $U[\rho(\vec{r})]$. El último término es la energía de correlación e intercambio del sistema, que es también una funcional de la densidad electrónica y tiene en cuenta todos los términos de interacción electrón-electrón no clásicos. Este término no se conoce exactamente.

A partir de las ecuaciones de Kohn-Sham (3.5) se puede despejar el término de la energía cinética $T_s[\rho]$ al realizar la suma sobre todos los orbitales:

$$T_s[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \int \hat{V}_{e-n}(\vec{r}_1) \rho(\vec{r}_1) d\vec{r}_1 - \int \hat{U}[\rho] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \int V_{xc} \rho(\vec{r}) d\vec{r}, \tag{3.9}$$

y reemplazando ésta expresión en la ecuación (3.8), la energía se puede escribir entonces en términos de los valores propios de energía de las ecuaciones de Kohn-Sham:

$$E[\rho] = \sum_i \varepsilon_i - \int [\hat{U}[\rho] - V_{xc}[\rho]] \rho(\vec{r}) d\vec{r} + U[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})], \tag{3.10}$$

Hasta este punto el desarrollo de la DFT es exacto, pero al no conocer el término de correlación e intercambio la resolución de un sistema en particular se debe realizar de manera aproximada, es por ello que los resultados finales difieren según sea la manera de calcular esta energía E_{xc} .

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho) d\vec{r}, \tag{3.11}$$

donde la integral se extiende a todo el espacio y $\varepsilon_{xc}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por electrón en un gas de electrones homogéneo. Tomando la derivada funcional de $E_{xc}[\rho]$, obtenemos el potencial de correlación e intercambio. Finalmente conocido este término se puede realizar el siguiente esquema iterativo (Fig. 3.1) y de esta manera dar un valor autoconsistente de la energía E_0 del sistema:

- i. Se postula un potencial $V_{eff} = \hat{V}_{e-n}[\rho] + \hat{U}[\rho] + V_{xc}$ razonable como punto de partida.
- ii. Se resuelven las ecuaciones de Kohn-Sham (ecuaciones (3.5)), encontrando de esta manera la densidad correspondiente.
- iii. Se calcula por medio de la densidad hallada el potencial externo.
- iv. Se vuelve a ii. hasta encontrar la autoconsistencia. Es decir se ha desarrollado la ecuación de valores propios por medio de la propuesta de Kohn y Sham.

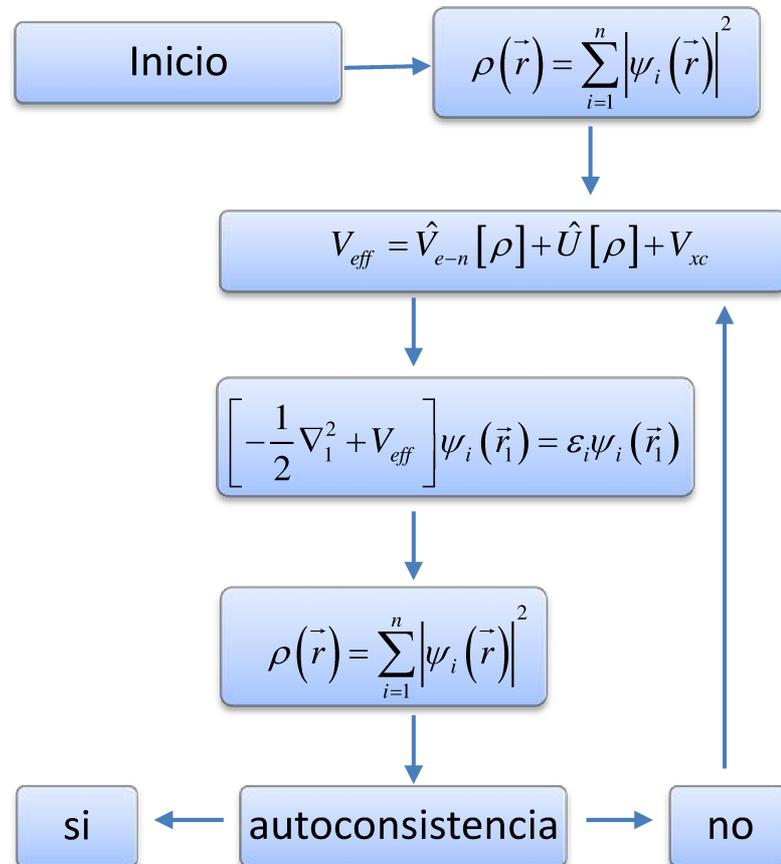


Fig. 3.1: Manera de resolver autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham.

A continuación se describen las aproximaciones más simples y usadas durante esta investigación.

3.1.2.1 Aproximación de la densidad local (LDA).

La aproximación de densidad local propuesta por Kohn y Sham en 1965 [91], supone que la densidad $\rho(\vec{r})$ del sistema varía muy lentamente con respecto a la posición, de esta manera E_{xc} esta dada por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho) d\vec{r}, \quad (3.12)$$

donde la integral se extiende a todo el espacio y $\varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho)$ es la energía de correlación e intercambio por electrón en un gas de electrones homogéneo. Tomando la derivada funcional de $E_{xc}^{LDA}[\rho]$, obtenemos el potencial de correlación e intercambio.

3.1.2.2 Aproximación del gradiente generalizado (GGA).

Es una aproximación que expresa la energía de intercambio y correlación en términos de la densidad electrónica y el gradiente de ésta y describe mejor la no-homogeneidad en la densidad electrónica de un sistema real [92].

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d\vec{r} \quad (3.13)$$

Hay muchas formas de seleccionar la función $\varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r}))$ y su construcción obedece al tipo de sistema bajo consideración. Los funcionales GGA pueden ser separados en sus correspondientes contribuciones de intercambio y de correlación, facilitando hacer combinaciones de diferentes formas funcionales.

3.1.2.3 Interacción van der Waals (vdW).

La interacción vdW es considerada un verdadero fenómeno cuántico [93,94]. En terminología fisicoquímica, el término vdW incluye las siguientes fuerzas entre moléculas: (i) dos dipolos permanentes (fuerza de Keesom), (ii) un dipolo permanente y un dipolo inducido correspondiente (fuerza de Debye), y (iii) dos dipolos inducidos instantáneamente (fuerza de dispersión de London) [93,95]. En la comunidad de la materia condensada, típicamente sólo esta última, que tiene un origen no clásico, se conoce como la fuerza vdW.

En consecuencia, debido a la naturaleza cuántica de la interacción de van der Waals, está justificado e incluso es necesario desarrollar un método de primeros principios, para caracterizar con precisión los sistemas donde esta interacción es importante. Por lo tanto, un problema importante para tal método es la capacidad de tratar al mismo tiempo la dispersión y las interacciones covalentes. De hecho, los métodos ab initio habituales, como la teoría funcional de densidad estándar, son capaces de describir enlaces covalentes bastante fuertes, pero generalmente no describen con precisión las interacciones débiles.

Con el fin de estimar la contribución dispersiva, y dado que el método de la mecánica cuántica periódica se basa en los métodos DFT, donde la interacción de vdW no se calcu-

la correctamente, a continuación se detalla una breve descripción de la interacción vdW implementado en esta tesis:

El método implementado por Grimme de corrección de la dispersión como complemento de la teoría funcional de la densidad de Kohn-Sham estándar (DFT-D) se ha refinado sucesivamente para mayor precisión y menos empirismo. En la reciente DFT-D3 [96] todos los parámetros de entrada necesarios, los radios de corte y los coeficientes de dispersión se calculan a partir de los métodos KS-DFT/TD(Time dependent)DFT utilizando conjuntos de bases de orbitales atómicos extendidos. La principal ventaja conceptual es el uso de coeficientes de dispersión dependientes del número de coordinación de la estructura, que se basan en cálculos TDDFT de primeros principios.

El DFT-D3 solo requiere el ajuste de dos parámetros globales para cada funciones de densidad. Las ventajas del método incluyen los hechos de que es simple, asintóticamente exacta para un gas de átomos neutros interactuando débilmente, y las fuerzas atómicas son fáciles de calcular.

En el contexto actual, solo es necesario mencionar que la corrección de dispersión E_{disp} es la suma de los términos $E^{(2)}$ de dos cuerpos y $E^{(3)}$ de tres cuerpos:

$$E_{disp} = E^{(2)} + E^{(3)}$$

Con éste ansatz $E_{disp} = E^{(2)}$ esta dado por:

$$E^{(2)} = \sum_{B>A}^N \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB}^n} f_{d,n}(R_{AB}) \quad (3.14)$$

donde, C_n^{AB} es el coeficiente de dispersión de n-ésimo orden ($n = 6, 8$) para un par de átomos (AB) en un sistema químico. s_8 es un factor empírico global de escala que es dependiente del funcional aplicado. Para los funcionales de densidad comunes, $s_6 = 1$ para garantizar que la corrección DFT-D3 tenga un comportamiento asintótico físicamente correcto. R_{AB} es la distancia entre dos átomos A y B . La función damping determina el rango de la corrección de la dispersión y se define como:

$$f_{d,n}(R_{AB}) = \frac{1}{1 + 6 \left(\frac{R_{AB}}{s_{r,n} R_0} \right)^{-\alpha_n}} \quad (3.15)$$

Para permitir la variación de los coeficientes de dispersión con el entorno químico, los coeficientes C_n^{AB} dependen de la fracción del número de coordinación (CN). (CN) para el átomo A se obtiene de la siguiente manera:

$$CN^A = \sum_{B \neq A} \left[1 + e^{-k_1 \left(k_2 \frac{R_{A,COV} + R_{B,COV}}{R_{AB}} - 1 \right)} \right]^{-1} \quad (3.16)$$

$R_{A,COV}$ y $R_{B,COV}$ son radios de enlace simple escalados, y $k_1 = 16$ y $k_2 = 4/3$ son parámetros de escala. Los coeficientes de dispersión (CN) dependientes de $C_6^{AB}(CN^A, CN^B)$ se obtienen mediante un esquema de interpolación bidimensional a partir de los coeficientes $C_{6,ref}^{AB}(CN^A, CN^B)$ de un conjunto de referencia que consta de 254 átomos y moléculas pequeñas:

$$C_6^{AB}(CN^A, CN^B) = \frac{\sum_i^{N_A} \sum_j^{N_B} C_{6,ref}^{AB}(CN_i^A, CN_j^B) \cdot L_{ij}}{\sum_i^{N_A} \sum_j^{N_B} L_{ij}} \quad (3.17)$$

$$L_{ij} = e^{-4((CN^A - CN_i^A)^2 + (CN^B - CN_j^B)^2)} \quad (3.18)$$

Aquí, N_A y N_B son los números de las moléculas de referencia para los átomos A y B , CN_i^A y CN_j^B son sus (CNs) fraccionales dentro de los sistemas de referencia i y j , para los cuales $C_{6,ref}^{AB}(CN_i^A, CN_j^B)$ es el valor precalculado. Los coeficientes $C_8^{AB}(CN^A, CN^B)$ se calculan a partir de los coeficientes $C_6^{AB}(CN^A, CN^B)$.

La contribución de $E^{(3)}$ a E_{disp} se calcula por la función damping $f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC})E^{ABC}$ y sumando todos los átomos triples ABC :

$$E^{(3)} = \sum_{ABC} f_{d,(3)}(\bar{r}_{ABC})E^{ABC} \quad (3.19)$$

Para sistemas periódicos, la energía de dispersión se calcula de acuerdo con la suma del espacio real:

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_A^N \sum_B^N \sum_{\mathbf{T}=-\mathbf{T}_m}^{\mathbf{T}_m} \sum_{n=6,8} s_n \frac{C_n^{AB}}{R_{AB\mathbf{T}}^n} f_{d,n}, \quad (3.20)$$

donde r_{AB} es un vector entre los átomos A y B , y \mathbf{T} es un vector de traslación de la celda unidad. La (') indica que para $\mathbf{T} = 0$, el término $A = B$ es excluido. Solo se consideran las interacciones con $|r_{AB} + \mathbf{T}| < r_{\text{máx}}$. Por defecto, este valor de corte se establece en $r_{\text{max}} = 95$ u.a.. Se debe elegir un segundo punto de corte para el cálculo del (CN). Como el número de coordinación es una propiedad local, este límite se establece en un valor menor de 40 u.a..

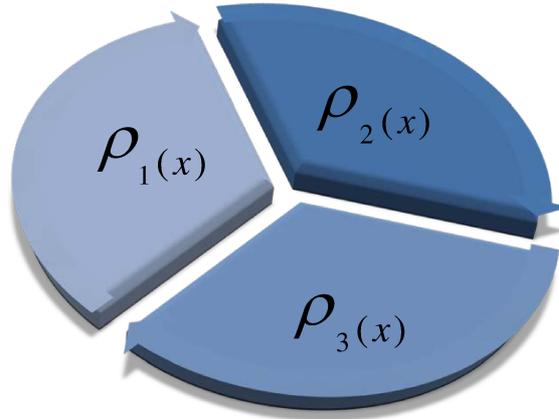
El funcional PTPSS (Tao, Perdew, Staroverov, y Scuseria). La función de densidad de PTPSS aquí propuesta ("P" significa "perturbativa") difiere básicamente de cuatro maneras de

B2PLYP (“2” indica el número o los parámetros y el orden de la teoría de perturbación y “P” denota correlación perturbativa con el funcional LYP Lee, Yang, y Parr) y métodos relacionados. En primer lugar, los ingredientes claves, es decir, las partes DFT semilocal, se cambian del intercambio *B88* y la correlación LYP al intercambio y correlación TPSS86. Por lo tanto, *PTPSS* es un doble híbrido-meta-GGA funcional dado por:

$$E_{xc}^{PTPSS} = (1 - a_x)E_x^{TPSS} + a_x E_x^{HF} + (1 - a_c)E_c^{TPSS} + a_c E_c^{OS-PT2} \quad (3.21)$$

3.1.3 Funcional de Harris.

La DFT en algunos casos puede ser de difícil resolución, como por ejemplo, en el caso de la interacción entre átomos de un compuesto con átomos de la estructura de un sólido. Teniendo en cuenta esta dificultad, Harris [97] presenta un método para sistemas que se pueden separar en fragmentos que interactúan débilmente entre sí (Fig. 3.2) y en los que la energía de cada fragmento puede ser calculada por métodos DFT tradicionales (como los reseñados en la sección anterior).



$$\rho_{total}(x) = \rho_1(x) + \rho_2(x) + \rho_3(x) + \rho(x) \approx \rho_1(x) + \rho_2(x) + \rho_3(x)$$

Fig. 3.2: Sistema dividido en 3 fragmentos.

Si para cada uno de los fragmentos se conoce la densidad electrónica $\rho_k(\vec{r})$ con $k = 1, 2, 3$ calculada con alguna aproximación típica de DFT, la energía para cada fragmento está dada por una expresión como la de la ecuación (3.10):

$$E[\rho(\vec{r})]_k = \sum_i \epsilon_i^k - \int \rho_k(\vec{r}) [\hat{U}[\rho_k] - V_{xc}[\rho_k]] d\vec{r} + U[\rho_k(\vec{r})] + E_{xc}[\rho_k(\vec{r})]. \quad (3.22)$$

A su vez la energía del sistema completo dependerá de la densidad electrónica total, que en este caso se puede escribir como:

$$\rho_f(\vec{r}) = \rho_t(\vec{r}) + \delta\rho(\vec{r}), \quad \text{con} \quad \rho_t(\vec{r}) = \rho_1(\vec{r}) + \rho_2(\vec{r}) + \rho_3(\vec{r}), \quad (3.23)$$

donde $\delta\rho(\vec{r})$ debe ser lo suficientemente pequeña para que las correcciones cuadráticas sean despreciables. Este cambio en la densidad electrónica genera una corrección sobre el potencial externo y por lo tanto sobre la energía total del sistema, ya que cada uno de los términos de la energía total son funcionales de la densidad electrónica. Entonces la energía de los fragmentos interactuando y tomando las correcciones de orden $(\delta n)^2$ se puede escribir como:

$$E[\rho_t(\vec{r})] = \sum_i \varepsilon_i - \int \rho_t(\vec{r}) [\hat{U}[\rho_t] - V_{xc}[\rho_t]] d\vec{r} + U[\rho_t(\vec{r})] + E_{xc}[\rho_t(\vec{r})]. \quad (3.24)$$

Puntualmente lo que propone Harris es una simplificación de la teoría de DFT para sistemas que se puedan dividir por fragmentos acoplados débilmente. Este formalismo “NO auto-consistente” proporciona la energía de un sistema combinado en función de las densidades electrónicas de las partes aisladas. La energía de la función de Harris varía mucho menos que la energía de la función de Kohn-Sham a medida que la densidad se aleja de la densidad convergente.

3.1.4 Programa FIREBALL.

El programa FIREBALL es una implementación del formalismo de la DFT que se usa para el cálculo de la energía total de fragmentos enunciada por Harris [97]. La eficiencia de los cálculos depende de la elección de la densidad electrónica inicial $\rho_t(\vec{r})$ y para esto el programa utiliza una densidad electrónica que es una suma de las densidades atómicas:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \rho_{\mu}(\vec{r}) = \sum_{\mu} a_{\mu} |\phi_{\mu}(\vec{r})|^2 \quad (3.25)$$

donde a_{μ} ($\mu \equiv ilm$) es la carga en el sitio atómico i , el orbital l y un número magnético cuántico m y $\phi_{\mu}(\vec{r})$ son los orbitales Fireball [29] y se obtienen al resolver numéricamente el problema atómico con la condición de frontera $\phi(\vec{r})|_{r \geq r_c} = 0$, donde r_c es el radio de corte dado para dicha función de onda. La densidad electrónica tiene simetría esférica alrededor de cada uno de los sitios atómicos, $a_{ilm} = a_{ilm'}$.

FIREBALL es una técnica a primeros principios “*tight-binding*” con dinámica molecular basado en una versión auto-consistente de la funcional de Harris. Dicha autoconsistencia se realiza sobre la densidad electrónica dada en la ecuación (3.25), en particular sobre los números de ocupación, de tal manera que los números de ocupación de entrada a_{μ}^{in} coincidan con los números de ocupación de salida a_{μ}^{out} [30].

Al tener un sistema con n especies atómicas, se deben tener las n bases de los elementos para realizar el cálculo de las propiedades electrónicas del sistema. Una de las condiciones que se tiene para desarrollar las integrales es que dados dos orbitales atómicos cada uno con radio de corte r_{ci} y r_{cj} , si la distancia que hay entre ellos es mayor que $(r_{ci} + r_{cj})$ entonces algunos elementos de matriz h_{ij} y la matriz S_{ij} son cero. Determinando de esta manera dos tipos de regímenes: el régimen de campo cercano donde S_{ij} son diferentes de cero, y el régimen de campo lejano donde S_{ij} son cero.

Teniendo en cuenta estos dos regímenes los elementos de matriz h_{ij} se pueden escribir como la suma de los elementos de matriz de corto alcance h_{ij}^{ca} mas los elementos de matriz de largo alcance h_{ij}^{la} [29, 30]. Los elementos h_{ij}^{ca} contienen la contribución de la energía cinética, el pseudopotencial y la energía del operador de Hartree además del potencial de correlación e intercambio. Los elementos h_{ij}^{la} contienen la contribución de las integrales electrostáticas.

El programa realiza una grilla con los valores de las diferentes integrales y utiliza un sistema de coordenadas moleculares en el cual los átomos están separados una distancia d en la dirección z . La transformación a las coordenadas generales del sistema se realiza mediante rotaciones hechas a los orbitales como las tablas de Slater-Koster [98].

Una dificultad es la eficiencia del cálculo de las interacciones de intercambio y correlación con un esquema a primeros principios “*tight-binding*”. La implementación del FIREBALL calcula la contribución de los términos de correlación e intercambio de tal manera que sean una función de la densidad electrónica $\rho(\vec{r})$ dada por (3.25). Para esto se hace uso de la aproximación de Sankey-Niklewski [29], con la mejora hecha por Horsfield [99] y Levi y col. [100]. La idea básica es escribir los elementos de correlación e intercambio no lineales en términos de los elementos de matriz de $\rho(\vec{r})_{\mu\nu}$. Estos últimos son tabulados en grillas igual que con los demás términos de energía. Mayor detalle de esta aproximación se encuentra en la referencia de Sankey y Niklewsky [29].

Algunas deficiencias en el método de Sankey-Niklewski son:

- La densidad media $\rho(\vec{r})_{\mu\nu}$ no esta definida en el caso donde el overlap es cero. Es decir, en los casos donde hay regiones negativas y positivas $\langle s|p_{\pi} \rangle$ ó con dos orbitales ortogonales del mismo átomo $\langle s|s' \rangle$.

- Los términos de on-site de la energía de correlación e intercambio $\langle \phi_\mu | E_{xc} | \phi_\mu \rangle$ son sobreestimados.

De este modo, para determinar el estado fundamental del sistema basta con realizar un esquema autoconsistente sobre el funcional de Harris para encontrar la densidad electrónica que minimiza el funcional de la energía. En este proceso, la energía total permanece constante, y lo que se busca es minimizar la energía potencial. Por lo tanto, la energía cinética irá creciendo con cada paso de tiempos. Si en un determinado momento se encuentra que la energía cinética (o, lo que resulta equivalente, la temperatura) baja, esto querrá decir que la energía potencial estará subiendo, lo que quiere decir que en un paso previo se habrá situado cerca de un mínimo. En ese momento, FIREBALL fija a cero la temperatura, de modo que los átomos adquieren velocidad cero, y se vuelve a reanudar el proceso de búsqueda del mínimo. Esta dinámica también se utiliza para determinar, por ejemplo, la configuración atómica más estable de una superficie o para determinar cómo se modifica el entorno de los átomos cuando se introduce en el sistema algún tipo de defecto.

Al estar basado FIREBALL en el funcional de Harris, se pueden congelar fragmentos del sistema a estudiar, ya sea la posición o el centro de masa de estos fragmentos. Además, otra de las grandes ventajas de este programa es que sobre el cálculo electrónico tiene implementada una dinámica clásica en la que el movimiento de los átomos con el tiempo es debido a las fuerzas que se calculan por medio del teorema de Hellman-Feynman [29]:

$$\vec{F}_i = -\frac{\partial E_{tot}}{\partial \vec{R}_i}, \quad \text{para cada átomo } i; \quad (3.26)$$

Así, los átomos se moverán a lo largo de trayectorias clásicas, pero las fuerzas que gobiernan esas trayectorias se obtienen de la estructura electrónica (es decir, cuántica) del sistema. La energía del sistema tendrá, pues, un término cinético y otro de energía potencial. La energía cinética define una temperatura del sistema, que podemos introducir y fijar a voluntad. Esto permite estudiar la evolución del sistema para unas condiciones iniciales dadas de velocidad de los átomos o de temperatura, y durante ese proceso se puede o no mantener fija la temperatura, es decir, se puede realizar una optimización de energía y geometría a $T = 0K$ siguiendo el método de los gradientes conjugados.

3.1.4.1 Uso del programa FIREBALL-TG.

Para la realización de esta tesis se trabajó con el proyecto FIREBALL-TG [101] que es una versión derivada del paquete de simulación de Fireball. FIREBALL-TG ofrece varias diferen-

cias con respecto al código original entre ellas:

- Nuevo formato de un único archivo de entrada *fireball.in* dividido en secciones (OPTIONS, OUTPUTS, QUENCH, MESH, TDS) en ellas se puede encontrar una lista de los parámetros definidos en el archivo y sus valores por defecto.
- Nueva estructura de bucle interno que permite desacoplar tareas individuales.
- Cálculo de transporte de electrones basado en el método de la función de Green.
- Calcula RSED (Densidad de Electrones Espacio-Real)

El programa FIREBALL-TG conserva los tres módulos principales, los cuales se trabajan independientes pero están concatenados:

1. Módulo **begin**: Creación de las funciones de onda para cada elemento.
Teniendo el pseudopotencial de todas las especies químicas que requiera el sistema, se puede trabajar el módulo **begin**, el cual realiza el cálculo de las funciones de onda para cada elemento, resolviendo la ecuación de Schrödinger para un electrón. Para esto se debe saber cuáles son los radios de corte de cada uno de los orbitales, los electrones de valencia del elemento, y la opción para los términos de correlación e intercambio. En este módulo se puede decidir si se quiere calcular el sistema con estados excitados.
 2. Módulo **create**: Cálculo de las integrales.
Teniendo las funciones de onda para cada una de las especies químicas que integran el sistema a estudiar, se corre el módulo **create**. En este módulo se calculan las integrales de 2 y 3 centros siendo escritas en una grilla numérica. Estas tablas dependen del tipo de átomo, el valor del radio de corte r_c y el tipo de funcional utilizado para la aproximación de correlación e intercambio, es decir que sólo se necesita escribirlas una vez para un conjunto de especies atómicas dadas.
 3. Módulo **fireball**: Cálculo de las propiedades electrónicas del sistema en estudio y cálculo de la dinámica molecular.
Para este módulo se debe conocer las características del sistema a trabajar, como son: posiciones de los átomos en la celda unidad, vectores de periodicidad del sistema y los puntos k de la primera zona de Brilluoin.
-

3.2 Método Experimental.

Una vez analizados los métodos teóricos empleados, en esta Sección se detallan las diferentes técnicas experimentales utilizadas. En una primera etapa se describe la preparación de los adsorbentes zeolíticos NaMOR y Cs_xNa_{1-x} MOR. Luego, se fundamenta y se explica las técnicas de caracterización usadas, estas son, la espectroscopía de absorción atómica (AA), medidas de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K y las técnicas de espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) y la de calorimetría diferencial de barrido (DSC).

3.2.1 Preparación del adsorbente.

Como sustrato, se empleó la zeolita comercial Na-mordenita (NaMOR) suministrada por el fabricante Zeolyst International [102] con una relación Si/Al = 6,5 y de composición $Na_{6,4}[Al_{6,4}Si_{41,6}O_{96}](H_2O)_{24}$. Las especificaciones técnicas son las que se presentan en la Tabla 3.1.

Tab. 3.1: Especificaciones técnicas suministradas por Zeolyst

Producto	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Catión	Na ₂ O(% p/p)	A _{BET} (m ² .g ⁻¹)
CBV 10A	13	Sodio	6,5	425

Para la incorporación de un segundo catión (el Cs⁺) a la zeolita comercial, se empleó el método de intercambio iónico con el uso de acetato de cesio (99,5% en peso, Sigma-Aldrich). Este método fue similar al utilizado por Czaplewski y col. [103]. Previo al intercambio se molió adecuadamente la zeolita con un mortero; se pesó 10g y se colocó en un erlenmeyer de 2 litros. Luego se adicionó 1 litro de solución acuosa de acetato de Cesio (CsAc) usando agitación de modo de asegurar un contacto íntimo sólido-líquido, evitando así la aglomeración de partículas. La composición de la celda unitaria obtenida fue $Cs_{1,93}Na_{4,47}[Al_{6,4}Si_{41,6}O_{96}](H_2O)_{24}$, la concentración de la solución está de acuerdo al porcentaje en peso de cesio que se pretendía conseguir de un 7%, que es correspondiente a un 0.30 de intercambio y que se expresa como $Cs_{0,30}Na_{0,70}$ MOR.

La suspensión se mantuvo durante 24 horas con agitación a una temperatura de 60°C. Pasado este tiempo, se realizó una filtración al vacío, con el fin de separar el sólido de la solución de intercambio, se realizaron sucesivos lavados con agua desionizada. La fase sólida se llevó a estufa hasta sequedad, a una temperatura de 100°C.

Finalmente, los materiales preparados se calcinaron a 500°C durante 8 horas en un flujo de 25 cm³/min de aire. La calcinación se realizó con el objetivo de eliminar el residuo del ion acetato precursor que pudieran haber quedado retenidos en los canales de la mordenita y además para estabilizar el catión incorporado recientemente a la estructura, en este caso el cesio. En la Fig. 3.3 se muestra esquemáticamente toda las etapas para la preparación del catalizador usando el método de intercambio iónico.



Fig. 3.3: Representación esquemática de la preparación del catalizador usando la técnica de intercambio iónico.

3.2.2 Técnicas instrumentales de caracterización fisicoquímica.

Con la finalidad de obtener información sobre el comportamiento, las cualidades y la naturaleza de los sólidos en estudio, se realizaron las caracterizaciones fisicoquímicas de los mismos. Estos estudios fueron los siguientes:

3.2.2.1 Espectrometría de absorción atómica (AA).

Para determinar la concentración de Na⁺ y Cs⁺ presente en las muestras se empleó la espectrometría de absorción atómica. La espectrometría de absorción atómica es una técnica de análisis basada en la capacidad de los átomos al estado libre de adsorber energía

de magnitud apropiada y pasar de su estado energético fundamental a un estado excitado, promoviendo un electrón externo a una configuración menos estable. El retorno inmediato y espontáneo a su estado fundamental provoca la emisión de energía radiante equivalente a la cantidad de energía absorbida en el proceso de excitación. El espectro de emisión constituye una característica única para la identificación cualitativa del elemento.

El equipo de absorción atómica está compuesto por: (i) una fuente de radiación. (ii) un atomizador o llama generada a partir de acetileno y aire en condiciones netamente oxidantes de modo que la muestra, succionada por un capilar, se reduce a su estado atómico. (iii) un monocromador (prisma y rendija) que separa las líneas de absorción de las demás líneas espectrales emitidas por la lámpara. (iv) un detector.

La determinación de la cantidad de Cs incorporado en el sólido se realizó por espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS). Para ello, previamente se hizo una digestión del material con una mezcla de ácido perclórico 70-72 %, ácido nítrico 65 % y ácido fluorhídrico, esta digestión fue similar a la empleada por Bezverkhy [104], bajo agitación y a temperatura moderada 60°C.

3.2.2.2 Adsorción - Desorción N₂.

Todas estas técnicas tienen una utilidad limitada y solamente una combinación de ellas puede dar una información completa. En contraste, la adsorción física de gases y vapores de distinta naturaleza tiene la ventaja de poder realizar mediciones macroscópicas promedio, a partir de las cuales se pueden calcular parámetros característicos de la estructura porosa de este tipo de materiales como: superficie específica y volumen de microporos.

En la literatura se puede encontrar la mayoría de las isotermas, las cuales se encuentran dentro de cinco tipos en la clasificación original de Brunauer, Deming, Deming y Teller [105] o de un sexto tipo añadido por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC, por sus siglas en inglés) y ahora se denominó a las isotermas como tipo I hasta la tipo VI (ver Fig. 3.4). Las isotermas de adsorción se definen como la cantidad de gas adsorbido en un material sólido a una temperatura constante para distintas presiones relativas de gas.

Materiales microporos son isotermas tipo I, se identifica por una abrupta subida inicial a presión relativa baja seguida por una meseta que se extiende hasta presiones relativas elevadas. La isoterma tipo II se obtiene con sólidos no porosos o macroporosos y representa la adsorción monocapa-multicapa no restringida del adsorbato sobre el adsorbente. La isoterma tipo III es característica de interacciones débiles gas sólido. La debilidad de las interacciones hace que la adsorción a bajas presiones relativas sea baja, sin embargo, una vez que una molécula se encuentre adsorbida las fuerzas adsorbato-adsorbato promoverán

la interacción de otras moléculas. Así las isothermas tipo IV y V son características de adsorbentes mesoporosos, donde el bucle de histéresis está asociado con la condensación capilar que ocurre en los mesoporos.

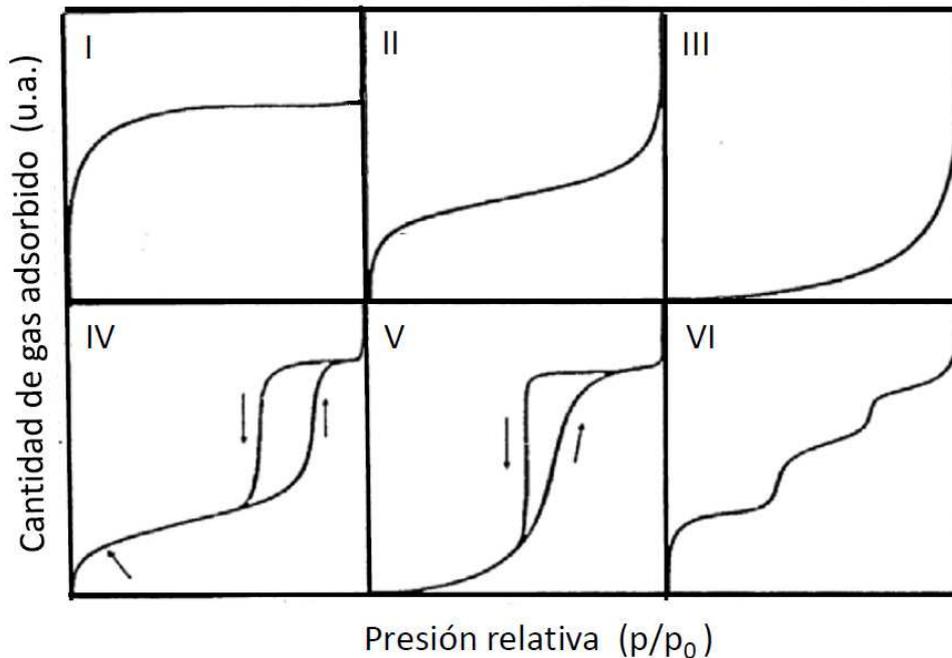


Fig. 3.4: Isothermas de adsorción según la clasificación IUPAC.

La medida de la isoterma de adsorción de N_2 a 77 K es una técnica que permite determinar la superficie específica de los materiales porosos conociendo a la vez el volumen y la distribución de tamaño de sus poros. Se trata de una adsorción física, donde las moléculas de gas se unen a la superficie del sólido por medio de interacciones débiles (fuerzas de van der Waals) mediante un proceso exotérmico en el que el calor liberado, ΔH_{ads} ($\approx 20-40$ kJ/mol) es semejante a las entalpía de condensación de la sustancia adsorbida.

El análisis de las muestras fue realizado en el Servicio Centralizado de Grandes Instrumentos SECEGRIN, perteneciente al CCT-Santa Fe. El equipo empleado fue un Sortómetro de marca Micromeritics ASAP 2020 que consta de dos zonas: una de desgasificación y otra de análisis. El análisis se realizó sobre 10mg de material, la cual se colocó en un bulbo y se conectó al puerto de desgasificación. El proceso de desgasificación es para eliminar cualquier impureza adsorbida y consistió en mantener la muestra a $350^{\circ}C$ durante 2h con una rampa de calentamiento de $100^{\circ}C/min$, se verificó que toda el agua fue desorbida, se deja enfriar a temperatura ambiente para obtener el peso exacto de la muestra sin sacarla del bulbo y éste se colocó en el puerto de análisis. El análisis realizado permitió calcular el área específica superficial. Para ello se suministraron pequeñas cantidades de N_2 hasta

alcanzar una presión relativa de P/P_0 igual a 0.01; donde p_0 es la presión de saturación del gas adsorbido a la temperatura de adsorción. El equipo luego fue introduciendo pequeñas cantidades de N_2 para alcanzar diferentes presiones relativas hasta llegar a la presión de saturación de la muestra. Entre cada presión relativa se permite alcanzar el equilibrio durante un determinado tiempo.

Como se ha mencionado anteriormente a partir de la isoterma de adsorción, se obtiene la capacidad de la monocapa (V_m), que corresponde al volumen que ocupa una capa del adsorbato sobre la superficie del adsorbente, expresada como un volumen de gas en condiciones estándar. Con esta información se calcula la superficie específica (A) del sólido según ecuación 3.27.

$$A(m^2/g) = \frac{V_m * \sigma * N * 10^{-18}}{22414}, \quad (3.27)$$

donde el valor de 22414 es el volumen ocupado por un mol a 273 K y 1 atm. N es el número de avogadro por unidad de volumen de gas y σ es el área transversal del adsorbato (0.162 nm^2 para la molécula de N_2 [106]).

La determinación de la superficie específica se realiza por las siguiente ecuación: La ecuación de Brunauer, Emmett y Teller (BET) [107]:

$$\frac{P}{V(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1) P}{V_m C P^0}, \quad (3.28)$$

donde:

P/P^0 es la presión relativa.

P absoluta del experimento.

V es el volumen de N_2 adsorbido.

V_m es el volumen requerido para cubrir la superficie de una monocapa del adsorbato.

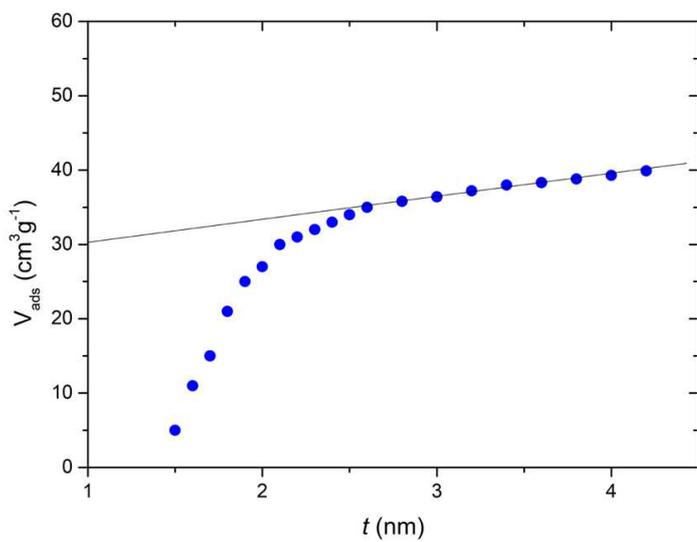
C es el termino asociado con el calor de adsorción de la monocapa.

La idea central del método (BET) es que una vez conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas, es posible estimar el área específica superficial del sólido.

A partir de las isotermas de adsorción mencionadas en el punto anterior, es posible también cuantificar el volumen total de poros abiertos del sólido, así como cuantificar su distribución de tamaños. El método abordado en esta tesis es el desarrollado por Lippens y DeBoer [108], el cual se basa en la relación entre el volumen adsorbido V_{ads} por unidad de superficie (por ejemplo, el espesor estadístico t de la capa adsorbida) y la presión. Esta relación genera una curva simple e independiente del tipo de porosidad del sólido y la

pendiente “m” de dicha curva es directamente proporcional al área superficial del sólido [109].

Para el caso de los sólidos microporosos, a medida que sus poros se van llenando, la pendiente de la curva del V_{ads} en función de t decrece hasta que el llenado de los microporos se completa (Ver Fig. 3.5). A partir de este punto se da una relación lineal que está asociada a la adsorción en la superficie externa de las partículas. La extrapolación al origen de dicha recta, corresponde al volumen adsorbido por los microporos, mientras que la pendiente se debe a la superficie externa [110].



☐ Si la línea recta pasa por el origen, la muestra es **no porosa**.

☐ Si los datos del gráfico se desvían a presiones relativas altas, el sólido es **mesoporoso**.

☐ Si se obtiene una intersección positiva con el eje y al extrapolar la parte lineal de la curva, la muestra es **microporosa**. La intersección es equivalente al volumen de microporos y la pendiente se debe al área externa, es decir, la no asociada a los microporos. El área asociada a los microporos se obtiene de la diferencia entre el área BET y el área externa.

Fig. 3.5: Identificación de muestras usando el método t-plot.

También se utilizó el modelo matemático propuesto por Harkins-Jura [111], porque es el modelo matemático que mejor ajusta a los resultados experimentales. La ecuación empleada es la siguiente:

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{P}{P_0}}} \quad (3.29)$$

El volumen de microporos V_μ se calculó considerando que la densidad del adsorbato es cercana a la densidad del líquido a la temperatura de la medida, y fue definido como:

$$V_\mu = \left(\frac{V_t}{22414} \right) \frac{M}{\delta} \quad (3.30)$$

donde, V_t : es la ordenada al origen del t-plot, M : es el peso molecular de N_2 y δ : es la densidad del N_2 líquido a 77 K.

3.2.3 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica se fundamenta en las oscilaciones de los átomos que constituyen las moléculas en torno a su posición de equilibrio. La amplitud característica de estas vibraciones hacen factible la interacción de la radiación IR con las oscilaciones de los átomos.

En la Sección (3.2.1) se detalla la preparación del sustrato. Se realizaron mediciones FTIR para discos de material autosoportados con zeolita en polvo (25mg) usando un espectrómetro marca Shimadzu IR Prestige-21, modelo 8101 M, equipado con un detector de alta sensibilidad DLATGS. La celda empleada construida en vidrio tiene dos conexiones (entrada y salida) que permiten conectar con las corrientes de gases para realizar la adsorción de las moléculas de interés. En la región superior de la celda, se encuentra una zona de calentamiento. Mediante un mecanismo sencillo la pastilla de sólido puede moverse con el fin de ubicar la muestra en la zona de calentamiento (arriba) o en la zona de medición (abajo) (ver Fig. 3.6).

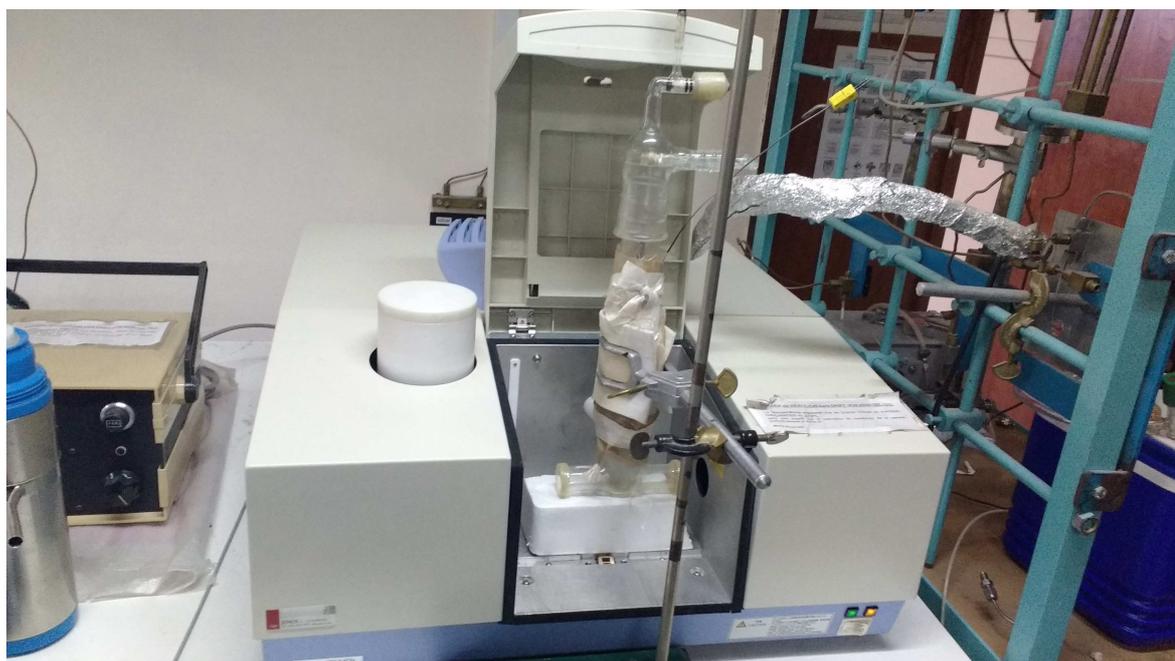


Fig. 3.6: Celda y equipo de Infrarrojo empleados para realizar los experimentos de adsorción y desorción.

3.2.3.1 Adsorción de Tolueno.

Para realizar los estudios de adsorción de tolueno, primeramente la muestra fue tratada en flujo de He durante 4 horas a 350°C, con el fin de remover moléculas de agua y CO₂ adsorbidos en el sólido. Luego fueron enfriadas a 50°C en corriente de inerte. Se midió el espectro de la pastilla libre de tolueno, la cual se usó como blanco o referencia. A continuación, para la adsorción la línea de helio pasa ahora por dos saturadores que contienen tolueno sumergidos en un baño de temperatura controlado inferior a los 3°C, de esta manera se hace pasar por la celda una corriente de aproximadamente 8000 ppm de tolueno/He durante 30 min. a 50°C. Una vez terminado el proceso de adsorción se hace un barrido con gas inerte para eliminar todas las moléculas de tolueno que no fueron adsorbidas por el sólido y se toma el espectro. Una vez que el tolueno se encuentra adsorbido en la pastilla se procede a realizar el estudio de estabilidad térmica, calentando la muestra a diferentes temperaturas en flujo de helio desde 50°C hasta los 250°C, esperando una estabilización de 20 min. después de cada medida. Este mismo procedimiento fue llevado a cabo para la adsorción de tolueno a 75°C.

3.2.3.2 Adsorción de CO₂.

Para la adsorción de CO₂, la muestra se activó en flujo de He durante 4 horas a 400°C, posteriormente se enfrió a 100°C en corriente inerte. La adsorción se realizó haciendo pasar corriente 30% CO₂/He (10cc/min). Todos los espectros fueron medidos en un intervalo de número de onda entre 400 y 4000 cm⁻¹, con una resolución de 4 cm⁻¹ y con un total de 64 barridos y a diferentes temperaturas.

3.2.4 Medidas Calorimétricas (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la técnica más frecuente de análisis térmico. En el DSC, la muestra y la referencia se calientan independientemente, por lo que se puede medir directamente la diferencia en flujo de calor para mantener una temperatura igual en ambas. Así, los datos se obtienen en forma de entradas diferenciales de calor ($\Delta H/\Delta t$) en función de la temperatura.

En la técnica DSC se dispone de dos cápsulas. Una de ellas contiene la muestra a analizar y la otra está vacía y es la llamada cápsula de referencia. Se usan calefactores individuales para cada cápsula y un sistema de control comprueba si se producen diferencias de temperatura entre la muestra y la referencia. Si se detecta cualquier diferencia, los calefactores

individuales regulan el desequilibrio de tal manera que la temperatura se mantendrá igual en ambas cápsulas. Es decir, cuando tiene lugar un proceso exotérmico o endotérmico, el instrumento compensa la energía necesaria para mantener la misma temperatura en ambas cápsulas. Como regla general puede decirse que todas las transformaciones o reacciones, en sustancias en estado sólido o líquido, que involucren cambios de energía, pueden medirse por la técnica DSC. Entre las diversas utilidades de la técnica de DSC se destacan las siguientes:

- Determinación de temperaturas características de transformación o de transición tales como: transición vítrea, transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición, isomerización entre otras.
- Cinética de cristalización de los materiales.
- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Estabilidad térmica de los materiales.

En la calorimetría diferencial de barrido se tienen en cuenta dos metodologías básicas para la realización del estudio:

- *Dinámico*: La muestra es sometida a procesos de calentamiento (o enfriamiento) constante controlado. De esta manera se obtiene la variación de flujo del calor como función de la temperatura.
- *Isotérmico*: Se calienta la muestra inicialmente, hasta una temperatura que se mantiene constante durante el transcurso del ensayo. Así, se obtiene la variación del flujo del calor como función del tiempo.

Las medidas calorimétricas se realizaron en el Instituto de Investigaciones en Catálisis y Petroquímica (INCAPE-FIQ) y se empleó un calorímetro diferencial de barrido Mettler Toledo Star System, modelo Toledo 821.

Caracterización de las estructuras NaMOR y $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$.

4.1 Antecedentes y motivaciones.

La gran experiencia adquirida en el modelado de nuevos materiales porosos con promisorias aplicaciones tecnológicas, se ha traducido en una creciente necesidad por mejorar las simulaciones de dichos sistemas en cuanto a sus propiedades electrónicas y cristalográficas (distribución de tamaño, morfología y topología del arreglo de poros). En virtud de su perspectiva microscópica, el modelado computacional es una herramienta clave en el estudio de la estabilidad y predicción de diferentes fases en que pueden cristalizarse las zeolitas.

En cuanto a la estructura de la MOR Simoncic y Armbruster [112] reportaron que la distribución de aluminio entre los posibles sitios tetraedricos T es mucho más equilibrado para un contenido de aluminio de 6, se puede esperar 1.3 Al en T1 y T4, 0.8 en T2, y 2 en T3.

Yasunori y colaboradores [113] investigaron las propiedades físico-químicas y estructurales de la zeolita MOR con un alto contenido de silicio se llevó a cabo usando técnicas computacionales, observando el cambio de la energía de estabilización no equivalentes en los cuatro sitios T cristalográficos, encontraron que el sitio T3 fue energicamente el más es-

table entre estos cuatro sitios independientemente de los modelos empleados. Concluyendo que el átomo de aluminio se sitúa preferentemente en el sitio de T3 en la red de la MOR.

Experimentalmente, las posiciones de los cationes extra red no se determinan fácilmente. Además, hay una diferencia clara entre mordenitas naturales y sintéticas, debido a la diferente naturaleza de sus cationes extra red, como se ha demostrado recientemente [112]. En mordenitas naturales, predominan cationes de Ca y K, y en las zeolitas sintéticas generalmente se utiliza cationes de Na^+ . Debido a la presencia de agua, las posiciones alrededor del 60% de los cationes de Na no pueden determinarse con precisión, siendo presumiblemente localizados principalmente en el canal principal [112].

Entre los reportes teóricos de Meier [114] hay dos posiciones de Na^+ no equivalentes; un Na_1^+ que se encuentra en el centro de los anillos 8 miembros (es decir, fuera de los principales canales), y Na_2^+ , probablemente situado dentro del canal principal. Schlenker y colaboradores [115] utilizaron la técnica de difracción de rayos X para identificar las ocupaciones de los cationes de Na-MOR y de Na-MOR deshidratada. Aproximadamente el 42% de los cationes de Na se localizaron en el sitio A, el 36% en el sitio D y el 21% en el sitio E.

Usando simulaciones DFT en el nivel de aproximación del gradiente generalizado (GGA) y de aproximación de densidad local (LDA), Demuth y col. estudiaron la estructura de Na-MOR con una relación Al/Si= 1/5 [116]. De los 48 sitios tetraédricos, cuatro sitios T3 y cuatro sitios T4 se sustituyeron por átomos de Al. Inicialmente, se localizaron cuatro cationes de sodio en sitios A, mientras que los otros cuatro átomos de sodio fueron ubicados en el centro de los bolsillo laterales del canal principal (sitios B). Después de la relajación estructural, los cationes en la posición B se desplazaron a la posición D, mientras que los que estaban en la posición A no se movieron a otra posición.

Más recientemente, Bučko y Hafner se enfocaron en la ubicación preferida del Na^+ en mordenita con una relación Al/Si de 1/47 usando cálculos DFT [61]. Los átomos de Al se insertaron en los sitios T2 y T4 ubicados en el anillo de ocho miembros que separa el canal principal y secundario. Cada una de estas posiciones de aluminio permite que el catión de sodio ocupe tres sitios de Mortier diferentes, a saber, C (bolsillo lateral), E (canal principal) y D (intersección entre el canal principal y secundario). En contraste con los resultados informados en los trabajos experimentales [117,118], la configuración en la que el catión se encuentra en (sitio Mortier C) resultó ser ~ 19 kJ/mol más alta en energía que la configuración más estable con Na en posición D (canal principal). Además, las simulaciones de dinámica molecular a temperatura $T = 800$ K indicaron que el Na^+ ocupa posiciones en el canal secundario, principal, y en la intersección entre ambos con probabilidad similar. Por

lo tanto, las simulaciones previas de DFT no indicaban que el Na se ubicara preferentemente en canales pequeños, como si lo reportan desde lo experimental [117, 118].

La finalidad de esta investigación de tesis apunta el mostrar las propiedades adsorbentes que posee la MOR con la incorporación de cationes intercambiables, se necesitaba un conocimiento lo más detallado posible de los diversos factores que afectan las interacciones entre el adsorbato y el sustrato. En este sentido, la literatura acerca de la estructura de la MOR con cationes intercambiables, no es muy clara, entonces las siguientes preguntas deben ser respondidas. ¿Cuál es la ubicación de los cationes intercambiables en la mordena?, lo que permite que existan cationes intercambiables en la red zeolítica es la vacancia en carga al sustituir átomos de Si^{+4} por Al^{+3} , entonces, ¿donde quedarán ubicados esos aluminios?

Los párrafos que siguen se centran en detallar desde la teoría como se examinó sistemáticamente todas las configuraciones posibles con los cationes alcalinos (Na y/o Cs) y las sustituciones más favorables de los tetraedros de aluminio, dando respuesta a estos interrogantes, además se evaluaron la/s estructura/s más estable/s a través de su energía total. Y desde lo experimental en esta tesis, se prepararon sólidos microporosos usados como adsorbentes de hidrocarburos y CO_2 , empleando zeolitas comerciales, las cuales fueron modificadas con el fin de mejorar las propiedades de adsorción.

4.2 Caracterización teórica de estructuras

NaMOR y Cs_xNa_{1-x}MOR.

El punto de partida son los datos cristalográficos suministrados por *Database of Zeolite Structures* [119], la celda es ortorrómbica con parámetros de red: $a = 18.256 \text{ \AA}$, $b = 20.534 \text{ \AA}$, $c = 7.542 \text{ \AA}$, ver Fig. 4.1, a partir de esta se eligió la celda monoclinica primitiva duplicada a lo largo del eje c .

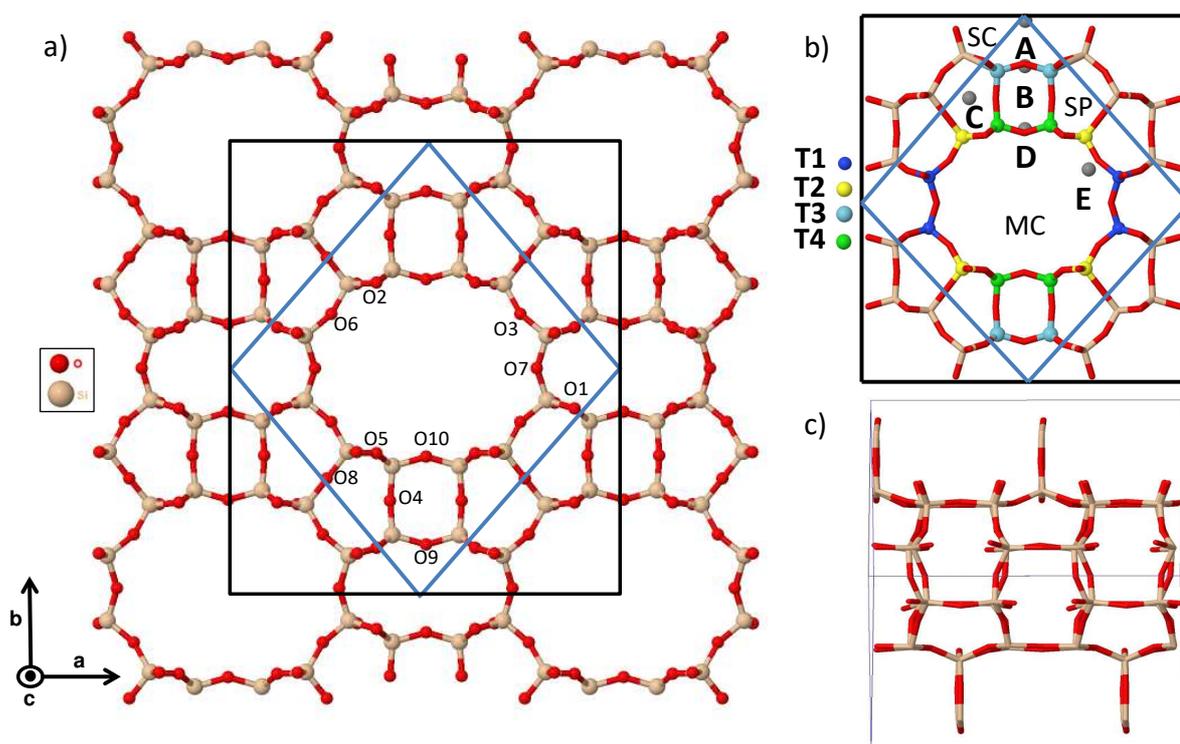


Fig. 4.1: Estructura cristalina de la mordenita (*Database of Zeolite Structures*) a) Identificación de los diez tipos de oxígenos que la conforman. b) Canales: principal “MC”, secundario “SC” y bolsillo lateral “SP”. Identificación de los cuatro tipos tetraedros de la estructura (T1, T2, T3 y T4) y las cinco posiciones no equivalentes para los cationes extra red “A-E”. c) Vista lateral de la celda primitiva duplicada a lo largo del eje c . En a) y b) la caja negra representa la celda unidad y la azul la celda primitiva.

En la Fig. 4.1.a) se encuentran identificados los diez tipos de oxígenos que conforman la estructura de la mordenita. En la parte b) se muestran los diferentes canales que constituyen los poros de la mordenita, canal principal “MC”, canal secundario “SC” y bolsillo lateral “SP”, se identifican las cinco posiciones no equivalentes para los cationes intercambiables dentro de la mordenita A-E (descritos en detalle en la sección 2.3.2.3), en la figura también se indican los cuatro tipos de tetraedros existentes en la estructura, están ubicados: En los

anillos de cuatro miembros (cuatro por celda unidad) contienen cada uno dos sitios T3 (en celeste) y dos T4 (en verde). Los sitios T3 y T4 están ubicados cerca de los bolsillo laterales SP, mientras que los sitios T1 (en azul) y T2 (en amarillo) se pueden encontrar en el canal principal MC. Y en c) se muestra una vista lateral de la celda primitiva duplicada a lo largo del eje *c*.

Para el estudio de geometrías de enlaces y de propiedades electrónicas como las energías de interacción se utilizó el código FIREBALL [29–32] dentro de la teoría de la funcional de la densidad (DFT): Con la aproximación de densidad local (LDA) con el funcional Ceperley-Alder/Perdew-Zunger [120, 121], y con la aproximación de gradiente generalizado (GGA) el funcional BLYP [122, 123]. La influencia de los electrones del “core” (carozo) se incorpora a través de pseudopotenciales. En la Tabla 4.1 se resumen los radios de corte seleccionados para cada estado de cada átomo.

Tab. 4.1: Radios de corte en unidades del radio de Bohr $a_0 = 0.529177 \text{ \AA}$.

ÁTOMO	LDA			GGA		
	r_s	r_p	r_d	r_s	r_p	r_d
O	3.4	3.8		2.4	3.3	
Na	6.2	6.7		5.1	5.6	
Al	5.3	5.9	4.7	5.5	6.0	5.0
Si	4.8	5.4	5.6	4.8	5.4	3.2
Cs	7.5	8.5		5.4	6.0	

La geometría de las estructuras se optimizó fijando la temperatura $T = 0 \text{ K}$, siguiendo un método de extinción (quenching) similar al método del gradiente conjugado. El criterio de tolerancia para la convergencia es $5 \times 10^{-2} \text{ eV/\AA}$ para la fuerza y 10^{-4} eV/átomo para la energía total de la celda primitiva. El error numérico del cálculo es $\simeq 10 \text{ meV}$ [124, 125].

El proceso de optimización estructural de la mordenita intercambiada se realizó en dos etapas: La primera simulación comprende la total libertad de traslación de los cationes extra red Na^+ y Cs^+ , mientras que los átomos que conforman la MOR (Si-O-Al) se mantienen congelados, luego de llegar a una convergencia se procede con la segunda simulación partiendo de la anterior donde ya las posiciones de los cationes se encuentran optimizados se deja relajar el sistema completo, esto es, se permite libertad de movimiento para todos los átomos de la celda. Esta estrategia lleva a reducir el tiempo de cálculo significativamente, de 17 días a tan solo 4 días aproximadamente. A lo que además se observa que una vez encontrada la posición de equilibrio de los cationes, estas no sufren modificaciones de sitios

(A, B, C, D y E definidos anteriormente en la sección 2.3.2.3) aunque sí cambian levemente sus posiciones dentro de estos, cuando se realiza la última etapa.

4.2.1 Estabilización de las estructuras mordenita e intercambiada.

4.2.1.1 Modelado de la mordenita (Si-O-Si).

En primer lugar, se calculó una mordenita conformada por 144 átomos (Si₄₈O₉₆). Para determinar su estructura de equilibrio se realizaron cálculos de energía total en función del volumen por celda primitiva (E_{pc}), permitiendo la relajación de todas las coordenadas atómicas.

La relajación se hace dejando que el sistema evolucione con una dinámica cuántica, cuando pasa por un máximo de energía cinética hace un “quenching”, es decir, hace que las velocidades sean cero, lo que acelera la convergencia hacia un mínimo de energía potencial. Este proceso se repite hasta que la diferencia de energía y fuerza entre dos pasos sea menor que los criterios de tolerancia.

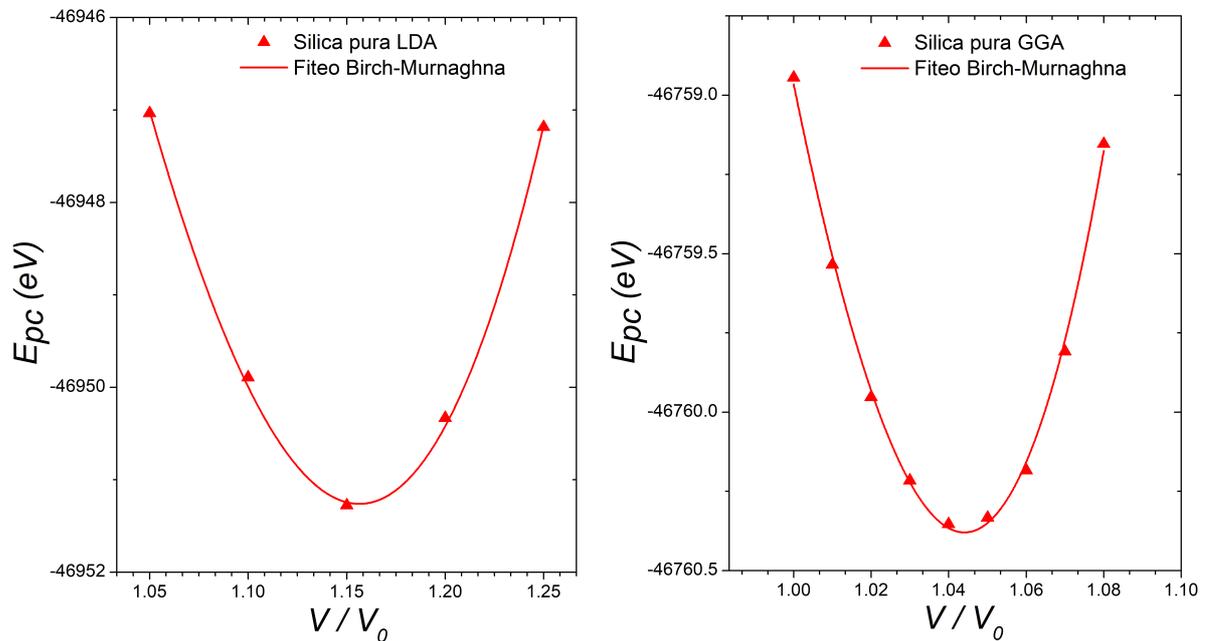


Fig. 4.2: Curvas de energía total vs volumen por celda primitiva de la mordenita Si-O-Si realizadas con las aproximaciones LDA y GGA. V_0 es el volumen de las distancias del *Database of Zeolite Structures* [119]. Las líneas continuas son las curvas de ajuste con la ecuación de estado de Birch Murnaghan [126, 127]

En la Figura 4.2 a la izquierda, se muestran con aproximación LDA las energías totales

para 5 valores distintos de volúmenes de la estructura de mordenita Si-O-Si. Los valores son resultado de una variación del volumen de un 5% hasta un 25% con respecto a los valores tomados de [119], la cual es representada como el 100% del volumen V_0 . Y a la derecha, se muestran con aproximación GGA las energías totales para 9 valores que van del 100 hasta un 108% del volumen V_0 . La diferencia del volumen mínimo entre las dos aproximaciones varía un 11% entre ellas, esa diferencia era esperada porque los radios de corte para átomos como el oxígeno, silicio, cesio y sodio en la aproximación GGA son más pequeños que los usados en LDA.

En la Tabla 4.2 se resumen los resultados para las distancias de enlace Si-O y los ángulos de enlace O-Si-O, respectivamente. Las distancias obtenidas con Fireball -GGA se asemejan a las reportadas por Demuth [116] (simulaciones DFT en el nivel de aproximación del gradiente generalizado (GGA) y de aproximación de densidad local (LDA)) y Soria (simulaciones de modelos tipo cluster con más de 400 átomos, realizados dentro del marco DFT y aproximación LDA) [128]. En cambio los resultados con Fireball -LDA se puede ver que sobrestiman en aproximadamente un 5% las distancias relativas en comparación con los códigos basados en el conjunto de bases de ondas planas, pero mantienen la forma correcta ya que los ángulos están muy cerca de los cálculos de referencia. En consecuencia, es de esperar que el volumen estable en este contexto sea un 15% mayor que el valor que surge del *Database of Zeolite Structures* V_0 , como se puede observar en la Fig. 4.2.

Tab. 4.2: Distancias interatómicas (en Å) y ángulos relativos para los tetraedros principales en una estructura de mordenita completamente silica.

	Fireball LDA	Fireball GGA	Ondas planas LDA [116]	Ondas planas GGA [116]	Cluster LDA [128]
Distancias					
T1-O1	1.69	1.62	1.61	1.63	1.64
T1-O3	1.69	1.61	1.60	1.62	1.63
T1-O6	1.70	1.62	1.61	1.62	1.64
T1-O7	1.70	1.62	1.61	1.63	1.63
Promedio	1.69	1.62	1.61	1.63	1.64
T3-O1	1.69	1.62	1.61	1.63	1.64
T3-O4	1.70	1.62	1.61	1.62	1.63
T3-O9	1.67	1.62	1.61	1.62	1.64
Promedio	1.69	1.62	1.61	1.62	1.64
Ángulos					
O1-T1-O3	111.6	112.4	110.9	110.9	
O1-T1-O6	107.1	107.3	108.8	108.9	
O1-T1-O7	110.4	108.0	109.3	109.3	
O3-T1-O6	110.1	107.8	109.4	109.7	
O3-T1-O7	107.8	107.8	108.0	107.7	
O6-T1-O7	109.8	113.3	110.4	110.2	
Promedio	109.5	109.4	109.5	109.4	
Ángulos					
O1-T3-O1	112.3	111.4	110.8	111.3	
O1-T3-O4	106.7	108.5	108.4	108.3	
O1-T3-O9	110.1	107.8	109.3	109.0	
O4-T3-O9	110.4	108.7	110.6	110.9	
Promedio	109.9	109.1	109.5	109.5	

4.2.1.2 Modelado de NaMOR.

A continuación, algunos de los átomos de silicio se sustituyeron por aluminio hasta llegar a un cociente molar Si/Al=5 semejante al sustrato comercial. Se hizo tomando en consideración la regla de Löwenstein's [52], evitando que dos tetraedros consecutivos de AlO₄

estén presentes en la estructura. No hay una forma única de obtener una mordenita con esta relación molar. Para limitar el número de configuraciones posibles, se realizaron cálculos de energía total “single-point” (hallar el valor numérico de la energía libre de formación) para seis modelos (I a VI) de celdas primitivas, es decir, haciendo todas las combinaciones para la sustitución de dos tipos de tetraedros en la estructura (definidos anteriormente en la Fig. 4.1.b)). Las coordenadas cartesianas de estas seis estructuras se encuentran disponibles en el apéndice (en formato .cif).

Tab. 4.3: Diferencia de energía total relativa ΔE_{rel} en eV de la combinación de dos tipos de tetraedros en mordenita con relación molar Si/Al=5 en relación con la sustitución de aluminos más favorable.

Estructura	Tetraedros	ΔE_{rel}	
		LDA	GGA
I	T1, T2	61	59
II	T1, T3	0	0
III	T1, T4	35	14
IV	T2, T3	57	18
V	T2, T4	34	28
VI	T3, T4	37	11

En la Tabla 4.3 se informa la diferencia de energía total relativa ΔE_{rel} de la combinación de dos tipos de tetraedros en mordenita con sustitución Si/Al=5. Las energías totales calculadas arrojan que la sustitución T1 y T3 (modelo II) en ambas aproximaciones LDA y GGA, es la combinación energéticamente más estable, mientras que la menos favorable es la sustitución T1 y T2 (modelo I). Se toma el modelo II como punto de partida para explorar los sitios de mayor preferencia en donde se ubicarían los ocho cationes de sodio que compensarían la carga, denominados como: NaMOR1, NaMOR2, NaMOR3 y NaMOR4. La nomenclatura usada tiene la siguiente forma: S_n , S indica el sitio de Mortier, es decir, puede ser A, B, C, D y E (ver Sección 2.3.2.3), y el n representa la cantidad de cationes extra red en el sitio S . A continuación se hace una descripción de los sitios de ocupación de los sodios en cada una de las estructuras:

- *NaMOR1*: cuatro átomos de sodio en el anillo de ocho miembros (sitios A_4), dos se encuentran ubicados en el anillo de cinco miembros (sitios C_2) y los otros dos dentro del canal principal (sitios E_2).
- *NaMOR2*: tiene cuatro átomos de sodio en el anillo de ocho miembros (sitios A_4)

y cuatro sodios en (sitios E_4^*). Los cationes están ubicados frente a un oxígeno que constituye la unión entre los anillos de cinco y seis miembros (6M y 5M). La denominación de E^* en vez de E, se hace para diferenciar a NaMOR2 con NaMOR3, que también tiene parte de sus cationes localizados en un sitio E, ver Fig. 4.3.a).

- *NaMOR3*: este modelo tiene cuatro átomos de sodio en el anillo de ocho miembros (sitios A_4) y cuatro sodios centrados cerca del anillo lateral de ocho miembros (8M), es decir, sitios E_4 , ver Fig. 4.3.b).

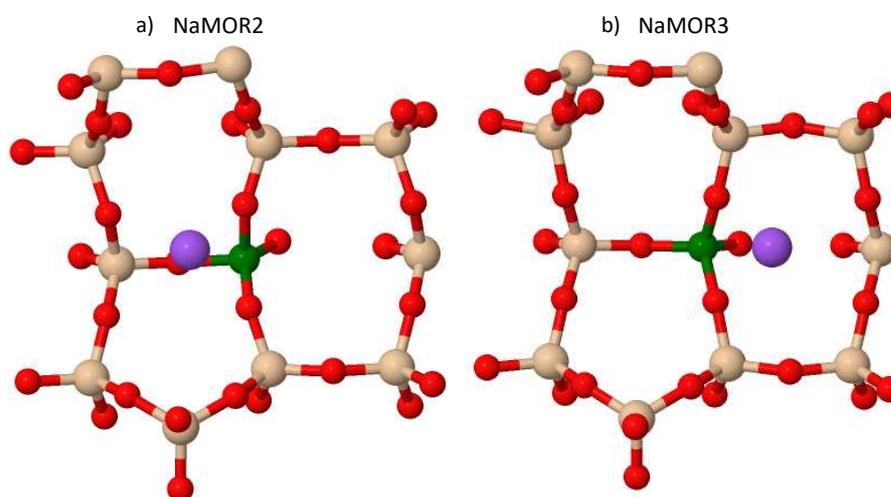


Fig. 4.3: Vista lateral derecha, posición de catión Na^+ (esfera violeta) a lo largo del eje c . a) NaMOR2 definidos como sitios E^* . b) NaMOR3 definidos como sitios E. La esfera verde representa al átomo de aluminio.

- *NaMOR4*: cuatro átomos de sodio en el anillo de ocho miembros (sitios A_4) y los cuatro cationes restantes se encuentran en (sitios C_4), esta estructura en particular no presenta ningún catión en el canal principal, todos están distribuidos dentro de poros más pequeños.

4.2.1.3 Volumen Óptimo.

Para encontrar el volumen óptimo, se realizaron diferentes cálculos cambiando el volumen inicial de la celda primitiva pero permitiendo la relajación de todas las coordenadas atómicas de los átomos involucrados en cada uno de los modelos estudiados. En las Figs. 4.4 y 4.5 se gráfica la energía total por celda primitiva E_{pc} en función del volumen relativo V/V_0 para los cuatro modelos de NaMOR estudiados.

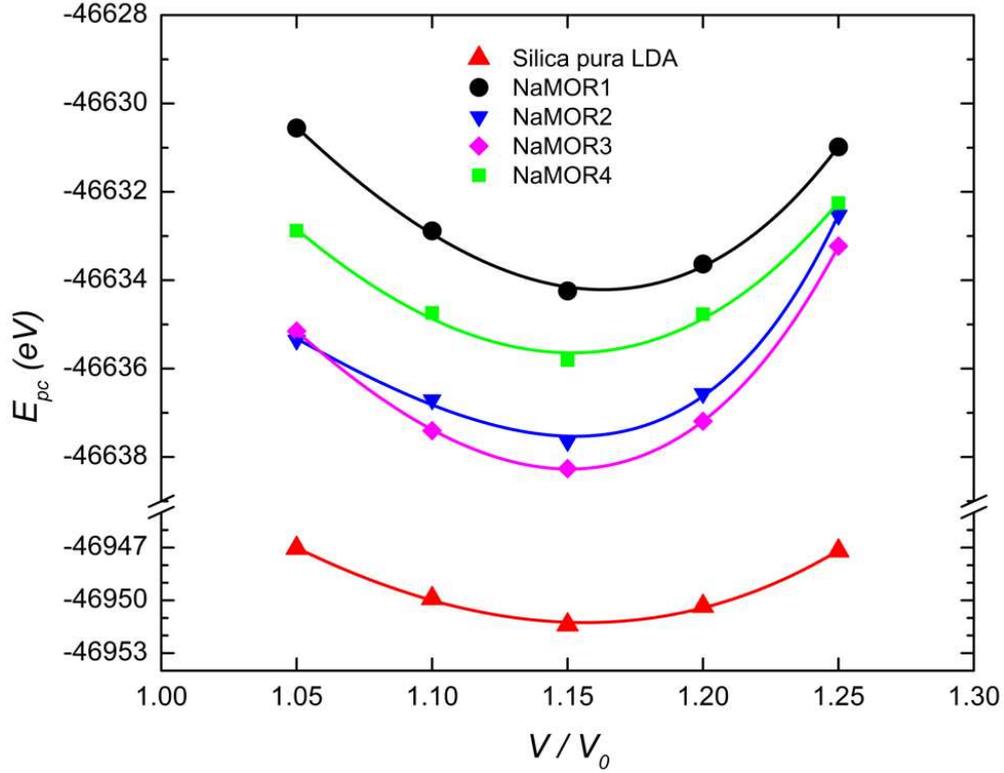


Fig. 4.4: Energía total por celda primitiva de mordenita y MOR con fracción molar de Si/Al=5 realizados con aproximación LDA. V_0 es el volumen de las distancias del *Database of Zeolite Structures* [119], las líneas continuas son las curvas de ajuste con la ecuación de estado de Birch Murnaghan [126, 127].

Al igual que lo visto en la estructura de la mordenita (Sección 4.2.1.1), después de la optimización estructural de la NaMOR, se obtiene una celda primitiva monoclinica con $\gamma' = 97^\circ$, ampliada un 15% respecto a V_0 en el cálculo realizado en la aproximación LDA, con parámetros de red $a' = b' = 14.56 \text{ \AA}$ y $c' = 15.76 \text{ \AA}$ mientras que, para la aproximación GGA se obtuvo un volumen óptimo 4% más grande que V_0 con parámetros $a' = b' = 13.92 \text{ \AA}$ y $c' = 15.28 \text{ \AA}$.

Para un mejor entendimiento en la Tabla 4.4 se resume para ambas aproximaciones LDA y GGA los sitios de ocupación final y número de cationes por estructura optimizada. Las coordenadas cartesianas de estas cuatro estructuras se encuentran disponibles en el apéndice en formato cif.

De todos los sitios de Mortier posibles se encontró que los cationes se ubican en los sitios A, E y C. En todos los modelos estudiados se encontró que cuatro de los cationes se ubicaron en sitios A, siendo el sitio de mayor ocupación. E resultó como segundo sitio preferencial y el sitio menos poblado fue el sitio C.

Tab. 4.4: Sitios de ocupación final de los cationes en NaMOR

	LDA	GGA		LDA	GGA
NaMOR1	SC, SP, MC (A ₄ , C ₂ , E ₂)	SC, SP, MC (A ₄ , C ₂ , E ₂)	NaMOR2	SC, MC (A ₄ , E ₄ [*])	SC, MC (A ₄ , E ₄)
NaMOR3	SC, MC (A ₄ , E ₄)	SC, MC (A ₄ , E ₄)	NaMOR4	SC, SP (A ₄ , C ₄)	SC, SP (A ₄ , C ₄)

Las energías calculadas indican que las estructuras más estables son NaMOR3 y NaMOR2, siendo NaMOR3 la estructura más estable de las dos, lo que demuestra que los sitios A y E son los más favorables para la ubicación de los cationes extra-red. Las pequeñas diferencias en la energía total mostradas en las figuras se debe al posicionamiento del catión dentro del canal principal puesto que genera un cambio en la geometría local del poro.

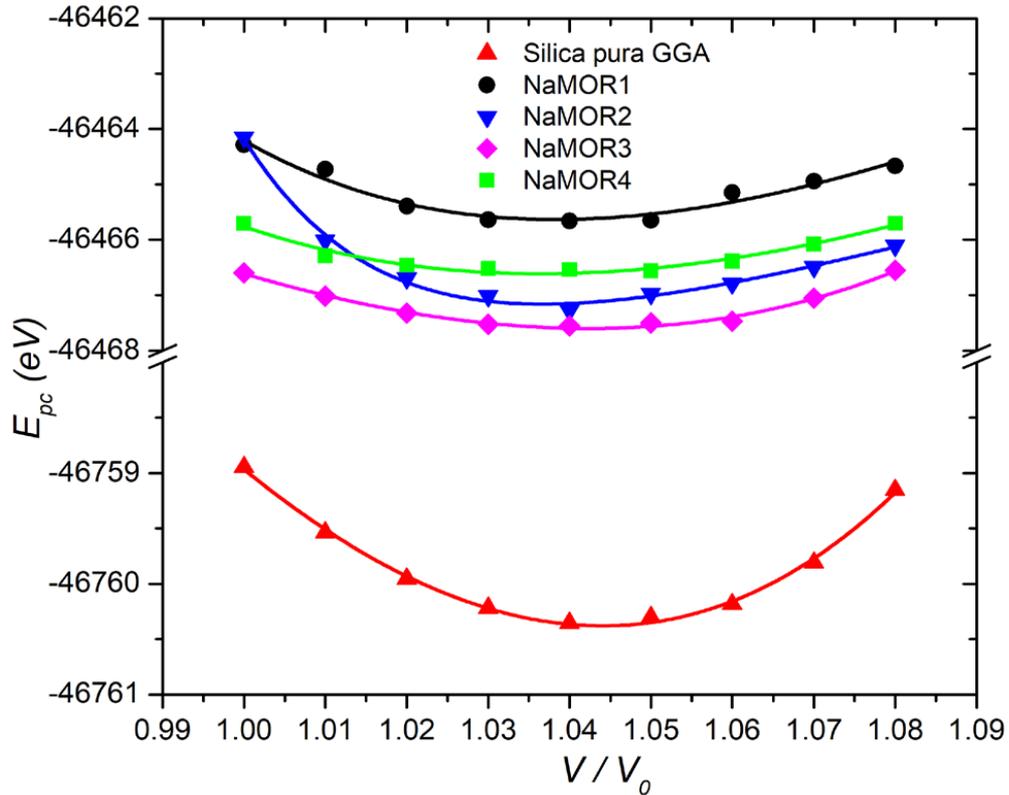


Fig. 4.5: Energía total por celda primitiva de mordenita y MOR con fracción molar de Si/Al=5 realizados con aproximación GGA. V_0 es el volumen de las distancias del *Database of Zeolite Structures* [119], las líneas continuas son las curvas de ajuste con la ecuación de estado de Birch Murnaghan [126, 127].

En la Tabla 4.5 se resumen las distancias relevantes para los diferentes modelos de NaMOR $\text{Na}_8\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}$, y también se incluyen valores experimentales de referencia. Estrictamente, la comparación con las mordenitas sintéticas no es correcta ya que las mordenitas reales no tienen la misma estequiometría que las estructuras teóricas: la composición de la mordenita sintética reportada por Simoncic y col. [129] es $\text{Na}_6\text{Al}_{6.02}\text{Si}_{42.02}\text{O}_{96}\cdot 19\text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, la inclusión de valores experimentales sigue siendo una buena referencia para controlar los resultados derivados de los cálculos. Los valores registrados dan cuenta que los resultados con LDA dan lugar a distancias de enlace más grandes debido a que es un volumen 15% mayor al V_0 , y los GGA se acercan más a los valores de referencia [116, 128].

Tab. 4.5: Distancias interatómicas de equilibrio (en Å) para los principales tetraedros en diferentes modelos de mordenitas intercambiadas de sodio. La primera columna corresponde a valores promediados entre los cuatro modelos estudiados con las dos aproximaciones, NaMOR1, NaMOR2, NaMOR3 y NaMOR4, respectivamente.

	Promedio LDA	Promedio GGA	Ondas plana LDA [116]	Ondas plana GGA [116]	Cluster LDA [128]	Sintetica MOR [129]
T1-O1	1.835	1.738	1.623	1.639	1.639	1.623
T1-O3	1.778	1.765	1.589	1.601	1.629	1.609
T1-O6	1.813	1.795	1.616	1.633	1.641	1.620
T1-O7	1.805	1.731	1.617	1.632	1.634	1.629
Promedio	1.808	1.758	1.611	1.626	1.636	1.620
T3-O1	1.808	1.774	1.747	1.767	1.649	1.634
T3-O4	1.853	1.727	1.723	1.731	1.625	1.612
T3-O1*	1.818	1.725	1.747	1.767	1.649	1.634
T3-O9	1.778	1.754	1.763	1.786	1.646	1.632
Promedio	1.814	1.745	1.745	1.763	1.642	1.628

4.2.1.4 Modelado de Cs_xNa_{1-x} MOR y CsMOR.

Como ya se mencionó anteriormente (Sección 2.2.2) una forma de mejorar propiedades adsorbentes en las zeolitas, es intercambiar sus cationes, selectivamente, por cationes menos electronegativos como lo es el Cs^+ . La presencia de tales especies mejora la densidad de electrones de los oxígenos de la estructura, que pueden actuar como sitios básicos. Los cationes intercambiables, por otro lado, producen un campo electrostático bastante fuerte en el/los poro/s de la -MOR y, en principio, pueden polarizar moléculas confinadas en la matriz microporosa, lo que da como resultado su activación [75, 130, 131].

Para la construcción de estos modelos, se mantuvo la misma relación molar Si/Al=5. Para compensar la carga negativa formada en la red, se introdujeron ocho cationes alcalinos en la estructura. Se asumió un modelo con intercambio iónico completo de Cs^+ y otros combinados de Na^+ y Cs^+ dando lugar a tres sustratos con diferentes concentraciones (con $x=0.25, 0.50$ y 0.75). La composición química de las celdas primitivas de MOR así construidas fue $Cs_xNa_{1-x}Al_8Si_{40}O_{96}$. La distribución inicial de los cationes que se eligió para los cuatro modelos zeolíticos fue la obtenida en NaMOR3, puesto que ésta resultó ser la más estable.

En los nuevos modelos estructurales, los átomos de Cs^+ se fueron intercambiando inicialmente con solo dos cesios (para un intercambio de $x=0.25$) ocupando sitios E en el canal (MC), luego se sustituyeron cuatro átomos más en sitios E en el mismo canal, y luego sitios A sucesivamente dependiendo de la x -fracción. En cada caso, la estructura completa es libre de moverse para alcanzar un nuevo mínimo de energía. Las posiciones de los cationes tras la optimización en ambas aproximaciones arrojaron que cuando se tiene un intercambio $x \geq 0.75$ los cationes localizados en el canal secundario viajan a través de la matriz ocupando nuevos sitios, de A pasan a B. Por otra parte los cationes en los sitios E, permanecen en el canal principal pero los cationes de Cs^+ se ubican más cerca del centro del canal a diferencia de lo que ocurre con los cationes de Na^+ que están más cercanos a los oxígenos de la red.

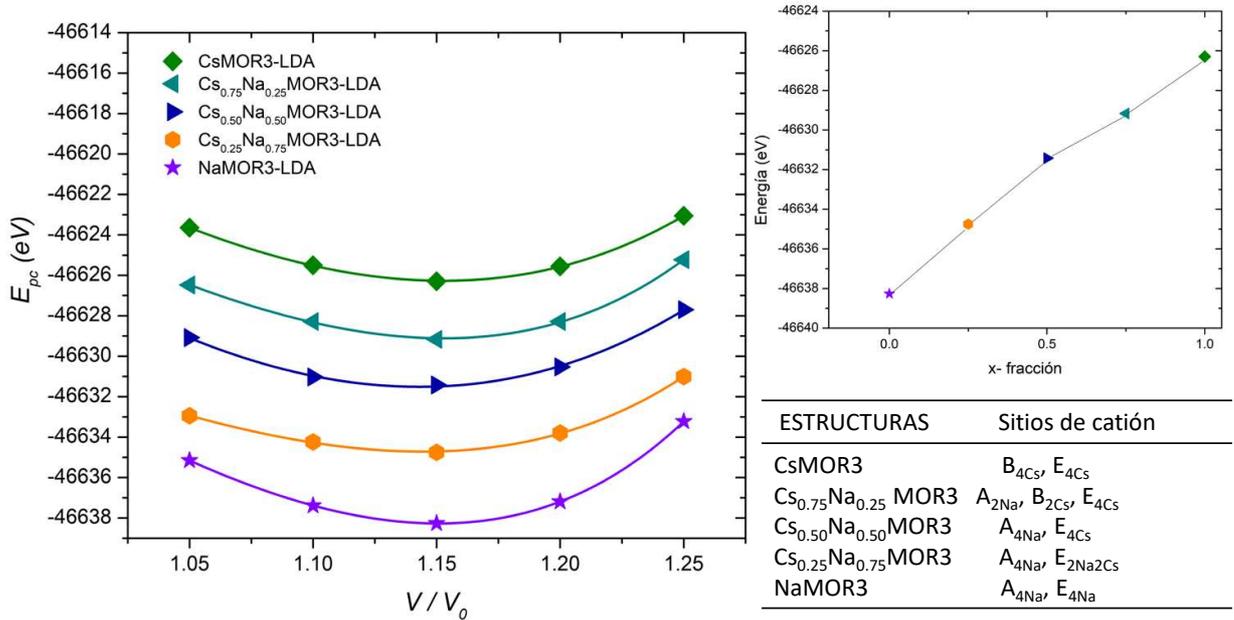


Fig. 4.6: Panel izquierdo: Energía total por celda primitiva de $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$. Los datos fueron ajustados con la ecuación de estado de Birch Murnaghan [126, 127]. Panel derecho: Energía total para el volumen óptimo en función de la fracción de Cs en la red, x-fraction. La tabla resume los sitios de ocupación de los cationes para cada una de las estructuras analizadas.

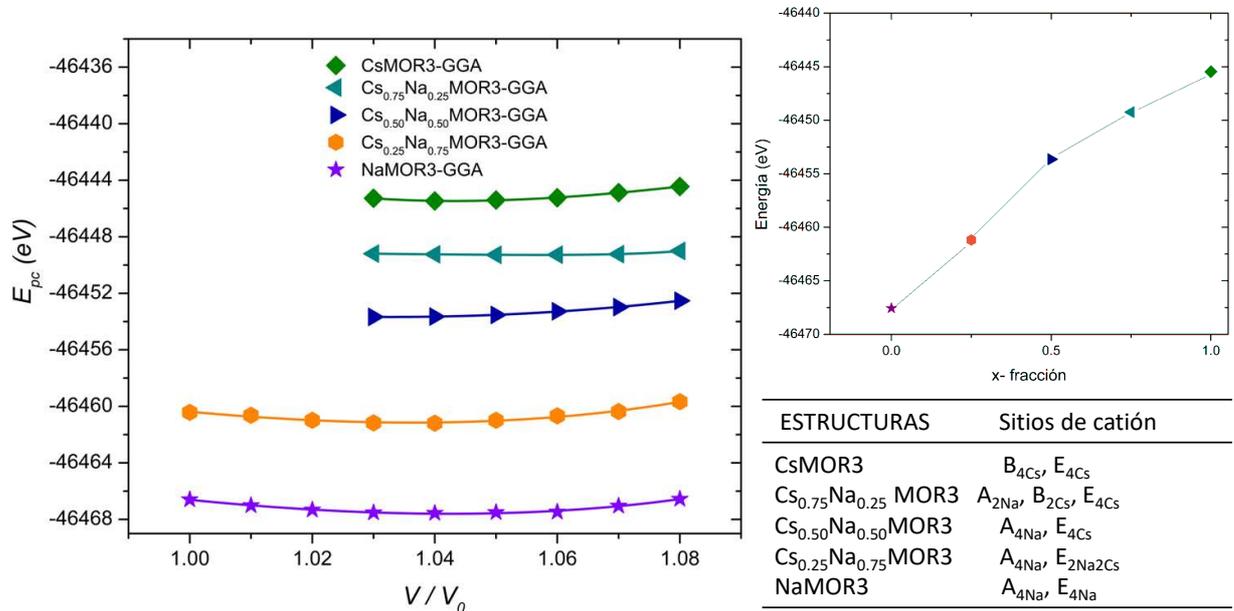


Fig. 4.7: Igual que en la Fig. 4.6, pero en este caso los cálculos fueron realizados con la aproximación GGA.

En las Figs. 4.6 y 4.7 se muestran los resultados de los cálculos para diferentes volúmenes con el fin de encontrar una nueva celda primitiva optimizada. Siguiendo las tendencias

de los cálculos anteriores, el volumen óptimo con LDA es en todos los casos un 15 % mayor que el valor de referencia para la matriz de silicio [119]. Si bien este valor es bastante alto para ser comparado con los datos experimentales o cálculos más sofisticados, es muy robusto y confiable para hacer comparaciones si el mismo conjunto de bases atómicas y las mismas opciones de cálculos no se modifican. En el caso de GGA se obtuvieron volúmenes óptimos que se encuentran un 4% mayor que V_0 consecuente a los volúmenes encontrados también para los volúmenes de la estructura de MOR y las modificadas con sodio NaMOR calculados también con esta aproximación.

Los valores de energía total para los volúmenes de un 100 % hasta 102 % en la Fig. 4.7 para las concentraciones de $x=0.50$, 0.75 , y con intercambio iónico completo de Cs^+ no fueron incluidas porque se observó que la incorporación de cesio en estos volúmenes cambió factores estructurales, donde se encontró la formación de óxidos de cesio. Se puede inferir que las concentraciones con $x=0.50$, 0.75 y 1.00 en especies de cesio con volúmenes inferiores a un 103 %, incluirían iones de cesio como el catión intercambiado y óxido de cesio.

Estos resultados también están en la misma línea que los reportados por Yagi y col. [132], ellos encontraron que cuando la zeolita X contiene un exceso de cesio de la capacidad de intercambio iónico, las especies de cesio se ubicarían en las cavidades intracristalinas o en los poros de la zeolita X en un estado altamente dispersivo.

También Laspéras y col. [133] observaron que cuando el ion cesio intercambiaba NaX por impregnación con acetato de cesio después de la descomposición térmica, se formaba óxido de cesio dentro de las jaulas de la zeolita CsNaX. El mismo efecto fue observado por Serra y col. [11] cuando compararon los difractogramas (DRX) de las muestras NaMOR con bajo contenido de cesio en la red 2 % y con alto contenido de cesio 19 % con el correspondiente a la zeolita sin intercambiar, detectando la aparición de un pico a 18.2° en la muestra con alto contenido de cesio en la zeolita. Esta señal corresponde a uno de los picos principales de la fase de óxido de cesio, Cs_2O .

Como no es el propósito de ésta tesis estudiar la adsorción bajo estas condiciones se descarta estos volúmenes.

En la mismas figuras 4.6 y 4.7 también se muestra que la energía total para el volumen óptimo aumenta de forma casi lineal en la medida que se va aumentando la concentración de cesio. La estructura CsMOR3 es menos estable que NaMOR3. Esto se debe probablemente a que las distancias, como se verá a continuación, $\text{Cs}\cdots\text{O}$ son ligeramente más grandes que las distancias $\text{Na}\cdots\text{O}$, y por tanto, hay una interacción más débil entre el Cs y los oxígenos de la red.

Por otra parte, se analizó las distancias entre los cationes y los oxígenos de la red zeolítica, en las dos aproximaciones, LDA y GGA, ver Tabla 4.6). Los enlaces catión-oxígeno más cortos se localizan dentro del canal principal de 12M de la mordenita, sitios E, más precisamente a oxígenos que tienen como primer vecino un aluminio. Y los enlaces más largos se forman entre los átomos de O de la red y los cationes que se ubicaron en los canales secundarios de 8M y canales menores que estos, es decir, sitios A, B y C.

Tab. 4.6: Distancias interatómicas catión-oxígeno medidas en Å dentro del canal principal MC y en el resto de canales menores a él (<MC). <MC agrupa los canales secundario y los bolsillos laterales.

Zeolita	MC		<MC	
	Na···O	Cs···O	Na···O	Cs···O
NaMOR3-LDA	2.32	-	2.47	-
0.25CsNaMOR3-LDA	2.33	3.12	2.52	-
0.50CsNaMOR3-LDA	-	3.25	2.55	-
0.75CsNaMOR3-LDA	-	3.17	2.44	3.25
CsMOR3-LDA	-	3.25	-	3.35
NaMOR3-GGA	2.22	-	2.22	-
0.25CsNaMOR3-GGA	2.33	3.02	2.27	-
0.50CsNaMOR3-GGA	-	3.01	2.34	-
0.75CsNaMOR3-GGA	-	3.00	2.25	3.00
CsMOR3-GGA	-	2.99	-	2.99

Esta tendencia también a sido reportada para la zeolita NaX se han descripto longitudes de enlace Na···O de 2.24-2.36 Å 2.34 Å y 2.41-2.45 Å para los sitios SI, SII y SIII [134], respectivamente. En el caso de la zeolita intercambiada con potasio las distancias respectivas son 2.51-2.63 Å para SI, 2.92-3.014 Å para SII, y 2.66-2.93 Å para K⁺ situado en sitios SIII [135]. Se ha reportado que algunos cationes que aunque no pertenezcan a la red zeolítica, ocupan posiciones estructurales ya definidas, y no es fácil cambiarlos, otras veces los cationes son muy grandes para pasar por los canales y no se intercambian (en la analcime ANA el Na⁺ se intercambia casi completamente por Rb⁺, de radio iónico 1.49 Å, pero no admite al Cs⁺, de radio iónico 1.65 Å).

4.3 Caracterización experimental de estructuras

NaMOR y Cs_xNa_{1-x} MOR.

Las propiedades físicas y químicas de un material sólido están determinadas, en su gran mayoría, por la composición y estructura del mismo. Los materiales adsorbentes que fueron caracterizados son la zeolita comercial Na-Mordenita (NaMOR) suministrada por el fabricante Zeolyst International [102] y la de $Cs_{0.30}Na_{0.70}$ MOR obtenida a través del método de intercambio iónico con el uso de acetato de cesio (99,5 % en peso, Sigma-Aldrich). Tanto las especificaciones técnicas del soporte NaMOR y la descripción del método empleado para obtener $Cs_{0.30}Na_{0.70}$ MOR ya han sido descritos en el Capítulo anterior en la sección 3.2.1 Preparación del adsorbente. Por ejemplo, con la determinación del área superficial específica y el volumen de poros de la zeolita comercial se puede evaluar cualitativamente si, como resultado de los diferentes tratamientos realizados, su área superficial es afectada o no por la presencia de iones o moléculas orgánicas e inorgánicas presentes en las muestras de zeolita.

4.3.1 Determinación del área superficial y volumen de poro.

La cantidad de gas adsorbido a una temperatura dada para distintas presiones relativas de gas se conoce como isoterma de adsorción. Mediante las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, se determinó el área superficial total y el volumen de poro.

En la Fig. 4.8 se observan las isotermas de adsorción de N_2 , correspondiente a las muestras basadas en NaMOR, y con 30 % de intercambio de cesio $Cs_{0.30}Na_{0.70}$ MOR. La forma de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K, corresponden a materiales microporosos [136], según la clasificación la IUPAC (isoterma tipo I). Los puntos correspondientes a la rama de la desorción de NaMOR podrían estar influenciados por errores experimentales.

El cálculo del espesor “t” a partir de la información de las isotermas de adsorción de N_2 se realizó utilizando la ecuación 3.29 propuesta por Harkins y Jura [111]. El volumen de microporos calculado por el método t-plot, mostró la misma tendencia que los valores calculados para el área BET. Se puede observar la disminución del volumen de microporos en la muestra con contenido de Cs, comparado con el soporte original.

En la Fig. 4.9 se presenta la variación del volumen adsorbido V_{ads} de N_2 a 77 K por unidad de masa respecto al espesor “t”, medido en las muestras NaMOR y la modificada con $x=0.30$ de intercambio en la red. A partir de este punto se tiene una relación lineal que está asociada a la adsorción en el área externa $A_{Externa}$ de las partículas.

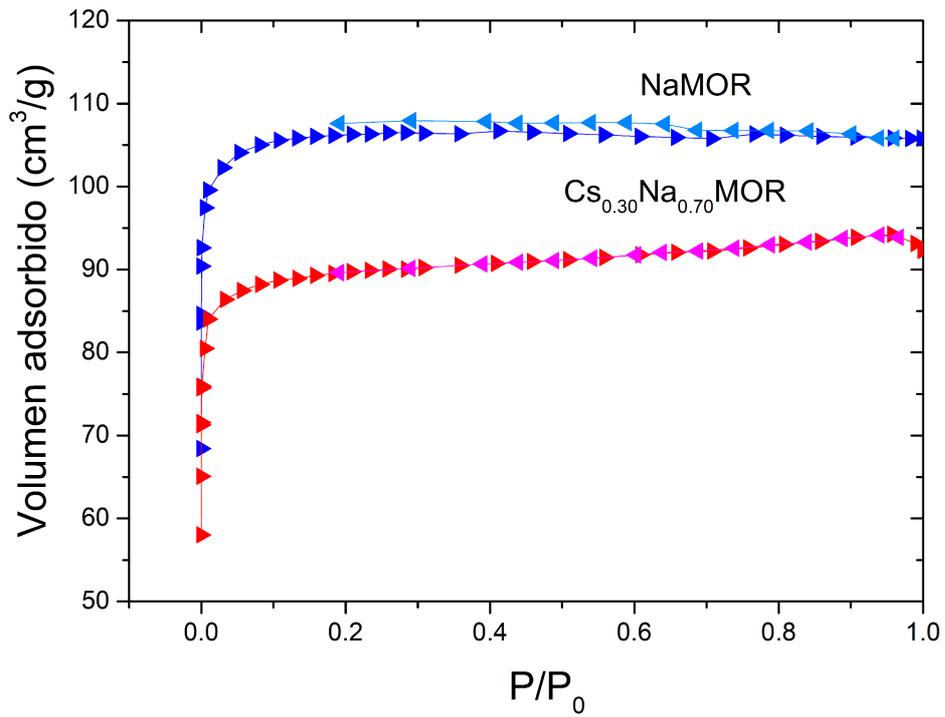


Fig. 4.8: Isothermas de adsorción de N_2 a 77 K en la muestra de NaMOR y la modificada con $x=0.30$ de intercambio.

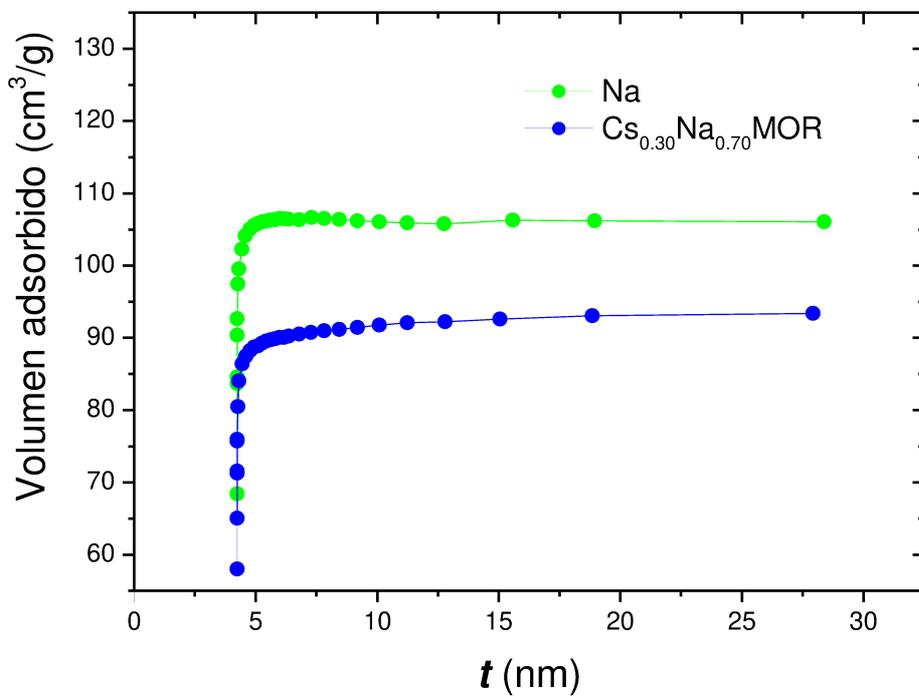


Fig. 4.9: Curvas t-plot para la muestra de NaMOR y la modificada con $x=0.30$ de intercambio.

La Tabla. 4.7 presenta el contenido de Na^+ y Cs^+ determinados por espectroscopía de absorción atómica (AA), para el catalizador $\text{Cs}_{0.30}$ y el soporte NaMOR. Además, se muestran los resultados de superficie específica (A_{BET}) y volumen de microporo (V_{μ}) obtenidos a partir del análisis t-plot y del desarrollo de las ecuaciones 3.28 y 3.30, respectivamente.

Tab. 4.7: Propiedades físicas del soporte y el material adsorbente.

Adsorbente	%Cs ^a	A_{BET} ^b (m ² /g)	$A_{Externa}$ (m ² /g)	V_{μ} (cm ³ /g)
NaMOR	0	409	1.1	0.165
$\text{Cs}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{MOR}$	7	344	4.1	0.138

^a Porcentaje en peso obtenido mediante absorción atómica (AA).

^b Superficie específica calculada a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77 K.

El valor de la superficie específica del soporte NaMOR comercial es de $409 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, lo cual es coincidente con lo reportado por el proveedor Zeolyst International [102]. La cantidad de Cs^+ soportado en el sólido de $\text{Cs}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{MOR}$ es del 7% en peso. Se observa en el estudio de la absorción de N_2 que la incorporación de Cs^+ a los canales de la mordenita provoca una disminución relativa del 20% del área superficial y el volumen de los microporos en comparación con el sustrato original. El área externa es muy pequeña comparada con el área externa generada por los microporos.

4.4 Conclusiones.

Se obtuvieron dos estructuras optimizadas de tipo mordenita, con cada una de las aproximaciones implementadas LDA y GGA, con volúmenes estabilizados de un 15% y 4%, respectivamente, mayores que el valor que surge del Database of Zeolite Structures V_0 . Fueron evaluadas todas las combinaciones posibles para la sustitución de Si^{+4} por Al^{+3} con relación molar de $\text{Si}/\text{Al}=5$, y se encontró a T1,T3 como la combinación energéticamente más favorable para la sustitución en la estructura de la mordenita.

Se modelaron cuatro estructuras de mordenitas sódicas NaMOR con aluminios en T1 y T3. Luego se realizaron cálculos para encontrar el volumen óptimo a través de la energía total por celda primitiva (E_{pc}). Los volúmenes óptimos encontrados se corresponden a los obtenidos con la tipo MOR.

En todos los modelos se obtuvo un porcentaje preferencialmente alto de ocupación de cationes en sitio A, cumpliéndose para todos los modelos una ocupación de cuatro cationes por celda, como segundo sitio preferencial se obtuvo en los sitios E, y como tercer sitio se

encuentra el sitio C. Por lo general, se supone que solo las especies monoatómicas pueden ingresar a los canales más pequeños de NaMOR, por lo tanto, la potencialidad de los sitios A y C, no estarían disponibles para moléculas como CO₂ y el tolueno. En cambio se esperaría a los sitios E como los más activos en una adsorción, ya que los Na⁺ estarán bien expuestos en el canal principal.

Fueron evaluados modelos estructurales con intercambio iónico completo de Cs⁺ y otros combinados de Na⁺ y Cs⁺. Con los resultados obtenidos de los cálculos para diferentes volúmenes se obtuvo que las concentraciones $x \geq 0.50$ en especies de cesio con volúmenes inferiores a un 103% incluirían iones de cesio como el catión intercambiado y la presencia de óxido de cesio, Cs₂O, este efecto posee reportes experimentales [11, 132, 133].

Por otro lado, a través de las isothermas de adsorción medidas experimentalmente se determinaron el área superficial específica y el volumen de los poros. La incorporación de 7% Cs produjo una disminución en ambos valores posiblemente debido a que el cesio es más voluminoso que el sodio.

CAPÍTULO 5

Adsorción de tolueno en $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$.

5.1 Introducción.

El estudio de la adsorción de hidrocarburos aromáticos como por ejemplo de benceno en faujasita, mostró que puede adsorberse sobre los cationes en diferentes sitios de la zeolita [16, 17]. Además, se observó que la localización depende del balance entre la acidez del catión y la basicidad del oxígeno y de la carga [19, 137]. Keiji Itabashi y colaboradores [21] realizaron estudios de síntesis y propiedades características de RbMOR, encontraron que las capacidades de adsorción de agua y benceno en RbMOR son menores que las NaMOR con las mismas relaciones de Si/Al, lo atribuyen a que los cationes de Rb tienen un diámetro iónico más grande lo que disminuye el volumen de poro eficaz de la RbMOR. Estudios ab initio de la adsorción de benceno en MOR y HMOR (mordenita ácida), arrojaron que la fuerza de la adsorción se correlaciona directamente con la distorsión estructural local de la red zeolítica, especialmente del sitio ácido. Sólo si se produce una fuerte adsorción, la propia molécula es ligeramente deformada [138]. Se puede decir que diferentes factores influyen en el proceso de adsorción-desorción, tales como la estructura de la zeolita, la relación Si/Al y el potencial iónico del catión intercambiado, así como también la basicidad y geometría del hidrocarburo. Los diferentes estudios realizados obtuvieron conclusiones significativas que relacionan la eficiencia en la separación con las propiedades ácido-base

de las zeolitas. Y donde se propone la existencia del balance entre la electronegatividad promedio de la estructura y la basicidad del compuesto aromático (relacionado con los electrones π) [139–141].

En este Capítulo se describe un estudio computacional del tolueno como adsorbato de estudio y de la adsorción de tolueno sobre zeolitas intercambiadas con sodio y cesio. Se proporciona un análisis detallado de la naturaleza del enlace químico aromático-catión dentro de la mordenita, densidad de estados, densidad de carga, energías de adsorción y modos vibracionales. Desde la parte experimental se obtuvieron resultados de la caracterización de las especies adsorbidas de tolueno en mordenita intercambiada con Na^+ y Cs^+ mediante espectroscopia de infrarrojo (FTIR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

5.1.1 Tolueno.

El tolueno es una molécula ampliamente estudiada tanto experimental como teóricamente, por lo tanto, un paso para validar el método de cálculo es comparar los resultados obtenidos con los datos bibliográficos. Se extrajeron datos experimentales de distancias de enlace y asignación de átomos de las referencias [142] y [143]. Los cálculos teóricos que se tomaron de referencia se realizaron mediante el uso del código GAUSSIAN [28] con el funcional B3LYP para la correlación e intercambio, junto con el conjunto de bases 6-31G. Se obtuvieron los mismos resultados que en la referencia [143]. A continuación se comparan estos resultados con los que se obtuvieron con el código FIREBALL.

En la Tabla 5.1 se resumen los valores de las distancias de enlace y ángulos relativos de una molécula de tolueno en fase gas, la denominación de los átomos se muestra en la Fig. 5.1. En la tercera y cuarta columna los resultados en las aproximaciones GGA y LDA, respectivamente. De la tabla se puede apreciar que el resultado GGA está en buen acuerdo con el experimento y con el cálculo Gaussian, sin embargo el cálculo LDA muestra que las distancias de enlace entre los átomos son mayores. Es interesante notar que los ángulos tengan diferencias inferiores a 1%. Este hecho asegura que la relación de aspecto para el tolueno calculada con FIREBALL en la aproximación LDA, es la correcta. En cuanto a las distancias relativas, las diferencias son del orden de 5 – 6%. Esto significa que se espera una discrepancia de $\sim 15 - 20\%$ en un volumen típico.

Tab. 5.1: Distancias y ángulos relativos para la molécula $C_6H_5CH_3$ (tolueno) en fase gas.

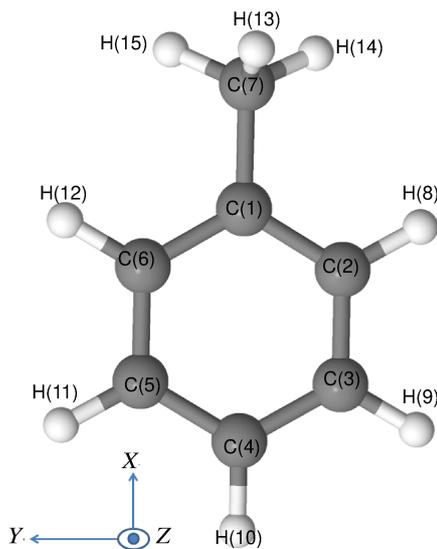


Fig. 5.1: Geometría de la molécula $C_6H_5CH_3$ (tolueno) en fase gas. Orientación σ : en este caso coincidente con el eje X.

Distancias	Exptl. [142]	GAUSSIAN(Å)		FIREBALL(Å)	
				GGA	LDA
C1-C2	1.40	1.41	1.41	1.41	1.46
C2-C3	1.40	1.40	1.40	1.40	1.45
C3-C4	1.40	1.40	1.40	1.40	1.46
C4-C5	1.40	1.40	1.40	1.40	1.46
C5-C6	1.40	1.40	1.40	1.40	1.46
C1-C6	1.40	1.41	1.41	1.41	1.47
C1-C7	1.51	1.51	1.50	1.50	1.67
C2-H8	1.11	1.09	1.11	1.11	1.18
C3-H9	1.11	1.09	1.11	1.11	1.18
C4-H10	1.11	1.09	1.11	1.11	1.18
C5-H11	1.11	1.09	1.11	1.11	1.18
C6-H12	1.11	1.09	1.11	1.11	1.18
C7-H13	1.11	1.10	1.11	1.11	1.19
C7-H14	1.11	1.10	1.11	1.11	1.18
C7-H15	1.11	1.10	1.11	1.11	1.18
Ángulos					
C2-C1-C6	119.0	118.3	118.6	118.4	
C1-C2-C3	120.6	120.9	120.7	121.1	
C2-C3-C4	120.2	120.2	120.0	119.8	
C3-C4-C5	119.4	119.5	119.8	119.8	
C1-C2-H8	119.9	119.3	119.2	118.2	
C2-C3-H9	119.9	119.8	120.0	119.9	
C1-C7-H13	110.7	111.3	111.4	110.7	

5.1.2 Orbitales Moleculares (O.M.) de frontera del tolueno.

El anillo bencénico del tolueno, está formado por seis átomos de carbono con hibridación sp^2 , enlazados entre sí mediante enlaces σ $C(sp^2)$ - $C(sp^2)$. Cada uno de los átomos de carbono se enlaza además a un átomo de hidrógeno mediante un enlace σ $C(sp^2)$ - $H(1s)$. Como los átomos de carbono presentan hibridación sp^2 , cada átomo de carbono tiene un orbital p perpendicular al plano del anillo que se solapa con los orbitales p de los carbonos

contiguos para formar un enlace cíclico de densidad electrónica π por encima y por debajo del plano molecular. Esta combinación genera seis orbitales moleculares π de los cuales tres son enlazantes y tres son antienlazantes.

La ocupación de los orbitales enlazantes del tolueno es óptima para estudiar su adsorción ya que no se sitúa ningún electrón en los orbitales antienlazantes. Se puede afirmar, que su estabilidad es debido a que son estructuras químicas cíclicas, planas que poseen un número máximo de dobles enlaces conjugados permitiendo así una amplia deslocalización electrónica en su sistema. Es decir, no se debe a la existencia de estructuras resonantes sino a un grupo de orbitales moleculares de baja energía que son capaces de acomodar de forma altamente eficiente toda la densidad electrónica asociada a los electrones π , por lo que esta propiedad es muy valiosa en el estudio de las interacciones de esta molécula como adsorbato.

Considerando estos O.M. se realizaron cálculos para los dos orbitales de frontera del tolueno (ver Fig. 5.2). Los valores de las energías HOMO/LUMO son: -6.41 eV/0.10 eV, Gap 6.51 eV (GAUSSIAN) y -3.01eV/2.35 eV, Gap 5.36 eV (FIREBALL).

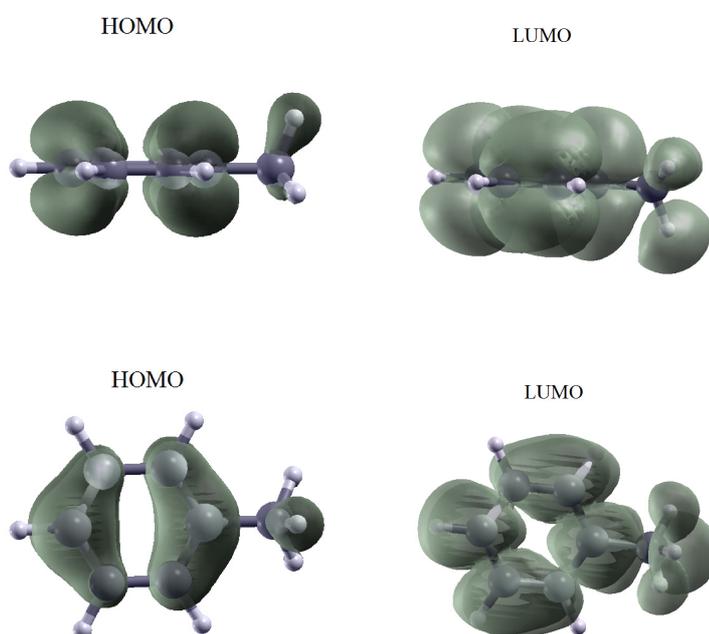


Fig. 5.2: O.M. de frontera del tolueno.

5.2 Geometrías de adsorción.

En esta investigación se analizaron diferentes posiciones de adsorción del tolueno, las cuales se describen a continuación:

- tolA: dirección σ paralela al plano ab , y metilo orientado hacia los cationes.
- tolB: dirección σ perpendicular al plano ab , y nubes electrónicas π orientada a ningún catión.
- tolC: dirección σ perpendicular al plano ab , y nubes electrónicas π rotadas 45° respecto a tolB.

5.2.1 Sistemas de adsorción.

Los modelos periódicos de NaMOR descritos en el anterior Capítulo se combinaron con distintas posiciones del tolueno para el estudio de adsorción. Una celda primitiva compuesta por 144 átomos de la MOR (Si-O-Al), 8 cationes extra red (Na^+ y/o Cs^+) y, 15 átomos del tolueno. Para un mayor entendimiento de esta investigación se abordaron inicialmente las adsorciones con MOR sódicas y posteriormente las que presentan diferentes composiciones alcalinas.

5.2.1.1 Adsorción de tolueno (posición tolA) en NaMOR.

En las Figs. 5.3 y 5.4 se muestran la situación de adsorción tolA en los sistemas de MOR sódicas, la ubicación del tolueno en esta posición fue elegida para el estudio de la interacción del grupo metilo CH_3 en las cercanías de la red zeolítica, con aproximaciones LDA y GGA, respectivamente. Los resultados obtenidos para la adsorción del tolueno en las estructuras NaMOR1,2 y 3 se comparan en las Figs. 5.3.a), b) y c), en ellas se muestran a los toluenos adsorbidos con tendencias similares. Durante las dinámicas se observan que la interacción CH_3 -NaMOR es más débil en comparación con el anillo bencénico-NaMOR, ya que los toluenos se rotan desde su posición inicial en la búsqueda de orientar sus electrones π hacia un catión de sodio. Con la aproximación GGA es más notorio, y si se alcanzan a enfrentar la nube electrónica con el/los catión/es de sodio/s, según sea el caso, ver Figs. 5.4.a), b) y c). También se observa que el posicionamiento del tolueno adsorbido está íntimamente ligado a la distribución de los cationes extra red cercanos a él, es por ello que en NaMOR4 que no tiene cationes dentro del MC, el tolueno quedó casi en su posición inicial, es decir,

que ni el grupo metilo ni los electrones π buscaron en este caso, favorecer una geometría de adsorción preferencial, ver Figs. 5.3.d) y 5.4.d).

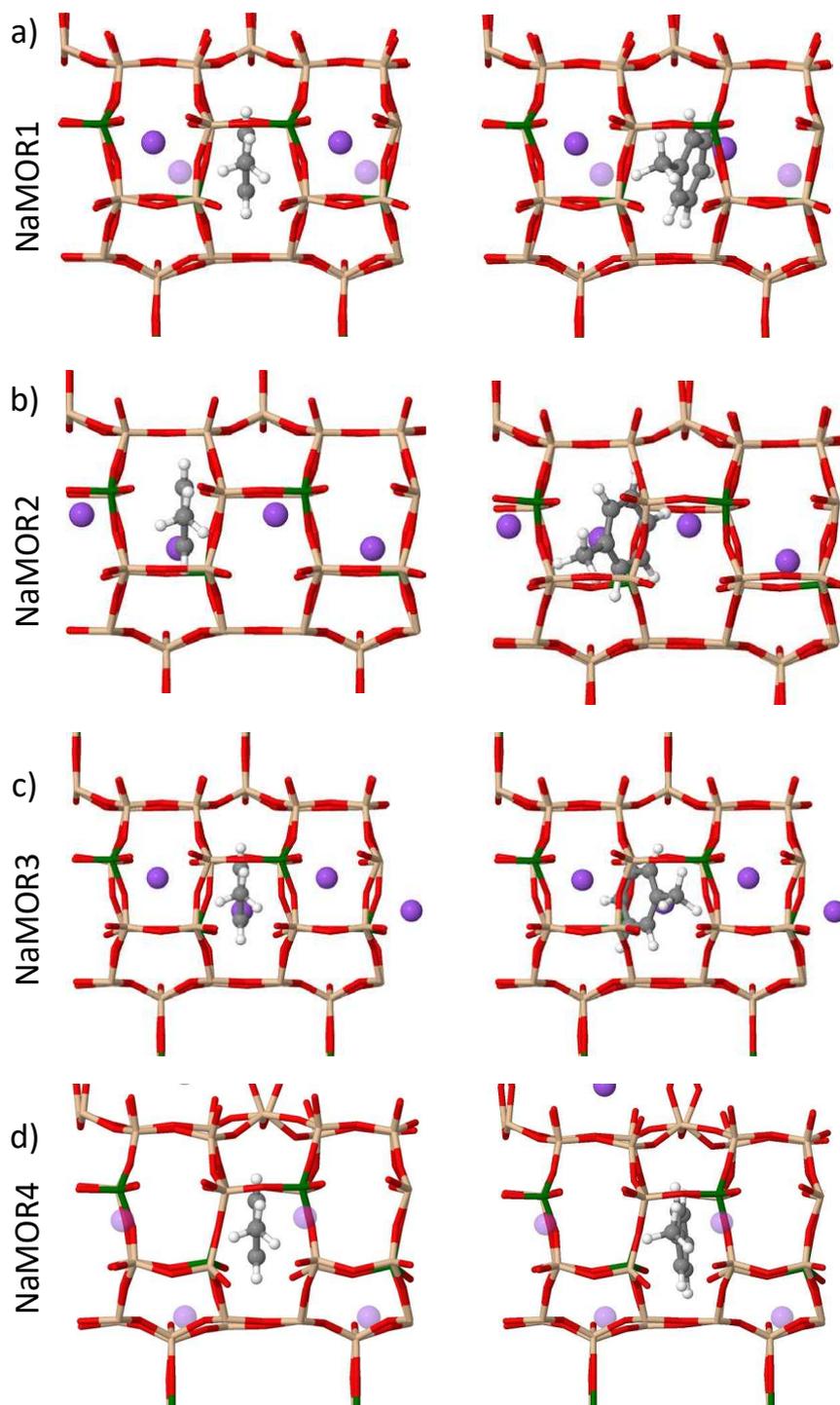


Fig. 5.3: Simulación-LDA de tolueno adsorbido en posición σ paralela al plano ab (**tolA**) en los sistemas periódicos de MOR sódicas. A la izquierda se encuentran una vista lateral ampliada de la posición inicial a) NaMOR1, b) NaMOR2, c) NaMOR3 y d) NaMOR4, a la derecha una vista lateral ampliada de las posiciones finales, respectivamente. Los cationes de Na^+ translúcidos son cationes que están por fuera del canal principal MC.

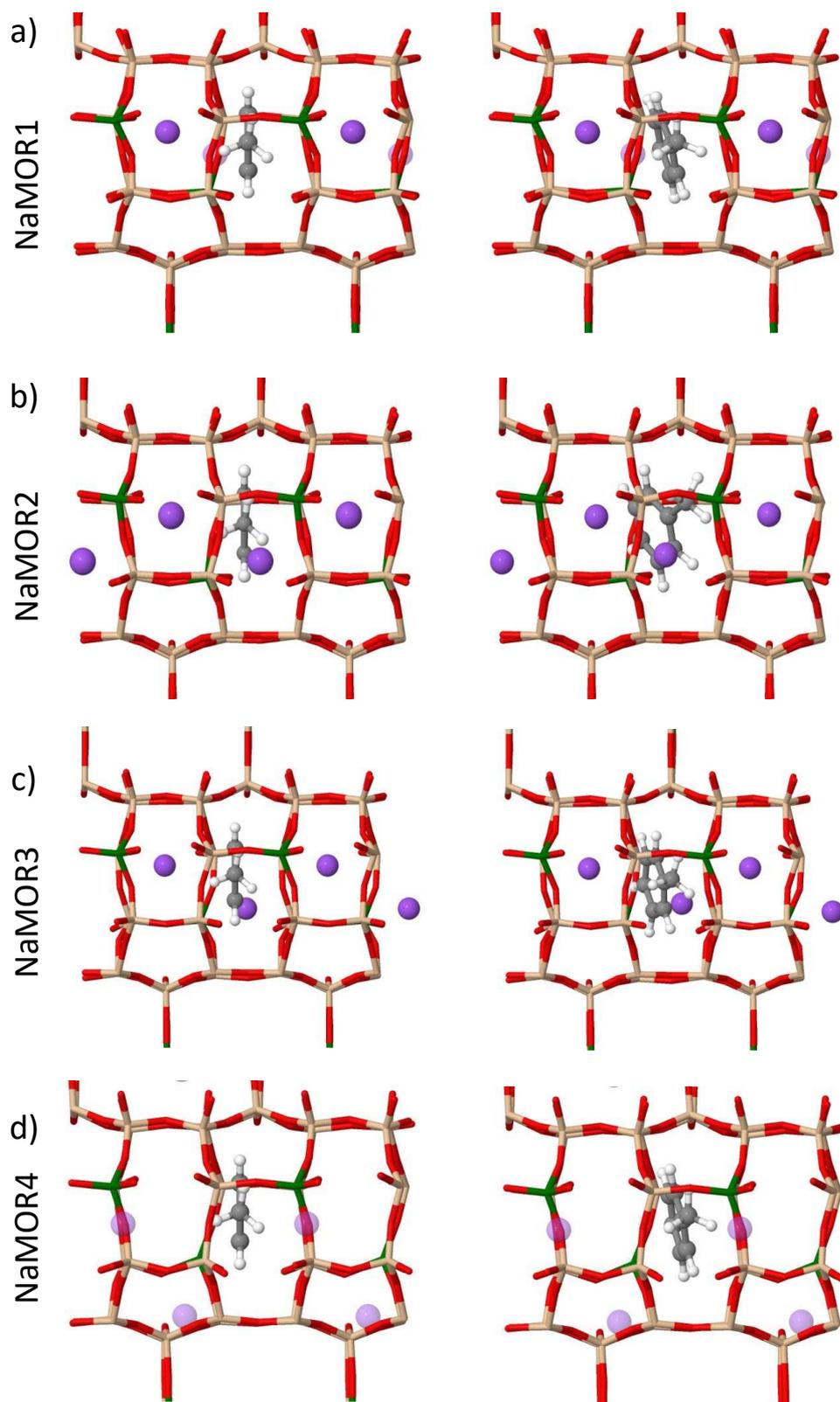


Fig. 5.4: Simulación-GGA de tolueno adsorbido en posición σ paralela al plano ab (**tolA**) en los sistemas periódicos de MOR sódicas. A la izquierda se encuentran una vista lateral ampliada de la posición inicial a) NaMOR1, b) NaMOR2, c) NaMOR3 y d) NaMOR4, a la derecha una vista lateral ampliada de las posiciones finales, respectivamente. Los cationes de Na^+ translúcidos son cationes que están por fuera del canal principal MC.

5.2.1.2 Adsorción de tolueno (posición tolB) en NaMOR.

En las Figs. 5.5 y 5.6 se muestran la situación de adsorción tolB en los sistemas de MOR sódicas, con aproximaciones LDA y GGA, respectivamente. Aquí se procuró estudiar el caso donde los electrones π no tuvieran una interacción directa con los cationes de Na^+ .

En la Fig. 5.5.a) se observa el tolueno adsorbido en el sistema NaMOR1 que se caracteriza por tener sólo dos cationes de Na^+ en el MC, la estructura no sufrió ninguna modificación en cuanto a distorsiones en la red y posición de los cationes. El tolueno en cambio durante la dinámica se desplaza y adquiere una posición donde su nube electrónica puede interactuar con el catión de sodio más cercano.

En la Fig. 5.5.b) se ilustra un tolueno adsorbido en NaMOR3. En esta situación de adsorción el tolueno presenta un aumento en todos sus enlaces de C=C y C-H de 0.06\AA y 0.10\AA respectivamente. En ella se observa a un tolueno con un mayor giro de rotación que en la Fig. 5.5.a) este cambio en la orientación del tolueno puede deberse a que este modelo tiene una geometría tal que le permite al tolueno elegir uno (o dos) cationes de manera preferencial.

En la Fig. 5.5.c) se ilustra un tolueno adsorbido en NaMOR4, caracterizada por no tener cationes de Na^+ en el MC, en este caso se observa un tolueno levemente desplazado y conservando una posición σ perpendicular al plano ab .

Con la aproximación GGA en la Fig. 5.6.a) se observa el tolueno adsorbido en la estructura NaMOR1, es notorio el desplazamiento de este tolueno más hacia las paredes del canal principal de 12M y en donde prefiere orientar sus electrones π hacia uno de los dos cationes Na^+ .

En la Fig. 5.6.b) se ilustra un tolueno adsorbido en la estructura NaMOR2, este tolueno al igual que al tolueno adsorbido en NaMOR1, prefiere orientar su nube electrónica a uno de los cationes de Na^+ contenidos en el canal principal 12M.

En la Fig. 5.6.c) se muestra un tolueno adsorbido en la estructura NaMOR3, en el transcurso de la dinámica molecular se puede observar que tanto el anillo bencénico como el metilo se orientan hacia los cationes de sodio más cercanos.

En la Fig. 5.6.d) se observa que el tolueno adsorbido no muestra ningún desplazamiento o giro en su anillo bencénico, esto es debido a que en esta estructura no se encuentra ningún catión en su canal principal de 12M.

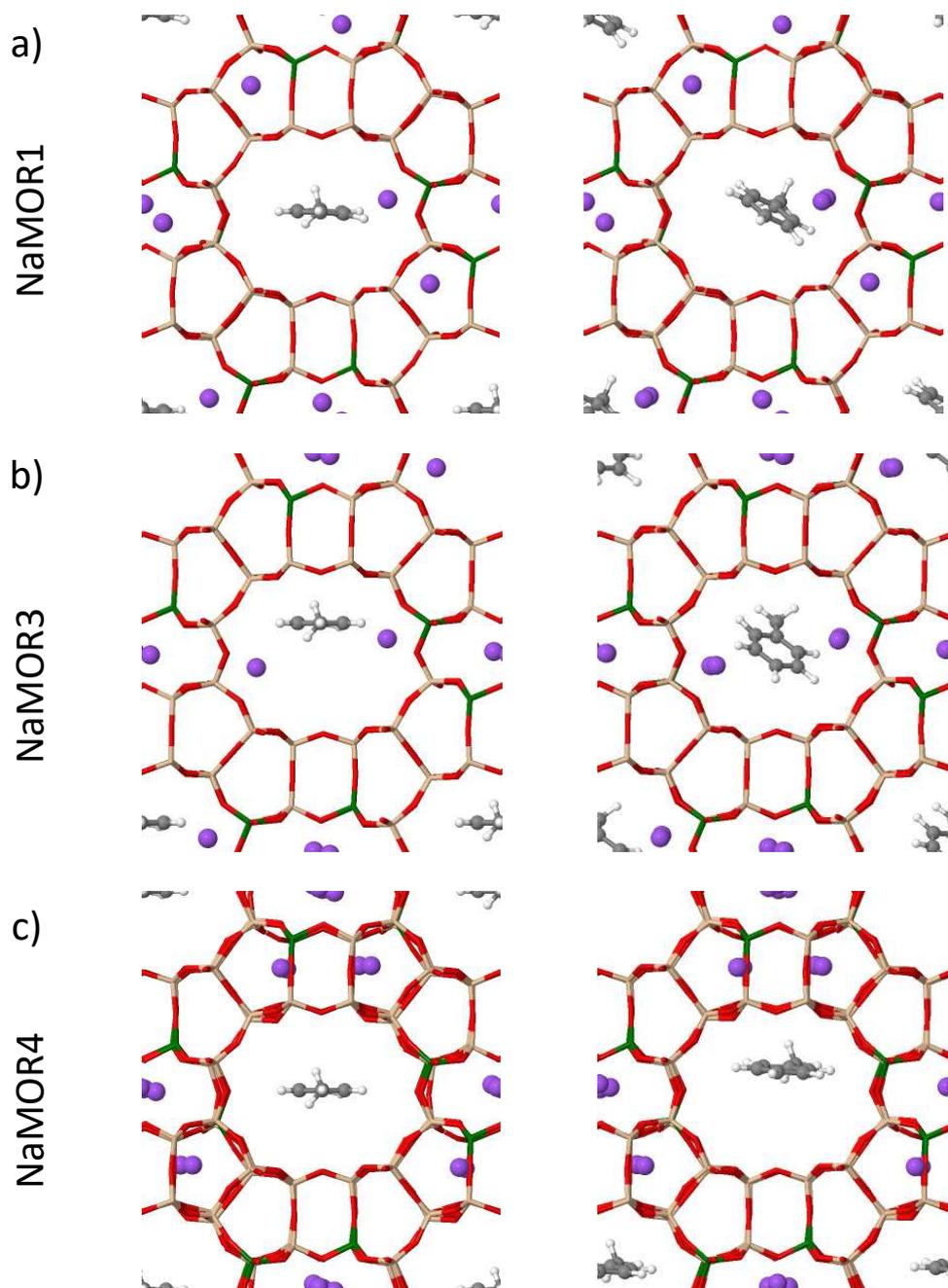


Fig. 5.5: Simulación-LDA de tolueno adsorbido en posición σ perpendicular al plano ab , y nubes electrónicas π orientada a ningún catión en los sistemas periódicos de MOR sódicas (**tolB**). A la izquierda se encuentran una vista frontal a) NaMOR1, b) NaMOR3 y c) NaMOR4, a la derecha una vista de las posiciones finales, respectivamente. En NaMOR2, el adsorbato no alcanza una posición de equilibrio.

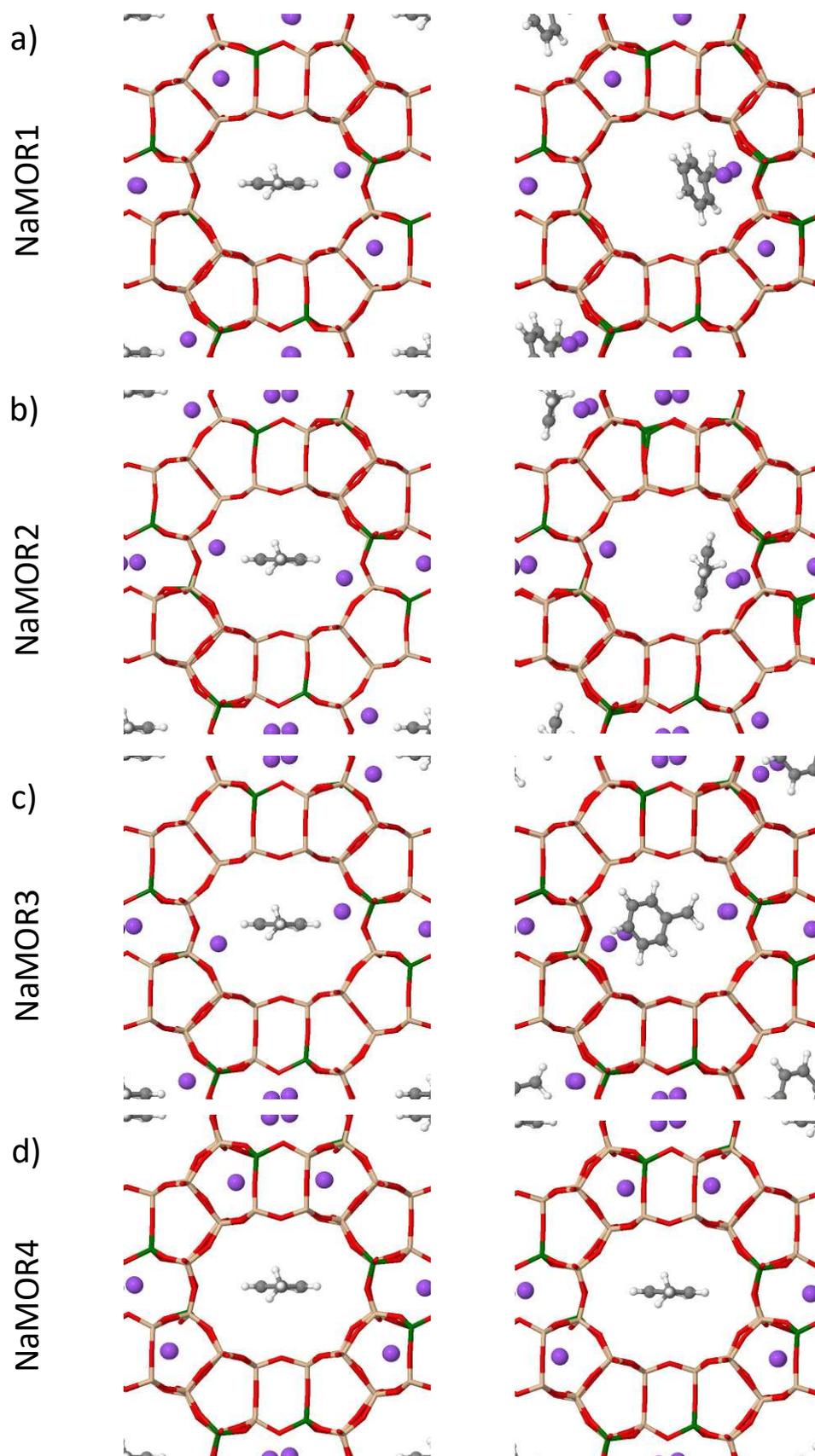


Fig. 5.6: Simulación-GGA de tolueno adsorbido en posición σ perpendicular al plano ab , y nubes electrónicas π orientada a ningún catión en los sistemas periódicos de MOR sódicas (**tolB**). A la izquierda se encuentran una vista frontal a) NaMOR1, b) NaMOR2, c) NaMOR3 y d) NaMOR4, a la derecha una vista de las posiciones finales, respectivamente.

5.2.1.3 Adsorción de tolueno (posición tolC) en NaMOR.

En las Figs. 5.7 y 5.8 se muestran la situación de adsorción tolC en los sistemas de MOR sódicas, con aproximaciones LDA y GGA, respectivamente. Aquí se procuró estudiar el caso donde los electrones π tienen una interacción directa con los cationes de Na^+ . Para todos los casos a), b) y c) de la Fig. 5.7 se observa que los toluenos se mantienen perpendiculares al plano ab . Siendo está una posición preferencial de adsorción.

Para entender porqué el tolueno adsorbido en NaMOR2 con la aproximación LDA se convierte en una estructura inestable, se analizaron las dos estructuras NaMOR2 y NaMOR3 que son casi iguales, la única diferencia entre ambas es que los Na^+ ubicados en los sitios E^* y E , respectivamente, se encuentran en diferentes posición a lo largo del eje c . En un caso NaMOR2 el catión se encuentra enlazado con un oxígeno que hace parte al mismo tiempo de dos canales 6M y 5M y en el otro caso el catión en NaMOR3 se encuentra centrado a un canal lateral 8M, para entender porque ocurre esto se realizó un estudio de cargas. Como se puede ver en la Tabla 5.2 donde han sido consignadas las cargas atómicas de Mulliken para un aluminio en el sitio T1 de las estructuras NaMOR2 y NaMOR3. Las cargas del grupo $[\text{T1O}_4]^-$ se obtuvieron como la suma de la carga del átomo de aluminio, más la carga de los cuatro átomos de oxígeno dividida por dos (considerando que cada átomo de oxígeno participa en dos grupo de tetraedros $[\text{TO}_4]$). Para la carga total del sitio, se agregó la carga del átomo de sodio.

Tab. 5.2: Cargas atómicas de Mulliken (q) del sitio $\text{Na}^+[\text{T1O}_4]^-$ en NaMOR2 y NaMOR3.

Carga	NaMOR2	NaMOR3
T1	-0.001	0.303
O1	0.004	-0.285
O2	0.010	-0.275
O3	-0.001	0.287
O4	-0.013	-0.297
$[\text{T1O}_4]^-$	-0.001	-0.268
Na^+	0.397	0.432
$\text{Na}^+[\text{T1O}_4]$	0.396	0.164

Las cargas totales de los grupos $[\text{T1O}_4]^-$ y $\text{Na}^+[\text{T1O}_4]$ dan una indicación de las propiedades básicas o ácidas de las mordenitas, respectivamente [20]. En las estructuras NaMOR2 y NaMOR3, las cargas negativas totales de $[\text{T1O}_4]$ difieren en 0.267e (ver Tabla 5.2). Sin embargo, la carga positiva de NaMOR2 en el grupo $\text{Na}^+[\text{T1O}_4]$ de +0.396e, es un poco

más del doble que la del grupo de NaMOR3 +0.164e. Este resultado sugiere que los sitios E* en NaMOR2 (con mayor carga positiva) es un centro básico más fuerte y que en el proceso de adsorción en la MOR, la molécula adsorbida prefiere interactuar con este sitio. Esto explicaría el porqué durante la dinámica molecular se observa como el tolueno es arrastrado hacia ese centro, logrando una proximidad muy pequeña y por ende una interacción lo suficientemente fuerte para lograr desestabilizar la estructura.

Con la aproximación GGA en la Fig. 5.8.a), b) y c) se observan a los toluenos adsorbidos que aunque se encuentran desplazados con respecto a su posición original, estos mantuvieron los electrones π con una interacción directa con los cationes de Na⁺. En los tres casos de adsorción los toluenos se movieron más hacia las paredes del MC y en donde orientaron sus electrones π hacia uno de los cationes Na⁺.

En la Fig. 5.8.d) se observa que el tolueno adsorbido no muestra ningún desplazamiento o giro en su anillo aromático, esto es debido a que en esta estructura no se encuentra ningún catión en su canal principal de 12M. Este resultado da cuenta de que desplazamientos del tolueno dentro de la estructura zeolítica están direccionados por el posicionamiento de los cationes extra red dentro de la misma.

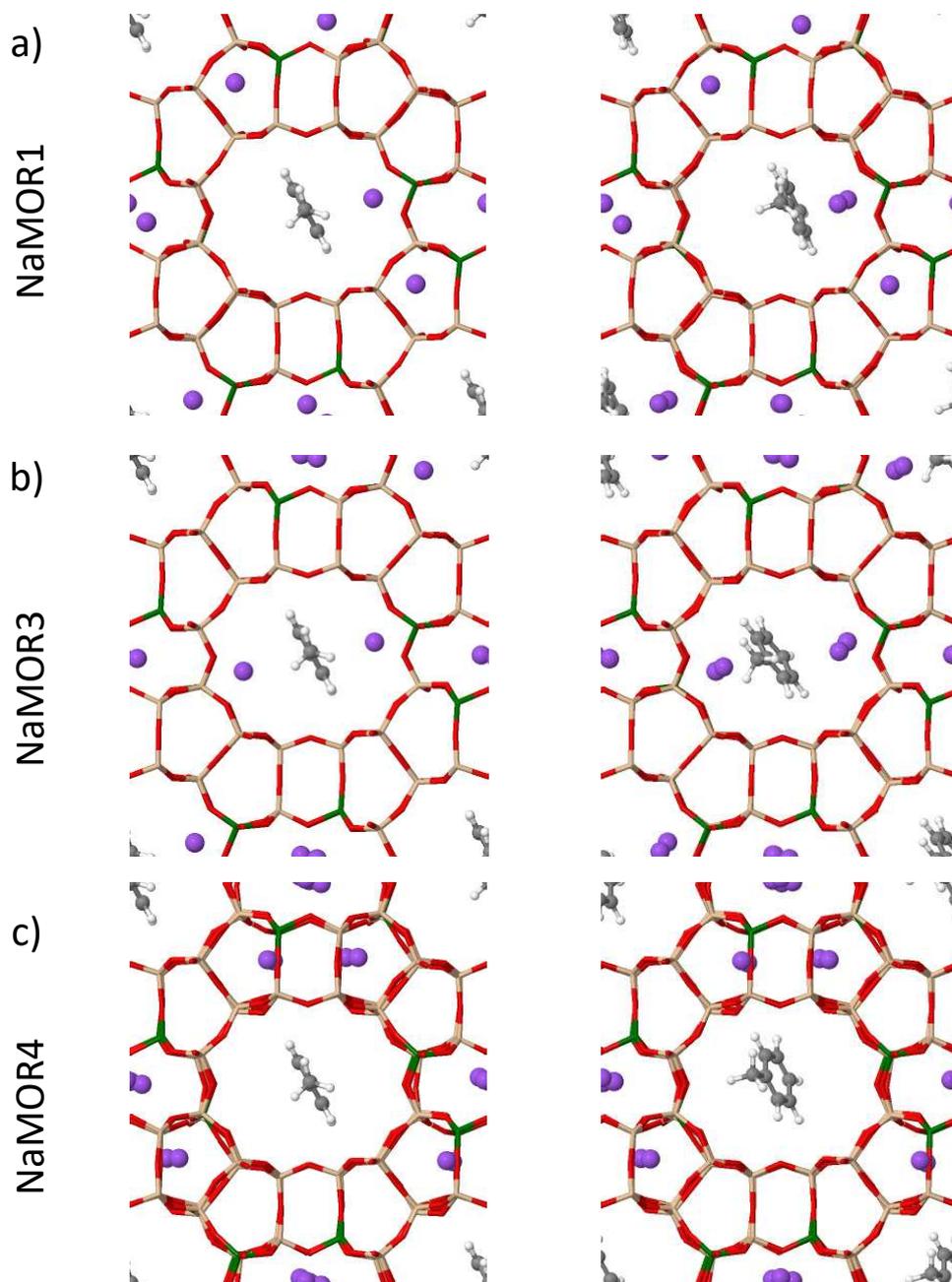


Fig. 5.7: Simulación-LDA de tolueno adsorbido en posición σ perpendicular al plano ab en los sistemas periódicos de MOR sódicas (tolC). Aquí el tolueno interactúan con los cationes alcalinos a través de los electrones π que están por encima y por debajo de su anillo aromático. A la izquierda se encuentran una vista frontal a) NaMOR1, b) NaMOR3 y c) NaMOR4, y a la derecha una vista de las posiciones finales, respectivamente. En NaMOR2, el adsorbato no alcanza una posición de equilibrio.

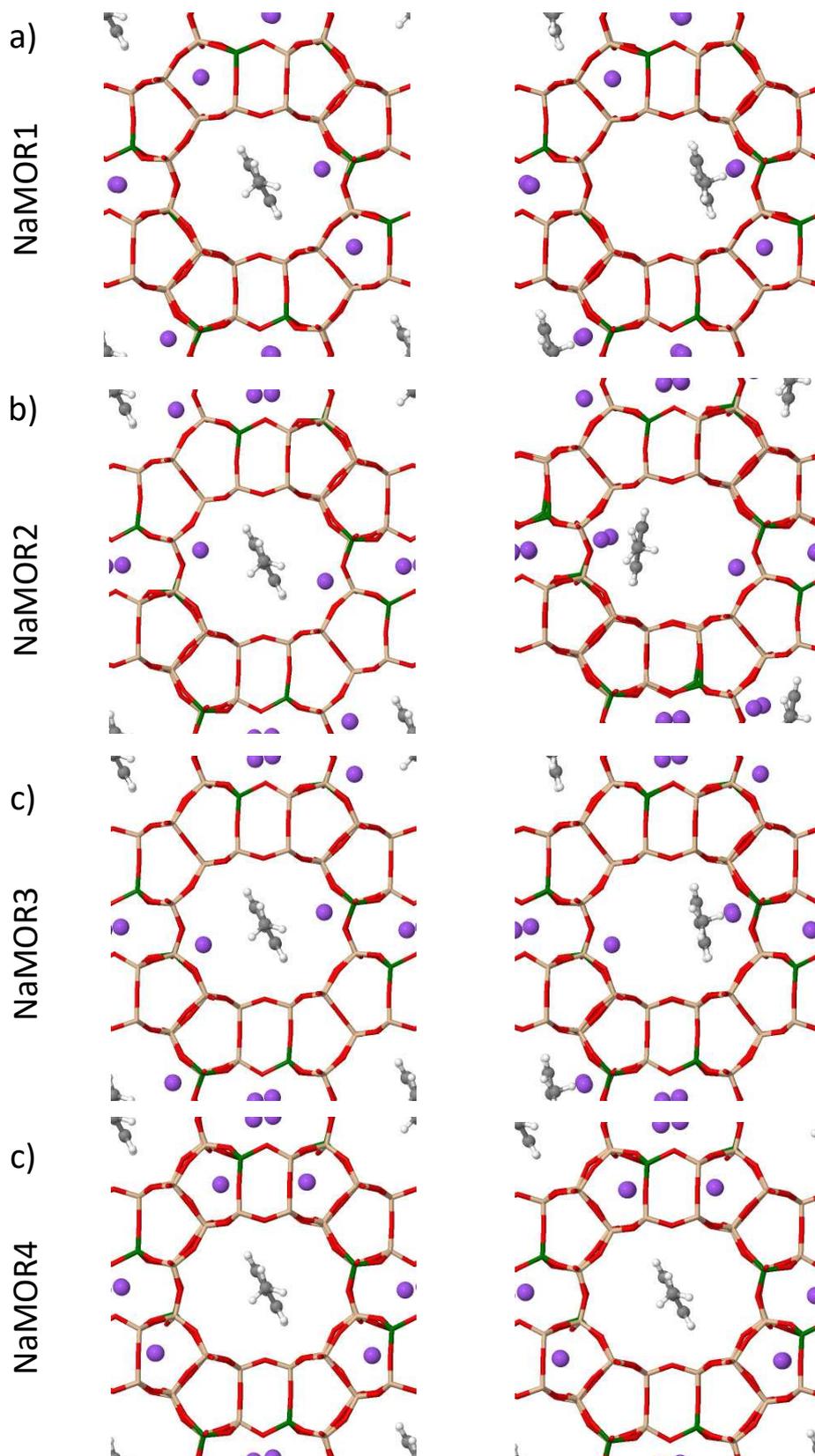


Fig. 5.8: Simulación-GGA de tolueno adsorbido en posición σ perpendicular al plano ab en los sistemas periódicos de MOR sódicas (toIC). Aquí el tolueno interactúan con los cationes alcalinos a través de los electrones π que están por encima y por debajo de su anillo aromático. A la izquierda se encuentran una vista frontal a) NaMOR1, b) NaMOR3, c) NaMOR3 y d) NaMOR4, y a la derecha una vista de las posiciones finales, respectivamente.

5.2.1.4 Adsorción de tolueno (posición tolA) en $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$.

En las Figs. 5.9 y 5.10 se muestran la situación de adsorción tolA en los sistemas con diferentes composiciones ($x= 0.25, 0.50$ y 0.75) de Cs y con intercambio iónico completo CsMOR3, la ubicación del tolueno en esta posición fue elegida para el estudio de la interacción del grupo metilo CH_3 en las cercanías de la red zeolítica.

En la Fig. 5.9.a) se ilustra un tolueno adsorbido en $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$, este sistema contiene dos cationes de Na^+ y dos de Cs^+ en el canal principal de 12M. Este se mueve atraído hacia un catión de Cs^+ . El cambio en la orientación del tolueno puede deberse a que es el catión que inicialmente estaba más cerca, mostrando con ello que el tolueno prefiere orientar en este caso los electrones hacia algún catión, y que la interacción del metilo en las cercanías de la red es menos fuerte.

En las Figs. 5.9.b), c) y d) se ilustran los toluenos adsorbidos en los sistemas $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{MOR3}$, $\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MOR3}$ y CsMOR3, respectivamente, los cuales poseen cuatro cationes de Cs^+ en el MC. Y donde cada uno de ellos toma la misma posición de equilibrio, enfrentando sus electrones π hacia los cationes de Cs^+ .

Con la aproximación GGA en las Figs. 5.10.a), b) y c) se observa que los toluenos adsorbidos tuvieron un desplazamiento quedando en el centro del MC, y en donde sus nubes electrónicas se orientaron para que los cationes extra red estén por encima y por debajo.

En la Fig. 5.10.d) se puede observar que el tolueno adsorbido en CsMOR3 no sufre ningún desplazamiento, quizás puede deberse a que el metilo se ve afectado por la interacción de la alta concentración de cationes de Cs^+ que se encuentra en el SC y que en las otras estructuras se encontraban intercambiadas con cationes de Na^+ y Cs^+ .

De forma general se observa en las diferentes concentraciones de cationes, a un tolueno adsorbido que abandona una posición paralela al plano ab en los sistemas periódicos de MOR. Con lo cual se infiere que esta no es una posición preferencial de adsorción. Solo para el caso de la aproximación GGA en la estructura con intercambio completo de Cs^+ que tiene un volumen 11 % más pequeño que el de la aproximación LDA, no se observó ningún desplazamiento y se le atribuye a una fuerte interacción de los cationes dentro del SC y el grupo metilo impidiendo un cambio de posición en el tolueno adsorbido.

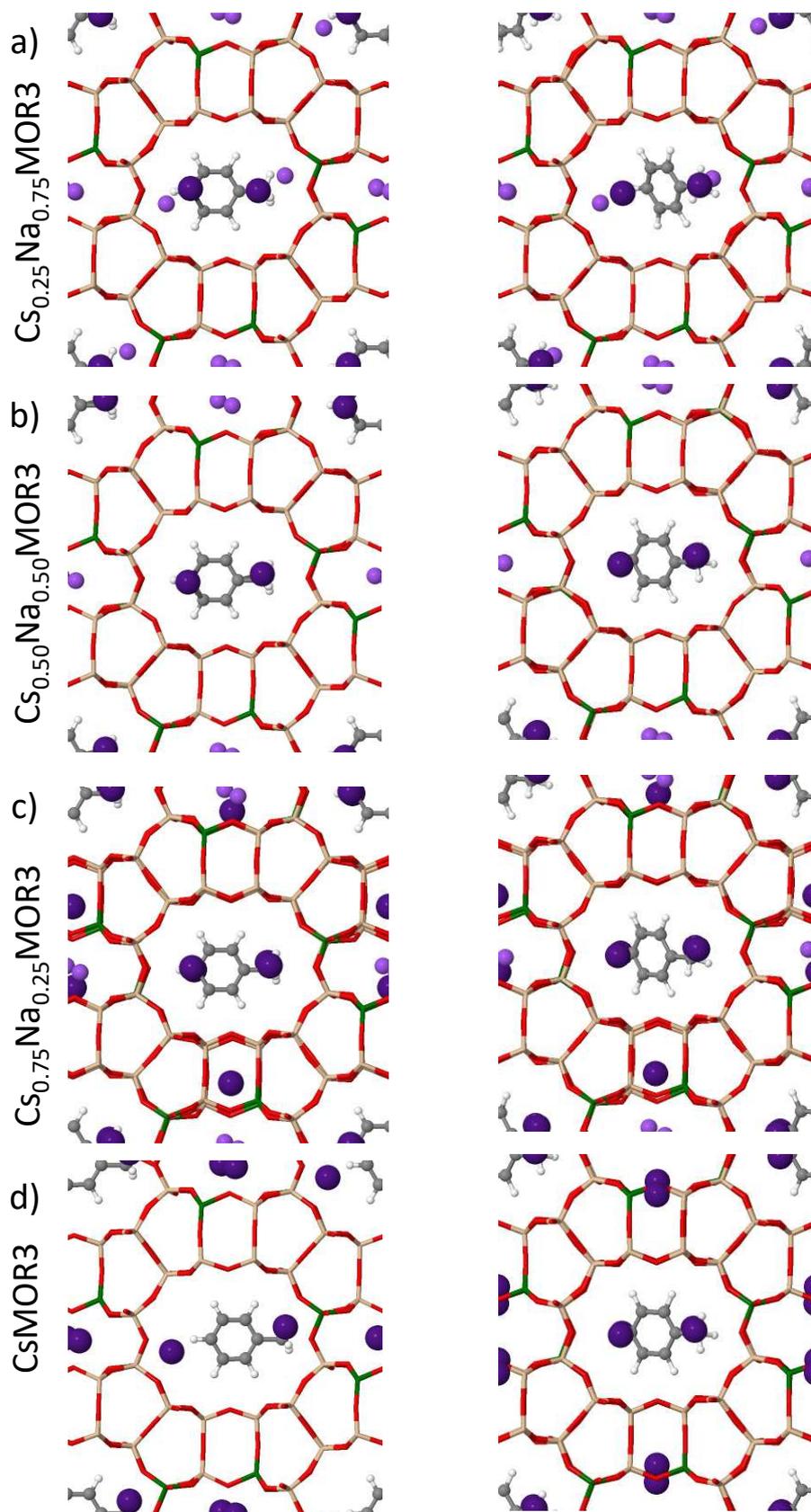


Fig. 5.9: Simulación-LDA de tolueno adsorbido en posición σ paralela al plano ab (to1A) en los sistemas periódicos de MOR con las siguientes fracciones estequiométricas de dopaje ($x = 0.25, 0.50, 0.75, 1$) de Cs^+ . A la izquierda se encuentran una vista frontal a) $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$, b) $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{MOR3}$, c) $\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MOR3}$ y d) CsMOR3 , y a la derecha una vista frontal de las posiciones finales, respectivamente.

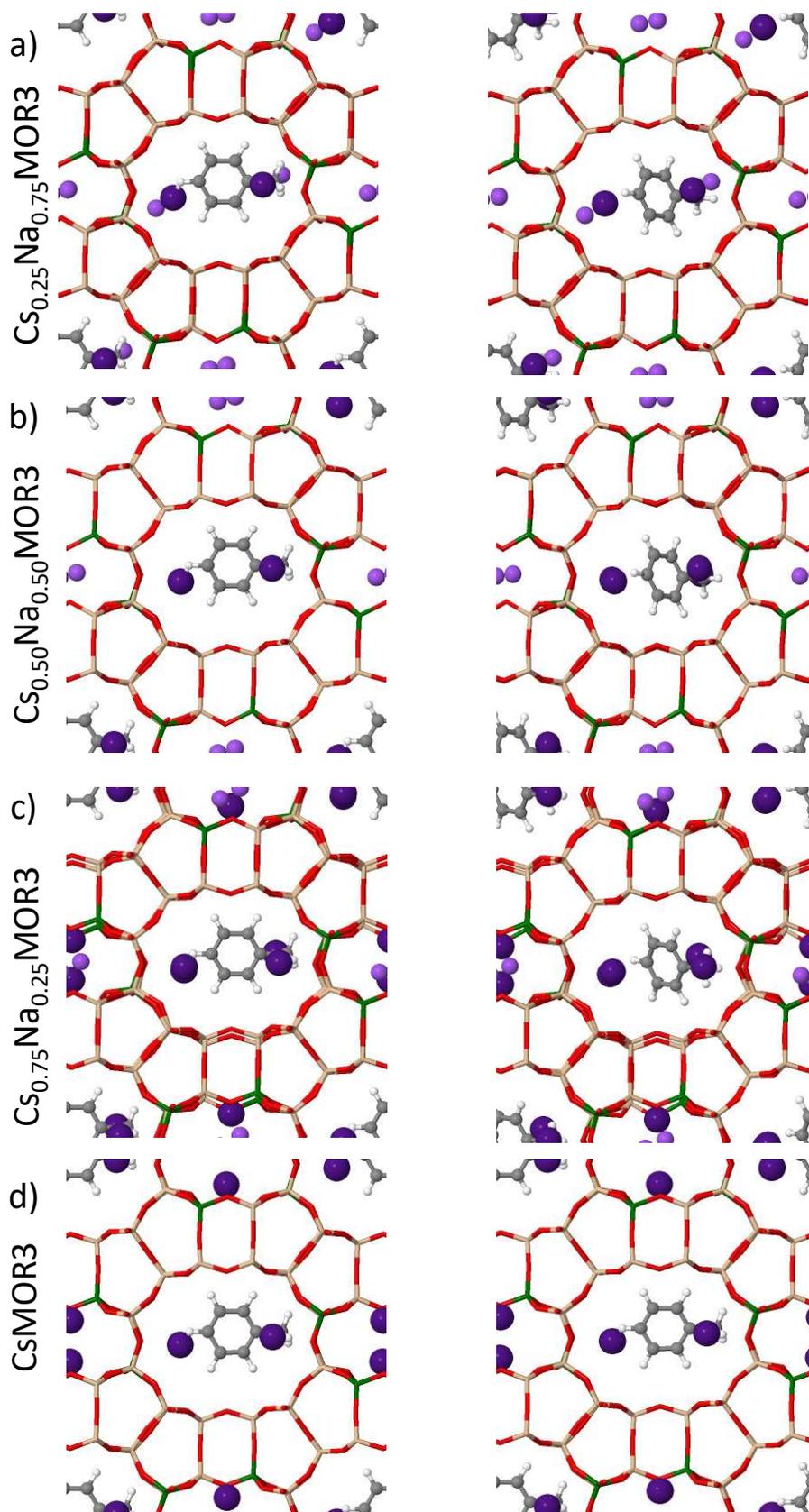


Fig. 5.10: Simulación-GGA de tolueno adsorbido en posición σ paralela al plano ab (tolA) en los sistemas periódicos de MOR con las siguientes fracciones estequiométricas de dopaje ($x = 0.25, 0.50, 0.75, 1$) de Cs^+ . A la izquierda se encuentran una vista frontal a) $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$, b) $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{MOR3}$, c) $\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MOR3}$ y d) CsMOR3 , y a la derecha una vista frontal de las posiciones finales, respectivamente.

5.2.1.5 Adsorción de tolueno (posición tolB) en $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$.

En las Figs. 5.12 y 5.13 se muestran la situación de adsorción tolB en los sistemas con diferentes composiciones ($x= 0.25, 0.50$ y 0.75) de Cs y con intercambio iónico completo CsMOR3. Para el caso donde los electrones π no tienen una interacción directa hacia ninguno de los cationes.

En la Fig. 5.12.a) se observa que uno de los cationes de cesio que estaba en un sitio E durante la adsorción se desplaza a una posición de alta simetría en el centro de los bolsillos laterales del canal principal (sitio D, como se ilustra en la Fig. 5.11), y el tolueno se mueve atraído hacia el catión de Cs^+ para orientar en este caso los electrones π hacia este catión.

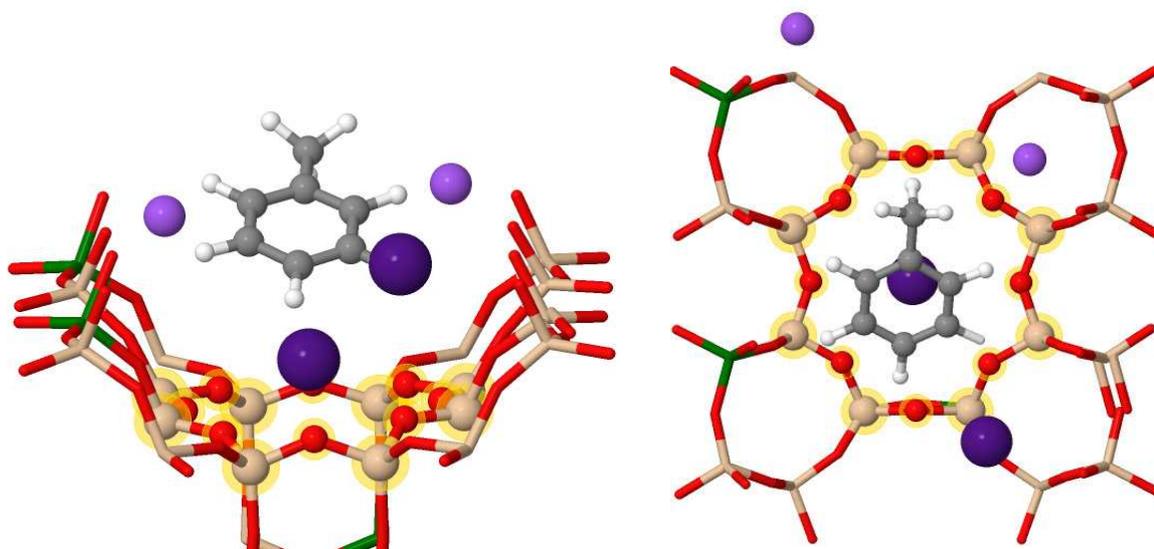


Fig. 5.11: Tolueno adsorbido en posición σ perpendicular al plano ab en el sistema periódico $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR}$. A la izquierda una vista frontal y a la derecha es un vista desde arriba.

A continuación en las Figs. 5.12.b), c) y d) se muestra la ubicación final del tolueno al ser adsorbido en los sistemas $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{MOR}$, $\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MOR}$ y CsMOR3, respectivamente. Todos estos sistemas tienen en común cuatro cationes Cs^+ en el canal principal de 12M y en ellas se observa al tolueno con la misma tendencia de orientar su nube electrónica hacia un catión de Cs^+ .

Con la aproximación GGA la Fig. 5.13.a) se observa que la posición del tolueno adsorbido se diferencia de las Figs. 5.13.b), c) y d), en el primer caso en el MC se encuentran dos cationes de Na^+ y dos cationes de Cs^+ esto ocasionó que durante la adsorción el grupo metilo prefiriera orientarse a uno de los cationes de sodio, mientras que para los otros casos los toluenos adsorbidos orientan su nube electrónica hacia los cuatro cationes de Cs^+ .

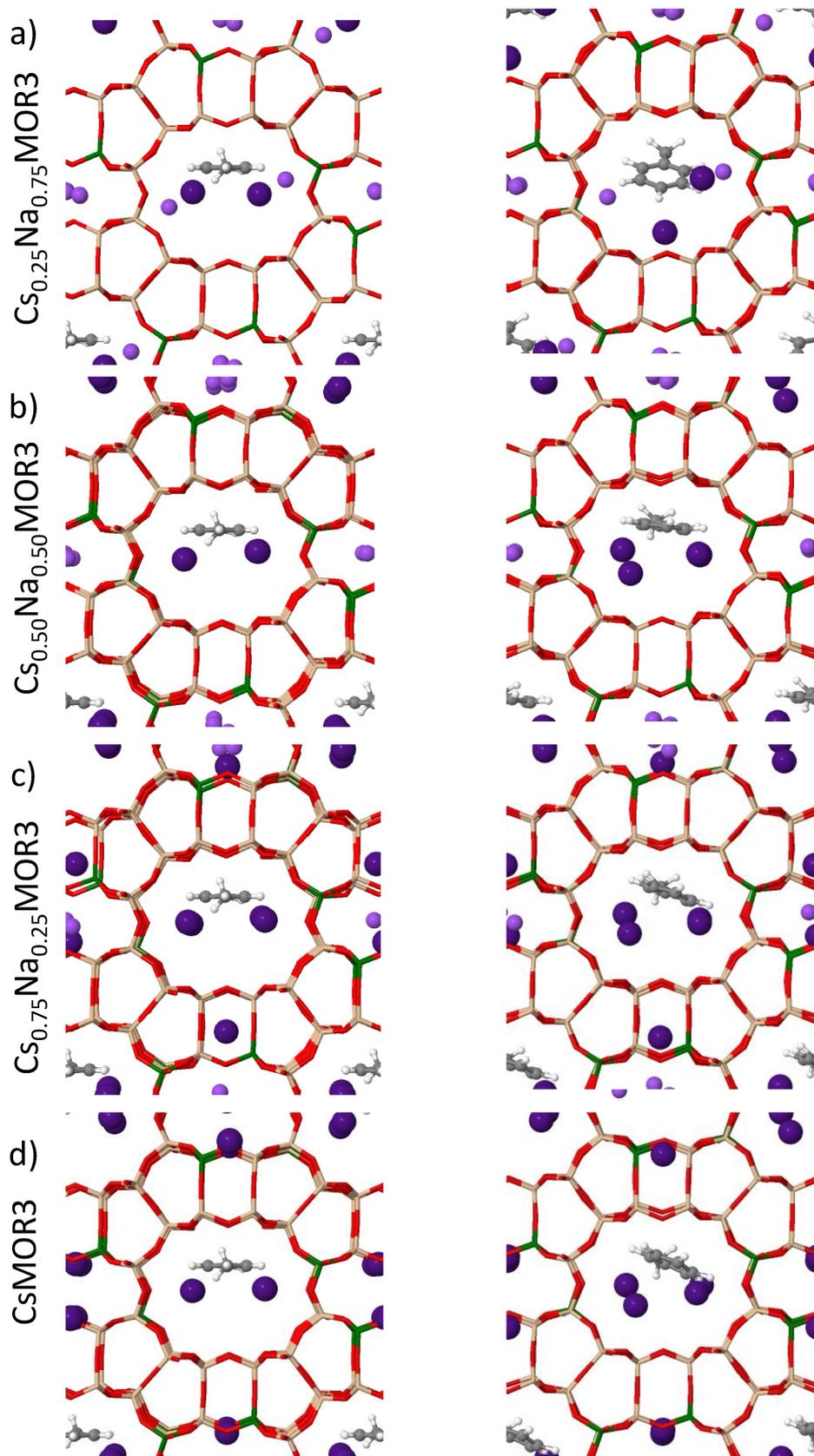


Fig. 5.12: Simulación-LDA de tolueno adsorbido en posición σ perpendicular al plano ab , y nubes electrónicas π orientada a ningún catión (tolB) en los sistemas periódicos de MOR con las siguientes fracciones estequiométricas de dopaje ($x= 0.25, 0.50, 0.75, 1$) de Cs^+ . A la izquierda se encuentran una vista lateral derecha a) $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$, b) $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{MOR3}$, c) $\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MOR3}$ y d) CsMOR3 , en panel derecho una vista ampliada de las mismas, respectivamente.

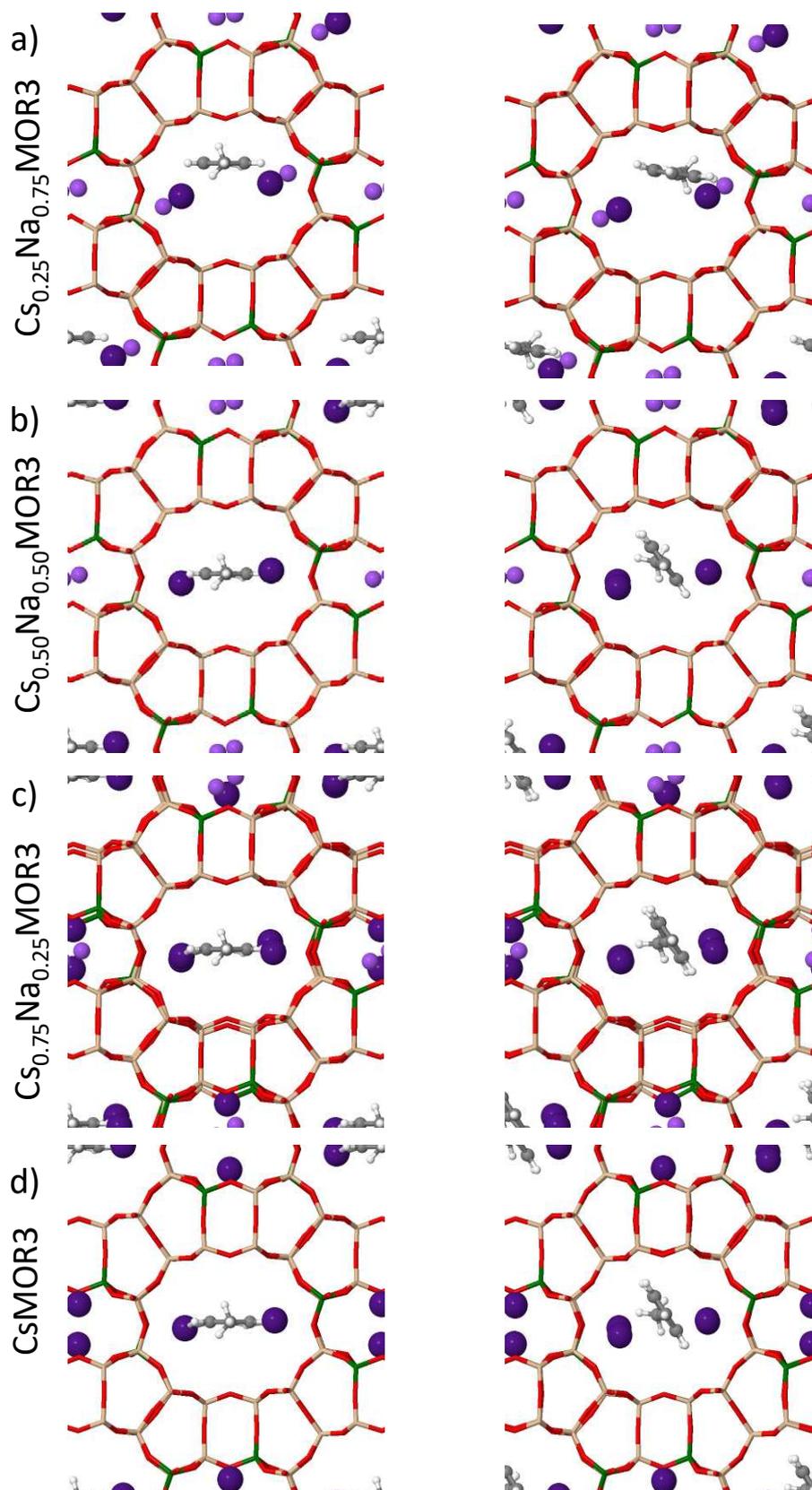


Fig. 5.13: Simulación-GGA de tolueno adsorbido en posición σ perpendicular al plano ab , y nubes electrónicas π orientada a ningún catión (**tolB**) en los sistemas periódicos de MOR con las siguientes fracciones estequiométricas de dopaje ($x = 0.25, 0.50, 0.75, 1$) de Cs^+ . A la izquierda se encuentran una vista lateral derecha a) $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$, b) $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{MOR3}$, c) $\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MOR3}$ y d) CsMOR3 , en panel derecho una vista ampliada de las mismas, respectivamente.

5.2.1.6 Adsorción de tolueno (posición tolC) en $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$.

Aquí se procuró estudiar el caso donde los electrones π tienen una interacción directa con los cationes de Na^+ y Cs^+ en el canal principal. En la Fig. 5.14 se muestran la situación de adsorción tolC en los sistemas periódicos de MOR con diferentes composiciones $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$ y $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{MOR3}$. Se reporta que debido a que los cationes Cs^+ migran de los sitios A a B, en las concentraciones $x=0.75, 1$, se produce una interacción huésped-anfitrión tal que estas estructuras se vuelven inestables, por tanto no se presentan adsorciones en ellas.

En la Fig. 5.15 para todos los casos *a*), *b*), *c*) y *d*) se observa que indistintamente de las composiciones en los sistemas, los toluenos no presentan mayor cambio en la posición con respecto a la inicial. Siendo esta una posición preferencial de adsorción.

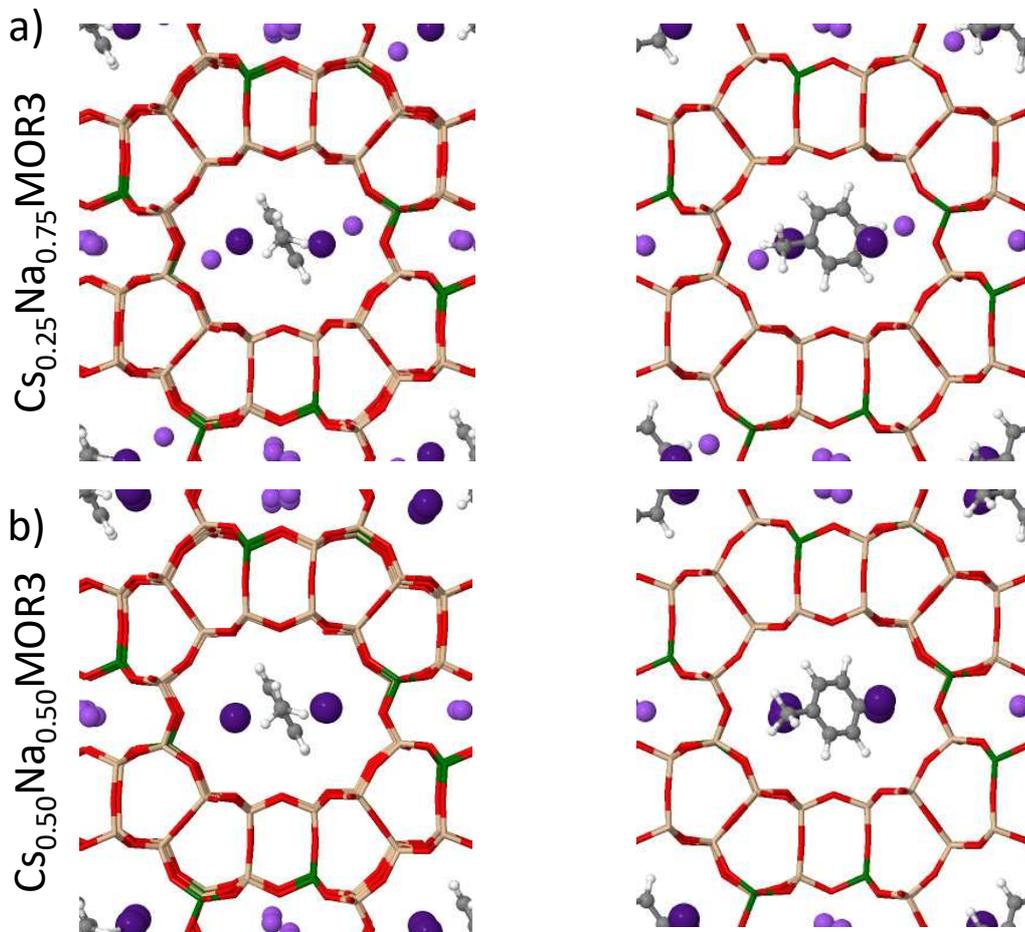


Fig. 5.14: Simulación-LDA de tolueno adsorbido en posición σ perpendicular al plano ab y nubes electrónicas π orientada a los cationes (tolC) en los sistemas periódicos de MOR3 con las siguientes fracciones estequiométricas de dopaje ($x=0.25, 0.50$) de Cs^+ . A la izquierda se encuentran una vista lateral derecha *a*) $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$, y *b*) $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{MOR3}$, en panel derecho una vista ampliada de las mismas, respectivamente.

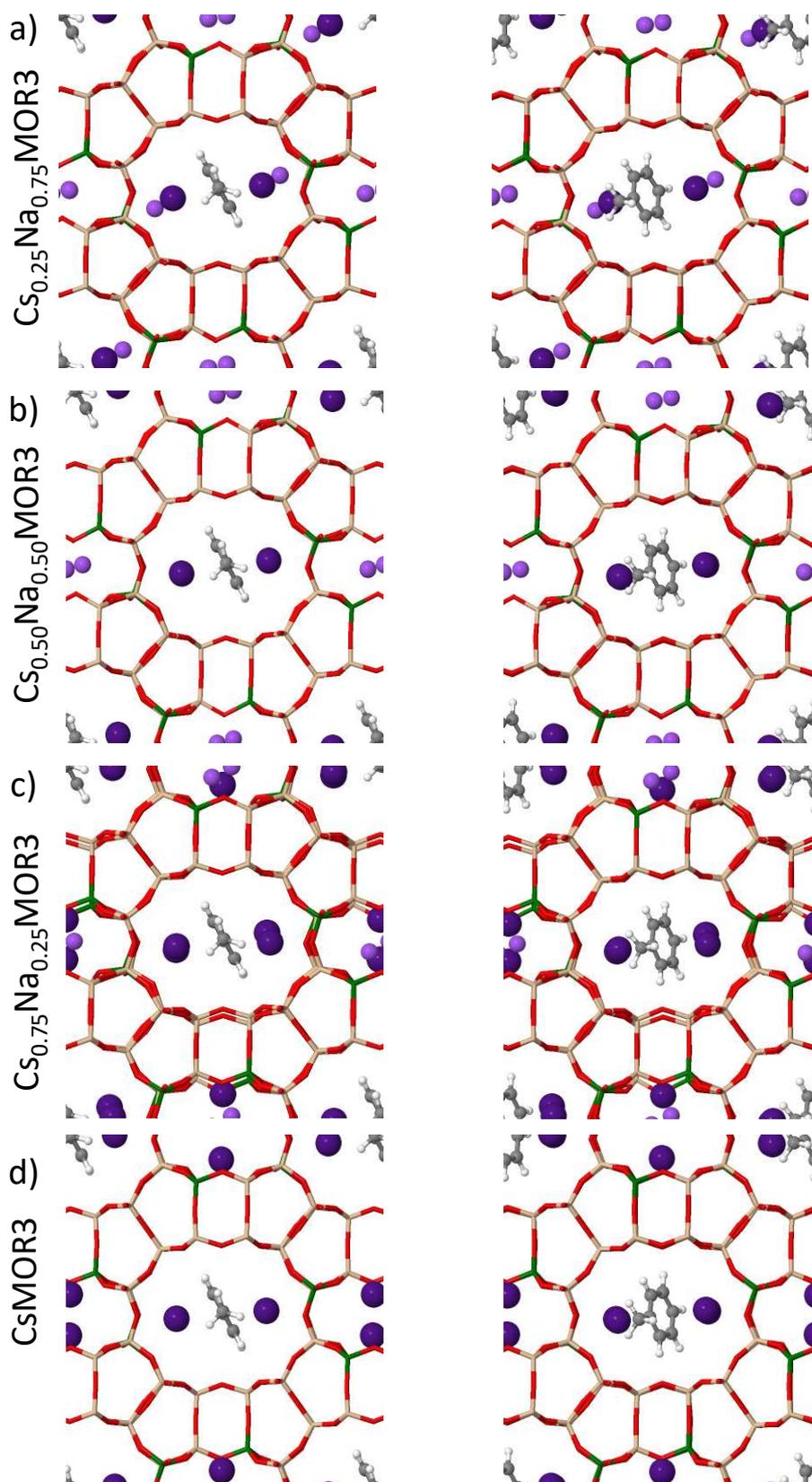


Fig. 5.15: Simulación-GGA de tolueno adsorbido en posición σ perpendicular al plano ab y nubes electrónicas π orientada a los cationes (tolC) en los sistemas periódicos de MOR3 con las siguientes fracciones estequiométricas de dopaje ($x=0.25, 0.50, 0.75, 1$) de Cs^+ . A la izquierda se encuentran una vista lateral derecha a) $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$, y b) $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{MOR3}$, en panel derecho una vista ampliada de las mismas, respectivamente.

Los resultados calculados para las estructuras de los sistemas de adsorción de tolueno con NaMOR1, NaMOR2, NaMOR3 y NaMOR4 se muestran desde la Fig. 5.3 hasta la Fig. 5.8, y para las diferentes composiciones de (Na^+ y/o Cs^+) se encuentran ilustradas desde la Fig. 5.9 hasta la Fig. 5.15.

Resumiendo, y como un modo de fijar ideas sobre los resultados hasta aquí obtenidos, se puede decir que se distinguen tres situaciones de adsorción diferentes:

- (i) Del estudio de la interacción del grupo metilo CH_3 en las cercanías de la red zeolítica, es decir, posición (tolA). En las simulaciones se observa como el metilo es arrastrado por los cambios de posición del anillo aromático, el tolueno adsorbido abandona una posición paralela al plano ab en los sistemas periódicos de MOR intercambiada, con lo cual se infiere que esta no es una posición preferencial de adsorción. La posición (tolA) es más probable cuando el canal no contiene cationes en el canal principal (ver Fig. 5.3.d), es decir, el tolueno es una especie aromática que prefiere colocar su anillo en orientación coplanar con respecto a la red zeolítica.
- (ii) Una posición donde se buscaba que la molécula no privilegie ninguna de sus nubes electrónicas localizadas para interactuar con sitios preferenciales de la MOR (tolB). Debido al impedimento estérico de los cationes extra red con alto radio iónico, como es el caso de Cs^+ , la molécula se desplaza hacia arriba y la adsorción es más débil que en los otros casos.
- (iii) Aquella en la que la adsorción se favorece por la interacción de los electrones π con los cationes (tolC), en estas situaciones se puede decir que independientemente de la forma catiónica de la MOR y del tipo del sitio de adsorción, la molécula de tolueno orienta su nube electrónica hacia el/los catión/es intercambiable/s.

5.2.2 Densidad de Carga y Densidad Electrónica.

Las distancias interatómicas calculadas muestran que la distancia media del enlace entre un catión y los oxígenos de la red $M \cdots O$ aumenta cuando se cambia el catión extra red de sodio a cesio (Ver Tabla 4.6). Estos aumentos de la longitud del enlace, que oscilan entre 0.7 y 0.8 Å, colocan los cationes más alejados de las paredes de los poros de la MOR reduciendo el volumen de los canales. Los resultados también arrojaron que durante la dinámica de adsorción de tolueno uno de los cationes de cesio puede desplazarse a una posición de alta simetría en el centro de los bolsillo laterales del MC, lo que genera una obstrucción. Por lo tanto, una fracción de los bolsillos laterales SP en las estructuras de CsMOR son inaccesibles para el tolueno. Las variaciones que pueden darse de los parámetros de la red y del volumen de cristal permanecen muy pequeñas y no pueden explicarse por las variaciones en el volumen de poros. Una herramienta para corroborar estos efectos es estudiar la interacción a través de la densidad de carga, y de forma complementaria se realizaron cálculos de la densidad de estados DOS de los modelos con concentraciones de Na^+ y Cs^+ . Todo esto con el fin de ubicar energéticamente los estados que tienen mayor participación en la situación de adsorción. Realizando una comparación entre estas DOS fue posible ubicar en forma directa las energías de los niveles moleculares donde se encuentran las principales interacciones de este sistema.

Se inició con el estudio de la densidad de estado total y parcial para el tolueno en fase gas, discriminado en las contribuciones de orbitales π y σ mencionado en la Sección 5.1.2. Para no crear confusiones con la asignación σ dada a una de las posiciones iniciales del tolueno dentro del canal principal, los orbitales σ fueron renombrados ω como se ilustra en la Fig. 5.16.

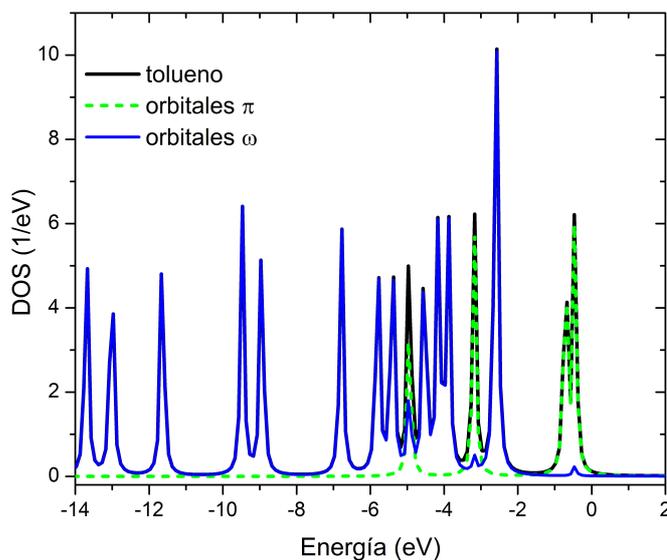


Fig. 5.16: DOS totales del tolueno.

Luego se eligieron las DOS totales de NaMORtolA y CsMORtolA como muestra de todos sistemas modelos que se estudiaron, porque en la posición del tolueno adsorbido tolA permite ilustrar con más claridad las interacciones involucradas. Se identificaron intervalos (picos) de energías relacionados con las interacciones de adsorción; (a): electrones de Orbitales π , (b): contribución de la matriz zeolítica y (c): electrones de Orbitales ω , como se ilustran en las Figs. 5.17 y 5.18. La asignación de estos picos o intervalos de energías se realizó comparando las densidades de estados del sistema completo NaMORtolA y CsMORtolA, con las de la MOR con intercambio y la del tolueno en fase gas. En las gráficas de DOS se ha corrido el nivel de Fermi de manera que coincida con el valor cero en las escalas de energía.

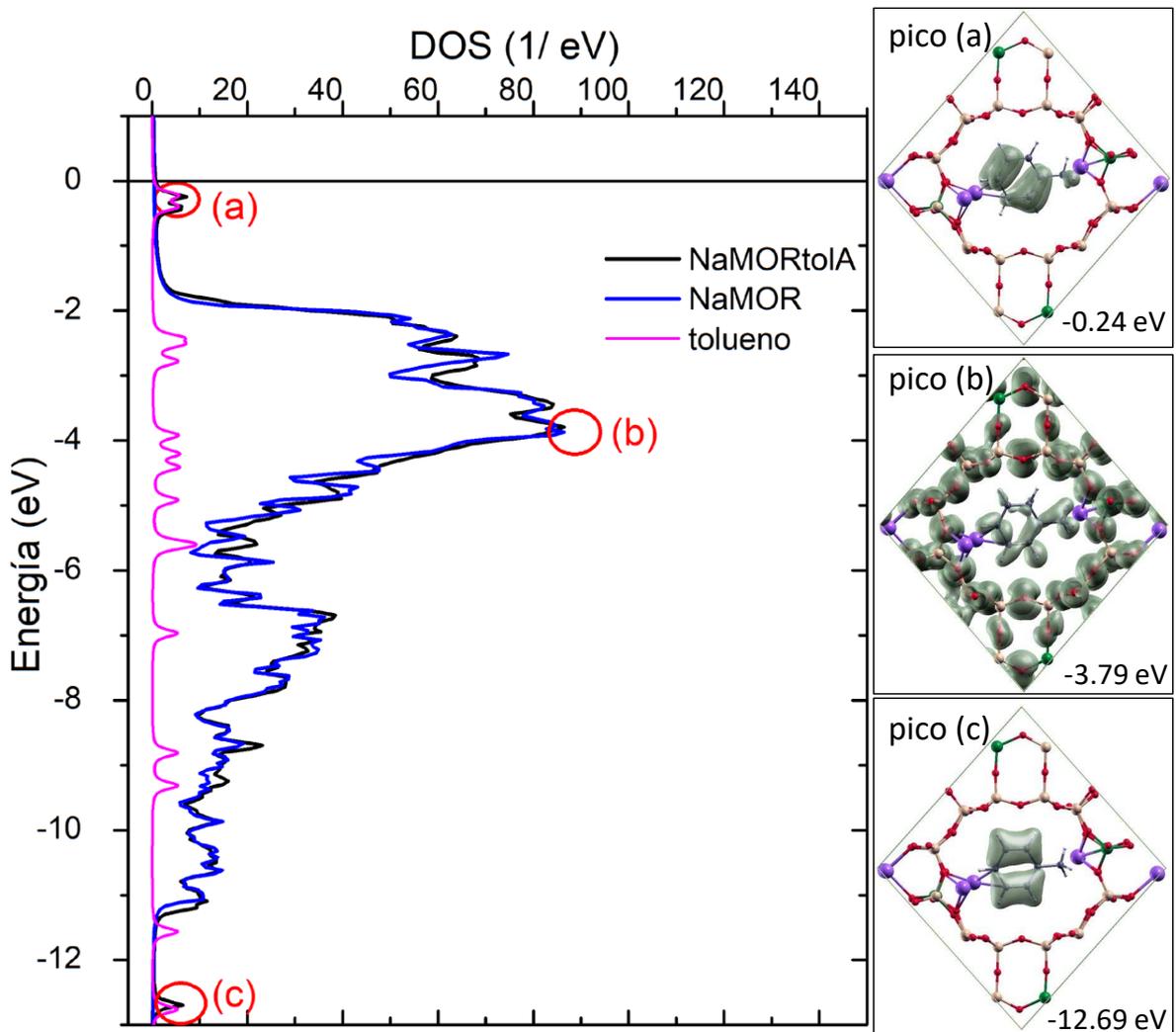


Fig. 5.17: Panel izquierdo: Densidad de estados de tolueno, NaMOR y NaMORtolA. Panel derecho: Densidad de carga del sistema NaMORtolA.

La distribución de carga electrónica en NaMORtolA: En el pico(a) con una energía de

-0.24 eV no se ve interacción y la contribución es netamente de los electrones de Orbitales π del tolueno. En el pico (b) con energía de -3.79 eV se observa la interacción de la matriz zeolítica con electrones de Orbitales ω del tolueno. Y el pico(c) con una energía de -12.69 eV no hay interacción, solo electrones de Orbitales ω del tolueno.

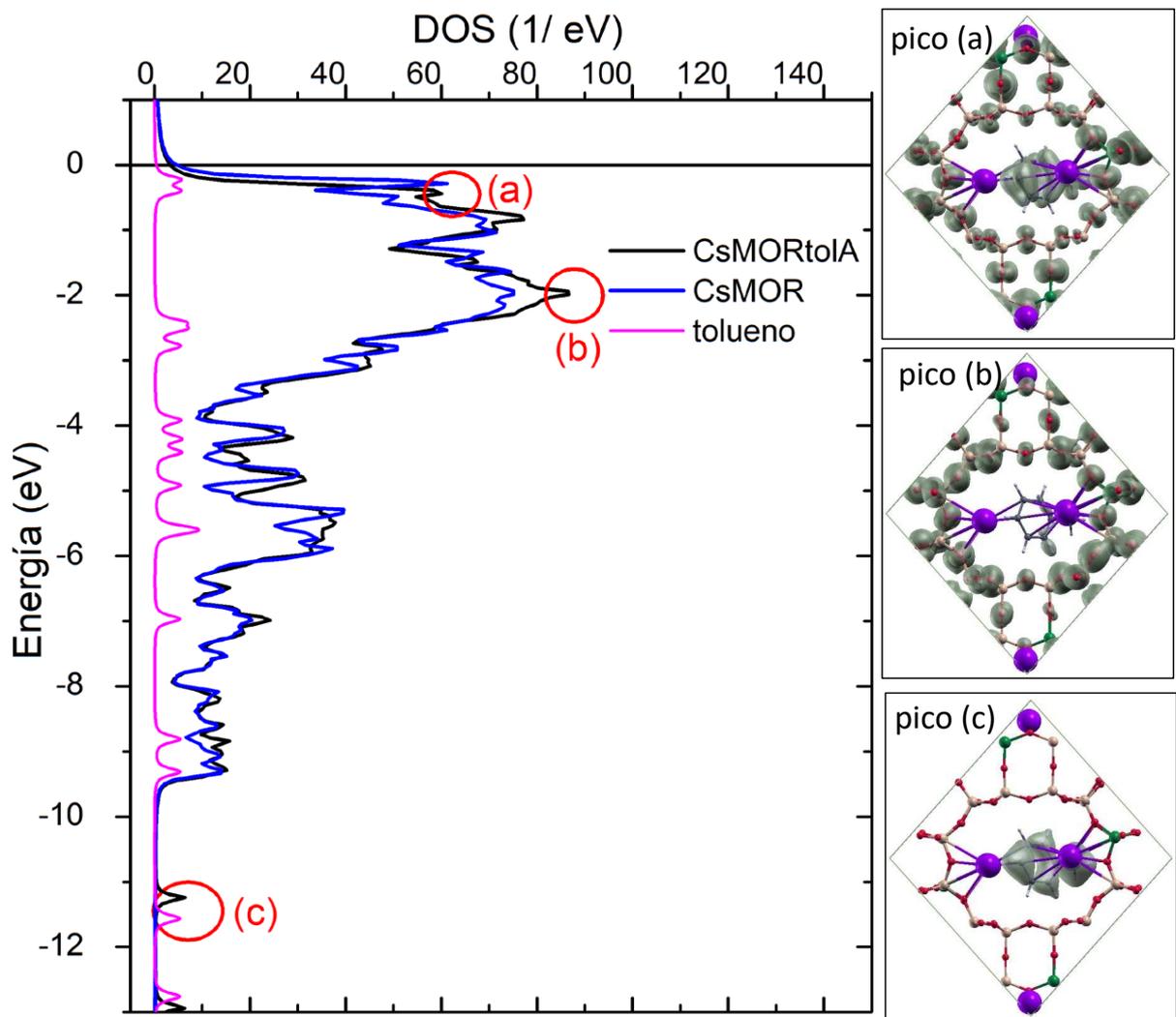


Fig. 5.18: Panel izquierdo: Densidad de estados de tolueno, CsMOR y CsMORtolA. Panel derecho: Densidad de carga del sistema CsMORtolA.

La distribución de carga electrónica en CsMORtolA: En el pico(a) con una energía de -0.43 eV se ve la mayor interacción encontrada de los electrones de Orbitales π con la red zeolítica (atribuido a la posición final de adsorción del tolueno). En el pico(b) con una energía de -1.98 eV la interacción de sitios básicos del oxígeno con los electrones de Orbitales ω . Y el pico(c) con energía de -11.24 eV no hay interacción, se encuentran la mezcla de mayormente electrones de Orbitales s y en menor medida de Orbitales ω (comparar con Fig. 5.16).

Los resultados indican que el grupo metilo del tolueno interactúa más fuertemente con sitios básicos cercanos a los cationes. La adsorción de tolueno en CsMOR se registra una mayor interacción debido a que el Cs^+ aporta una mayor carga al oxígeno terminal y genera sitios básicos más fuertes que favorecieron la adsorción en la mordenita.

Durante la adsorción, en la estructura NaMOR el tolueno no alcanzó a orientar completamente su nube electrónica hacia un catión de Na^+ , esto hace que en la DOS de NaMORtola se pueda observar en el intervalo de (-0.09 a -0.05 eV) dos picos característicos de electrones de Orbitales $_{\pi}$ (Ver Fig. 5.17).

Al comparar las zeolitas NaMOR y CsMOR, se tiene que con Cs el tolueno queda más retenido que en Na^+ , y esto puede deberse a que el Cs^+ tiene una electronegatividad más baja. Entonces tendrá una fuerza básica más alta que la de NaMOR. También estudios de desorción a temperatura programada (TPD) [77] encontraron que al modificar la muestra NaMOR con distinto agregado de Cs^+ , produce un aumento en la relación (moles desorbidos en el pico de mayor temperatura/moles desorbidos en el pico de menor temperatura), lo cual está en concordancia con una mayor interacción del tolueno a medida que aumenta la basicidad.

5.2.3 Energías de adsorción.

La energía de enlace o energía de adsorción del adsorbato con la superficie así como la geometría relativa, es fundamental en ciencia de superficies. El valor de energía de adsorción nos da idea de la estabilidad del adsorbato sobre la superficie. Puede ser medido a partir de experimentos calorimétricos o estimado a partir de experimentos de adsorción y desorción térmica.

La contribución de las energías de adsorción hace referencia al proceso en el cual las moléculas de gas (tolueno) son atrapadas o retenidas en la superficie interna del canal principal de la MOR. La energía de adsorción se calcula de la siguiente forma:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MORtol}} - (E_{\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}} + E_{\text{tolueno}}), \quad (5.1)$$

donde $E_{\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}}$ es la energía total de la MOR intercambiada con cationes iónicos, E_{tolueno} es la energía total de la molécula de tolueno aislada y $E_{\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MORtol}}$ es la energía total del sistema completo (MOR + tolueno). Definida de esta manera, un valor de energía de adsorción negativo significa que la especie es estable en la situación de adsorción.

En las interacciones de las moléculas adsorbidas con los átomos del canal de la zeolita, también están involucradas las fuerzas dispersivas o interacciones de van der Waals vdW entre los átomos extra red, en este caso tolueno, Na^+ y Cs^+ y los átomos de oxígeno de dicho canal [144] de esta forma la energía de adsorción, ecuación 5.1 debe ser corregida por dicha contribución.

5.2.3.1 Contribución de Van der Waals vdW.

El vdW en materiales nanoporosos desafían el modelado de los materiales de los primeros principios: el adsorbato se enlaza típicamente al anfitrión vía fisisorción, haciendo las interacciones vdW importantes. Por otra parte, el propio material huésped es típicamente un sistema extendido de tamaño considerable. Como tal, se necesitan métodos que pueden tratar sistemas extendidos y las interacciones vdW en el mismo pie de igualdad, esto es, una aplicación perfecta para vdW-DFT.

Es habitual en las simulaciones de procesos de adsorción, utilizar la aproximación rígida de zeolita. Las interacciones entre el tolueno y la zeolita para este caso tienen en cuenta las interacciones explícitas de dispersión solo con átomos de oxígeno (esto se justifica por el hecho de que los átomos de silicio y aluminio siempre están enterrados dentro del tetraedro de oxígeno). Sin embargo, para este trabajo se han considerado las interacciones electrostá-

ticas entre el adsorbato y todos los átomos que conforman la zeolita (Al-O-Si) incluyéndose los cationes de metal alcalino compensadores de carga ($M = Na^+$ y Cs^+) dejándose en libertad de movimiento. Lo cual implica una mayor complejidad y costo computacional.

Con el fin de estimar la contribución dispersiva, y dado que el método de la mecánica cuántica periódica se basa en los métodos DFT, donde la interacción de vdW no se calcula correctamente, se incluyó la corrección de vdW del tolueno adsorbido en los sistemas y así obtener una evaluación completa de esta contribución.

Entonces la energía de adsorción dispersiva corregida se expresa como:

$$E_{ads}^{corr} = E_{ads} + E_{vdW} \quad (5.2)$$

5.2.4 Energías de adsorción de tolueno en NaMOR.

Las energías de adsorción del tolueno adsorbido en la NaMOR se presentan en la Tabla 5.3 para los cuatro modelos de mordenitas sódicas, NaMOR1, NaMOR2, NaMOR3 y NaMOR4 analizados en el Capítulo anterior. Se comparan los dos métodos de aproximación LDA y GGA, y se presentan además las energías de adsorción con la corrección vdW, calculadas con dos funcionales diferentes.

De acuerdo con los resultados calculados dentro de la aproximación LDA la estructura NaMOR1 es la más favorable para la adsorción del tolueno, con una energía promedio de adsorción de -0.68 eV, para NaMOR3 y NaMOR4 son -0.57 y -0.17 eV, respectivamente. En el caso de la NaMOR2 que posee cuatro cationes extra red en el canal principal, el tolueno solamente pudo adsorberse en una posición (posición tolA), a diferencia de lo que ocurre en NaMOR3 que también tiene la misma cantidad de cationes extra red en ese canal. Esto ocurre porque los cationes en los sitios E^* de la estructura NaMOR2 están fuertemente ligados a la red, originando un centro básico fuerte lo que conlleva a que cuando se analizan las adsorciones con los toluenos en las orientaciones tolB y tolC, haya una fuerte interacción entre éste centro básico y los electrones π del tolueno haciendo que las estructuras se desestabilicen, como se describió en la Sección 4.2.1.2. Otra posible explicación es que se bloquea el canal debido a un impedimento estérico lo que limita el acceso de moléculas de gas de tamaño similar al tolueno, éste efecto se describe ampliamente en la literatura [145, 146].

Entonces, en las estructuras NaMOR1, NaMOR3 y NaMOR4 el tolueno se adsorbe en cualquiera de las tres orientaciones, y en los tres casos la NaMOR1 resultó ser el sistema que adsorbió de mejor manera al hidrocarburo. La adsorción del tolueno en NaMOR4 es energéticamente menos favorable debido a la ausencia de cationes extra red dentro del canal

principal.

Por otra parte, los resultados con la aproximación GGA la estructura NaMOR2 es más favorable para la adsorción de tolueno que NaMOR3, NaMOR1 y NaMOR4 con una energía promedio de adsorción de -3.37 eV, para NaMOR3, NaMOR1 y NaMOR4 son -2.88, -2.28 y -0.26 eV, respectivamente.

Dado que en los microporos de las estructuras de MOR sódicas aquí estudiadas, se inducen sustanciales interacciones de vdW con el tolueno huésped, se analizaron los resultados con respecto a estos efectos de largo alcance y en relación con resultados experimentales (Ver Tabla 5.3).

Tab. 5.3: Energías (en eV) de adsorción de tolueno para las tres geometrías de adsorción en cuatro modelos diferentes de MOR.

LDA	NaMOR1		NaMOR2		NaMOR3		NaMOR4	
	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}
tolA	-0.96	-2.00*	-1.16	-2.22*	-0.73	-1.82*	-0.33	-1.31*
		-1.74 $^\diamond$		-1.95 $^\diamond$		-1.54 $^\diamond$		-1.08 $^\diamond$
tolB	-0.47	-1.33*			-0.44	-1.36*	-0.14	-1.02*
		-1.12 $^\diamond$				-1.14 $^\diamond$		-0.81 $^\diamond$
tolC	-0.62	-1.37*			-0.54	-1.42*	-0.03	-0.78*
		-1.19 $^\diamond$				-1.20 $^\diamond$		-0.61 $^\diamond$
Promedio	-0.68	-1.57*			-0.57	-1.53*	-0.17	-1.04*
		-1.35 $^\diamond$				-1.29 $^\diamond$		-0.83 $^\diamond$
GGA	NaMOR1		NaMOR2		NaMOR3		NaMOR4	
	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}
tolA	-0.82	-2.05*	-2.49	-3.71*	-2.96	-4.27*	-0.70	-1.81*
		-1.75 $^\diamond$		-3.41 $^\diamond$		-3.92 $^\diamond$		-1.55 $^\diamond$
tolB	-2.83	-3.96*	-3.82	-5.01*	-2.72	-3.98*	0.06	-0.67*
		-3.68 $^\diamond$		-4.71 $^\diamond$		-3.66 $^\diamond$		-0.50 $^\diamond$
tolC	-3.18	-4.24*	-3.81	-4.69*	-2.96	-3.78*	-0.14	-0.87*
		-3.98 $^\diamond$		-4.97 $^\diamond$		-3.57 $^\diamond$		-0.71 $^\diamond$
Promedio	-2.28	-3.41*	-3.37	-4.56*	-2.88	-4.01*	-0.26	-1.12*
		-3.14 $^\diamond$		-4.27 $^\diamond$		-3.71 $^\diamond$		-0.92 $^\diamond$

Exptl -0.23 (Calor de adsorción) en NaMOR Si/Al=6.5 ref. [77]

-1.39 (Calor de adsorción) en NaMOR Si/Al=20 ref. [147]

Conjunto de bases * TPSS, $^\diamond$ PBE.

En los resultados mostrados en la tabla se consideraron los Funcionales de Tao, Perdew, Staroverov y Scuseria (TPSS), y el de Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE), elegidos debido a que se han evaluado como referencia para muchos sistemas durante décadas, son las funcionales más usadas y de mejores resultados comprobados [148–152]. Se puede observar

que el funcional PBE proporciona valores significativamente menores para las energías de adsorción corregida E_{ads}^{corr} en comparación con los obtenidos con el funcional TPSS. Además, los valores de E_{ads}^{corr} dan una corrección de energía dispersiva negativa del orden de 0.7 - 0.8 eV. Este valor es consistente con la corrección de alrededor de 0.5 eV reportados para sistemas de mordenita similares (pero no iguales) [153, 154] y no cambian las condiciones relativas de adsorción.

Experimentalmente, se informa el calor de adsorción de tolueno en NaMOR un valor de -0.23 eV (-22.5 kJ/mol) para una mordenita con una relación molar de 6.5 [77] y -1.39 eV (-134 kJ/mol) para una estructura con una relación molar de 20 [147]. Experimentalmente no es posible tener acceso a la orientación de cada molécula adsorbida dentro de una zeolita dada y luego el valor experimental de hecho es un promedio de todas las posibles situaciones de adsorción. Todo el rango de valores reportados aquí es compatible con los datos experimentales. Para informar un valor teórico único se requiere un promedio. Como los cálculos se realizaron a $T = 0\text{K}$, un promedio simple no ponderado parece ser la opción para dar una estimación temprana de la fuerza de la adsorción. La E_{ads} promedio de LDA (GGA) es -0.54 eV (-2.20 eV). El promedio simple supone que todos los sitios tienen la misma probabilidad de ocurrir. Esto es claramente una suposición drástica incluso en $T = 0\text{K}$. Por ejemplo, mientras que finalmente todos los átomos son libres de moverse hasta alcanzar un mínimo local de energía, la posición inicial tolA es una posición en la cual el tolueno no le favorece su desplazamiento dentro del canal principal MC, siendo entonces una posición químicamente menos probable y luego su peso en el promedio será sobreestimado. Además, como los experimentos se realizan principalmente a temperatura ambiente, se espera que las intensidades calculadas de la adsorción sean mayores que las reales. Una estimación más realista es realizar un promedio ponderado de Boltzmann. Esta alternativa significa combinar cálculos DFT con dinámica molecular (MD) [124, 125] o Monte Carlo [155] para incorporar efectos de temperatura.

A pesar de que este no es el alcance de este análisis en particular, se puede informar un DFT-MD preliminar. Para la estructura NaMOR3 y estableciendo la temperatura del sistema en $T = 298\text{K}$, la variación en la energía total ΔE es 1.2 eV/celda unidad para la posición tolA, 0.6 eV/celda unidad para tolB y 0.9 eV/celda unidad para tolC. Por lo tanto, como el peso de Boltzmann es $\exp(-\Delta E/k_b T)$, el promedio ponderado por la temperatura está muy cerca del valor de tolB ya que los otros dos están lo suficientemente separados como para tener un peso estadístico significativo. Se esperan comportamientos similares en los otros adsorbentes.

5.2.5 Energías de adsorción de tolueno en $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$.

Los valores de energía de adsorción para la sustitución de Cs^+ se resumen en la Fig. 5.19 y en la Tabla 5.4. Nuevamente, y aunque es la situación de adsorción menos probable debido a la geometría muy bloqueada, (tolA) es la posición que adsorbe más fuertemente el tolueno. Con la aproximación LDA, para $x=0.75; 1$, cuando los cationes Cs^+ migran de los sitios A a B, el tolueno no es adsorbido eficientemente en la orientación tolB y para la posición tolC ocurre tal interacción anfitrión-huésped que toda la estructura es inestable. En estos dos últimos casos, un obstáculo estérico efectivo que bloquea el canal ocurre debido a la reubicación de iones con alto radio iónico, como el Cs^+ [145, 146].

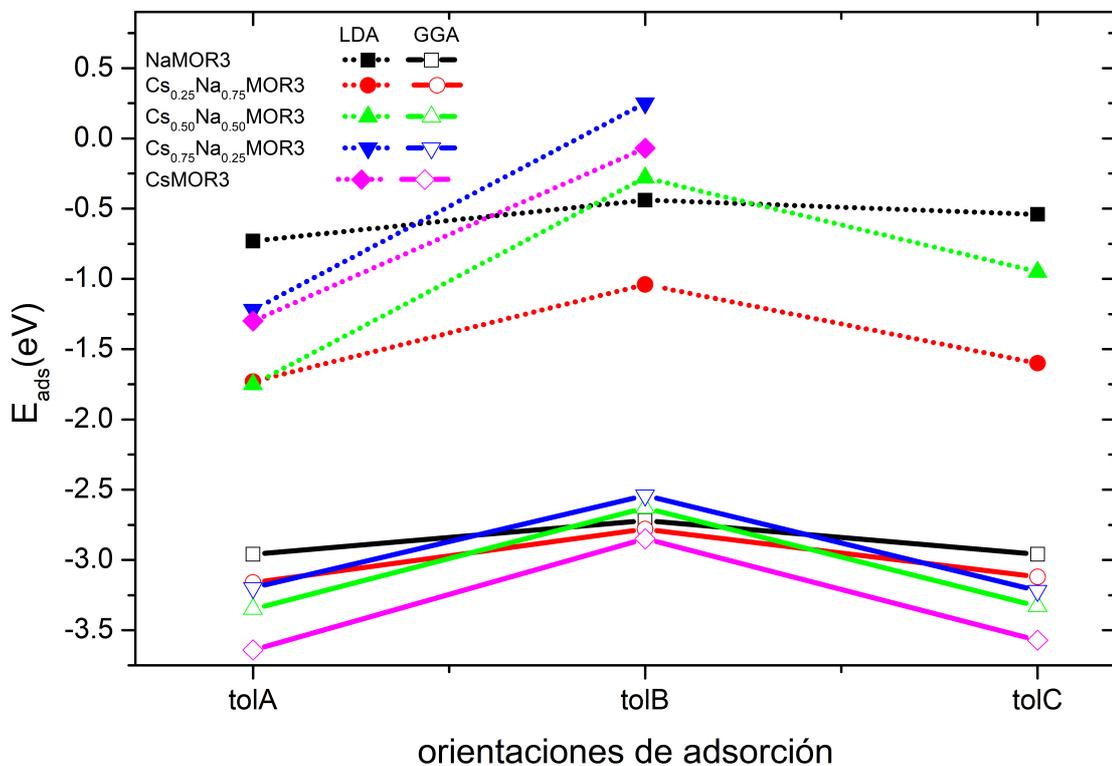


Fig. 5.19: Energías (en eV) de adsorción en las diferentes orientaciones tolA, tolB y tolC. Símbolos sólidos corresponden a la aproximación LDA y símbolos vacíos a la aproximación GGA.

La lectura de la energía de adsorción promedio nos indica que se logra una mayor eficiencia de adsorción con las composiciones $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}$ y hasta un $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}$ de intercambio, más allá de estos valores están la zeolita completamente intercambiada con sodio NaMOR y la intercambiada con cesio CsMOR por encima de $\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.25}$. La corrección vdW en todos los casos es de aproximadamente 1.0 y 0.8 eV para los funcionales TPSS y PBE, respectivamente, siguiendo las mismas tendencias que los resultados anteriores.

Tab. 5.4: Energías (en eV) de adsorción de tolueno para $Cs_xNa_{1-x}MOR3$ ($x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$).

LDA	$x = 0$		$x = 0.25$		$x = 0.50$		$x = 0.75$		$x = 1$	
	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}
		-1.82*		-2.90*		-2.90*		-2.27*		-2.59*
tolA	-0.73	-1.54 $^\diamond$	-1.73	-2.59 $^\diamond$	-1.75	-2.59 $^\diamond$	-1.22	-2.00 $^\diamond$	-1.30	-2.23 $^\diamond$
		-1.36*		-1.98*		-1.29*		-0.61*		-0.93*
tolB	-0.44	-1.14 $^\diamond$	-1.04	-1.74 $^\diamond$	-0.28	-1.03 $^\diamond$	0.25	-0.40 $^\diamond$	-0.07	-0.82 $^\diamond$
		-1.19*		-2.62*		-1.95*				
tolC	-0.30	-0.97 $^\diamond$	-1.60	-2.36 $^\diamond$	-0.95	-1.69 $^\diamond$				
		-1.46*		-2.50*		-2.05*		-0.96*		-1.17*
Promedio	-0.49	-1.22 $^\diamond$	-1.46	-2.23 $^\diamond$	-1.00	-1.77 $^\diamond$	-0.32	-0.80 $^\diamond$	-0.45	-1.02 $^\diamond$
GGA	$x = 0$		$x = 0.25$		$x = 0.50$		$x = 0.75$		$x = 1$	
	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}	E_{ads}	E_{ads}^{corr}
		-4.27*		-4.41*		-4.63*		-4.47*		-4.93*
tolA	-2.96	-3.92 $^\diamond$	-3.16	-4.09 $^\diamond$	-3.35	-4.30 $^\diamond$	-3.20	-4.14 $^\diamond$	-3.64	-4.59 $^\diamond$
		-3.98*		-4.12*		-3.63*		-3.53*		-3.86*
tolB	-2.72	-3.66 $^\diamond$	-2.78	-3.78 $^\diamond$	-2.63	-3.38 $^\diamond$	-2.54	-3.28 $^\diamond$	-2.85	-3.60 $^\diamond$
		-3.78*		-4.19*		-4.40*		-4.26*		-4.62*
tolC	-2.96	-3.57 $^\diamond$	-3.12	-3.91 $^\diamond$	-3.33	-4.12 $^\diamond$	-3.22	-3.99 $^\diamond$	-3.57	-4.34 $^\diamond$
		-4.01*		-4.24*		-4.22*		-4.09*		-4.47*
Promedio	-2.88	-3.71 $^\diamond$	-3.02	-3.93 $^\diamond$	-3.10	-3.93 $^\diamond$	-2.98	-3.80 $^\diamond$	-3.36	-4.18 $^\diamond$

Conjunto de bases * TPSS, $^\diamond$ PBE.

5.3 Calorimetría de barrido diferencial (DSC).

El análisis entálpico de barrido se usó para determinar la adsorción ó pérdida de calor en el proceso de adsorción. Se realizó a través del registro de la diferencia de los cambios entálpicos entre el sistema combinado (tolueno puro + zeolita) cuando se incrementó la temperatura. El experimento consiste en aumentar la temperatura en forma simultánea y que la misma sea la misma tanto en la referencia como en la muestra. Para eso el sistema

posee un compensador de potencia que es la registrada. La diferencia de potencia se registra en $mW = mJ/s$. Esta es transmitida a la computadora como $\Delta H/\Delta T$.

Para la calibración del equipo un calorímetro Mettler Toledo 821, se utilizó un patrón de Indio con alta pureza, elegido por ser un metal con entalpía y punto de fusión bien conocidos, ($\Delta H_{\text{fusión}} = 28.55 \text{ J/g}$; p.f. = 429.8 K).

En el experimento se usaron 12 mg de zeolita y se agregaron diferentes cantidades de tolueno para cambiar los micromoles de tolueno adsorbido. Las cantidades de tolueno fueron: 0.5, 1.4, 3.2, 5.0, 8.0 y 10.0 mg, respectivamente. Cada análisis se realiza colocando las zeolitas impregnadas con tolueno, en un crisol de aluminio con un agujero para asegurar la evaporación de la muestra, y se calentó bajo un flujo de gas N_2 (25 ml min^{-2}). La rampa de calentamiento utilizada en el escaneo fue de $10^\circ\text{C min}^{-1}$ de 25°C a 450°C . Del mismo modo, se midieron zeolita y tolueno puro. Se obtuvieron gráficos de energía de desorción versus temperatura (o tiempo) y luego se calcularon los calores de transición, que son proporcionales al área bajo la curva.

A partir del calor de transición que surge de los experimentos DSC, la energía de desorción se calculó de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$E_{\text{int}} = E_{\text{zeolita+tolueno}} - (E_{\text{zeolita}} + E_{\text{tolueno}}) \quad (5.3)$$

siendo E_{int} la energía de desorción aparente, $E_{(\text{zeolita+tolueno})}$ la energía del sistema adsorbido, E_{zeolita} la energía del sólido sin tratamiento y E_{tolueno} la energía para el tolueno aislado. Definido de esta manera, E_{int} es una energía de desorción, de modo que un valor positivo significa que el sistema combinado es más estable que la suma del adsorbato y el adsorbente aislados.

Los resultados de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) para dos zeolitas diferentes, NaMOR y CsNaMOR con un 7% de Cs en peso (que es equivalente a un $x \approx 0.30$) miden la desorción, el valor obtenido tiene el signo opuesto al calculado con la ecuación (5.1).

E_{int} vs ξ , siendo ξ la relación entre los moles de tolueno y los moles de zeolita se muestran en la Fig. 5.20. Cuando aumenta la cantidad de tolueno, la energía de interacción (desorción) aumenta hasta que se obtiene un valor constante.

El punto de cruce en el que ocurre da cuenta de la cantidad total de tolueno adsorbido en la muestra. Se puede observar que la muestra con cesio tiene una mayor energía de interacción que la muestra de NaMOR (2.05 eV y 1.88 eV, respectivamente). Esto podría deberse al hecho de que el átomo de cesio tiene una densidad electrónica mayor que la del sodio, generando una mayor interacción con la molécula de tolueno. Estos resultados

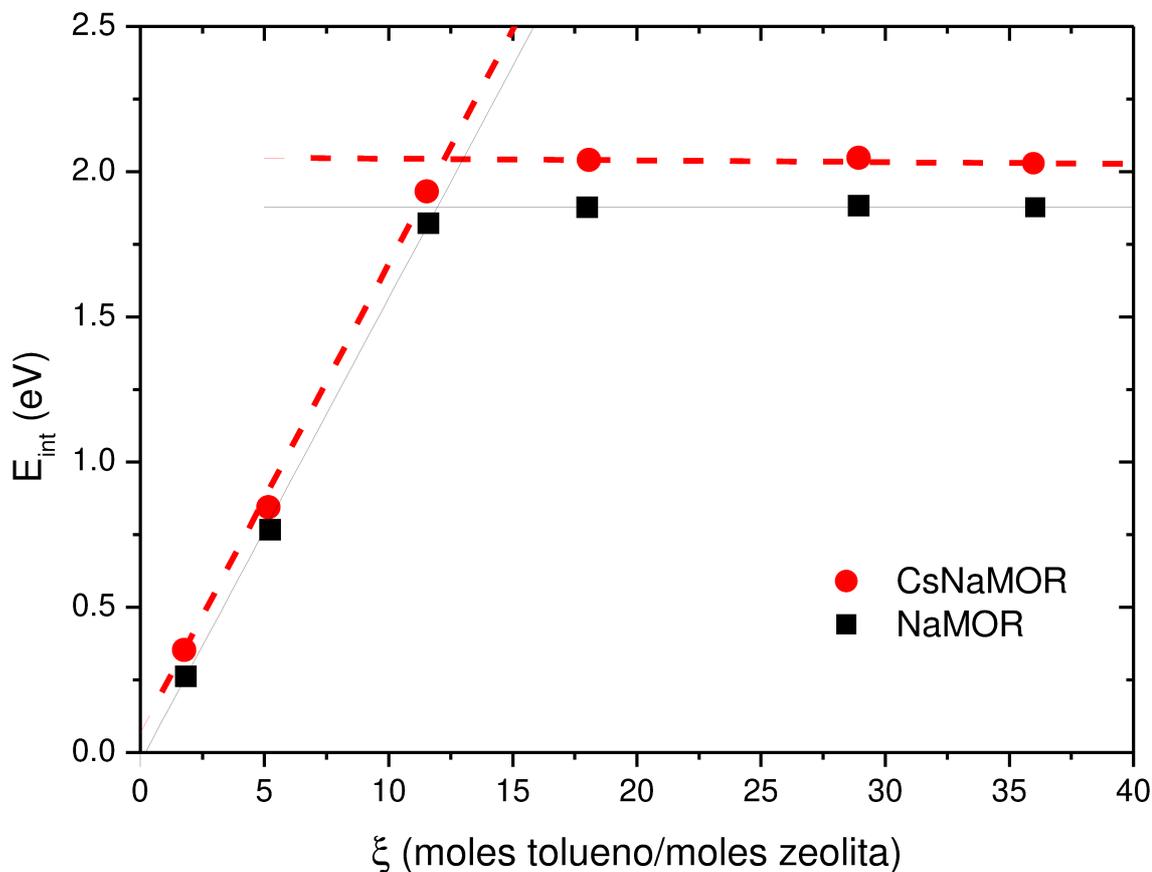


Fig. 5.20: Energía de interacción o desorción en función de la cantidad de tolueno.

tienen la misma tendencia que los resultados teóricos resumidos en las Tablas 5.3 y 5.4. La sustitución de Cs implica un doble efecto: aumenta la energía de interacción de 1.88 eV a 2.05 eV y el tolueno total absorbido de $\xi = 12.0$ a $\xi = 12.4$.

5.4 Espectroscopía FTIR de tolueno gaseoso y adsorbido en $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR}$.

La espectroscopía infrarroja (IR), es una técnica apropiada para identificar los grupos funcionales presentes en el espectro de vibraciones del tolueno adsorbido. De este modo, de la lectura del espectro de frecuencias de vibración se puede extraer información adicional cualitativa y cuantitativa de las diferentes situaciones de adsorción. En esta sección y continuando con los objetivos trazados a esta tesis se hace una descripción de los resultados obtenidos de la caracterización de las especies adsorbidas de tolueno en $\text{Cs}_{0.30}\text{NaMOR}$ mediante espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform*

Infrared Spectroscopy), esta técnica de estudio de adsorción y desorción fue descrita en detalle en la Sección 3.2.3. Los espectros de tolueno adsorbido (C₆H₅CH₃) se registraron a temperatura ambiente, a 50°C y 75°C con el propósito de estudiar la estabilidad térmica de la adsorción a bajas temperaturas.

En la Fig. 5.21 se presenta el espectro FTIR del tolueno fase gas (20 mmHg, en N₂, presión total 600 mmHg), reportado en la biblioteca electrónica NIST Chemistry Webbook [143] correspondiente a las vibraciones de la molécula tolueno.

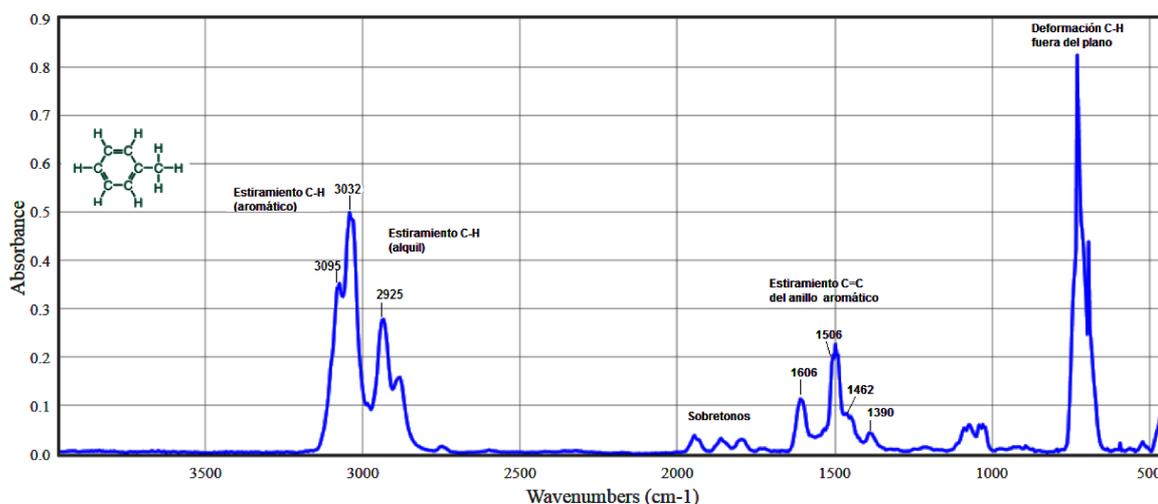


Fig. 5.21: FTIR de tolueno en fase gas [143].

En fase gas, el tolueno presenta regiones características pertenecientes a un hidrocarburo aromático, las cuales son:

- Región 3100-3000 cm⁻¹: Estiramiento del =C-H aromático.
- Región 3000-2800 cm⁻¹: Estiramiento del =C-H alquilo.
- Región 2000-1650 cm⁻¹: Sobretonos (en forma de peineta)
- Región 1630-1400 cm⁻¹: Estiramiento C=C del esqueleto anular.

En la misma Figura se encuentran demarcadas las siguientes bandas: 3099, 3032, 2925, 1606, 1506, 1462, 1450 y 1390 cm⁻¹. En la región de elevados números de onda, la señal de gran intensidad a 3032 cm⁻¹ corresponde al estiramiento =C-H del anillo aromático del tolueno, mientras que la banda a 2925 cm⁻¹ es asignada al estiramiento -C-H del grupo metilo. En la región de menores números de onda, las señales a 1606, 1506 y 1450 cm⁻¹ se deben a los modos vibracionales del estiramiento C=C del anillo aromático, mientras que las bandas a 1462 y 1390 cm⁻¹ son asignadas a la deformación del enlace C-H del grupo metilo.

5.4.1 Tolueno adsorbido a 50°C en $\text{Cs}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{MOR}$.

En esta sección se hace referencia a los resultados obtenidos mediante espectroscopía FTIR de las especies de tolueno adsorbidas y de la interacción con las especies de Na^+ y Cs^+ presentes en $\text{Cs}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{MOR}$.

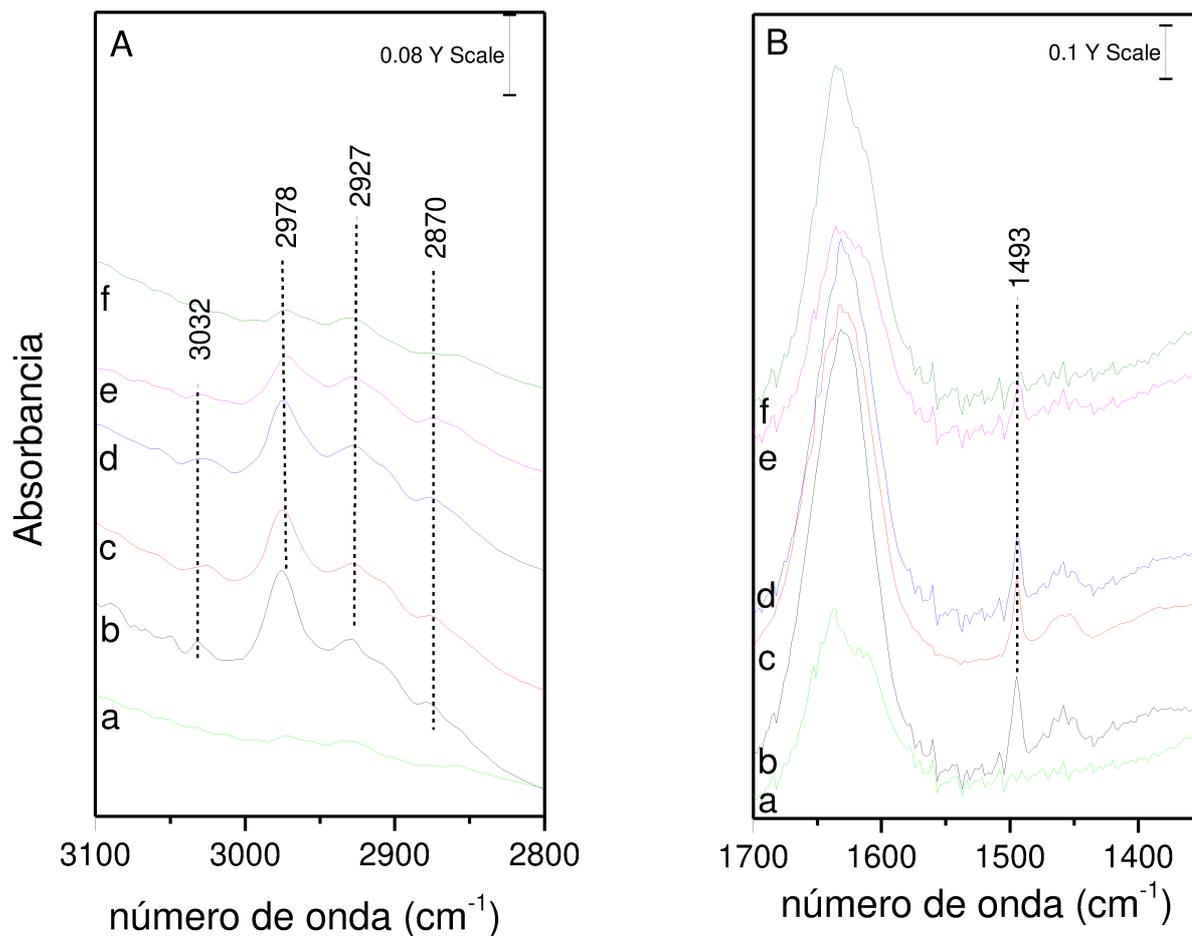


Fig. 5.22: FTIR de tolueno adsorbido en una muestra $\text{Cs}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{MOR}$. A región espectral entre 3100-2700 cm^{-1} y B región espectral entre 1700-1300 cm^{-1} . a) Sólido deshidratado sin tolueno a 50°C ; b) Después de la adsorción de tolueno a 50°C y purgar en flujo de He; Después del barrido con He (10 min) a: c) 50°C ; d) 100°C ; e) 150°C y f) 150°C .

La Fig. 5.22 muestra los espectros de tolueno adsorbido a 50°C y desorbido a distintas temperaturas sobre $\text{Cs}_{0.30}\text{NaMOR}$ en dos regiones espectrales: entre 3100-2800 cm^{-1} (Fig. 5.22.A), y la región entre 1700-1300 cm^{-1} (Fig. 5.22.B).

En la región espectral de elevados números de onda, se observa una banda débil a 3032 cm^{-1} que corresponden al estiramiento $=\text{C-H}$ del anillo aromático del tolueno. Por debajo de 3000 cm^{-1} , las señales a 2927 y 2870 cm^{-1} se deben al estiramiento $-\text{C-H}$ del anillo aromático y del grupo metilo. En la región de bajos números de onda, hay una señal a 1493 cm^{-1} correspondiente a los modos vibracionales del estiramiento $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático

interactuando con los iones Na^+ y Cs^+ pertenecientes al soporte de mordenita. Esta señal exhibe un corrimiento de 13 cm^{-1} hacia menores números de onda en comparación con el tolueno en fase gas, cuya señal aparece a 1506 cm^{-1} (ver Fig. 5.21).

5.4.2 Tolueno adsorbido a 75°C en $\text{Cs}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{MOR}$.

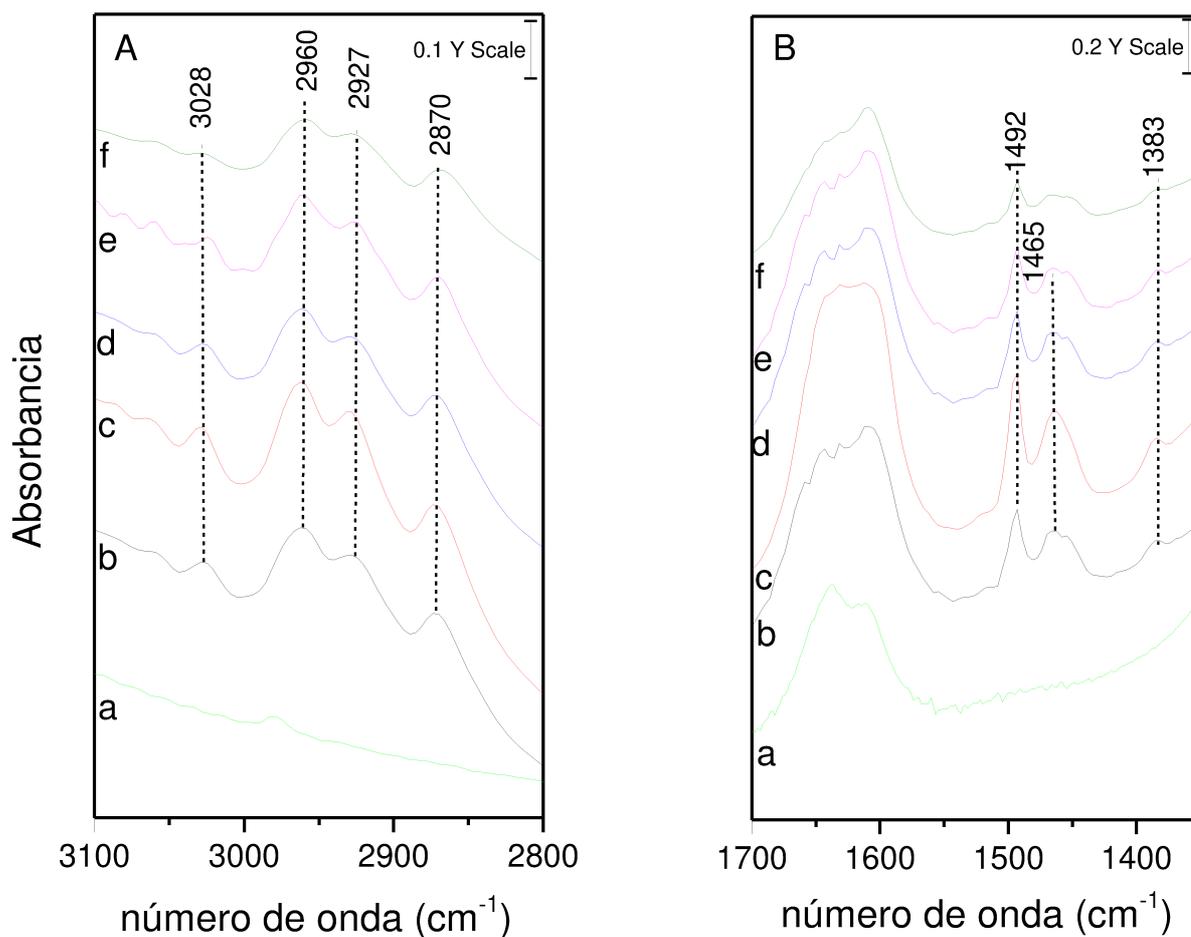


Fig. 5.23: FTIR de tolueno adsorbido en una muestra $\text{Cs}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{MOR}$. A región espectral entre $3100\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ y B región espectral entre $1700\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$. a) Sólido deshidratado sin tolueno a 75°C ; b) Después de la adsorción de tolueno a 75°C y purgar en flujo de He; Después del barrido con He (10 min) a: c) 50°C ; d) 100°C ; e) 150°C y f) 200°C .

La Fig. 5.23 muestra los espectros FTIR de tolueno adsorbido a 75°C y desorbido en flujo de inerte a 50 , 100 , 150 200°C en una muestra de $\text{Cs}_{0.30}\text{Na}_{0.70}\text{MOR}$. En la región de alto número de onda (Fig. 5.23.A), aparecen tres bandas (2927 cm^{-1}), correspondientes al estiramiento asimétrico y (2870 cm^{-1}) simétrico, respectivamente, del grupo metilo del tolueno y solo una banda por encima de los 3000 cm^{-1} asignada al estiramiento $=\text{C-H}$. Estas bandas presentaron alta estabilidad a bajas temperaturas.

En la zona espectral correspondiente a bajo número de onda (ver Fig. 5.23.B) aparece una banda bien definida e intensa a 1492 cm⁻¹ y corresponde al modo vibracional del estiramiento C=C del anillo aromático. Además, se aprecia una banda ancha centrada en 1465 cm⁻¹ junto a otra señal en 1383 cm⁻¹ que se debilita con el aumento de la temperatura, bandas asignadas a la deformación asimétrica del enlace -C-H del grupo metilo en la molécula de tolueno [156] e interacción del metilo y los sitios ácidos de Lewis de la zeolita [157]. Estas dos bandas no aparecen en los espectros tolueno adsorbido a 50°C (ver Fig. 5.22.B). En la Fig. 5.23.B también se observa una banda ancha entre 1680-1580 cm⁻¹ propia de la zeolita y un pequeño hombro a 1630 cm⁻¹ característico de agua residual.

Se encontró que el tolueno se estabiliza en la superficie de la MOR principalmente a través de la interacción entre los electrones π del anillo aromático y los cationes alcalinos de Na⁺ y/o Cs⁺. Palomares y col. [158] sugirió que otro factor que parece influir en la distribución de electrones dentro de la molécula de tolueno es la activación del átomo de carbono del grupo metilo en tolueno, principalmente del enlace de hidrógeno entre el grupo metilo y los oxígenos de la red. Esto último da como resultado el alargamiento de uno de los enlaces C-H de metilo que interactúan con los átomos de oxígeno de la red zeolítica.

5.5 Modos de Vibración y análisis de tolueno en fase gas y adsorbido en Cs_{0.25}Na_{0.75}MOR.

En esta sección se describen los modos vibratorios de tolueno adsorbido, que se obtienen a partir de valores propios de la matriz dinámica, el dopaje que se analizó fue la de Cs_{0.25}Na_{0.75}MOR (elegida por ser el de intercambio en Cs⁺ más cercano a la muestra experimental y de este manera poder comparar resultados).

Los elementos de la matriz se definen como segundas derivadas de la energía con respecto a la geometría. Las primeras derivadas con respecto a la geometría son fuerzas. Las segundas derivadas se obtienen a partir de las diferentes fuerzas y desplazamientos. Es decir, luego de haber obtenido la optimización del sistema completo (Cs_{0.25}Na_{0.75}MOR + tolueno), a este se le van moviendo átomos en una primera dirección y se realiza un cálculo de auto-consistencia SCF, después de ese movimiento con los mismo átomos pero en dirección opuesta se vuelve a hacer el cálculo de SCF. Luego evalúa el elemento de la matriz como la diferencia de estas dos fuerzas divididas por el desplazamiento. Este procedimiento se repite para cada dirección y cada átomo del sistema de adsorción. Para calcular los modos de vibración, la matriz dinámica se pondera en masa.

Esta es una herramienta muy ventajosa que nos permite identificar una a una las vibraciones asociadas al tolueno adsorbido en mordenitas modificadas, como se puede apreciar en la Fig.5.24.

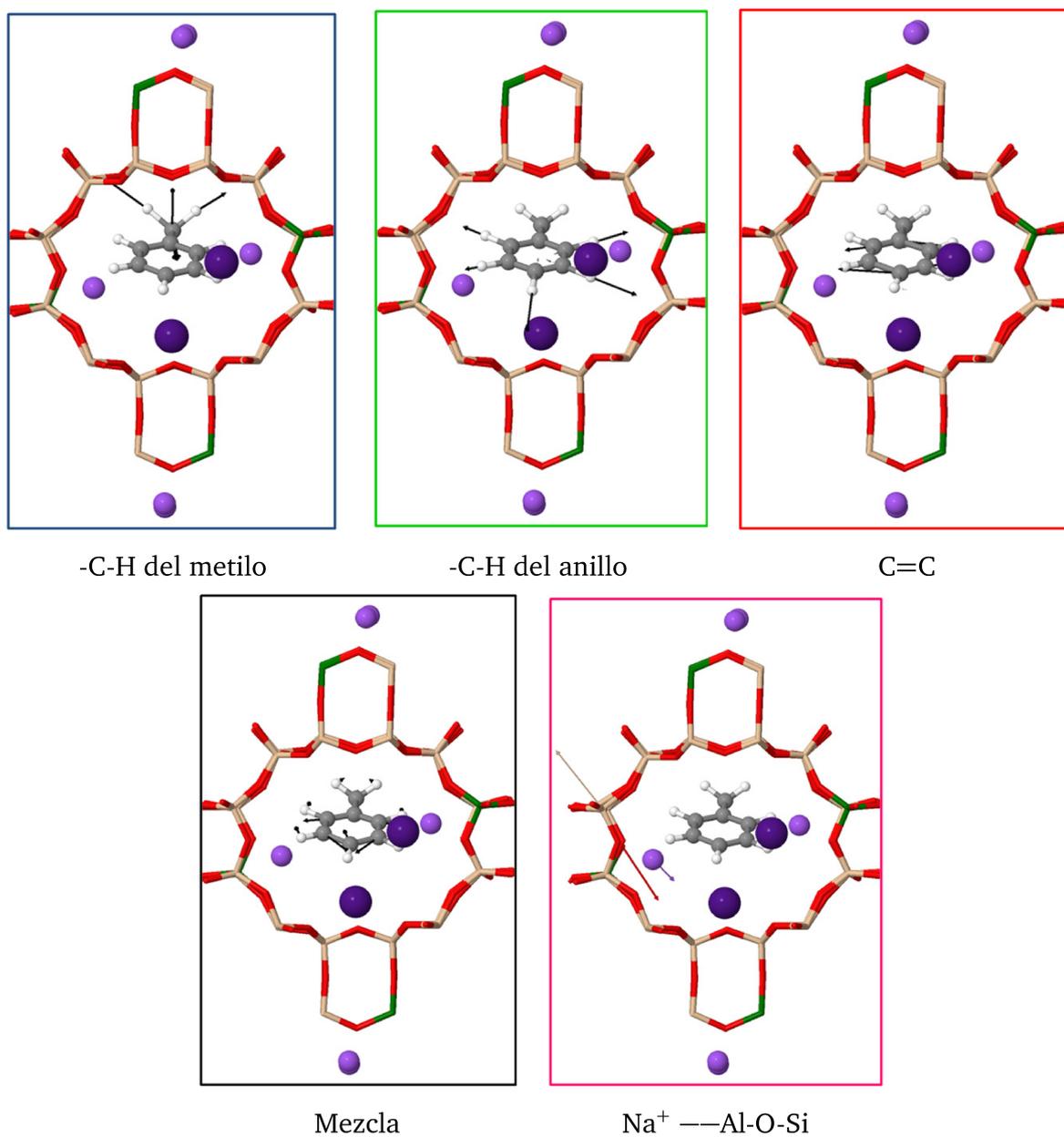


Fig. 5.24: Modo vibracional de Estiramiento.

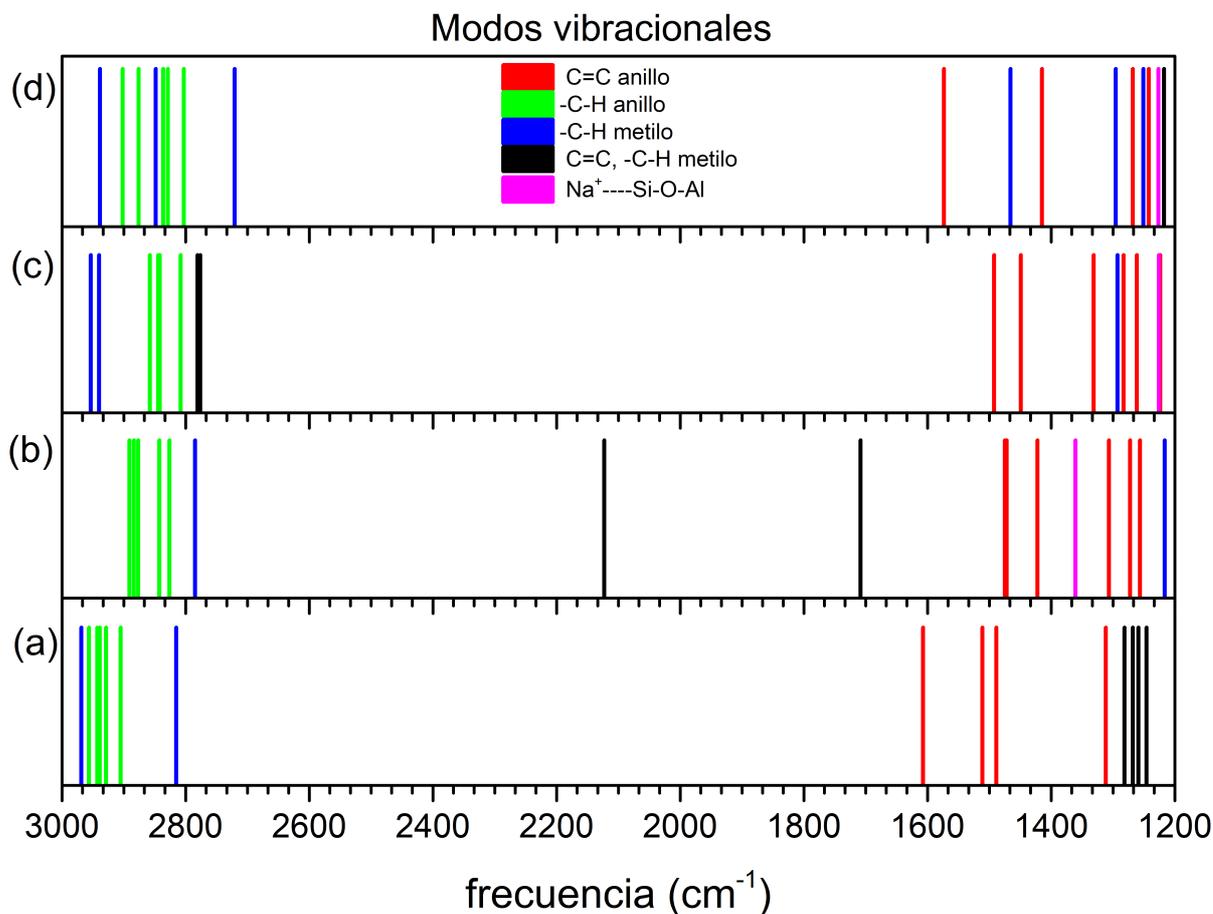


Fig. 5.25: Identificación de modos vibracionales de 3000 a 1200 cm⁻¹: (a) tolueno fase gas, y toluenos adsorbidos en Cs_{0.25}Na_{0.75}MOR; (b) tolA, (c) tolB y (d) tolC. Estiramiento -C-H del anillo aromático (línea verde) y del grupo metilo (línea azul), estiramiento C=C del anillo aromático (línea roja), estiramiento C=C y -C-H del metilo (línea negra) y vibración Na⁺—Si-O-Al (línea magenta).

En la Fig. 5.25.(a) se informan los modos vibratorios de un tolueno en fase gas en regiones bien delimitadas, la región comprendida entre los 1280 a 1200 cm⁻¹ se observan los modos 1281, 1268, 1258 y 1245 cm⁻¹ como una mezcla de deformaciones asimétricas de los enlaces C=C y -C-H del grupo metilo. En la región de frecuencias comprendida de los 1800 a 1300 cm⁻¹ se identificaron cuatro modos a saber: 1607 cm⁻¹ como una vibración fuerte de enlace C=C del grupo metilo y el anillo bencénico, los modos 1511, 1488 y 1311 cm⁻¹ a vibraciones C=C del anillo aromático. Y para la región de frecuencias de 3000 a 2700 cm⁻¹ se encontraron vibraciones concernientes a estiramiento -C-H del anillo aromático y del grupo metilo, estos resultados están en total acuerdo a los reportados en el NIST (ver Fig. 5.21).

En Fig. 5.25.(b), (c) y (d) se tiene los modos de vibración de un tolueno adsorbido en la

estructura $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$ para las posiciones (tolA), (tolB) y (tolC), respectivamente. En todos los sistemas de tolueno adsorbido se muestra la generación de más modos resultantes que en su fase gaseosa, esto es debido a que además de la interacción del anillo aromático con el fragmento de metilo, ahora se suma la interacción de éste con la red zeolítica y las del zeolita misma (demarcadas en color magenta).

Las bandas de absorción 1474 , 1492 y 1573 cm^{-1} como se muestra en la Fig. 5.25.(b), (c) y (d), respectivamente, son vibraciones $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático que se desplazaron a un número de frecuencia inferior en comparación con la del tolueno gaseoso a 1607 cm^{-1} . Este desplazamiento de la banda podría atribuirse a los cambios en la distribución electrónica y la simetría del anillo aromático cuando interactúa con la estructura de zeolita [159], como se observó en las geometrías de adsorción de tolueno (ver 5.2.1.4) la posición (tol A) durante la dinámica, este realiza un gran desplazamiento para orientar sus orbitales π hacia un catión de Cs^+ .

5.6 Conclusiones.

Se analizaron tres diferentes posiciones de adsorción del tolueno dentro de las diferentes estructuras de mordenitas, y se encontró una adsorción estable cuando los electrones π del anillo aromático tienen una interacción directa con los cationes intercambiables de Na^+ y Cs^+ en el canal principal.

El estudio de cargas mostró que el intercambio con iones alcalinos más pesados, como Cs^+ , aumenta ligeramente la basicidad en la estructura, generando centros básicos fuertes. Entonces CsMOR presenta una fuerza básica más alta que la de NaMOR.

Durante la adsorción, en la estructura NaMOR el tolueno no alcanzó a orientar completamente su nube electrónica hacia un catión de Na^+ , esto hace que en la Densidad de Estados (DOS) de NaMORtolA se puede observar dos picos característicos de electrones de Orbitales π aislados. Por otro lado, cuando el tolueno es adsorbido en la mordenita sustituida con cesio, la molécula puede rotar suficientemente como para interactuar con los cationes aportando un pico mezcla en la DOS del conjunto.

A través de la lectura de la energía de adsorción promedio se infiere que el intercambio con Cs^+ en la estructura hace una difusión molecular más obstaculizada. Y se reporta como valor promedio de energía adsorción de tolueno de -0.63 eV (-1.34 eV con correcciones dispersivas) que luego está en un muy buen acuerdo con la evidencia experimental.

Mediante la comparación entre los espectros obtenidos a través de la técnica IR y los modos de vibración calculados de forma teórica, se pudieron identificar una a una las vibra-

ciones asociadas al tolueno en fase gas y fase adsorbida. Se encontró para todos los casos que, en la fase adsorbida el modo de vibración correspondiente al estiramiento fuerte del doble enlace del anillo aromático, se corre hacia menores número de onda con respecto al pico correspondiente en la fase gas.

CAPÍTULO 6

Adsorción de CO₂ en Cs_xNa_{1-x}MOR

6.1 Introducción

La demanda energética sigue en aumento conforme el rápido incremento en la población y los avances tecnológicos. El consumo de considerables cantidades de combustibles tiene la ocurrencia de niveles considerables de contaminación atmosférica, produciéndose la emisión de gases de efecto invernadero que son los principales contribuyentes al cambio climático. A nivel mundial la contaminación atmosférica es uno de los principales retos ambientales a enfrentar. Y en la actualidad, existe un gran interés por reducir las emisiones de dióxido de carbono ya que éste es el gas que más influye al calentamiento global [160–162]. Por este motivo, las investigaciones acerca de las mejoras en el proceso de captura de CO₂ se han incrementado.

La tecnología actual para la captura selectiva de CO₂ está basada en el uso de sistemas de burbujeo mediante absorbentes acuosos basados en aminas (ej. monoetanolamina-MEA) [163]. En estos sistemas la absorción selectiva de CO₂ se debe a procesos ácido-base entre la molécula de CO₂, con carácter ácido, y las aminas, con carácter básico. A pesar de los excelentes resultados que presenta esta tecnología en términos de selectividad hacia CO₂, su uso lleva asociada una elevada penalización ya que requiere un alto consumo de energía. Esos costos de producción están asociados a la difícil regeneración del sistema

tras alcanzar la saturación, ya que se necesita incrementar la temperatura para romper los enlaces C-N formados tras el proceso de absorción. Otros problemas adicionales son la baja estabilidad térmica de las disoluciones de aminas (la descomposición de la amina da lugar a una menor eficiencia con el tiempo) y el efecto corrosivo de estas soluciones sobre los recipientes utilizados. En los últimos años, la búsqueda de tecnologías alternativas que sean más eficientes y más tolerantes con el medio ambiente (ej. materiales nanoporosos para la adsorción selectiva de CO_2) es un campo de investigación activo. A nivel industrial la tecnología de captura de CO_2 puede aplicarse en diferentes etapas. Puede aplicarse en las etapas finales (etapa de post-combustión), donde el CO_2 debe separarse del resto de gases de combustión, principalmente N_2 procedente del aire [22]. También puede aplicarse en las etapas de pre-combustión, justo después de la gasificación del carbón y antes de su combustión, donde el CO_2 debe separarse, a una cierta presión, de otros gases como H_2 [23,24]. En este punto cabe mencionar que la separación CO_2/H_2 es más sencilla que la separación CO_2/N_2 . Una vez eliminado el CO_2 en el primer caso, el H_2 puede ser utilizado como combustible para generar electricidad en pilas de combustible con H_2O como único subproducto.

Otra alternativa para disminuir las emisiones de CO_2 es el uso de la tecnología de combustión “oxy-fuel”. Esta tecnología consiste en realizar la combustión del combustible fósil (carbón o gas natural) en presencia de oxígeno puro (previa separación de N_2/O_2 del aire) parcialmente diluido con CO_2 [164, 165]. De esta manera los productos de la combustión serán CO_2 y H_2O que son fácilmente separables con la tecnología actual. Lógicamente, cualquiera de los tres escenarios es factible, aunque a la hora de desarrollar una tecnología útil hay que tener presente diferentes aspectos.

Precisamente Bonenfant y col. [166] presentaron los avances en los principales factores estructurales y experimentales que pueden influir en la adsorción de dióxido de carbono (CO_2) en las zeolitas naturales y sintéticas. Indicaron que la adsorción de CO_2 se rige principalmente por la inclusión de cationes intercambiables (contra-iones) dentro de las cavidades de las zeolitas, que inducen la basicidad y un campo eléctrico, dos parámetros clave para la adsorción de CO_2 . De hecho, la basicidad y el campo eléctrico generalmente varían inversamente con la relación Si/Al. Además, la adsorción de CO_2 podría estar limitada por el tamaño de los poros dentro de las zeolitas y por la formación de carbonatos durante la quimisorción de CO_2 . Los adsorbatos que tienen el mayor momento cuadrupolar, como el CO_2 , pueden interactuar fuertemente con el campo eléctrico de las zeolitas y esto favorece su adsorción. La presión, la temperatura y la presencia de agua parecen ser las condiciones experimentales más importantes que influyen en la adsorción de CO_2 . La adsorción de CO_2

aumenta con la presión de la fase gaseosa y disminuye con el aumento de la temperatura. La presencia de agua disminuye significativamente la capacidad de adsorción de las zeolitas catiónicas disminuyendo la fuerza y la heterogeneidad del campo eléctrico y favoreciendo la formación de bicarbonatos. La optimización de las características estructurales de las zeolitas y las condiciones experimentales podrían mejorar sustancialmente su capacidad de adsorción de CO_2 y, por lo tanto, podrían dar lugar a los excelentes adsorbentes que pueden usarse para capturar las emisiones industriales de CO_2 .

El objetivo de este Capítulo, es investigar el efecto del intercambio de mordenita con diferentes cationes (Na^+ , Cs^+) durante la adsorción de dióxido de carbono.

6.2 Modelado

Desde la parte computacional se realizaron cálculos de primeros principios para las estructuras $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$ con $x= 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$. Se calcularon las geometrías y energías óptimas para cada situación de adsorción así como los modos vibratorios correspondientes. La estrategia utilizada fue la misma que en el caso del tolueno, aplicando como aproximación LDA y el funcional BLYP.

En el modelado el CO_2 se agregaron 5 moléculas por cada celda primitiva. Se eligió una configuración colineal a lo largo del plano c dentro del canal principal de 12M de la MOR intercambiada con sodio y cesio (las posiciones iniciales de estos cationes alcalinos fueron descritas en la Sección 4.2.1.4) y sobre la que se aplicaron condiciones periódicas de contorno para emular una superficie infinita (ver Fig. 6.1).

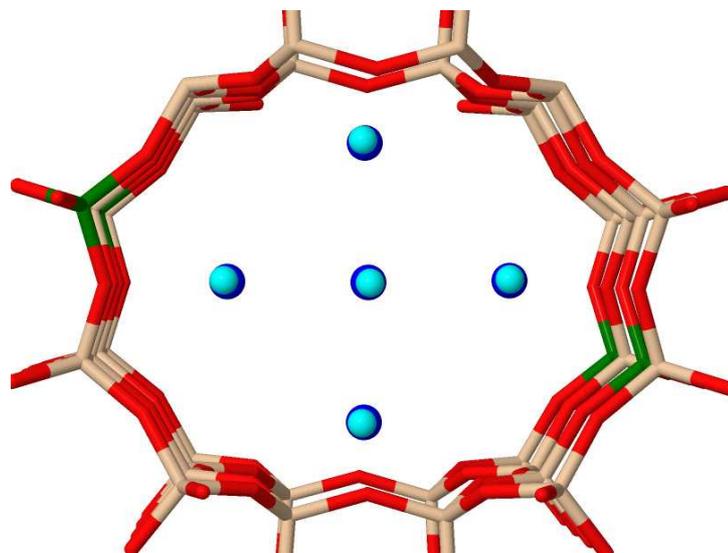


Fig. 6.1: Posición inicial de las moléculas de dióxido de carbono dentro del canal (MC) de la MOR.

La energía de adsorción global se define por:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{MOR}+5\text{CO}_2} - (E_{\text{MOR}} + E_{5\text{CO}_2})$$

donde $E_{\text{MOR}+5\text{CO}_2}$ es la energía total de la zeolita más cinco moléculas de CO_2 , E_{MOR} es la energía total de la zeolita aislada y $E_{5\text{CO}_2}$ es la energía total de las cinco moléculas de CO_2 consideradas.

6.2.1 Adsorción de CO_2 en NaMOR3

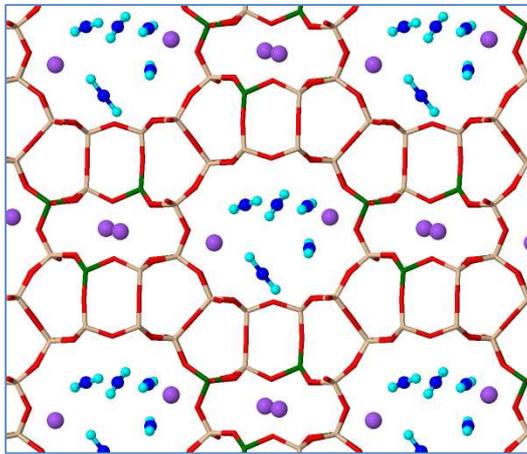


Fig. 6.2: Simulación de CO_2 adsorbido en NaMOR3, vista frontal.

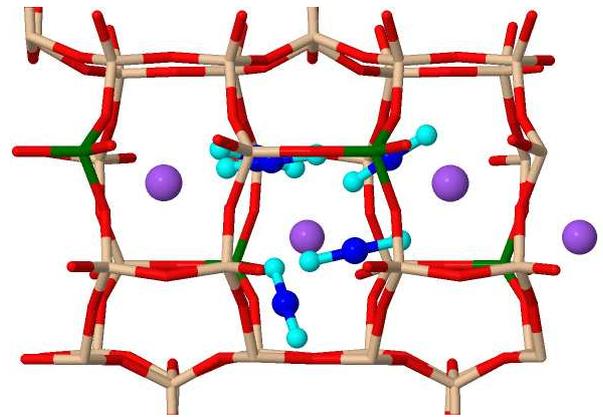


Fig. 6.3: Simulación de CO_2 adsorbido en NaMOR3, vista lateral.

En las Figs. 6.2 y 6.3 se muestran la ubicación final de las cinco moléculas de dióxido de carbono al ser adsorbidas en el canal (MC) de una mordenita sódica, desde una vista frontal y lateral, respectivamente. En ellas se observan como las moléculas de CO_2 cambian su posición inicial, una de las moléculas se ubica en posición casi transversal al eje c , y en forma general logran reorientarse manteniendo la colinealidad de sus átomos pero concentradas en el centro del canal (MC), en cuanto a los cationes de Na^+ no presentan mayor cambio en la posición con respecto a la inicial.

6.2.2 Adsorción de CO_2 en $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$.

En las Figs. 6.4 y 6.5 se muestran la ubicación final de las cinco moléculas de dióxido de carbono al ser adsorbidas en el canal (MC) de una mordenita que presenta un intercambio de 0.25 en cesio y 0.75 en sodio, desde una vista frontal y lateral, respectivamente. Se

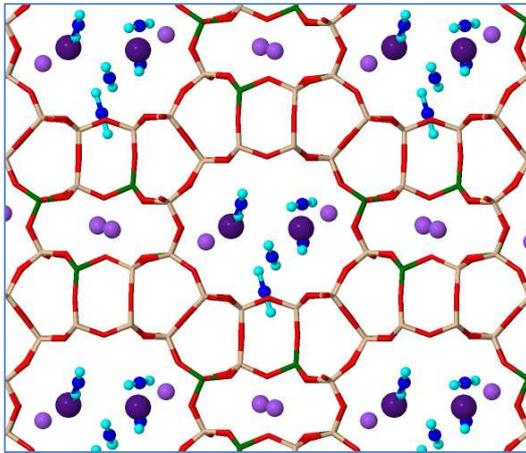


Fig. 6.4: Simulación de CO_2 adsorbido en $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$, vista frontal.

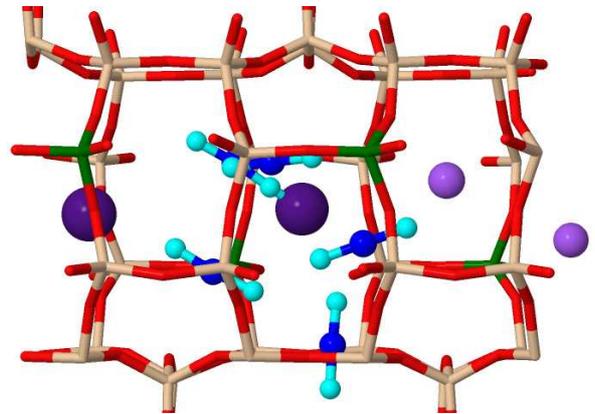


Fig. 6.5: Simulación de CO_2 adsorbido en $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$, vista lateral.

observa que uno de los dióxidos de carbono presenta una configuración de una cadena lineal formada con uno de los cationes de Cs^+ . También se observa que uno de los dióxidos pasa a ocupar parte del canal secundario.

6.2.3 Adsorción de CO_2 en $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{MOR3}$.

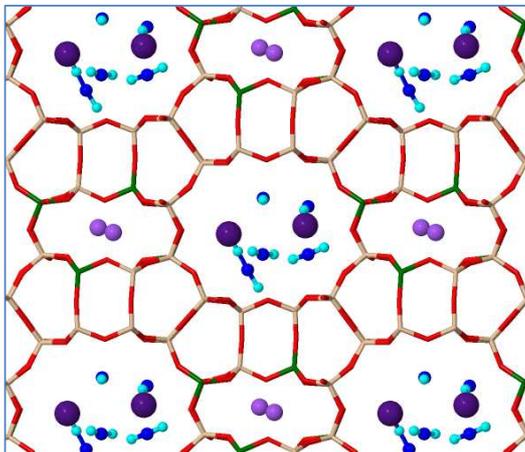


Fig. 6.6: Simulación de CO_2 adsorbido en $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{MOR3}$, vista frontal.

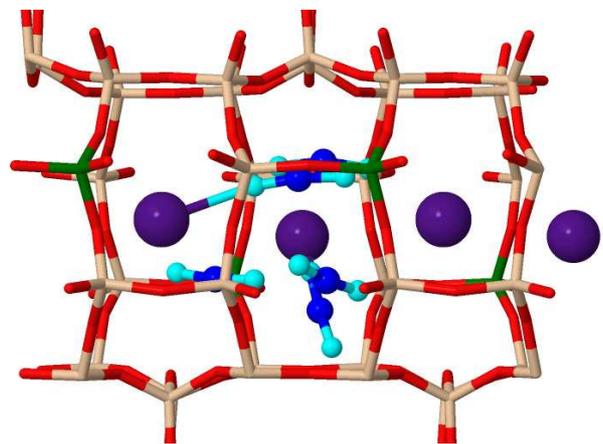


Fig. 6.7: Simulación de CO_2 adsorbido en $\text{Cs}_{0.50}\text{Na}_{0.50}\text{MOR3}$, vista lateral.

Las Figs. 6.6 y 6.7 muestran una vista frontal y lateral, respectivamente, de posiciones finales de las cinco moléculas de dióxido de carbono al ser adsorbidas en el canal (MC) de una mordenita que presenta igual concentración en cesio y sodio, es decir, un 0.50 de intercambio. En ellas se observa que con cuatro cationes de Cs^+ dentro del canal (MC) y cuatro de Na^+ las moléculas de dióxidos se reorientan de su posición inicial pero siguen

concentrados en el canal 12M y al igual que la estructura anterior (con 0.25 en cesio y 0.75 en sodio) en la adsorción se formó una cadena lineal $\text{Cs}^+ \cdots \text{O}-\text{C}-\text{O}$.

6.2.4 Adsorción de CO_2 en $\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MOR3}$ y CsMOR3 .

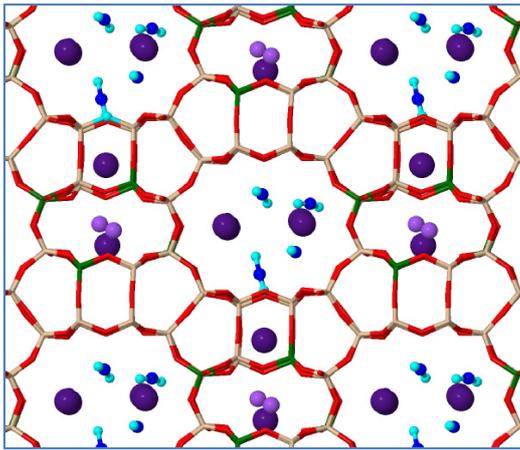


Fig. 6.8: Simulación de CO_2 adsorbido en $\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MOR3}$, vista frontal.

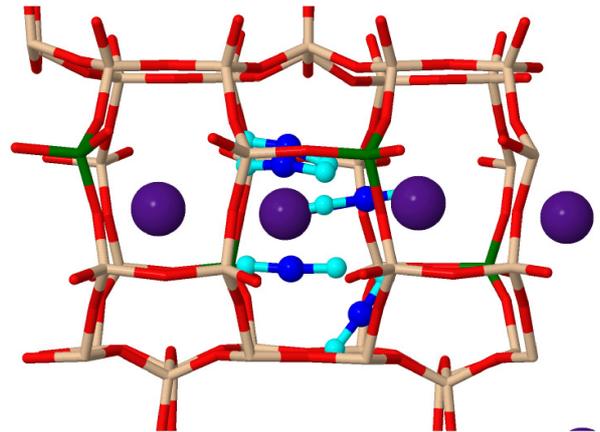


Fig. 6.9: Simulación de CO_2 adsorbido en $\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MOR3}$, vista lateral.

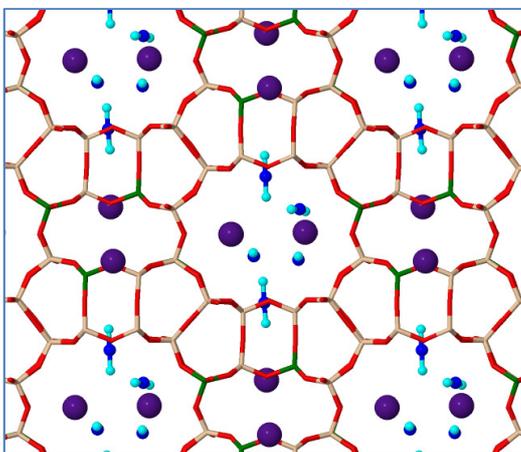


Fig. 6.10: Simulación de CO_2 adsorbido en CsMOR3 , vista frontal.

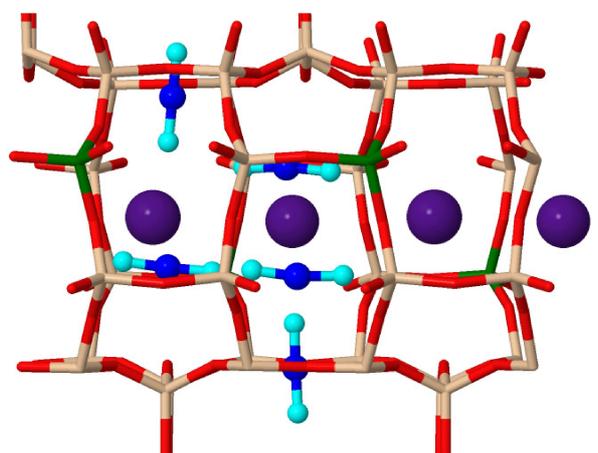


Fig. 6.11: Simulación de CO_2 adsorbido en CsMOR3 , vista lateral.

Las Figs. 6.8 y 6.9 muestran una vista frontal y lateral, respectivamente, de posiciones finales de las cinco moléculas de dióxido de carbono al ser adsorbidas en el canal (MC) de una mordenita que presenta un intercambio de 0.75 en cesio y 0.25 en sodio. En la vista frontal se puede observar que por la presencia de un cation de cesio que está en un sitio B de ocupación (descrito con más detalle en el Sección 4.2.1.4) genera o induce a que una de las moléculas de dióxido de carbono adquiera una posición colineal a un canal secundario

de 8M y en donde se encuentra dicho cation, está observación se puede apreciar de manera más clara en las Figs. 6.10 y 6.11 que muestran la adsorción de CO₂ con un intercambio completo de cesio donde dos moléculas se ubican de esa manera.

Jaramillo y col [167] a través de estudios de simulación Monte Carlo para ajustar isothermas a 298 K de la adsorción de CO₂ en zeolita LTA4, observaron que a bajas presiones, las moléculas de CO₂ se adsorben con su eje longitudinal apuntando hacia el centro de la superjaula o cavidad, mientras que a presiones más altas, los dos átomos de oxígeno son equidistantes del átomo de Na en el sitio de unión.

6.3 Energías de adsorción

El tratamiento de intercambio iónico por cesio se realizó para tener varias zeolitas básicas. La alta relación molar de la mordenita para la incorporación de cationes alcalinos y la combinación de ellos son dos factores asignados para aumentar la capacidad de adsorción de las moléculas de dióxido de carbono. En la Tabla. 6.1 se resumen las energías de adsorción.

De acuerdo con la alcalinidad y el radio atómico (Na/Cs), la capacidad de captura de CO₂ se incrementó a un valor máximo de adsorción en la concentración del 0.25 de intercambio con cesio, las estructuras con un 0.50 y 0.75 mantienen el mismo valor de adsorción, para una concentración completa de cesio se presenta el mínimo valor de adsorción a diferencia de la estructura completamente sodica (NaMOR3) donde las cinco moléculas de CO₂ no llegaron a adsorberse.

Tab. 6.1: Energías de adsorción de estructuras modelos.

SISTEMAS	E_{ads} (eV)	E_{ads} (kJ/mol)
NaMOR3cincoCO ₂	0.30	28.95
Cs _{0.25} Na _{0.75} MOR3cincoCO ₂	-12.81	-1235.98
Cs _{0.5} Na _{0.5} MOR3cincoCO ₂	-9.91	-956.17
Cs _{0.75} Na _{0.25} MOR3cincoCO ₂	-9.91	-956.17
CsMOR3cincoCO ₂	-0.62	-59.82

6.4 Modos vibracionales y Espectroscopia FTIR

El dióxido de carbono CO_2 es ciertamente la molécula más empleada para la caracterización de la basicidad de la superficie. Stevens y col. [168] tras realizar una investigación in situ de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) de la adsorción de CO_2 en zeolita ha revelado que se pueden formar varias especies, como carbonatos mono, bi y polidentado, junto con bicarbonato.

Pero en zeolitas básicas como la mordenita, sin embargo, el modo de adsorción más llamativo encontrado para el CO_2 es generalmente la formación de complejos lineales con los cationes extra red, lo que conduce a bandas intensas alrededor de 2360 cm^{-1} debido a la vibración de estiramiento asimétrica ν_3 , que se desplaza hacia números de onda altos a medida que aumenta la polaridad del catión compensador de carga [169, 170].

En la Fig. 6.12 se muestran los modos vibracionales del CO_2 adsorbido en: NaMOR3; $\text{Cs}_{0.25}\text{Na}_{0.75}\text{MOR3}$; $\text{Cs}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{MOR3}$; $\text{Cs}_{0.75}\text{Na}_{0.25}\text{MOR3}$ y CsMOR3. Donde se han identificado dentro del rango de frecuencia de los 2500 a 1300 cm^{-1} modos vibracionales correspondiente a la formación lineal $\text{Cs}^+ \cdots \text{O}-\text{C}-\text{O}$, estos se identificaron solo para las estructuras que contienen ambos cationes intercambiables. También se observan las vibraciones propias de las moléculas CO_2 aisladas dentro del canal, las vibraciones del catión intercambiable con un oxígeno de la red $\text{M}^+ \cdots \text{O}$ y vibraciones propias de la red zeolítica.

El sólido en este estudio es NaMOR con 0.30 de concentración de cesio tratado al vacío a (0.008 Pa) durante 8 horas a 35°C . Se deja enfriar a 30°C en vacío, y se toma un espectro. A continuación se expone a cantidades crecientes de CO_2 a 100°C y purga en flujo de He durante 30 minutos. Después se hace la desorción térmica a diferentes temperaturas para eliminar las moléculas de gas fisisorbidas y se registran los espectros.

La Fig. 6.13 muestra los espectros de CO_2 adsorbidos a diferentes temperaturas para una muestra con un $x \sim 0.30$ y los cálculos teóricos para $x=0.25$ comprendidas de tres zonas del espectro. La región espectral correspondiente al pico **A** (2343 cm^{-1} para los experimentos) se asigna a las vibraciones correspondientes a una formación lineal de $\text{Cs}^+ \cdots \text{O}-\text{C}-\text{O}$ [169]. Siguiendo las tendencias anteriores, los cálculos teóricos desplazan el pico hacia frecuencias más grandes en 50 cm^{-1} aprox (representado en línea negra). Además, los cálculos nos permiten identificar otra vibración de la formación lineal de $\text{Cs}^+ \cdots \text{O}-\text{C}-\text{O}$ en los números de onda en la región del pico **C** ancho. La región espectral experimental **B** son vibraciones del contraíón M^+ con la red zeolítica y el pico experimental no marcado se asigna a la presencia de moléculas de agua en la muestra real (no presente en los cálculos). Los espectros también muestran una leve banda a 1380 cm^{-1} , característica a CO_2 fisisorbido. Esta banda

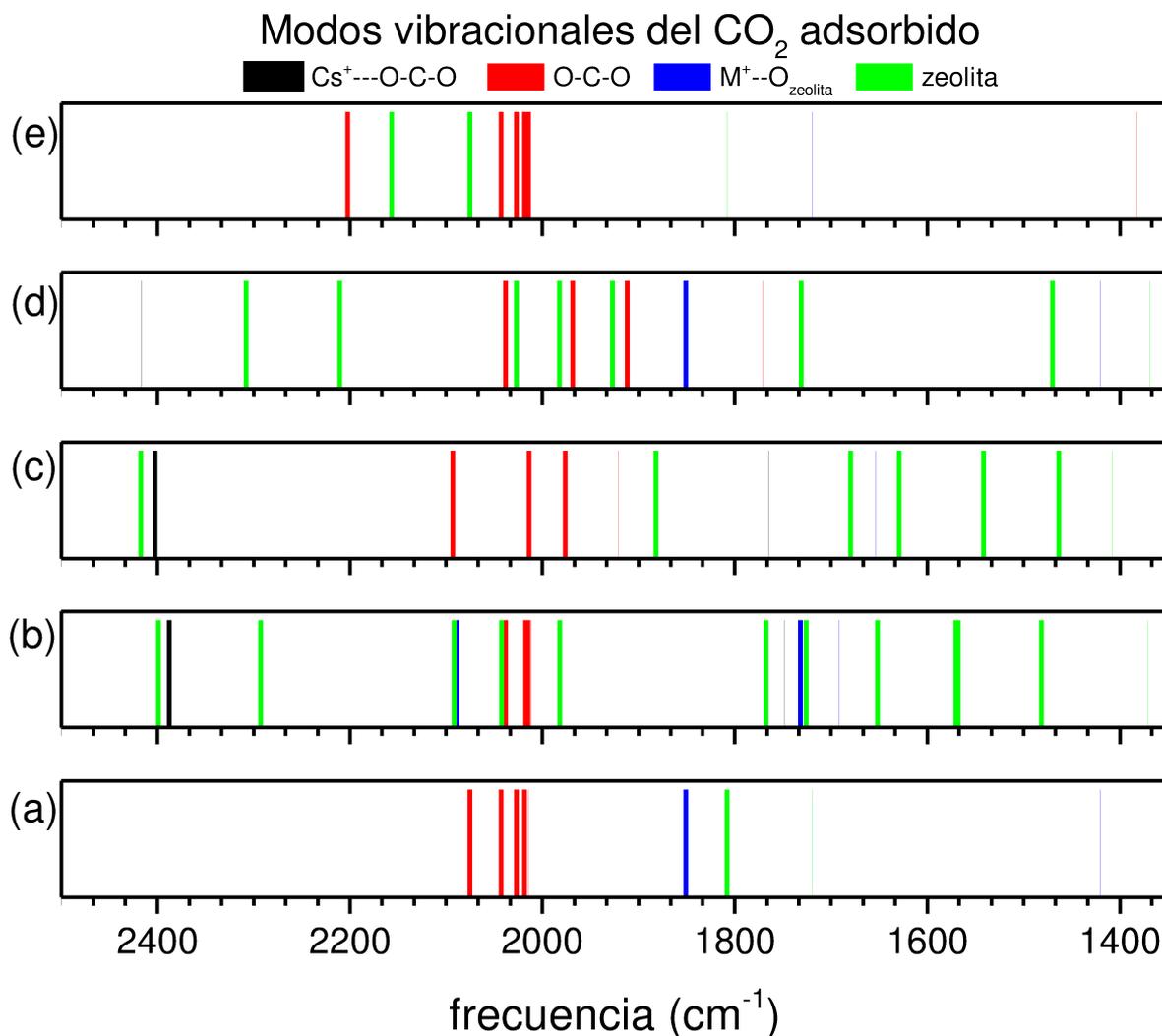


Fig. 6.12: Modos vibracionales del CO₂ adsorbido en: (a) NaMOR3; (b) Cs_{0.25}Na_{0.75}MOR3; (c) Cs_{0.5}Na_{0.5}MOR3; (d) Cs_{0.75}Na_{0.25}MOR3 y (e) CsMOR3. En color negro vibración de la formación lineal Cs⁺ ··· O-C-O; en color rojo vibraciones propias de las moléculas CO₂ aisladas dentro del canal; en color azul las vibraciones de un catión intercambiable con un oxígeno de la red y por último en color verde asignadas a vibraciones propias de la red.

disminuyó con el aumento de las temperaturas de adsorción.

Los espectros FTIR de la fase gaseosa de CO₂ presentan dos picos activos claros [143]. Uno de ellos, alrededor de 650 cm⁻¹, corresponde a un modo de flexión degenerado y el otro a 2360 cm⁻¹ refleja el estiramiento asimétrico (lineal). El estiramiento simétrico no está activo en el IR porque no implica un cambio dipolar. Los cálculos muestran un grupo de vibraciones para 2010-2050 cm⁻¹ (líneas rojas). No se espera que estos modos aparezcan con números de onda mayores como en la fase gaseosa porque las moléculas en la situación de adsorción están ligeramente distorsionadas en comparación con el dióxido de carbono aislado perfectamente lineal. Una exploración (teórica) de las posiciones de los átomos paso a paso en cada modo vibratorio sugeriría que el grupo de picos alrededor de

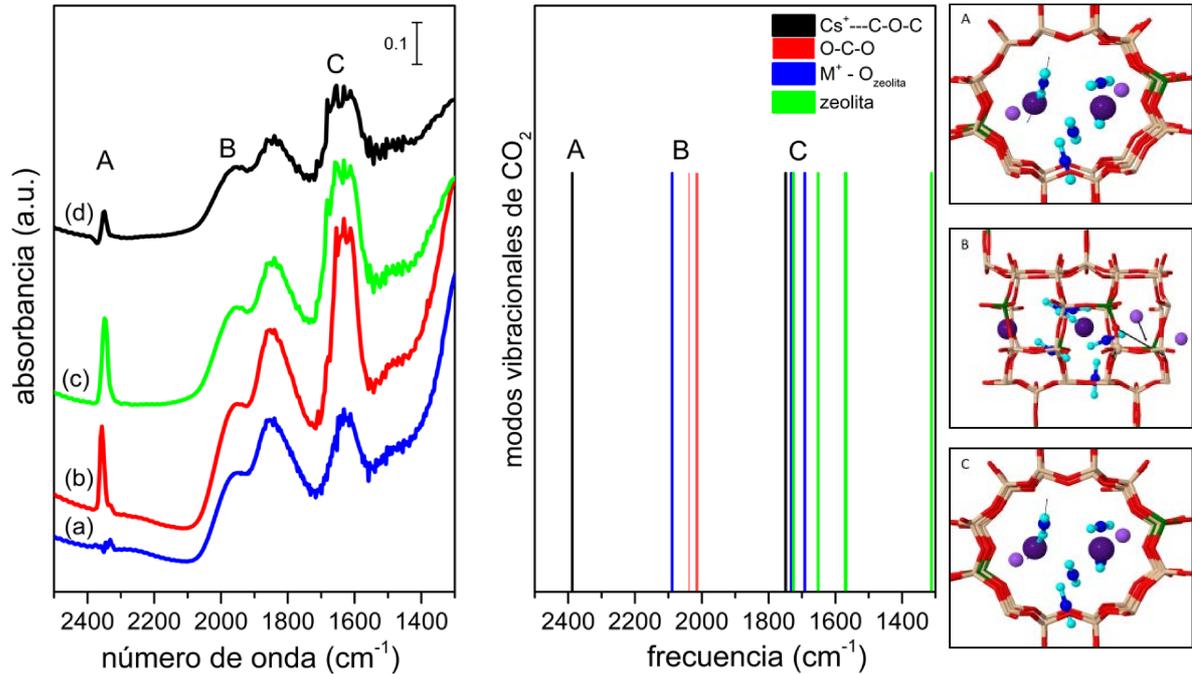


Fig. 6.13: A la izquierda FTIR de CO₂/Cs_xNa_{1-x}MOR ($x \sim 0.30$). (a) Mordenita deshidratada sin CO₂ a 100°C; (b) Después de la adsorción de CO₂ a 100°C y purgar en flujo de He; Después del barrido con He a: (c) 100°C; (d) 200°C. A la derecha, cálculos teóricos para una muestra con $x=0.25$.

2010-2050 cm⁻¹ es una mezcla entre los modos asimétricos de estiramiento y flexión.

6.5 Conclusiones.

Se han calculado la geometría óptima y las energías de adsorción para las mordenitas dopadas con Na⁺ y Cs⁺, Cs_xNa_{1-x}MOR con $x=0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$. Se adsorbieron cinco moléculas de CO₂ en cada celda unitaria, siendo el dopaje $x=0.25$ la mejor proporción para el CO₂ adsorbido. En la adsorción de dióxido carbono al aumentar la concentración de cesio se observa que se produce una migración de moléculas al canal secundario de ocho miembros (SP) y reorganización de cationes, principalmente los cationes de cesio volviéndose lineal dentro del canal principal. Los experimentos FTIR junto con los cálculos de modos vibratorios permiten asignar picos principales correspondientes a la formación de estructuras lineales de Cs⁺—O-C-O (picos A y C), vibraciones M⁺ ··· O, así como los modos de CO₂ puro.

CAPÍTULO 7

Conclusiones Generales.

A lo largo de esta tesis se estudió teóricamente mediante cálculos DFT, la modelización y estabilización de estructuras zeolíticas de tipo mordenita MOR, cuatro tipos diferentes de mordenitas intercambiadas con sodio NaMOR, un modelo con intercambio iónico completo de cesio CsMOR y otros combinados de Na^+ y Cs^+ dando lugar a tres sustratos con diferentes concentraciones (con $x=0.25$, 0.50 y 0.75). Y en línea con los objetivos propuestos en esta investigación fueron evaluadas las propiedades adsorbentes de estos materiales, usando el tolueno y el CO_2 como moléculas prueba debido a que son gases representativos de procesos de combustión y en materiales responsable de la contaminación ambiental y del efecto invernadero.

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes del estudio realizado:

Se investigó sobre los sitios preferenciales de ocupación de cationes alcalinos como son el Na^+ y Cs^+ y, en todos los modelos se obtuvo un porcentaje preferencialmente alto de ocupación de cationes en sitio A, cumpliéndose para todos los modelos una ocupación de cuatro cationes por celda. Como segundo sitio preferencial se obtuvo en los sitios E, y como tercer sitio se encuentra el sitio C. Desde lo experimental se determinó a través de isoterms el área superficial específica y el volumen de poros, con esta técnica experimental se corroboró los parámetros de las muestras porosas comerciales que serían usadas como adsorbentes.

Para determinar la capacidad de adsorción se realizaron análisis de geometrías de ad-

sorción, diversas orientaciones adsorbato-adsorbente, de densidad de carga, de densidad de estados, cuantificación las energías de adsorción incluyendo la contribución van der Waals, y la simulación del espectro infrarrojo de la molécula adsorbida. También experimentalmente se ejecutaron técnicas de adsorción como Espectroscopia de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) y medidas calorimétricas (DSC).

Para el tolueno se analizaron tres orientaciones iniciales diferentes de la molécula dentro del canal principal, para analizar la interacción de esta con la red zeolítica. Después de realizada la dinámica molecular se encontró que, el tolueno puede adsorberse en diferentes orientaciones, sin embargo, la mejor situación de adsorción ocurre cuando los electrones π del anillo aromático se orientan hacia los cationes de Na^+ y/o Cs^+ , cuando estos se encuentran dentro del canal.

El estudio de cargas mostró que el intercambio con iones alcalinos más pesados, como Cs^+ , aumenta ligeramente la basicidad en la estructura, generando centros básicos fuertes. Se obtuvieron las mismas conclusiones con el análisis entálpico de barrido, la zeolita intercambiada con cesio tiene una mayor energía de interacción que la muestra sódica, pero también, a través de la lectura de la energía de adsorción se encontró que el intercambio con Cs^+ en la estructura hace una difusión molecular más obstaculizada.

Por otra parte, en el caso de las moléculas de CO_2 , se han calculado la geometría óptima y las energías de adsorción para mordenitas intercambiadas con Na^+ y/o Cs^+ , $\text{Cs}_x\text{Na}_{1-x}\text{MOR}$ con $x = 0, 0.25, 0.50, 0.75, 1$. Se adsorbieron cinco moléculas de CO_2 en cada celda unitaria, siendo el intercambio $x = 0.25$ la mejor proporción para el CO_2 adsorbido. Los experimentos FTIR junto con los modos de vibración permiten asignar picos principales correspondientes a la formación de estructuras lineales de $\text{CO}_2\text{-Cs}$ (picos A y C), vibraciones $M^+\cdots O$ y modos de CO_2 puro.

Estos resultados están en un todo de acuerdo con resultados experimentales previos obtenidos por el grupo de trabajo y por lo tanto se constituyen en una sólida base para progresar en el diseño de nuevos materiales con las condiciones de adsorción deseadas.

Listado de publicaciones.

A continuación se enumeran las publicaciones en revistas nacionales e internacionales con arbitraje que fueron originadas en este trabajo de tesis.

- N.C.Cabana, A.V.Boix, P.G.Bolcatto.
Modelización y estudio de la adsorción de tolueno en mordenita dopada con sodio.
Anales AFA Volumen **25** (2014).
- Nancy C.Cabana, Ramiro R. Serra, Alicia V. Boix, Pablo G.Bolcatto.
 CO_2 adsorption on Cs- and Na-doped mordenites.
Materials today Proceedings **14** (2019).
- Nancy C. Cabana, Ramiro R. Serra, Alicia V. Boix, Pablo G. Bolcatto.
Geometries and interaction energies of toluene on Cs_xNa_{1-x} MOR.
Physica Status Solidi B (2020).

Perspectivas.

Una de las partes más importantes del panel solar es el material que se utiliza para proteger las celdas solares de las condiciones ambientales externas. Ésta capa protectora influye directamente en la cantidad de radiación solar que se está efectivamente transmitiendo a la celda fotovoltaica, por lo que se han realizado grandes esfuerzos para mejorar la eficiencia en la conversión de la energía solar.

Para la utilización práctica de la energía solar, los sistemas basados en zeolitas proporcionan varias características atractivas. Como sistema huésped, puede ser manipulada bajo condiciones químicas/ambientales severas. Esta diversidad los convierte en un nuevo anfitrión para ensamblar superestructuras complejas. Con habilidades sintéticas mejoradas de conjuntos moleculares bien definidos en geometría espacial definida, se esperan mejores rendimientos de separación de carga. Otro papel novedoso de las zeolitas es su capacidad para transferir electrones generados fotoquímicamente y los huecos de las moléculas del donante al aceptor a través de las jaulas ó cavidades vacías.

A manera de puntualizar se tiene que las cavidades y canales de zeolitas $[TO_4]$ proporcionan un nuevo entorno para ensamblajes de moléculas y nano partículas para reacciones fotoquímicas. En sus formas deshidratadas, las zeolitas son participantes activas de las reacciones con moléculas atrapadas fotoexcitadas tales como electrones donores y aceptores. Y que para explotar la transferencia del fotoelectrón dentro de una zeolita, el rol de los defectos estructurales, efectos estéricos, campos polarizantes electrostáticos, cationes extra red en formación, y estabilización de las especies de carga separadas, necesita ser mejor dilucidado. Tales esfuerzos serán facilitados con mejor control de la síntesis de moléculas y ensamblajes de nanopartículas dentro de la zeolita, más que las distribuciones aleatorias que se hacen principalmente en la práctica actual. Ensamblajes artificiales de fotosíntesis con zeolitas dirigidos hacia la separación del agua fotolítica tiene potencial debido a las formas variadas del transporte de carga, como también la síntesis de membranas de zeolitas que

pueden propagar la luz, cationes y electrones en distancias macroscópicas.

El estudio de nanopartículas embebidas en zeolitas a través de sus propiedades electrónicas, estructurales y ópticas sugieren un amplio campo a explorar que invita a un trabajo conjunto de investigación básica y aplicada, para un mejor control de la síntesis de moléculas y ensamblajes.

Apéndice.

Coordenadas cartesianas de diferentes combinaciones de tetraedros (archivos .cif) después de la optimización realizada con FIREBALL usando el nivel de aproximación GGA y BLYP para intercambio y correlación.

1. NaMOR_T1yT2.....	2
2. NaMOR_T1yT3.....	4
3. NaMOR_T1yT4.....	6
4. NaMOR_T2yT3.....	8
5. NaMOR_T2yT4.....	10
6. NaMOR_T3yT4.....	12

Coordenadas cartesianas de las estructuras optimizadas (archivos .cif) después de la optimización realizada con FIREBALL usando el nivel de aproximación GGA y BLYP para intercambio y correlación.

1. NaMOR1.....	14
2. NaMOR2.....	16
3. NaMOR3.....	18
4. NaMOR4.....	20
5. Cs _{0.25} Na _{0.75} MOR3.....	22
6. Cs _{0.50} Na _{0.50} MOR3.....	24
7. Cs _{0.75} Na _{0.25} MOR3.....	26
8. CsMOR3.....	28

```

#####
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'NaMOR_T1yT2'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol
Na1  1.0  0.361279  0.239272  0.469046  Bis0  1.000000  Na
Na2  1.0  0.361633  0.239277  0.969386  Bis0  1.000000  Na
Na3  1.0  0.665368  0.734751  0.719104  Bis0  1.000000  Na
Na4  1.0  0.664834  0.734696  0.219089  Bis0  1.000000  Na
Na5  1.0  0.989438  0.953859  0.335227  Bis0  1.000000  Na
Na6  1.0  0.990012  0.953926  0.834978  Bis0  1.000000  Na
Na7  1.0  0.036823  0.020044  0.585122  Bis0  1.000000  Na
Na8  1.0  0.036782  0.020185  0.085163  Bis0  1.000000  Na
O1   1.0  0.781409  0.759738  0.106597  Bis0  1.000000  O
O2   1.0  0.246365  0.219653  0.071050  Bis0  1.000000  O
O3   1.0  0.780055  0.754234  0.320676  Bis0  1.000000  O
O4   1.0  0.244223  0.213629  0.356512  Bis0  1.000000  O
O5   1.0  0.781900  0.760055  0.606511  Bis0  1.000000  O
O6   1.0  0.246111  0.219508  0.570843  Bis0  1.000000  O
O7   1.0  0.780508  0.754185  0.820976  Bis0  1.000000  O
O8   1.0  0.244640  0.213698  0.856541  Bis0  1.000000  O
O9   1.0  0.916483  0.724945  0.212654  Bis0  1.000000  O

```

```

O10  1.0  0.291771  0.100502  0.222192  Bis0  1.000000  O
O11  1.0  0.734493  0.873300  0.472166  Bis0  1.000000  O
O12  1.0  0.109397  0.248448  0.462959  Bis0  1.000000  O
O13  1.0  0.916878  0.725099  0.712787  Bis0  1.000000  O
O14  1.0  0.291789  0.100575  0.722123  Bis0  1.000000  O
O15  1.0  0.734528  0.873264  0.972297  Bis0  1.000000  O
O16  1.0  0.109861  0.248651  0.963015  Bis0  1.000000  O
O17  1.0  0.808403  0.949750  0.301596  Bis0  1.000000  O
O18  1.0  0.058977  0.195742  0.301677  Bis0  1.000000  O
O19  1.0  0.966101  0.776859  0.050812  Bis0  1.000000  O
O20  1.0  0.218748  0.024170  0.051324  Bis0  1.000000  O
O21  1.0  0.054492  0.182584  0.116042  Bis0  1.000000  O
O22  1.0  0.787229  0.947996  0.128591  Bis0  1.000000  O
O23  1.0  0.808097  0.949684  0.801469  Bis0  1.000000  O
O24  1.0  0.059454  0.196038  0.801689  Bis0  1.000000  O
O25  1.0  0.967071  0.777551  0.551397  Bis0  1.000000  O
O26  1.0  0.218323  0.024010  0.551430  Bis0  1.000000  O
O27  1.0  0.239065  0.025469  0.378395  Bis0  1.000000  O
O28  1.0  0.971890  0.791258  0.365767  Bis0  1.000000  O
O29  1.0  0.054329  0.182456  0.616091  Bis0  1.000000  O
O30  1.0  0.787349  0.948245  0.628397  Bis0  1.000000  O
O31  1.0  0.238859  0.025448  0.878314  Bis0  1.000000  O
O32  1.0  0.972493  0.791619  0.865576  Bis0  1.000000  O
O33  1.0  0.617882  0.847394  0.320874  Bis0  1.000000  O
O34  1.0  0.154548  0.371949  0.338911  Bis0  1.000000  O
O35  1.0  0.870889  0.601114  0.088916  Bis0  1.000000  O
O36  1.0  0.408792  0.127009  0.071174  Bis0  1.000000  O
O37  1.0  0.143148  0.368537  0.090502  Bis0  1.000000  O
O38  1.0  0.620571  0.833758  0.110030  Bis0  1.000000  O
O39  1.0  0.618077  0.846914  0.821118  Bis0  1.000000  O
O40  1.0  0.155053  0.372089  0.838912  Bis0  1.000000  O
O41  1.0  0.871441  0.601550  0.588883  Bis0  1.000000  O
O42  1.0  0.408542  0.126759  0.571017  Bis0  1.000000  O
O43  1.0  0.405501  0.140266  0.360091  Bis0  1.000000  O
O44  1.0  0.883175  0.605296  0.340389  Bis0  1.000000  O
O45  1.0  0.143074  0.368495  0.590429  Bis0  1.000000  O
O46  1.0  0.620741  0.833689  0.610005  Bis0  1.000000  O
O47  1.0  0.405636  0.139878  0.859865  Bis0  1.000000  O
O48  1.0  0.883762  0.605393  0.840498  Bis0  1.000000  O
O49  1.0  0.144924  0.499657  0.213950  Bis0  1.000000  O
O50  1.0  0.477182  0.857427  0.212785  Bis0  1.000000  O
O51  1.0  0.549133  0.116731  0.462820  Bis0  1.000000  O
O52  1.0  0.880981  0.473983  0.463896  Bis0  1.000000  O
O53  1.0  0.145026  0.499640  0.713961  Bis0  1.000000  O
O54  1.0  0.477472  0.857457  0.712895  Bis0  1.000000  O
O55  1.0  0.549189  0.116753  0.962853  Bis0  1.000000  O
O56  1.0  0.880887  0.473825  0.963882  Bis0  1.000000  O
O57  1.0  0.010255  0.487589  0.090865  Bis0  1.000000  O
O58  1.0  0.524165  0.984913  0.086323  Bis0  1.000000  O

```

O59	1.0	0.501720	0.988862	0.336794	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.015679	0.485682	0.341044	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.010387	0.487714	0.590884	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.524242	0.984908	0.586366	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.502354	0.988705	0.836980	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.015887	0.485472	0.841146	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.591117	0.157816	0.296601	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.841311	0.417233	0.298493	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.184763	0.556607	0.048572	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.434963	0.815817	0.046482	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.835732	0.414250	0.128331	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.596414	0.158568	0.127706	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.591280	0.157784	0.796546	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.841423	0.417303	0.798467	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.184891	0.556618	0.548554	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.435040	0.815830	0.546589	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.430201	0.814941	0.377622	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.190188	0.559009	0.378446	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.835945	0.414423	0.628379	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.596239	0.158648	0.627634	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.430272	0.814910	0.877605	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.190399	0.559107	0.878481	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.934223	0.054708	0.205235	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.092099	0.918993	0.455547	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.934316	0.054685	0.705611	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.092017	0.919162	0.955890	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.906862	0.269167	0.211724	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.742020	0.097182	0.214266	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.284386	0.876406	0.464056	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.119342	0.704450	0.461500	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.907128	0.269342	0.711789	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.741992	0.097217	0.714072	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.284282	0.876327	0.963906	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.119314	0.704446	0.961553	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.721257	0.283190	0.216656	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.304960	0.690400	0.466403	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.721409	0.283200	0.716517	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.304960	0.690351	0.966443	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.887289	0.715123	0.110713	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.289898	0.113392	0.111348	Biso	1.000000	Al
Si2	1.0	0.291942	0.116406	0.324720	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.888723	0.718319	0.315467	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.137717	0.255495	0.065791	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.734135	0.857219	0.074805	Biso	1.000000	Si
Al2	1.0	0.736743	0.860529	0.361313	Biso	1.000000	Al
Si6	1.0	0.138209	0.257985	0.360936	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.887901	0.715545	0.610824	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.289667	0.113315	0.611260	Biso	1.000000	Al
Si8	1.0	0.292015	0.116306	0.824687	Biso	1.000000	Si
Si9	1.0	0.889213	0.718416	0.815613	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.137467	0.255422	0.565732	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.734281	0.857347	0.574690	Biso	1.000000	Si
Al4	1.0	0.736979	0.860356	0.861469	Biso	1.000000	Al
Si12	1.0	0.138712	0.258146	0.861023	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.122468	0.478804	0.111464	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.511775	0.872055	0.112326	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.507415	0.875978	0.314457	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.127746	0.479839	0.317326	Biso	1.000000	Al
Al6	1.0	0.898168	0.493426	0.067230	Biso	1.000000	Al
Si16	1.0	0.519022	0.097980	0.064444	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.514223	0.101814	0.362506	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.903533	0.494987	0.361508	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.122600	0.478807	0.611479	Biso	1.000000	Si
Si20	1.0	0.511950	0.872041	0.612400	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.507736	0.875792	0.814562	Biso	1.000000	Si
Al7	1.0	0.127984	0.479926	0.817332	Biso	1.000000	Al
Al8	1.0	0.898318	0.493657	0.567240	Biso	1.000000	Al
Si22	1.0	0.518872	0.097927	0.564380	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.514461	0.101710	0.862479	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.903750	0.494915	0.861510	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.983152	0.180609	0.212408	Biso	1.000000	Si
Si26	1.0	0.816144	0.016460	0.213494	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.210271	0.957136	0.463433	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.043069	0.793065	0.462324	Biso	1.000000	Si
Si29	1.0	0.983247	0.180634	0.712685	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.816153	0.016501	0.713473	Biso	1.000000	Si
Si31	1.0	0.210225	0.957162	0.963452	Biso	1.000000	Si
Al9	1.0	0.043115	0.793145	0.962469	Biso	1.000000	Al
Si32	1.0	0.827665	0.345463	0.214443	Biso	1.000000	Si
Si33	1.0	0.664481	0.175713	0.214006	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.361921	0.797829	0.463798	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.198502	0.628159	0.464335	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.827798	0.345536	0.714410	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.664480	0.175790	0.713834	Biso	1.000000	Si
Si38	1.0	0.361859	0.797790	0.963707	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.198481	0.628162	0.964378	Biso	1.000000	Si

```

#=====
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'NaMOR_T1yT3'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Na1  1.0  0.361279  0.239272  0.469046  Bis0  1.000000  Na
Na2  1.0  0.361633  0.239277  0.969386  Bis0  1.000000  Na
Na3  1.0  0.665368  0.734751  0.719104  Bis0  1.000000  Na
Na4  1.0  0.664834  0.734696  0.219089  Bis0  1.000000  Na
Na5  1.0  0.989438  0.953859  0.335227  Bis0  1.000000  Na
Na6  1.0  0.990012  0.953926  0.834978  Bis0  1.000000  Na
Na7  1.0  0.036823  0.020044  0.585122  Bis0  1.000000  Na
Na8  1.0  0.036782  0.020185  0.085163  Bis0  1.000000  Na
O1   1.0  0.781409  0.759738  0.106597  Bis0  1.000000  O
O2   1.0  0.246365  0.219653  0.071050  Bis0  1.000000  O
O3   1.0  0.780055  0.754234  0.320676  Bis0  1.000000  O
O4   1.0  0.244223  0.213629  0.356512  Bis0  1.000000  O
O5   1.0  0.781900  0.760055  0.606511  Bis0  1.000000  O
O6   1.0  0.246111  0.219508  0.570843  Bis0  1.000000  O
O7   1.0  0.780508  0.754185  0.820976  Bis0  1.000000  O
O8   1.0  0.244640  0.213698  0.856541  Bis0  1.000000  O
O9   1.0  0.916483  0.724945  0.212654  Bis0  1.000000  O

```

```

O10  1.0  0.291771  0.100502  0.222192  Bis0  1.000000  O
O11  1.0  0.734493  0.873300  0.472166  Bis0  1.000000  O
O12  1.0  0.109397  0.248448  0.462959  Bis0  1.000000  O
O13  1.0  0.916878  0.725099  0.712787  Bis0  1.000000  O
O14  1.0  0.291789  0.100575  0.722123  Bis0  1.000000  O
O15  1.0  0.734528  0.873264  0.972297  Bis0  1.000000  O
O16  1.0  0.109861  0.248651  0.963015  Bis0  1.000000  O
O17  1.0  0.808403  0.949750  0.301596  Bis0  1.000000  O
O18  1.0  0.058977  0.195742  0.301677  Bis0  1.000000  O
O19  1.0  0.966101  0.776859  0.050812  Bis0  1.000000  O
O20  1.0  0.218748  0.024170  0.051324  Bis0  1.000000  O
O21  1.0  0.054492  0.182584  0.116042  Bis0  1.000000  O
O22  1.0  0.787229  0.947996  0.128591  Bis0  1.000000  O
O23  1.0  0.808097  0.949684  0.801469  Bis0  1.000000  O
O24  1.0  0.059454  0.196038  0.801689  Bis0  1.000000  O
O25  1.0  0.967071  0.777551  0.551397  Bis0  1.000000  O
O26  1.0  0.218323  0.024010  0.551430  Bis0  1.000000  O
O27  1.0  0.239065  0.025469  0.378395  Bis0  1.000000  O
O28  1.0  0.971890  0.791258  0.365767  Bis0  1.000000  O
O29  1.0  0.054329  0.182456  0.616091  Bis0  1.000000  O
O30  1.0  0.787349  0.948245  0.628397  Bis0  1.000000  O
O31  1.0  0.238859  0.025448  0.878314  Bis0  1.000000  O
O32  1.0  0.972493  0.791619  0.865576  Bis0  1.000000  O
O33  1.0  0.617882  0.847394  0.320874  Bis0  1.000000  O
O34  1.0  0.154548  0.371949  0.338911  Bis0  1.000000  O
O35  1.0  0.870889  0.601114  0.088916  Bis0  1.000000  O
O36  1.0  0.408792  0.127009  0.071174  Bis0  1.000000  O
O37  1.0  0.143148  0.368537  0.090502  Bis0  1.000000  O
O38  1.0  0.620571  0.833758  0.110030  Bis0  1.000000  O
O39  1.0  0.618077  0.846914  0.821118  Bis0  1.000000  O
O40  1.0  0.155053  0.372089  0.838912  Bis0  1.000000  O
O41  1.0  0.871441  0.601550  0.588883  Bis0  1.000000  O
O42  1.0  0.408542  0.126759  0.571017  Bis0  1.000000  O
O43  1.0  0.405501  0.140266  0.360091  Bis0  1.000000  O
O44  1.0  0.883175  0.605296  0.340389  Bis0  1.000000  O
O45  1.0  0.143074  0.368495  0.590429  Bis0  1.000000  O
O46  1.0  0.620741  0.833689  0.610005  Bis0  1.000000  O
O47  1.0  0.405636  0.139878  0.859865  Bis0  1.000000  O
O48  1.0  0.883762  0.605393  0.840498  Bis0  1.000000  O
O49  1.0  0.144924  0.499657  0.213950  Bis0  1.000000  O
O50  1.0  0.477182  0.857427  0.212785  Bis0  1.000000  O
O51  1.0  0.549133  0.116731  0.462820  Bis0  1.000000  O
O52  1.0  0.880981  0.473983  0.463896  Bis0  1.000000  O
O53  1.0  0.145026  0.499640  0.713961  Bis0  1.000000  O
O54  1.0  0.477472  0.857457  0.712895  Bis0  1.000000  O
O55  1.0  0.549189  0.116753  0.962853  Bis0  1.000000  O
O56  1.0  0.880887  0.473825  0.963882  Bis0  1.000000  O
O57  1.0  0.010255  0.487589  0.090865  Bis0  1.000000  O
O58  1.0  0.524165  0.984913  0.086323  Bis0  1.000000  O

```

O59	1.0	0.501720	0.988862	0.336794	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.015679	0.485682	0.341044	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.010387	0.487714	0.590884	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.524242	0.984908	0.586366	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.502354	0.988705	0.836980	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.015887	0.485472	0.841146	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.591117	0.157816	0.296601	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.841311	0.417233	0.298493	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.184763	0.556607	0.048572	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.434963	0.815817	0.046482	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.835732	0.414250	0.128331	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.596414	0.158568	0.127706	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.591280	0.157784	0.796546	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.841423	0.417303	0.798467	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.184891	0.556618	0.548554	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.435040	0.815830	0.546589	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.430201	0.814941	0.377622	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.190188	0.559009	0.378446	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.835945	0.414423	0.628379	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.596239	0.158648	0.627634	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.430272	0.814910	0.877605	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.190399	0.559107	0.878481	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.934223	0.054708	0.205235	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.092099	0.918993	0.455547	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.934316	0.054685	0.705611	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.092017	0.919162	0.955890	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.906862	0.269167	0.211724	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.742020	0.097182	0.214266	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.284386	0.876406	0.464056	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.119342	0.704450	0.461500	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.907128	0.269342	0.711789	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.741992	0.097217	0.714072	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.284282	0.876327	0.963906	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.119314	0.704446	0.961553	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.721257	0.283190	0.216656	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.304960	0.690400	0.466403	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.721409	0.283200	0.716517	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.304960	0.690351	0.966443	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.887289	0.715123	0.110713	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.289898	0.113392	0.111348	Biso	1.000000	Al
Si2	1.0	0.291942	0.116406	0.324720	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.888723	0.718319	0.315467	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.137717	0.255495	0.065791	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.734135	0.857219	0.074805	Biso	1.000000	Si
Al2	1.0	0.736743	0.860529	0.361313	Biso	1.000000	Al
Si6	1.0	0.138209	0.257985	0.360936	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.887901	0.715545	0.610824	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.289667	0.113315	0.611260	Biso	1.000000	Al
Si8	1.0	0.292015	0.116306	0.824687	Biso	1.000000	Si
Si9	1.0	0.889213	0.718416	0.815613	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.137467	0.255422	0.565732	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.734281	0.857347	0.574690	Biso	1.000000	Si
Al4	1.0	0.736979	0.860356	0.861469	Biso	1.000000	Al
Si12	1.0	0.138712	0.258146	0.861023	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.122468	0.478804	0.111464	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.511775	0.872055	0.112326	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.507415	0.875978	0.314457	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.127746	0.479839	0.317326	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.898168	0.493426	0.067230	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.519022	0.097980	0.064444	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.514223	0.101814	0.362506	Biso	1.000000	Si
Si20	1.0	0.903533	0.494987	0.361508	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.122600	0.478807	0.611479	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.511950	0.872041	0.612400	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.507736	0.875792	0.814562	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.127984	0.479926	0.817332	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.898318	0.493657	0.567240	Biso	1.000000	Si
Si26	1.0	0.518872	0.097927	0.564380	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.514461	0.101710	0.862479	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.903750	0.494915	0.861510	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.983152	0.180609	0.212408	Biso	1.000000	Al
Si29	1.0	0.816144	0.016460	0.213494	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.210271	0.957136	0.463433	Biso	1.000000	Si
Al6	1.0	0.043069	0.793065	0.462324	Biso	1.000000	Al
Al7	1.0	0.983247	0.180634	0.712685	Biso	1.000000	Al
Si31	1.0	0.816153	0.016501	0.713473	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.210225	0.957162	0.963452	Biso	1.000000	Si
Al8	1.0	0.043115	0.793145	0.962469	Biso	1.000000	Al
Si33	1.0	0.827665	0.345463	0.214443	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.664481	0.175713	0.214006	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.361921	0.797829	0.463798	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.198502	0.628159	0.464335	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.827798	0.345536	0.714410	Biso	1.000000	Si
Si38	1.0	0.664480	0.175790	0.713834	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.361859	0.797790	0.963707	Biso	1.000000	Si
Si40	1.0	0.198481	0.628162	0.964378	Biso	1.000000	Si

```

#####
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'NaMOR_T1yT4'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Na1  1.0  0.361279  0.239272  0.469046  Bis0  1.000000  Na
Na2  1.0  0.361633  0.239277  0.969386  Bis0  1.000000  Na
Na3  1.0  0.665368  0.734751  0.719104  Bis0  1.000000  Na
Na4  1.0  0.664834  0.734696  0.219089  Bis0  1.000000  Na
Na5  1.0  0.989438  0.953859  0.335227  Bis0  1.000000  Na
Na6  1.0  0.990012  0.953926  0.834978  Bis0  1.000000  Na
Na7  1.0  0.036823  0.020044  0.585122  Bis0  1.000000  Na
Na8  1.0  0.036782  0.020185  0.085163  Bis0  1.000000  Na
O1   1.0  0.781409  0.759738  0.106597  Bis0  1.000000  O
O2   1.0  0.246365  0.219653  0.071050  Bis0  1.000000  O
O3   1.0  0.780055  0.754234  0.320676  Bis0  1.000000  O
O4   1.0  0.244223  0.213629  0.356512  Bis0  1.000000  O
O5   1.0  0.781900  0.760055  0.606511  Bis0  1.000000  O
O6   1.0  0.246111  0.219508  0.570843  Bis0  1.000000  O
O7   1.0  0.780508  0.754185  0.820976  Bis0  1.000000  O
O8   1.0  0.244640  0.213698  0.856541  Bis0  1.000000  O
O9   1.0  0.916483  0.724945  0.212654  Bis0  1.000000  O

```

```

O10  1.0  0.291771  0.100502  0.222192  Bis0  1.000000  O
O11  1.0  0.734493  0.873300  0.472166  Bis0  1.000000  O
O12  1.0  0.109397  0.248448  0.462959  Bis0  1.000000  O
O13  1.0  0.916878  0.725099  0.712787  Bis0  1.000000  O
O14  1.0  0.291789  0.100575  0.722123  Bis0  1.000000  O
O15  1.0  0.734528  0.873264  0.972297  Bis0  1.000000  O
O16  1.0  0.109861  0.248651  0.963015  Bis0  1.000000  O
O17  1.0  0.808403  0.949750  0.301596  Bis0  1.000000  O
O18  1.0  0.058977  0.195742  0.301677  Bis0  1.000000  O
O19  1.0  0.966101  0.776859  0.050812  Bis0  1.000000  O
O20  1.0  0.218748  0.024170  0.051324  Bis0  1.000000  O
O21  1.0  0.054492  0.182584  0.116042  Bis0  1.000000  O
O22  1.0  0.787229  0.947996  0.128591  Bis0  1.000000  O
O23  1.0  0.808097  0.949684  0.801469  Bis0  1.000000  O
O24  1.0  0.059454  0.196038  0.801689  Bis0  1.000000  O
O25  1.0  0.967071  0.777551  0.551397  Bis0  1.000000  O
O26  1.0  0.218323  0.024010  0.551430  Bis0  1.000000  O
O27  1.0  0.239065  0.025469  0.378395  Bis0  1.000000  O
O28  1.0  0.971890  0.791258  0.365767  Bis0  1.000000  O
O29  1.0  0.054329  0.182456  0.616091  Bis0  1.000000  O
O30  1.0  0.787349  0.948245  0.628397  Bis0  1.000000  O
O31  1.0  0.238859  0.025448  0.878314  Bis0  1.000000  O
O32  1.0  0.972493  0.791619  0.865576  Bis0  1.000000  O
O33  1.0  0.617882  0.847394  0.320874  Bis0  1.000000  O
O34  1.0  0.154548  0.371949  0.338911  Bis0  1.000000  O
O35  1.0  0.870889  0.601114  0.088916  Bis0  1.000000  O
O36  1.0  0.408792  0.127009  0.071174  Bis0  1.000000  O
O37  1.0  0.143148  0.368537  0.090502  Bis0  1.000000  O
O38  1.0  0.620571  0.833758  0.110030  Bis0  1.000000  O
O39  1.0  0.618077  0.846914  0.821118  Bis0  1.000000  O
O40  1.0  0.155053  0.372089  0.838912  Bis0  1.000000  O
O41  1.0  0.871441  0.601550  0.588883  Bis0  1.000000  O
O42  1.0  0.408542  0.126759  0.571017  Bis0  1.000000  O
O43  1.0  0.405501  0.140266  0.360091  Bis0  1.000000  O
O44  1.0  0.883175  0.605296  0.340389  Bis0  1.000000  O
O45  1.0  0.143074  0.368495  0.590429  Bis0  1.000000  O
O46  1.0  0.620741  0.833689  0.610005  Bis0  1.000000  O
O47  1.0  0.405636  0.139878  0.859865  Bis0  1.000000  O
O48  1.0  0.883762  0.605393  0.840498  Bis0  1.000000  O
O49  1.0  0.144924  0.499657  0.213950  Bis0  1.000000  O
O50  1.0  0.477182  0.857427  0.212785  Bis0  1.000000  O
O51  1.0  0.549133  0.116731  0.462820  Bis0  1.000000  O
O52  1.0  0.880981  0.473983  0.463896  Bis0  1.000000  O
O53  1.0  0.145026  0.499640  0.713961  Bis0  1.000000  O
O54  1.0  0.477472  0.857457  0.712895  Bis0  1.000000  O
O55  1.0  0.549189  0.116753  0.962853  Bis0  1.000000  O
O56  1.0  0.880887  0.473825  0.963882  Bis0  1.000000  O
O57  1.0  0.010255  0.487589  0.090865  Bis0  1.000000  O
O58  1.0  0.524165  0.984913  0.086323  Bis0  1.000000  O

```

O59	1.0	0.501720	0.988862	0.336794	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.015679	0.485682	0.341044	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.010387	0.487714	0.590884	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.524242	0.984908	0.586366	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.502354	0.988705	0.836980	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.015887	0.485472	0.841146	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.591117	0.157816	0.296601	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.841311	0.417233	0.298493	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.184763	0.556607	0.048572	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.434963	0.815817	0.046482	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.835732	0.414250	0.128331	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.596414	0.158568	0.127706	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.591280	0.157784	0.796546	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.841423	0.417303	0.798467	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.184891	0.556618	0.548554	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.435040	0.815830	0.546589	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.430201	0.814941	0.377622	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.190188	0.559009	0.378446	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.835945	0.414423	0.628379	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.596239	0.158648	0.627634	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.430272	0.814910	0.877605	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.190399	0.559107	0.878481	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.934223	0.054708	0.205235	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.092099	0.918993	0.455547	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.934316	0.054685	0.705611	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.092017	0.919162	0.955890	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.906862	0.269167	0.211724	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.742020	0.097182	0.214266	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.284386	0.876406	0.464056	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.119342	0.704450	0.461500	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.907128	0.269342	0.711789	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.741992	0.097217	0.714072	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.284282	0.876327	0.963906	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.119314	0.704446	0.961553	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.721257	0.283190	0.216656	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.304960	0.690400	0.466403	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.721409	0.283200	0.716517	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.304960	0.690351	0.966443	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.887289	0.715123	0.110713	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.289898	0.113392	0.111348	Biso	1.000000	Al
Si2	1.0	0.291942	0.116406	0.324720	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.888723	0.718319	0.315467	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.137717	0.255495	0.065791	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.734135	0.857219	0.074805	Biso	1.000000	Si
Al2	1.0	0.736743	0.860529	0.361313	Biso	1.000000	Al
Si6	1.0	0.138209	0.257985	0.360936	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.887901	0.715545	0.610824	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.289667	0.113315	0.611260	Biso	1.000000	Al
Si8	1.0	0.292015	0.116306	0.824687	Biso	1.000000	Si

Si9	1.0	0.889213	0.718416	0.815613	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.137467	0.255422	0.565732	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.734281	0.857347	0.574690	Biso	1.000000	Si
Al4	1.0	0.736979	0.860356	0.861469	Biso	1.000000	Al
Si12	1.0	0.138712	0.258146	0.861023	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.122468	0.478804	0.111464	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.511775	0.872055	0.112326	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.507415	0.875978	0.314457	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.127746	0.479839	0.317326	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.898168	0.493426	0.067230	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.519022	0.097980	0.064444	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.514223	0.101814	0.362506	Biso	1.000000	Si
Si20	1.0	0.903533	0.494987	0.361508	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.122600	0.478807	0.611479	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.511950	0.872041	0.612400	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.507736	0.875792	0.814562	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.127984	0.479926	0.817332	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.898318	0.493657	0.567240	Biso	1.000000	Si
Si26	1.0	0.518872	0.097927	0.564380	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.514461	0.101710	0.862479	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.903750	0.494915	0.861510	Biso	1.000000	Si
Si29	1.0	0.983152	0.180609	0.212408	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.816144	0.016460	0.213494	Biso	1.000000	Si
Si31	1.0	0.210271	0.957136	0.463433	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.043069	0.793065	0.462324	Biso	1.000000	Si
Si33	1.0	0.983247	0.180634	0.712685	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.816153	0.016501	0.713473	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.210225	0.957162	0.963452	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.043115	0.793145	0.962469	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.827665	0.345463	0.214443	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.664481	0.175713	0.214006	Biso	1.000000	Al
Al6	1.0	0.361921	0.797829	0.463798	Biso	1.000000	Al
Si38	1.0	0.198502	0.628159	0.464335	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.827798	0.345536	0.714410	Biso	1.000000	Si
Al7	1.0	0.664480	0.175790	0.713834	Biso	1.000000	Al
Al8	1.0	0.361859	0.797790	0.963707	Biso	1.000000	Al
Si40	1.0	0.198481	0.628162	0.964378	Biso	1.000000	Si

```

#####
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'NaMOR_T2yT3'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha          90
_cell_angle_beta           90
_cell_angle_gamma          97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Na1  1.0  0.361279  0.239272  0.469046  Bis0  1.000000  Na
Na2  1.0  0.361633  0.239277  0.969386  Bis0  1.000000  Na
Na3  1.0  0.665368  0.734751  0.719104  Bis0  1.000000  Na
Na4  1.0  0.664834  0.734696  0.219089  Bis0  1.000000  Na
Na5  1.0  0.989438  0.953859  0.335227  Bis0  1.000000  Na
Na6  1.0  0.990012  0.953926  0.834978  Bis0  1.000000  Na
Na7  1.0  0.036823  0.020044  0.585122  Bis0  1.000000  Na
Na8  1.0  0.036782  0.020185  0.085163  Bis0  1.000000  Na
O1   1.0  0.781409  0.759738  0.106597  Bis0  1.000000  O
O2   1.0  0.246365  0.219653  0.071050  Bis0  1.000000  O
O3   1.0  0.780055  0.754234  0.320676  Bis0  1.000000  O
O4   1.0  0.244223  0.213629  0.356512  Bis0  1.000000  O
O5   1.0  0.781900  0.760055  0.606511  Bis0  1.000000  O
O6   1.0  0.246111  0.219508  0.570843  Bis0  1.000000  O
O7   1.0  0.780508  0.754185  0.820976  Bis0  1.000000  O
O8   1.0  0.244640  0.213698  0.856541  Bis0  1.000000  O
O9   1.0  0.916483  0.724945  0.212654  Bis0  1.000000  O

```

```

O10  1.0  0.291771  0.100502  0.222192  Bis0  1.000000  O
O11  1.0  0.734493  0.873300  0.472166  Bis0  1.000000  O
O12  1.0  0.109397  0.248448  0.462959  Bis0  1.000000  O
O13  1.0  0.916878  0.725099  0.712787  Bis0  1.000000  O
O14  1.0  0.291789  0.100575  0.722123  Bis0  1.000000  O
O15  1.0  0.734528  0.873264  0.972297  Bis0  1.000000  O
O16  1.0  0.109861  0.248651  0.963015  Bis0  1.000000  O
O17  1.0  0.808403  0.949750  0.301596  Bis0  1.000000  O
O18  1.0  0.058977  0.195742  0.301677  Bis0  1.000000  O
O19  1.0  0.966101  0.776859  0.050812  Bis0  1.000000  O
O20  1.0  0.218748  0.024170  0.051324  Bis0  1.000000  O
O21  1.0  0.054492  0.182584  0.116042  Bis0  1.000000  O
O22  1.0  0.787229  0.947996  0.128591  Bis0  1.000000  O
O23  1.0  0.808097  0.949684  0.801469  Bis0  1.000000  O
O24  1.0  0.059454  0.196038  0.801689  Bis0  1.000000  O
O25  1.0  0.967071  0.777551  0.551397  Bis0  1.000000  O
O26  1.0  0.218323  0.024010  0.551430  Bis0  1.000000  O
O27  1.0  0.239065  0.025469  0.378395  Bis0  1.000000  O
O28  1.0  0.971890  0.791258  0.365767  Bis0  1.000000  O
O29  1.0  0.054329  0.182456  0.616091  Bis0  1.000000  O
O30  1.0  0.787349  0.948245  0.628397  Bis0  1.000000  O
O31  1.0  0.238859  0.025448  0.878314  Bis0  1.000000  O
O32  1.0  0.972493  0.791619  0.865576  Bis0  1.000000  O
O33  1.0  0.617882  0.847394  0.320874  Bis0  1.000000  O
O34  1.0  0.154548  0.371949  0.338911  Bis0  1.000000  O
O35  1.0  0.870889  0.601114  0.088916  Bis0  1.000000  O
O36  1.0  0.408792  0.127009  0.071174  Bis0  1.000000  O
O37  1.0  0.143148  0.368537  0.090502  Bis0  1.000000  O
O38  1.0  0.620571  0.833758  0.110030  Bis0  1.000000  O
O39  1.0  0.618077  0.846914  0.821118  Bis0  1.000000  O
O40  1.0  0.155053  0.372089  0.838912  Bis0  1.000000  O
O41  1.0  0.871441  0.601550  0.588883  Bis0  1.000000  O
O42  1.0  0.408542  0.126759  0.571017  Bis0  1.000000  O
O43  1.0  0.405501  0.140266  0.360091  Bis0  1.000000  O
O44  1.0  0.883175  0.605296  0.340389  Bis0  1.000000  O
O45  1.0  0.143074  0.368495  0.590429  Bis0  1.000000  O
O46  1.0  0.620741  0.833689  0.610005  Bis0  1.000000  O
O47  1.0  0.405636  0.139878  0.859865  Bis0  1.000000  O
O48  1.0  0.883762  0.605393  0.840498  Bis0  1.000000  O
O49  1.0  0.144924  0.499657  0.213950  Bis0  1.000000  O
O50  1.0  0.477182  0.857427  0.212785  Bis0  1.000000  O
O51  1.0  0.549133  0.116731  0.462820  Bis0  1.000000  O
O52  1.0  0.880981  0.473983  0.463896  Bis0  1.000000  O
O53  1.0  0.145026  0.499640  0.713961  Bis0  1.000000  O
O54  1.0  0.477472  0.857457  0.712895  Bis0  1.000000  O
O55  1.0  0.549189  0.116753  0.962853  Bis0  1.000000  O
O56  1.0  0.880887  0.473825  0.963882  Bis0  1.000000  O
O57  1.0  0.010255  0.487589  0.090865  Bis0  1.000000  O
O58  1.0  0.524165  0.984913  0.086323  Bis0  1.000000  O

```

O59	1.0	0.501720	0.988862	0.336794	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.015679	0.485682	0.341044	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.010387	0.487714	0.590884	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.524242	0.984908	0.586366	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.502354	0.988705	0.836980	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.015887	0.485472	0.841146	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.591117	0.157816	0.296601	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.841311	0.417233	0.298493	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.184763	0.556607	0.048572	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.434963	0.815817	0.046482	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.835732	0.414250	0.128331	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.596414	0.158568	0.127706	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.591280	0.157784	0.796546	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.841423	0.417303	0.798467	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.184891	0.556618	0.548554	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.435040	0.815830	0.546589	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.430201	0.814941	0.377622	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.190188	0.559009	0.378446	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.835945	0.414423	0.628379	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.596239	0.158648	0.627634	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.430272	0.814910	0.877605	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.190399	0.559107	0.878481	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.934223	0.054708	0.205235	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.092099	0.918993	0.455547	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.934316	0.054685	0.705611	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.092017	0.919162	0.955890	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.906862	0.269167	0.211724	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.742020	0.097182	0.214266	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.284386	0.876406	0.464056	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.119342	0.704450	0.461500	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.907128	0.269342	0.711789	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.741992	0.097217	0.714072	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.284282	0.876327	0.963906	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.119314	0.704446	0.961553	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.721257	0.283190	0.216656	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.304960	0.690400	0.466403	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.721409	0.283200	0.716517	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.304960	0.690351	0.966443	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.887289	0.715123	0.110713	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.289898	0.113392	0.111348	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.291942	0.116406	0.324720	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.888723	0.718319	0.315467	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.137717	0.255495	0.065791	Biso	1.000000	Si
Si6	1.0	0.734135	0.857219	0.074805	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.736743	0.860529	0.361313	Biso	1.000000	Si
Si8	1.0	0.138209	0.257985	0.360936	Biso	1.000000	Si
Si9	1.0	0.887901	0.715545	0.610824	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.289667	0.113315	0.611260	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.292015	0.116306	0.824687	Biso	1.000000	Si

Si12	1.0	0.889213	0.718416	0.815613	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.137467	0.255422	0.565732	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.734281	0.857347	0.574690	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.736979	0.860356	0.861469	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.138712	0.258146	0.861023	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.122468	0.478804	0.111464	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.511775	0.872055	0.112326	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.507415	0.875978	0.314457	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.127746	0.479839	0.317326	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.898168	0.493426	0.067230	Biso	1.000000	Al
Si20	1.0	0.519022	0.097980	0.064444	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.514223	0.101814	0.362506	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.903533	0.494987	0.361508	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.122600	0.478807	0.611479	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.511950	0.872041	0.612400	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.507736	0.875792	0.814562	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.127984	0.479926	0.817332	Biso	1.000000	Al
Al4	1.0	0.898318	0.493657	0.567240	Biso	1.000000	Al
Si26	1.0	0.518872	0.097927	0.564380	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.514461	0.101710	0.862479	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.903750	0.494915	0.861510	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.983152	0.180609	0.212408	Biso	1.000000	Al
Si29	1.0	0.816144	0.016460	0.213494	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.210271	0.957136	0.463433	Biso	1.000000	Si
Al6	1.0	0.043069	0.793065	0.462324	Biso	1.000000	Al
Al7	1.0	0.983247	0.180634	0.712685	Biso	1.000000	Al
Si31	1.0	0.816153	0.016501	0.713473	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.210225	0.957162	0.963452	Biso	1.000000	Si
Al8	1.0	0.043115	0.793145	0.962469	Biso	1.000000	Al
Si33	1.0	0.827665	0.345463	0.214443	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.664481	0.175713	0.214006	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.361921	0.797829	0.463798	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.198502	0.628159	0.464335	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.827798	0.345536	0.714410	Biso	1.000000	Si
Si38	1.0	0.664480	0.175790	0.713834	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.361859	0.797790	0.963707	Biso	1.000000	Si
Si40	1.0	0.198481	0.628162	0.964378	Biso	1.000000	Si

```

#####
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'NaMOR_T2yT4'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Na1  1.0  0.361279  0.239272  0.469046  Biso  1.000000  Na
Na2  1.0  0.361633  0.239277  0.969386  Biso  1.000000  Na
Na3  1.0  0.665368  0.734751  0.719104  Biso  1.000000  Na
Na4  1.0  0.664834  0.734696  0.219089  Biso  1.000000  Na
Na5  1.0  0.989438  0.953859  0.335227  Biso  1.000000  Na
Na6  1.0  0.990012  0.953926  0.834978  Biso  1.000000  Na
Na7  1.0  0.036823  0.020044  0.585122  Biso  1.000000  Na
Na8  1.0  0.036782  0.020185  0.085163  Biso  1.000000  Na
O1   1.0  0.781409  0.759738  0.106597  Biso  1.000000  O
O2   1.0  0.246365  0.219653  0.071050  Biso  1.000000  O
O3   1.0  0.780055  0.754234  0.320676  Biso  1.000000  O
O4   1.0  0.244223  0.213629  0.356512  Biso  1.000000  O
O5   1.0  0.781900  0.760055  0.606511  Biso  1.000000  O
O6   1.0  0.246111  0.219508  0.570843  Biso  1.000000  O
O7   1.0  0.780508  0.754185  0.820976  Biso  1.000000  O
O8   1.0  0.244640  0.213698  0.856541  Biso  1.000000  O
O9   1.0  0.916483  0.724945  0.212654  Biso  1.000000  O

```

```

O10  1.0  0.291771  0.100502  0.222192  Biso  1.000000  O
O11  1.0  0.734493  0.873300  0.472166  Biso  1.000000  O
O12  1.0  0.109397  0.248448  0.462959  Biso  1.000000  O
O13  1.0  0.916878  0.725099  0.712787  Biso  1.000000  O
O14  1.0  0.291789  0.100575  0.722123  Biso  1.000000  O
O15  1.0  0.734528  0.873264  0.972297  Biso  1.000000  O
O16  1.0  0.109861  0.248651  0.963015  Biso  1.000000  O
O17  1.0  0.808403  0.949750  0.301596  Biso  1.000000  O
O18  1.0  0.058977  0.195742  0.301677  Biso  1.000000  O
O19  1.0  0.966101  0.776859  0.050812  Biso  1.000000  O
O20  1.0  0.218748  0.024170  0.051324  Biso  1.000000  O
O21  1.0  0.054492  0.182584  0.116042  Biso  1.000000  O
O22  1.0  0.787229  0.947996  0.128591  Biso  1.000000  O
O23  1.0  0.808097  0.949684  0.801469  Biso  1.000000  O
O24  1.0  0.059454  0.196038  0.801689  Biso  1.000000  O
O25  1.0  0.967071  0.777551  0.551397  Biso  1.000000  O
O26  1.0  0.218323  0.024010  0.551430  Biso  1.000000  O
O27  1.0  0.239065  0.025469  0.378395  Biso  1.000000  O
O28  1.0  0.971890  0.791258  0.365767  Biso  1.000000  O
O29  1.0  0.054329  0.182456  0.616091  Biso  1.000000  O
O30  1.0  0.787349  0.948245  0.628397  Biso  1.000000  O
O31  1.0  0.238859  0.025448  0.878314  Biso  1.000000  O
O32  1.0  0.972493  0.791619  0.865576  Biso  1.000000  O
O33  1.0  0.617882  0.847394  0.320874  Biso  1.000000  O
O34  1.0  0.154548  0.371949  0.338911  Biso  1.000000  O
O35  1.0  0.870889  0.601114  0.088916  Biso  1.000000  O
O36  1.0  0.408792  0.127009  0.071174  Biso  1.000000  O
O37  1.0  0.143148  0.368537  0.090502  Biso  1.000000  O
O38  1.0  0.620571  0.833758  0.110030  Biso  1.000000  O
O39  1.0  0.618077  0.846914  0.821118  Biso  1.000000  O
O40  1.0  0.155053  0.372089  0.838912  Biso  1.000000  O
O41  1.0  0.871441  0.601550  0.588883  Biso  1.000000  O
O42  1.0  0.408542  0.126759  0.571017  Biso  1.000000  O
O43  1.0  0.405501  0.140266  0.360091  Biso  1.000000  O
O44  1.0  0.883175  0.605296  0.340389  Biso  1.000000  O
O45  1.0  0.143074  0.368495  0.590429  Biso  1.000000  O
O46  1.0  0.620741  0.833689  0.610005  Biso  1.000000  O
O47  1.0  0.405636  0.139878  0.859865  Biso  1.000000  O
O48  1.0  0.883762  0.605393  0.840498  Biso  1.000000  O
O49  1.0  0.144924  0.499657  0.213950  Biso  1.000000  O
O50  1.0  0.477182  0.857427  0.212785  Biso  1.000000  O
O51  1.0  0.549133  0.116731  0.462820  Biso  1.000000  O
O52  1.0  0.880981  0.473983  0.463896  Biso  1.000000  O
O53  1.0  0.145026  0.499640  0.713961  Biso  1.000000  O
O54  1.0  0.477472  0.857457  0.712895  Biso  1.000000  O
O55  1.0  0.549189  0.116753  0.962853  Biso  1.000000  O
O56  1.0  0.880887  0.473825  0.963882  Biso  1.000000  O
O57  1.0  0.010255  0.487589  0.090865  Biso  1.000000  O
O58  1.0  0.524165  0.984913  0.086323  Biso  1.000000  O

```

O59	1.0	0.501720	0.988862	0.336794	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.015679	0.485682	0.341044	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.010387	0.487714	0.590884	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.524242	0.984908	0.586366	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.502354	0.988705	0.836980	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.015887	0.485472	0.841146	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.591117	0.157816	0.296601	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.841311	0.417233	0.298493	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.184763	0.556607	0.048572	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.434963	0.815817	0.046482	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.835732	0.414250	0.128331	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.596414	0.158568	0.127706	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.591280	0.157784	0.796546	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.841423	0.417303	0.798467	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.184891	0.556618	0.548554	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.435040	0.815830	0.546589	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.430201	0.814941	0.377622	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.190188	0.559009	0.378446	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.835945	0.414423	0.628379	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.596239	0.158648	0.627634	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.430272	0.814910	0.877605	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.190399	0.559107	0.878481	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.934223	0.054708	0.205235	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.092099	0.918993	0.455547	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.934316	0.054685	0.705611	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.092017	0.919162	0.955890	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.906862	0.269167	0.211724	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.742020	0.097182	0.214266	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.284386	0.876406	0.464056	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.119342	0.704450	0.461500	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.907128	0.269342	0.711789	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.741992	0.097217	0.714072	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.284282	0.876327	0.963906	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.119314	0.704446	0.961553	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.721257	0.283190	0.216656	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.304960	0.690400	0.466403	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.721409	0.283200	0.716517	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.304960	0.690351	0.966443	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.887289	0.715123	0.110713	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.289898	0.113392	0.111348	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.291942	0.116406	0.324720	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.888723	0.718319	0.315467	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.137717	0.255495	0.065791	Biso	1.000000	Si
Si6	1.0	0.734135	0.857219	0.074805	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.736743	0.860529	0.361313	Biso	1.000000	Si
Si8	1.0	0.138209	0.257985	0.360936	Biso	1.000000	Si
Si9	1.0	0.887901	0.715545	0.610824	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.289667	0.113315	0.611260	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.292015	0.116306	0.824687	Biso	1.000000	Si

Si12	1.0	0.889213	0.718416	0.815613	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.137467	0.255422	0.565732	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.734281	0.857347	0.574690	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.736979	0.860356	0.861469	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.138712	0.258146	0.861023	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.122468	0.478804	0.111464	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.511775	0.872055	0.112326	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.507415	0.875978	0.314457	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.127746	0.479839	0.317326	Biso	1.000000	Al
Al2	1.0	0.898168	0.493426	0.067230	Biso	1.000000	Al
Si20	1.0	0.519022	0.097980	0.064444	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.514223	0.101814	0.362506	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.903533	0.494987	0.361508	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.122600	0.478807	0.611479	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.511950	0.872041	0.612400	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.507736	0.875792	0.814562	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.127984	0.479926	0.817332	Biso	1.000000	Al
Al4	1.0	0.898318	0.493657	0.567240	Biso	1.000000	Al
Si26	1.0	0.518872	0.097927	0.564380	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.514461	0.101710	0.862479	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.903750	0.494915	0.861510	Biso	1.000000	Si
Si29	1.0	0.983152	0.180609	0.212408	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.816144	0.016460	0.213494	Biso	1.000000	Si
Si31	1.0	0.210271	0.957136	0.463433	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.043069	0.793065	0.462324	Biso	1.000000	Si
Si33	1.0	0.983247	0.180634	0.712685	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.816153	0.016501	0.713473	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.210225	0.957162	0.963452	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.043115	0.793145	0.962469	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.827665	0.345463	0.214443	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.664481	0.175713	0.214006	Biso	1.000000	Al
Al6	1.0	0.361921	0.797829	0.463798	Biso	1.000000	Al
Si38	1.0	0.198502	0.628159	0.464335	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.827798	0.345536	0.714410	Biso	1.000000	Si
Al7	1.0	0.664480	0.175790	0.713834	Biso	1.000000	Al
Al8	1.0	0.361859	0.797790	0.963707	Biso	1.000000	Al
Si40	1.0	0.198481	0.628162	0.964378	Biso	1.000000	Si

```

#=====
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'NaMOR_T3yT4'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Na1  1.0  0.361279  0.239272  0.469046  Bis0  1.000000  Na
Na2  1.0  0.361633  0.239277  0.969386  Bis0  1.000000  Na
Na3  1.0  0.665368  0.734751  0.719104  Bis0  1.000000  Na
Na4  1.0  0.664834  0.734696  0.219089  Bis0  1.000000  Na
Na5  1.0  0.989438  0.953859  0.335227  Bis0  1.000000  Na
Na6  1.0  0.990012  0.953926  0.834978  Bis0  1.000000  Na
Na7  1.0  0.036823  0.020044  0.585122  Bis0  1.000000  Na
Na8  1.0  0.036782  0.020185  0.085163  Bis0  1.000000  Na
O1   1.0  0.781409  0.759738  0.106597  Bis0  1.000000  O
O2   1.0  0.246365  0.219653  0.071050  Bis0  1.000000  O
O3   1.0  0.780055  0.754234  0.320676  Bis0  1.000000  O
O4   1.0  0.244223  0.213629  0.356512  Bis0  1.000000  O
O5   1.0  0.781900  0.760055  0.606511  Bis0  1.000000  O
O6   1.0  0.246111  0.219508  0.570843  Bis0  1.000000  O
O7   1.0  0.780508  0.754185  0.820976  Bis0  1.000000  O
O8   1.0  0.244640  0.213698  0.856541  Bis0  1.000000  O
O9   1.0  0.916483  0.724945  0.212654  Bis0  1.000000  O

```

```

O10  1.0  0.291771  0.100502  0.222192  Bis0  1.000000  O
O11  1.0  0.734493  0.873300  0.472166  Bis0  1.000000  O
O12  1.0  0.109397  0.248448  0.462959  Bis0  1.000000  O
O13  1.0  0.916878  0.725099  0.712787  Bis0  1.000000  O
O14  1.0  0.291789  0.100575  0.722123  Bis0  1.000000  O
O15  1.0  0.734528  0.873264  0.972297  Bis0  1.000000  O
O16  1.0  0.109861  0.248651  0.963015  Bis0  1.000000  O
O17  1.0  0.808403  0.949750  0.301596  Bis0  1.000000  O
O18  1.0  0.058977  0.195742  0.301677  Bis0  1.000000  O
O19  1.0  0.966101  0.776859  0.050812  Bis0  1.000000  O
O20  1.0  0.218748  0.024170  0.051324  Bis0  1.000000  O
O21  1.0  0.054492  0.182584  0.116042  Bis0  1.000000  O
O22  1.0  0.787229  0.947996  0.128591  Bis0  1.000000  O
O23  1.0  0.808097  0.949684  0.801469  Bis0  1.000000  O
O24  1.0  0.059454  0.196038  0.801689  Bis0  1.000000  O
O25  1.0  0.967071  0.777551  0.551397  Bis0  1.000000  O
O26  1.0  0.218323  0.024010  0.551430  Bis0  1.000000  O
O27  1.0  0.239065  0.025469  0.378395  Bis0  1.000000  O
O28  1.0  0.971890  0.791258  0.365767  Bis0  1.000000  O
O29  1.0  0.054329  0.182456  0.616091  Bis0  1.000000  O
O30  1.0  0.787349  0.948245  0.628397  Bis0  1.000000  O
O31  1.0  0.238859  0.025448  0.878314  Bis0  1.000000  O
O32  1.0  0.972493  0.791619  0.865576  Bis0  1.000000  O
O33  1.0  0.617882  0.847394  0.320874  Bis0  1.000000  O
O34  1.0  0.154548  0.371949  0.338911  Bis0  1.000000  O
O35  1.0  0.870889  0.601114  0.088916  Bis0  1.000000  O
O36  1.0  0.408792  0.127009  0.071174  Bis0  1.000000  O
O37  1.0  0.143148  0.368537  0.090502  Bis0  1.000000  O
O38  1.0  0.620571  0.833758  0.110030  Bis0  1.000000  O
O39  1.0  0.618077  0.846914  0.821118  Bis0  1.000000  O
O40  1.0  0.155053  0.372089  0.838912  Bis0  1.000000  O
O41  1.0  0.871441  0.601550  0.588883  Bis0  1.000000  O
O42  1.0  0.408542  0.126759  0.571017  Bis0  1.000000  O
O43  1.0  0.405501  0.140266  0.360091  Bis0  1.000000  O
O44  1.0  0.883175  0.605296  0.340389  Bis0  1.000000  O
O45  1.0  0.143074  0.368495  0.590429  Bis0  1.000000  O
O46  1.0  0.620741  0.833689  0.610005  Bis0  1.000000  O
O47  1.0  0.405636  0.139878  0.859865  Bis0  1.000000  O
O48  1.0  0.883762  0.605393  0.840498  Bis0  1.000000  O
O49  1.0  0.144924  0.499657  0.213950  Bis0  1.000000  O
O50  1.0  0.477182  0.857427  0.212785  Bis0  1.000000  O
O51  1.0  0.549133  0.116731  0.462820  Bis0  1.000000  O
O52  1.0  0.880981  0.473983  0.463896  Bis0  1.000000  O
O53  1.0  0.145026  0.499640  0.713961  Bis0  1.000000  O
O54  1.0  0.477472  0.857457  0.712895  Bis0  1.000000  O
O55  1.0  0.549189  0.116753  0.962853  Bis0  1.000000  O
O56  1.0  0.880887  0.473825  0.963882  Bis0  1.000000  O
O57  1.0  0.010255  0.487589  0.090865  Bis0  1.000000  O
O58  1.0  0.524165  0.984913  0.086323  Bis0  1.000000  O

```

O59	1.0	0.501720	0.988862	0.336794	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.015679	0.485682	0.341044	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.010387	0.487714	0.590884	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.524242	0.984908	0.586366	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.502354	0.988705	0.836980	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.015887	0.485472	0.841146	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.591117	0.157816	0.296601	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.841311	0.417233	0.298493	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.184763	0.556607	0.048572	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.434963	0.815817	0.046482	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.835732	0.414250	0.128331	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.596414	0.158568	0.127706	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.591280	0.157784	0.796546	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.841423	0.417303	0.798467	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.184891	0.556618	0.548554	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.435040	0.815830	0.546589	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.430201	0.814941	0.377622	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.190188	0.559009	0.378446	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.835945	0.414423	0.628379	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.596239	0.158648	0.627634	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.430272	0.814910	0.877605	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.190399	0.559107	0.878481	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.934223	0.054708	0.205235	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.092099	0.918993	0.455547	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.934316	0.054685	0.705611	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.092017	0.919162	0.955890	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.906862	0.269167	0.211724	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.742020	0.097182	0.214266	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.284386	0.876406	0.464056	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.119342	0.704450	0.461500	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.907128	0.269342	0.711789	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.741992	0.097217	0.714072	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.284282	0.876327	0.963906	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.119314	0.704446	0.961553	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.721257	0.283190	0.216656	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.304960	0.690400	0.466403	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.721409	0.283200	0.716517	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.304960	0.690351	0.966443	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.887289	0.715123	0.110713	Biso	1.000000	Si
Si2	1.0	0.289898	0.113392	0.111348	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.291942	0.116406	0.324720	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.888723	0.718319	0.315467	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.137717	0.255495	0.065791	Biso	1.000000	Si
Si6	1.0	0.734135	0.857219	0.074805	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.736743	0.860529	0.361313	Biso	1.000000	Si
Si8	1.0	0.138209	0.257985	0.360936	Biso	1.000000	Si
Si9	1.0	0.887901	0.715545	0.610824	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.289667	0.113315	0.611260	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.292015	0.116306	0.824687	Biso	1.000000	Si
Si12	1.0	0.889213	0.718416	0.815613	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.137467	0.255422	0.565732	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.734281	0.857347	0.574690	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.736979	0.860356	0.861469	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.138712	0.258146	0.861023	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.122468	0.478804	0.111464	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.511775	0.872055	0.112326	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.507415	0.875978	0.314457	Biso	1.000000	Si
Si20	1.0	0.127746	0.479839	0.317326	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.898168	0.493426	0.067230	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.519022	0.097980	0.064444	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.514223	0.101814	0.362506	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.903533	0.494987	0.361508	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.122600	0.478807	0.611479	Biso	1.000000	Si
Si26	1.0	0.511950	0.872041	0.612400	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.507736	0.875792	0.814562	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.127984	0.479926	0.817332	Biso	1.000000	Si
Si29	1.0	0.898318	0.493657	0.567240	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.518872	0.097927	0.564380	Biso	1.000000	Si
Si31	1.0	0.514461	0.101710	0.862479	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.903750	0.494915	0.861510	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.983152	0.180609	0.212408	Biso	1.000000	Al
Si33	1.0	0.816144	0.016460	0.213494	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.210271	0.957136	0.463433	Biso	1.000000	Si
Al2	1.0	0.043069	0.793065	0.462324	Biso	1.000000	Al
Al3	1.0	0.983247	0.180634	0.712685	Biso	1.000000	Al
Si35	1.0	0.816153	0.016501	0.713473	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.210225	0.957162	0.963452	Biso	1.000000	Si
Al4	1.0	0.043115	0.793145	0.962469	Biso	1.000000	Al
Si37	1.0	0.827665	0.345463	0.214443	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.664481	0.175713	0.214006	Biso	1.000000	Al
Al6	1.0	0.361921	0.797829	0.463798	Biso	1.000000	Al
Si38	1.0	0.198502	0.628159	0.464335	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.827798	0.345536	0.714410	Biso	1.000000	Si
Al7	1.0	0.664480	0.175790	0.713834	Biso	1.000000	Al
Al8	1.0	0.361859	0.797790	0.963707	Biso	1.000000	Al
Si40	1.0	0.198481	0.628162	0.964378	Biso	1.000000	Si

```

#####
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'NaMOR1'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Na1  1.0  0.043926  0.028078  0.341994  Biso  1.000000  Na
Na2  1.0  0.045143  0.029163  0.842260  Biso  1.000000  Na
Na3  1.0  0.055244  0.035419  0.593269  Biso  1.000000  Na
Na4  1.0  0.005334  0.619703  0.461737  Biso  1.000000  Na
Na5  1.0  0.054874  0.035141  0.093143  Biso  1.000000  Na
Na6  1.0  0.670035  0.744092  0.721150  Biso  1.000000  Na
Na7  1.0  0.004981  0.619739  0.961599  Biso  1.000000  Na
Na8  1.0  0.669719  0.743680  0.221205  Biso  1.000000  Na
O1   1.0  0.791450  0.766601  0.107883  Biso  1.000000  O
O2   1.0  0.249222  0.229267  0.083367  Biso  1.000000  O
O3   1.0  0.787630  0.763777  0.318212  Biso  1.000000  O
O4   1.0  0.242808  0.226923  0.343249  Biso  1.000000  O
O5   1.0  0.792070  0.767061  0.607658  Biso  1.000000  O
O6   1.0  0.249107  0.229098  0.583012  Biso  1.000000  O
O7   1.0  0.787697  0.763705  0.818240  Biso  1.000000  O
O8   1.0  0.242946  0.226913  0.843405  Biso  1.000000  O
O9   1.0  0.921409  0.716214  0.214280  Biso  1.000000  O
O10  1.0  0.284150  0.100898  0.220774  Biso  1.000000  O
O11  1.0  0.744833  0.879846  0.473702  Biso  1.000000  O
O12  1.0  0.120772  0.263039  0.464613  Biso  1.000000  O
O13  1.0  0.921484  0.716130  0.714263  Biso  1.000000  O
O14  1.0  0.283967  0.101063  0.720726  Biso  1.000000  O
O15  1.0  0.744913  0.879517  0.973895  Biso  1.000000  O
O16  1.0  0.121070  0.263338  0.964788  Biso  1.000000  O
O17  1.0  0.813834  0.963888  0.302295  Biso  1.000000  O
O18  1.0  0.056057  0.189012  0.313771  Biso  1.000000  O
O19  1.0  0.977687  0.782227  0.056303  Biso  1.000000  O
O20  1.0  0.221950  0.033152  0.051425  Biso  1.000000  O
O21  1.0  0.059051  0.208080  0.120784  Biso  1.000000  O
O22  1.0  0.795115  0.954481  0.130074  Biso  1.000000  O
O23  1.0  0.813587  0.963728  0.802182  Biso  1.000000  O
O24  1.0  0.056282  0.189587  0.813929  Biso  1.000000  O
O25  1.0  0.978592  0.781572  0.556530  Biso  1.000000  O
O26  1.0  0.221613  0.032822  0.551579  Biso  1.000000  O
O27  1.0  0.235582  0.042424  0.378094  Biso  1.000000  O
O28  1.0  0.977968  0.770424  0.374484  Biso  1.000000  O
O29  1.0  0.059140  0.208167  0.620964  Biso  1.000000  O
O30  1.0  0.795581  0.954698  0.630004  Biso  1.000000  O
O31  1.0  0.234682  0.042473  0.877950  Biso  1.000000  O
O32  1.0  0.977988  0.770697  0.874415  Biso  1.000000  O
O33  1.0  0.630619  0.857238  0.323667  Biso  1.000000  O
O34  1.0  0.141512  0.380238  0.333739  Biso  1.000000  O
O35  1.0  0.874756  0.606969  0.079451  Biso  1.000000  O
O36  1.0  0.413659  0.119420  0.081003  Biso  1.000000  O
O37  1.0  0.151661  0.385901  0.090116  Biso  1.000000  O
O38  1.0  0.629277  0.835787  0.109049  Biso  1.000000  O
O39  1.0  0.630811  0.857278  0.824012  Biso  1.000000  O
O40  1.0  0.142151  0.380674  0.834084  Biso  1.000000  O
O41  1.0  0.874541  0.606848  0.579578  Biso  1.000000  O
O42  1.0  0.413520  0.119287  0.580972  Biso  1.000000  O
O43  1.0  0.408473  0.142264  0.347384  Biso  1.000000  O
O44  1.0  0.870128  0.604112  0.345289  Biso  1.000000  O
O45  1.0  0.151630  0.385923  0.589897  Biso  1.000000  O
O46  1.0  0.629690  0.836132  0.609009  Biso  1.000000  O
O47  1.0  0.408255  0.141732  0.847429  Biso  1.000000  O
O48  1.0  0.870302  0.604082  0.845105  Biso  1.000000  O
O49  1.0  0.128771  0.513160  0.214090  Biso  1.000000  O
O50  1.0  0.489940  0.862365  0.212926  Biso  1.000000  O
O51  1.0  0.547654  0.123492  0.460258  Biso  1.000000  O
O52  1.0  0.865337  0.467054  0.464857  Biso  1.000000  O
O53  1.0  0.128772  0.513131  0.714084  Biso  1.000000  O
O54  1.0  0.490305  0.862065  0.712991  Biso  1.000000  O
O55  1.0  0.547613  0.123558  0.960219  Biso  1.000000  O
O56  1.0  0.865363  0.467044  0.964830  Biso  1.000000  O
O57  1.0  0.012633  0.498760  0.073932  Biso  1.000000  O
O58  1.0  0.536517  0.987769  0.081928  Biso  1.000000  O

```

O59	1.0	0.510134	-0.004223	0.335365	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.008204	0.497243	0.352176	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.012587	0.498752	0.574030	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.536181	0.987579	0.581903	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.510186	-0.004440	0.835372	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.008216	0.497102	0.852107	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.595557	0.163890	0.294729	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.834238	0.417782	0.298916	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.191219	0.572290	0.050355	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.441574	0.821146	0.047284	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.840620	0.420230	0.132219	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.602088	0.161664	0.123090	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.595425	0.163771	0.794720	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.834253	0.417662	0.798872	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.191337	0.572216	0.550333	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.441743	0.820747	0.547363	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.442371	0.822598	0.377415	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.185975	0.568180	0.379606	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.840525	0.420151	0.632172	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.601847	0.161477	0.623227	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.442418	0.822422	0.877415	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.185931	0.568565	0.879599	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.940442	0.068764	0.201552	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.102279	0.928741	0.451057	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.940570	0.068920	0.702104	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.102052	0.928879	0.951567	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.909495	0.276388	0.218042	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.748461	0.104938	0.211472	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.295861	0.889159	0.460263	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.134865	0.723298	0.466426	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.909450	0.276359	0.717935	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.748419	0.104849	0.711488	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.295818	0.889446	0.960024	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.134358	0.723311	0.967081	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.720629	0.287222	0.211475	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.315265	0.699927	0.460929	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.720584	0.287070	0.711497	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.314905	0.700323	0.961086	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.894797	0.719806	0.111674	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.295446	0.123197	0.111443	Biso	1.000000	Al
Si2	1.0	0.295187	0.131579	0.320972	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.890845	0.718463	0.316656	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.148013	0.270837	0.068178	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.743184	0.863684	0.076152	Biso	1.000000	Si
Al2	1.0	0.751686	0.871924	0.362653	Biso	1.000000	Al
Si6	1.0	0.140145	0.267088	0.360658	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.895084	0.719735	0.611639	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.295225	0.123054	0.611340	Biso	1.000000	Al
Si8	1.0	0.294989	0.131413	0.821008	Biso	1.000000	Si
Si9	1.0	0.890979	0.718475	0.816609	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.147924	0.270814	0.567975	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.743570	0.864006	0.575976	Biso	1.000000	Si
Al4	1.0	0.751963	0.871867	0.862823	Biso	1.000000	Al
Si12	1.0	0.140551	0.267516	0.860891	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.124450	0.493033	0.109217	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.521212	0.876717	0.111617	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.519885	0.884393	0.314492	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.119812	0.490463	0.318308	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.894530	0.495098	0.064879	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.522549	0.100278	0.061831	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.515210	0.109455	0.359338	Biso	1.000000	Si
Si20	1.0	0.890584	0.493817	0.363798	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.124441	0.493010	0.609195	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.521366	0.876520	0.611623	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.520057	0.884198	0.814594	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.119917	0.490671	0.818338	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.894511	0.495072	0.564905	Biso	1.000000	Si
Si26	1.0	0.522425	0.100127	0.561820	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.515169	0.109203	0.859361	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.890611	0.493746	0.863735	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.989857	0.192278	0.215190	Biso	1.000000	Al
Si29	1.0	0.824354	0.025846	0.213212	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.220631	0.969636	0.462201	Biso	1.000000	Si
Al6	1.0	0.049578	0.807310	0.463805	Biso	1.000000	Al
Al7	1.0	0.989965	0.192398	0.715373	Biso	1.000000	Al
Si31	1.0	0.824470	0.025892	0.713299	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.220458	0.969734	0.962253	Biso	1.000000	Si
Al8	1.0	0.049239	0.807511	0.963881	Biso	1.000000	Al
Si33	1.0	0.826086	0.346235	0.214722	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.665947	0.178044	0.210810	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.372268	0.808733	0.461835	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.208807	0.640640	0.463498	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.825969	0.346188	0.714648	Biso	1.000000	Si
Si38	1.0	0.665874	0.177913	0.710830	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.372173	0.808978	0.961758	Biso	1.000000	Si
Si40	1.0	0.208545	0.640886	0.963620	Biso	1.000000	Si

```

#=====
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'NaMOR2'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Na1  1.0  0.986435  0.955221  0.831850  Bis0  1.000000  Na
Na2  1.0  0.986399  0.955640  0.332162  Bis0  1.000000  Na
Na3  1.0  0.258342  0.322919  0.209445  Bis0  1.000000  Na
Na4  1.0  0.040595  0.018567  0.081993  Bis0  1.000000  Na
Na5  1.0  0.258978  0.322788  0.709506  Bis0  1.000000  Na
Na6  1.0  0.767835  0.650504  0.959707  Bis0  1.000000  Na
Na7  1.0  0.040821  0.018440  0.582284  Bis0  1.000000  Na
Na8  1.0  0.767130  0.650571  0.459415  Bis0  1.000000  Na
O1   1.0  0.784162  0.753618  0.076044  Bis0  1.000000  O
O2   1.0  0.242492  0.223451  0.093477  Bis0  1.000000  O
O3   1.0  0.783612  0.750404  0.343692  Bis0  1.000000  O
O4   1.0  0.241660  0.219863  0.325705  Bis0  1.000000  O
O5   1.0  0.784401  0.753695  0.575444  Bis0  1.000000  O
O6   1.0  0.242684  0.223325  0.593447  Bis0  1.000000  O
O7   1.0  0.783613  0.749948  0.844030  Bis0  1.000000  O
O8   1.0  0.241593  0.219671  0.825757  Bis0  1.000000  O
O9   1.0  0.902907  0.725049  0.207336  Bis0  1.000000  O

```

```

O10  1.0  0.287220  0.085568  0.215724  Bis0  1.000000  O
O11  1.0  0.739374  0.888865  0.465794  Bis0  1.000000  O
O12  1.0  0.123428  0.248797  0.457236  Bis0  1.000000  O
O13  1.0  0.902589  0.724986  0.707173  Bis0  1.000000  O
O14  1.0  0.286952  0.085147  0.715830  Bis0  1.000000  O
O15  1.0  0.739287  0.888454  0.966154  Bis0  1.000000  O
O16  1.0  0.123289  0.248929  0.957165  Bis0  1.000000  O
O17  1.0  0.818025  0.943950  0.295279  Bis0  1.000000  O
O18  1.0  0.050304  0.198712  0.298685  Bis0  1.000000  O
O19  1.0  0.975196  0.774977  0.048423  Bis0  1.000000  O
O20  1.0  0.209663  0.029761  0.045271  Bis0  1.000000  O
O21  1.0  0.046951  0.191064  0.108301  Bis0  1.000000  O
O22  1.0  0.786712  0.936764  0.127089  Bis0  1.000000  O
O23  1.0  0.818023  0.943341  0.795141  Bis0  1.000000  O
O24  1.0  0.050211  0.198881  0.798734  Bis0  1.000000  O
O25  1.0  0.975897  0.774937  0.548846  Bis0  1.000000  O
O26  1.0  0.209699  0.029722  0.545062  Bis0  1.000000  O
O27  1.0  0.239862  0.036738  0.376632  Bis0  1.000000  O
O28  1.0  0.979210  0.782949  0.358552  Bis0  1.000000  O
O29  1.0  0.047138  0.191071  0.608471  Bis0  1.000000  O
O30  1.0  0.786555  0.936614  0.626923  Bis0  1.000000  O
O31  1.0  0.239459  0.036599  0.876763  Bis0  1.000000  O
O32  1.0  0.979254  0.783559  0.857845  Bis0  1.000000  O
O33  1.0  0.618300  0.855988  0.322129  Bis0  1.000000  O
O34  1.0  0.156274  0.371162  0.324910  Bis0  1.000000  O
O35  1.0  0.869750  0.602475  0.075196  Bis0  1.000000  O
O36  1.0  0.408733  0.118936  0.072399  Bis0  1.000000  O
O37  1.0  0.148160  0.369612  0.088854  Bis0  1.000000  O
O38  1.0  0.618005  0.832216  0.093069  Bis0  1.000000  O
O39  1.0  0.618604  0.855757  0.822263  Bis0  1.000000  O
O40  1.0  0.156605  0.371227  0.824823  Bis0  1.000000  O
O41  1.0  0.869888  0.602469  0.575104  Bis0  1.000000  O
O42  1.0  0.408651  0.118392  0.572517  Bis0  1.000000  O
O43  1.0  0.408228  0.141848  0.342907  Bis0  1.000000  O
O44  1.0  0.878126  0.604346  0.338802  Bis0  1.000000  O
O45  1.0  0.148308  0.369528  0.588780  Bis0  1.000000  O
O46  1.0  0.618096  0.831936  0.592661  Bis0  1.000000  O
O47  1.0  0.408032  0.141339  0.842901  Bis0  1.000000  O
O48  1.0  0.878584  0.604355  0.838767  Bis0  1.000000  O
O49  1.0  0.145160  0.502487  0.206888  Bis0  1.000000  O
O50  1.0  0.480916  0.856104  0.206471  Bis0  1.000000  O
O51  1.0  0.545499  0.118073  0.456445  Bis0  1.000000  O
O52  1.0  0.880034  0.471311  0.456907  Bis0  1.000000  O
O53  1.0  0.145047  0.502519  0.706872  Bis0  1.000000  O
O54  1.0  0.481425  0.855906  0.706440  Bis0  1.000000  O
O55  1.0  0.545297  0.117991  0.956400  Bis0  1.000000  O
O56  1.0  0.880069  0.471446  0.956924  Bis0  1.000000  O
O57  1.0  0.011305  0.487874  0.082936  Bis0  1.000000  O
O58  1.0  0.525726  0.982653  0.078452  Bis0  1.000000  O

```

O59	1.0	0.499966	0.991002	0.329093	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.014360	0.485246	0.333359	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.011336	0.487749	0.582875	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.525946	0.982523	0.578436	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.500242	0.990815	0.828995	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.014507	0.484989	0.833482	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.595378	0.157556	0.291460	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.839002	0.417191	0.290909	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.186685	0.556865	0.040926	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.430952	0.815647	0.041478	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.835886	0.416284	0.122537	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.598370	0.154975	0.120516	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.595289	0.157513	0.791467	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.839097	0.417129	0.790981	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.186790	0.556702	0.540978	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.430861	0.815622	0.541566	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.428679	0.818129	0.370545	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.189736	0.557380	0.372503	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.836024	0.416261	0.622536	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.598382	0.154864	0.620584	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.428859	0.818070	0.870536	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.189757	0.557525	0.872454	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.932631	0.053843	0.194993	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.094279	0.920056	0.445313	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.932378	0.053712	0.695055	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.094172	0.919921	0.945823	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.906475	0.271627	0.205090	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.743668	0.092462	0.207874	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.283148	0.881022	0.457384	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.119908	0.702436	0.455098	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.906465	0.271558	0.705014	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.743496	0.092104	0.708068	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.283322	0.881139	0.957466	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.119534	0.702456	0.954963	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.720603	0.280227	0.207875	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.305588	0.693202	0.457554	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.720764	0.280039	0.707938	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.305372	0.693370	0.957600	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.889100	0.717947	0.103089	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.291074	0.110716	0.106597	Biso	1.000000	Al
Si2	1.0	0.296173	0.119940	0.314924	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.887930	0.719837	0.312275	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.138258	0.254128	0.062069	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.730111	0.853828	0.065318	Biso	1.000000	Si
Al2	1.0	0.735971	0.863619	0.356650	Biso	1.000000	Al
Si6	1.0	0.136826	0.255673	0.352922	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.889204	0.717951	0.602868	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.290919	0.110462	0.606752	Biso	1.000000	Al
Si8	1.0	0.295894	0.119616	0.815046	Biso	1.000000	Si
Si9	1.0	0.887949	0.719775	0.812123	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.138434	0.254051	0.562170	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.730157	0.853813	0.564856	Biso	1.000000	Si
Al4	1.0	0.736202	0.863292	0.857051	Biso	1.000000	Al
Si12	1.0	0.136895	0.255752	0.852856	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.123903	0.481093	0.103979	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.512506	0.869991	0.105297	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.508536	0.878621	0.307972	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.126794	0.481223	0.310162	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.898833	0.492363	0.060172	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.518052	0.095318	0.057888	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.513608	0.103841	0.355404	Biso	1.000000	Si
Si20	1.0	0.901823	0.492753	0.354132	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.123935	0.480968	0.604010	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.512694	0.869847	0.605221	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.508876	0.878416	0.808004	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.126938	0.481226	0.810147	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.898903	0.492346	0.560136	Biso	1.000000	Si
Si26	1.0	0.518101	0.095184	0.557943	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.513508	0.103629	0.855355	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.902004	0.492692	0.854137	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.978357	0.179194	0.205988	Biso	1.000000	Al
Si29	1.0	0.816284	0.010080	0.207065	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.210769	0.963643	0.456878	Biso	1.000000	Si
Al6	1.0	0.047955	0.794838	0.456239	Biso	1.000000	Al
Al7	1.0	0.978323	0.179077	0.706065	Biso	1.000000	Al
Si31	1.0	0.816100	0.009704	0.707072	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.210700	0.963510	0.957128	Biso	1.000000	Si
Al8	1.0	0.047549	0.794844	0.955970	Biso	1.000000	Al
Si33	1.0	0.824630	0.344319	0.207063	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.665064	0.170851	0.206953	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.361520	0.802346	0.456764	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.201385	0.629417	0.457004	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.824695	0.344306	0.707081	Biso	1.000000	Si
Si38	1.0	0.665089	0.170750	0.707046	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.361617	0.802406	0.956701	Biso	1.000000	Si
Si40	1.0	0.201169	0.629584	0.956933	Biso	1.000000	Si

```

#=====
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'NaMOR3'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Na1  1.0  0.361279  0.239272  0.469046  Bis0  1.000000  Na
Na2  1.0  0.361633  0.239277  0.969386  Bis0  1.000000  Na
Na3  1.0  0.665368  0.734751  0.719104  Bis0  1.000000  Na
Na4  1.0  0.664834  0.734696  0.219089  Bis0  1.000000  Na
Na5  1.0  0.989438  0.953859  0.335227  Bis0  1.000000  Na
Na6  1.0  0.990012  0.953926  0.834978  Bis0  1.000000  Na
Na7  1.0  0.036823  0.020044  0.585122  Bis0  1.000000  Na
Na8  1.0  0.036782  0.020185  0.085163  Bis0  1.000000  Na
O1   1.0  0.781409  0.759738  0.106597  Bis0  1.000000  O
O2   1.0  0.246365  0.219653  0.071050  Bis0  1.000000  O
O3   1.0  0.780055  0.754234  0.320676  Bis0  1.000000  O
O4   1.0  0.244223  0.213629  0.356512  Bis0  1.000000  O
O5   1.0  0.781900  0.760055  0.606511  Bis0  1.000000  O
O6   1.0  0.246111  0.219508  0.570843  Bis0  1.000000  O
O7   1.0  0.780508  0.754185  0.820976  Bis0  1.000000  O
O8   1.0  0.244640  0.213698  0.856541  Bis0  1.000000  O
O9   1.0  0.916483  0.724945  0.212654  Bis0  1.000000  O

```

```

O10  1.0  0.291771  0.100502  0.222192  Bis0  1.000000  O
O11  1.0  0.734493  0.873300  0.472166  Bis0  1.000000  O
O12  1.0  0.109397  0.248448  0.462959  Bis0  1.000000  O
O13  1.0  0.916878  0.725099  0.712787  Bis0  1.000000  O
O14  1.0  0.291789  0.100575  0.722123  Bis0  1.000000  O
O15  1.0  0.734528  0.873264  0.972297  Bis0  1.000000  O
O16  1.0  0.109861  0.248651  0.963015  Bis0  1.000000  O
O17  1.0  0.808403  0.949750  0.301596  Bis0  1.000000  O
O18  1.0  0.058977  0.195742  0.301677  Bis0  1.000000  O
O19  1.0  0.966101  0.776859  0.050812  Bis0  1.000000  O
O20  1.0  0.218748  0.024170  0.051324  Bis0  1.000000  O
O21  1.0  0.054492  0.182584  0.116042  Bis0  1.000000  O
O22  1.0  0.787229  0.947996  0.128591  Bis0  1.000000  O
O23  1.0  0.808097  0.949684  0.801469  Bis0  1.000000  O
O24  1.0  0.059454  0.196038  0.801689  Bis0  1.000000  O
O25  1.0  0.967071  0.777551  0.551397  Bis0  1.000000  O
O26  1.0  0.218323  0.024010  0.551430  Bis0  1.000000  O
O27  1.0  0.239065  0.025469  0.378395  Bis0  1.000000  O
O28  1.0  0.971890  0.791258  0.365767  Bis0  1.000000  O
O29  1.0  0.054329  0.182456  0.616091  Bis0  1.000000  O
O30  1.0  0.787349  0.948245  0.628397  Bis0  1.000000  O
O31  1.0  0.238859  0.025448  0.878314  Bis0  1.000000  O
O32  1.0  0.972493  0.791619  0.865576  Bis0  1.000000  O
O33  1.0  0.617882  0.847394  0.320874  Bis0  1.000000  O
O34  1.0  0.154548  0.371949  0.338911  Bis0  1.000000  O
O35  1.0  0.870889  0.601114  0.088916  Bis0  1.000000  O
O36  1.0  0.408792  0.127009  0.071174  Bis0  1.000000  O
O37  1.0  0.143148  0.368537  0.090502  Bis0  1.000000  O
O38  1.0  0.620571  0.833758  0.110030  Bis0  1.000000  O
O39  1.0  0.618077  0.846914  0.821118  Bis0  1.000000  O
O40  1.0  0.155053  0.372089  0.838912  Bis0  1.000000  O
O41  1.0  0.871441  0.601550  0.588883  Bis0  1.000000  O
O42  1.0  0.408542  0.126759  0.571017  Bis0  1.000000  O
O43  1.0  0.405501  0.140266  0.360091  Bis0  1.000000  O
O44  1.0  0.883175  0.605296  0.340389  Bis0  1.000000  O
O45  1.0  0.143074  0.368495  0.590429  Bis0  1.000000  O
O46  1.0  0.620741  0.833689  0.610005  Bis0  1.000000  O
O47  1.0  0.405636  0.139878  0.859865  Bis0  1.000000  O
O48  1.0  0.883762  0.605393  0.840498  Bis0  1.000000  O
O49  1.0  0.144924  0.499657  0.213950  Bis0  1.000000  O
O50  1.0  0.477182  0.857427  0.212785  Bis0  1.000000  O
O51  1.0  0.549133  0.116731  0.462820  Bis0  1.000000  O
O52  1.0  0.880981  0.473983  0.463896  Bis0  1.000000  O
O53  1.0  0.145026  0.499640  0.713961  Bis0  1.000000  O
O54  1.0  0.477472  0.857457  0.712895  Bis0  1.000000  O
O55  1.0  0.549189  0.116753  0.962853  Bis0  1.000000  O
O56  1.0  0.880887  0.473825  0.963882  Bis0  1.000000  O
O57  1.0  0.010255  0.487589  0.090865  Bis0  1.000000  O
O58  1.0  0.524165  0.984913  0.086323  Bis0  1.000000  O

```

O59	1.0	0.501720	0.988862	0.336794	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.015679	0.485682	0.341044	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.010387	0.487714	0.590884	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.524242	0.984908	0.586366	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.502354	0.988705	0.836980	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.015887	0.485472	0.841146	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.591117	0.157816	0.296601	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.841311	0.417233	0.298493	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.184763	0.556607	0.048572	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.434963	0.815817	0.046482	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.835732	0.414250	0.128331	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.596414	0.158568	0.127706	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.591280	0.157784	0.796546	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.841423	0.417303	0.798467	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.184891	0.556618	0.548554	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.435040	0.815830	0.546589	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.430201	0.814941	0.377622	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.190188	0.559009	0.378446	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.835945	0.414423	0.628379	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.596239	0.158648	0.627634	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.430272	0.814910	0.877605	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.190399	0.559107	0.878481	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.934223	0.054708	0.205235	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.092099	0.918993	0.455547	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.934316	0.054685	0.705611	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.092017	0.919162	0.955890	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.906862	0.269167	0.211724	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.742020	0.097182	0.214266	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.284386	0.876406	0.464056	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.119342	0.704450	0.461500	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.907128	0.269342	0.711789	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.741992	0.097217	0.714072	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.284282	0.876327	0.963906	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.119314	0.704446	0.961553	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.721257	0.283190	0.216656	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.304960	0.690400	0.466403	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.721409	0.283200	0.716517	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.304960	0.690351	0.966443	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.887289	0.715123	0.110713	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.289898	0.113392	0.111348	Biso	1.000000	Al
Si2	1.0	0.291942	0.116406	0.324720	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.888723	0.718319	0.315467	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.137717	0.255495	0.065791	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.734135	0.857219	0.074805	Biso	1.000000	Si
Al2	1.0	0.736743	0.860529	0.361313	Biso	1.000000	Al
Si6	1.0	0.138209	0.257985	0.360936	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.887901	0.715545	0.610824	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.289667	0.113315	0.611260	Biso	1.000000	Al
Si8	1.0	0.292015	0.116306	0.824687	Biso	1.000000	Si

Si9	1.0	0.889213	0.718416	0.815613	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.137467	0.255422	0.565732	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.734281	0.857347	0.574690	Biso	1.000000	Si
Al4	1.0	0.736979	0.860356	0.861469	Biso	1.000000	Al
Si12	1.0	0.138712	0.258146	0.861023	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.122468	0.478804	0.111464	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.511775	0.872055	0.112326	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.507415	0.875978	0.314457	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.127746	0.479839	0.317326	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.898168	0.493426	0.067230	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.519022	0.097980	0.064444	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.514223	0.101814	0.362506	Biso	1.000000	Si
Si20	1.0	0.903533	0.494987	0.361508	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.122600	0.478807	0.611479	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.511950	0.872041	0.612400	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.507736	0.875792	0.814562	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.127984	0.479926	0.817332	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.898318	0.493657	0.567240	Biso	1.000000	Si
Si26	1.0	0.518872	0.097927	0.564380	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.514461	0.101710	0.862479	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.903750	0.494915	0.861510	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.983152	0.180609	0.212408	Biso	1.000000	Al
Si29	1.0	0.816144	0.016460	0.213494	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.210271	0.957136	0.463433	Biso	1.000000	Si
Al6	1.0	0.043069	0.793065	0.462324	Biso	1.000000	Al
Al7	1.0	0.983247	0.180634	0.712685	Biso	1.000000	Al
Si31	1.0	0.816153	0.016501	0.713473	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.210225	0.957162	0.963452	Biso	1.000000	Si
Al8	1.0	0.043115	0.793145	0.962469	Biso	1.000000	Al
Si33	1.0	0.827665	0.345463	0.214443	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.664481	0.175713	0.214006	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.361921	0.797829	0.463798	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.198502	0.628159	0.464335	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.827798	0.345536	0.714410	Biso	1.000000	Si
Si38	1.0	0.664480	0.175790	0.713834	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.361859	0.797790	0.963707	Biso	1.000000	Si
Si40	1.0	0.198481	0.628162	0.964378	Biso	1.000000	Si

```

#####
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'NaMOR4'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
  _atom_site_label
  _atom_site_occupancy
  _atom_site_fract_x
  _atom_site_fract_y
  _atom_site_fract_z
  _atom_site_adp_type
  _atom_site_B_iso_or_equiv
  _atom_site_type_symbol
Na1  1.0  0.032221  0.028050  0.582399  Biso 1.000000 Na
Na2  1.0  0.986840  0.963097  0.078233  Biso 1.000000 Na
Na3  1.0  0.341105  0.953822  0.661397  Biso 1.000000 Na
Na4  1.0  0.061375  0.660980  0.665418  Biso 1.000000 Na
Na5  1.0  0.332269  0.942260  0.152700  Biso 1.000000 Na
Na6  1.0  0.981077  0.962175  0.829526  Biso 1.000000 Na
Na7  1.0  0.059385  0.657993  0.253664  Biso 1.000000 Na
Na8  1.0  0.985066  0.010788  0.334867  Biso 1.000000 Na
O1   1.0  0.787287  0.764492  0.092923  Biso 1.000000 O
O2   1.0  0.234800  0.218865  0.072796  Biso 1.000000 O
O3   1.0  0.782601  0.772954  0.317647  Biso 1.000000 O
O4   1.0  0.220267  0.203061  0.323451  Biso 1.000000 O
O5   1.0  0.794982  0.776567  0.585917  Biso 1.000000 O
O6   1.0  0.231225  0.224128  0.573997  Biso 1.000000 O
O7   1.0  0.785688  0.766740  0.808369  Biso 1.000000 O
O8   1.0  0.231103  0.216996  0.829002  Biso 1.000000 O
O9   1.0  0.921249  0.722712  0.206427  Biso 1.000000 O
O10  1.0  0.284368  0.062641  0.218473  Biso 1.000000 O
O11  1.0  0.737412  0.890671  0.463099  Biso 1.000000 O
O12  1.0  0.109122  0.251057  0.448392  Biso 1.000000 O
O13  1.0  0.924352  0.719286  0.699219  Biso 1.000000 O
O14  1.0  0.285070  0.075928  0.718213  Biso 1.000000 O
O15  1.0  0.735570  0.874340  0.962885  Biso 1.000000 O
O16  1.0  0.115506  0.264713  0.951447  Biso 1.000000 O
O17  1.0  0.812175  0.967534  0.295252  Biso 1.000000 O
O18  1.0  0.029229  0.169166  0.304926  Biso 1.000000 O
O19  1.0  0.971060  0.797072  0.050915  Biso 1.000000 O
O20  1.0  0.227240  0.014568  0.054481  Biso 1.000000 O
O21  1.0  0.045997  0.218756  0.110059  Biso 1.000000 O
O22  1.0  0.783312  0.946755  0.120612  Biso 1.000000 O
O23  1.0  0.813228  0.959358  0.797995  Biso 1.000000 O
O24  1.0  0.044952  0.208851  0.794798  Biso 1.000000 O
O25  1.0  0.983325  0.757125  0.542844  Biso 1.000000 O
O26  1.0  0.223732  0.024096  0.557270  Biso 1.000000 O
O27  1.0  0.241527  0.032986  0.383498  Biso 1.000000 O
O28  1.0  0.973255  0.781029  0.359803  Biso 1.000000 O
O29  1.0  0.039082  0.194913  0.601059  Biso 1.000000 O
O30  1.0  0.783025  0.954769  0.624433  Biso 1.000000 O
O31  1.0  0.234520  0.038228  0.880190  Biso 1.000000 O
O32  1.0  0.974285  0.790714  0.854114  Biso 1.000000 O
O33  1.0  0.614694  0.869477  0.317305  Biso 1.000000 O
O34  1.0  0.126225  0.360611  0.314554  Biso 1.000000 O
O35  1.0  0.878945  0.609161  0.076040  Biso 1.000000 O
O36  1.0  0.399770  0.124276  0.082839  Biso 1.000000 O
O37  1.0  0.153575  0.383066  0.080285  Biso 1.000000 O
O38  1.0  0.615393  0.839107  0.093760  Biso 1.000000 O
O39  1.0  0.617567  0.865772  0.813500  Biso 1.000000 O
O40  1.0  0.150014  0.381111  0.820238  Biso 1.000000 O
O41  1.0  0.855111  0.604485  0.574961  Biso 1.000000 O
O42  1.0  0.403196  0.126175  0.580536  Biso 1.000000 O
O43  1.0  0.398873  0.148946  0.339017  Biso 1.000000 O
O44  1.0  0.869286  0.610604  0.332412  Biso 1.000000 O
O45  1.0  0.130956  0.376856  0.574274  Biso 1.000000 O
O46  1.0  0.620333  0.842661  0.593571  Biso 1.000000 O
O47  1.0  0.399737  0.146470  0.841983  Biso 1.000000 O
O48  1.0  0.876116  0.609464  0.828664  Biso 1.000000 O
O49  1.0  0.138043  0.516408  0.205483  Biso 1.000000 O
O50  1.0  0.467812  0.862871  0.204550  Biso 1.000000 O
O51  1.0  0.532621  0.120786  0.454538  Biso 1.000000 O
O52  1.0  0.879689  0.477001  0.453489  Biso 1.000000 O
O53  1.0  0.138132  0.519243  0.700543  Biso 1.000000 O
O54  1.0  0.469408  0.862582  0.702540  Biso 1.000000 O
O55  1.0  0.530985  0.117563  0.956236  Biso 1.000000 O
O56  1.0  0.880168  0.478162  0.952841  Biso 1.000000 O
O57  1.0  0.011717  0.493700  0.079440  Biso 1.000000 O
O58  1.0  0.515682  0.988724  0.082136  Biso 1.000000 O

```

O59	1.0	0.490093	-0.001175	0.323432	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.008773	0.501316	0.324842	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.001659	0.504971	0.587110	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.509299	0.983859	0.575946	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.491159	-0.004051	0.822025	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.009271	0.494231	0.824377	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.587577	0.166397	0.289409	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.833796	0.422863	0.288899	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.186548	0.568201	0.039810	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.425777	0.822286	0.041672	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.836728	0.421946	0.119472	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.588912	0.164325	0.118198	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.587161	0.162789	0.791227	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.833169	0.422100	0.787561	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.175227	0.566089	0.537433	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.432192	0.809764	0.540876	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.426640	0.824136	0.370760	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.186286	0.546321	0.370045	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.827022	0.417948	0.617366	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.592419	0.154610	0.619601	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.430968	0.821858	0.869349	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.183784	0.565997	0.867871	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.924337	0.062437	0.180690	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.092867	0.924564	0.458907	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.931217	0.061923	0.695753	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.089751	0.922657	0.950469	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.899264	0.273802	0.209699	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.733699	0.102573	0.201311	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.283448	0.879001	0.467936	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.120007	0.703149	0.430349	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.896521	0.274462	0.700132	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.739366	0.103663	0.709940	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.280567	0.880761	0.952908	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.117606	0.711020	0.954310	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.714969	0.289862	0.204129	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.303278	0.690943	0.451472	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.710907	0.287601	0.705869	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.304130	0.696434	0.952280	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.889287	0.721876	0.101667	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.278561	0.118039	0.113096	Biso	1.000000	Al
Si2	1.0	0.286602	0.115867	0.314600	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.880453	0.726008	0.309376	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.137368	0.267973	0.055550	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.729458	0.854537	0.065497	Biso	1.000000	Si
Al2	1.0	0.734281	0.877289	0.351910	Biso	1.000000	Al
Si6	1.0	0.119522	0.246029	0.342994	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.885466	0.717701	0.595911	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.284066	0.126735	0.611869	Biso	1.000000	Al
Si8	1.0	0.286563	0.123225	0.817161	Biso	1.000000	Si
Si9	1.0	0.886350	0.722973	0.803725	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.128373	0.260981	0.552538	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.733804	0.866252	0.564772	Biso	1.000000	Si
Al4	1.0	0.735264	0.865794	0.851063	Biso	1.000000	Al
Si12	1.0	0.133682	0.266863	0.847105	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.124442	0.488674	0.100226	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.510803	0.874798	0.103746	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.503585	0.886606	0.306857	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.118434	0.474043	0.305525	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.899263	0.498667	0.055881	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.507408	0.102396	0.059218	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.504474	0.112012	0.351610	Biso	1.000000	Si
Si20	1.0	0.894061	0.501406	0.350798	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.114364	0.485123	0.598781	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.512558	0.870982	0.601614	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.507008	0.884107	0.804996	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.122204	0.488351	0.805161	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.887278	0.498040	0.557312	Biso	1.000000	Si
Si26	1.0	0.510036	0.099916	0.556908	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.504250	0.108277	0.853397	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.896878	0.499714	0.849535	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.976735	0.186084	0.199254	Biso	1.000000	Al
Si29	1.0	0.808329	0.022613	0.200934	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.211759	0.963397	0.465653	Biso	1.000000	Si
Al6	1.0	0.050077	0.798391	0.449469	Biso	1.000000	Al
Al7	1.0	0.976548	0.189320	0.702071	Biso	1.000000	Al
Si31	1.0	0.813276	0.022819	0.708173	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.207532	0.963449	0.959507	Biso	1.000000	Si
Al8	1.0	0.040085	0.797615	0.953006	Biso	1.000000	Al
Si33	1.0	0.821627	0.350703	0.204069	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.656897	0.182222	0.203974	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.360224	0.799736	0.456623	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.198172	0.627786	0.447395	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.816907	0.349186	0.704375	Biso	1.000000	Si
Si38	1.0	0.657700	0.177836	0.706943	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.360060	0.804527	0.953069	Biso	1.000000	Si
Si40	1.0	0.197594	0.635911	0.953207	Biso	1.000000	Si

```

#####
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'Cs0.25Na0.75MOR3'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Cs1  1.0  0.385081  0.332442  0.464509  Bis0  1.000000  Cs
Na1  1.0  0.361800  0.237699  0.969952  Bis0  1.000000  Na
Cs2  1.0  0.638396  0.643118  0.717260  Bis0  1.000000  Cs
Na2  1.0  0.665890  0.735605  0.220598  Bis0  1.000000  Na
Na3  1.0  0.989675  0.954273  0.336060  Bis0  1.000000  Na
Na4  1.0  0.988150  0.952537  0.831838  Bis0  1.000000  Na
Na5  1.0  0.038116  0.022797  0.584379  Bis0  1.000000  Na
Na6  1.0  0.037225  0.018952  0.085272  Bis0  1.000000  Na
O1   1.0  0.780695  0.759398  0.107478  Bis0  1.000000  O
O2   1.0  0.246599  0.219985  0.068338  Bis0  1.000000  O
O3   1.0  0.781410  0.754061  0.320828  Bis0  1.000000  O
O4   1.0  0.242392  0.213187  0.345231  Bis0  1.000000  O
O5   1.0  0.783245  0.758992  0.595205  Bis0  1.000000  O
O6   1.0  0.242776  0.218673  0.585886  Bis0  1.000000  O
O7   1.0  0.783297  0.755746  0.834468  Bis0  1.000000  O
O8   1.0  0.244567  0.214237  0.856065  Bis0  1.000000  O
O9   1.0  0.917074  0.723958  0.212172  Bis0  1.000000  O
O10  1.0  0.292608  0.091710  0.221186  Bis0  1.000000  O
O11  1.0  0.734818  0.880245  0.471123  Bis0  1.000000  O
O12  1.0  0.119881  0.247793  0.463104  Bis0  1.000000  O
O13  1.0  0.906624  0.725472  0.712241  Bis0  1.000000  O
O14  1.0  0.291827  0.095709  0.725181  Bis0  1.000000  O
O15  1.0  0.733256  0.877684  0.975854  Bis0  1.000000  O
O16  1.0  0.109134  0.249838  0.961567  Bis0  1.000000  O
O17  1.0  0.811111  0.950358  0.303195  Bis0  1.000000  O
O18  1.0  0.053178  0.198052  0.304491  Bis0  1.000000  O
O19  1.0  0.965824  0.777555  0.051007  Bis0  1.000000  O
O20  1.0  0.218528  0.023301  0.052955  Bis0  1.000000  O
O21  1.0  0.055096  0.180599  0.114358  Bis0  1.000000  O
O22  1.0  0.786586  0.947520  0.131804  Bis0  1.000000  O
O23  1.0  0.810927  0.950605  0.800886  Bis0  1.000000  O
O24  1.0  0.059140  0.197869  0.799935  Bis0  1.000000  O
O25  1.0  0.972368  0.772258  0.552335  Bis0  1.000000  O
O26  1.0  0.213914  0.024195  0.550908  Bis0  1.000000  O
O27  1.0  0.241742  0.027268  0.379315  Bis0  1.000000  O
O28  1.0  0.973367  0.791739  0.364810  Bis0  1.000000  O
O29  1.0  0.047016  0.187632  0.612906  Bis0  1.000000  O
O30  1.0  0.784311  0.945602  0.629389  Bis0  1.000000  O
O31  1.0  0.239253  0.026052  0.881398  Bis0  1.000000  O
O32  1.0  0.979373  0.789517  0.860745  Bis0  1.000000  O
O33  1.0  0.619164  0.845934  0.319206  Bis0  1.000000  O
O34  1.0  0.160361  0.372462  0.341197  Bis0  1.000000  O
O35  1.0  0.870200  0.600977  0.087464  Bis0  1.000000  O
O36  1.0  0.407885  0.126379  0.070239  Bis0  1.000000  O
O37  1.0  0.142917  0.368108  0.089945  Bis0  1.000000  O
O38  1.0  0.619592  0.832541  0.112499  Bis0  1.000000  O
O39  1.0  0.618893  0.845380  0.827703  Bis0  1.000000  O
O40  1.0  0.155459  0.373435  0.837279  Bis0  1.000000  O
O41  1.0  0.866256  0.599427  0.591404  Bis0  1.000000  O
O42  1.0  0.407614  0.131020  0.576903  Bis0  1.000000  O
O43  1.0  0.407922  0.142442  0.352779  Bis0  1.000000  O
O44  1.0  0.884898  0.605075  0.340215  Bis0  1.000000  O
O45  1.0  0.146929  0.370189  0.587470  Bis0  1.000000  O
O46  1.0  0.618102  0.831353  0.602050  Bis0  1.000000  O
O47  1.0  0.405904  0.140490  0.861604  Bis0  1.000000  O
O48  1.0  0.879534  0.604907  0.837748  Bis0  1.000000  O
O49  1.0  0.145143  0.498571  0.213853  Bis0  1.000000  O
O50  1.0  0.476236  0.858514  0.214836  Bis0  1.000000  O
O51  1.0  0.544175  0.122659  0.464706  Bis0  1.000000  O
O52  1.0  0.880328  0.474042  0.463674  Bis0  1.000000  O
O53  1.0  0.145318  0.500494  0.712341  Bis0  1.000000  O
O54  1.0  0.483081  0.852160  0.713838  Bis0  1.000000  O
O55  1.0  0.549169  0.115925  0.963603  Bis0  1.000000  O
O56  1.0  0.880828  0.473876  0.962365  Bis0  1.000000  O
O57  1.0  0.009957  0.487426  0.090292  Bis0  1.000000  O
O58  1.0  0.523825  0.984351  0.087394  Bis0  1.000000  O

```

O59	1.0	0.505890	0.989946	0.339485	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.017800	0.484578	0.342560	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.009810	0.487578	0.590104	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.522155	0.985566	0.587358	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.500391	0.987478	0.836887	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.014683	0.486426	0.838672	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.593097	0.160244	0.299363	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.842708	0.417511	0.297524	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.184924	0.555971	0.048102	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.435487	0.814794	0.047729	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.834684	0.414493	0.127024	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.595239	0.157851	0.129396	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.590578	0.157168	0.797133	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.837548	0.419476	0.797022	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.187003	0.555340	0.546793	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.432853	0.814694	0.549344	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.432133	0.816020	0.379763	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.194923	0.557161	0.377796	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.832811	0.414726	0.627918	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.594734	0.160203	0.627890	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.431480	0.812454	0.877689	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.189792	0.560038	0.877489	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.933047	0.057103	0.205846	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.093739	0.917891	0.451855	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.931857	0.055882	0.701686	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.095107	0.915688	0.958485	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.905153	0.268658	0.209235	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.741902	0.097503	0.215750	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.283632	0.876115	0.464045	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.122476	0.703868	0.458295	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.903457	0.269356	0.712476	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.741556	0.097487	0.713228	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.286471	0.876544	0.964907	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.121384	0.705783	0.962823	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.720521	0.283903	0.216637	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.307763	0.689631	0.466254	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.718082	0.284044	0.716642	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.305927	0.689762	0.966427	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.886867	0.714811	0.110348	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.289084	0.114693	0.112569	Biso	1.000000	Al
Si2	1.0	0.294516	0.117255	0.322950	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.890089	0.718174	0.315074	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.137485	0.255256	0.064189	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.733436	0.857447	0.077004	Biso	1.000000	Si
Al2	1.0	0.737617	0.860237	0.362104	Biso	1.000000	Al
Si6	1.0	0.139009	0.256539	0.358994	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.886840	0.715577	0.608361	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.288671	0.110077	0.613646	Biso	1.000000	Al
Si8	1.0	0.292054	0.116115	0.826316	Biso	1.000000	Si
Si9	1.0	0.888682	0.720204	0.816858	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.137794	0.254579	0.567713	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.731795	0.855510	0.573011	Biso	1.000000	Si
Al4	1.0	0.738526	0.863818	0.864316	Biso	1.000000	Al
Si12	1.0	0.138633	0.259274	0.859642	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.122123	0.478206	0.111126	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.511083	0.871843	0.114379	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.509163	0.877257	0.316230	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.129511	0.478587	0.317418	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.897967	0.493450	0.065946	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.518395	0.097381	0.065211	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.513742	0.103494	0.363612	Biso	1.000000	Si
Si20	1.0	0.905179	0.494681	0.361237	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.122344	0.478957	0.609929	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.512968	0.872407	0.612417	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.510678	0.874682	0.815705	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.127265	0.480921	0.815952	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.897334	0.493510	0.567231	Biso	1.000000	Si
Si26	1.0	0.514926	0.098603	0.566218	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.514241	0.100072	0.863118	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.902738	0.495764	0.859947	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.984717	0.183444	0.210973	Biso	1.000000	Al
Si29	1.0	0.816135	0.017063	0.215363	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.211077	0.958556	0.462740	Biso	1.000000	Si
Al6	1.0	0.044729	0.791067	0.461565	Biso	1.000000	Al
Al7	1.0	0.981147	0.181994	0.712274	Biso	1.000000	Al
Si31	1.0	0.814499	0.015318	0.712257	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.211707	0.956603	0.965403	Biso	1.000000	Si
Al8	1.0	0.041338	0.790759	0.961617	Biso	1.000000	Al
Si33	1.0	0.827145	0.345823	0.213249	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.663993	0.176015	0.215244	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.362333	0.798802	0.465038	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.201164	0.627827	0.462872	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.824874	0.345624	0.714168	Biso	1.000000	Si
Si38	1.0	0.663125	0.175088	0.713797	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.363506	0.797158	0.963919	Biso	1.000000	Si
Si40	1.0	0.198991	0.628175	0.964285	Biso	1.000000	Si

```

#####
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'Cs0.50Na0.50MOR3'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Cs1  1.0  0.386618  0.323887  0.466150  Bis0  1.000000  Cs
Cs2  1.0  0.387374  0.323642  0.965994  Bis0  1.000000  Cs
Cs3  1.0  0.639516  0.650084  0.716096  Bis0  1.000000  Cs
Cs4  1.0  0.638972  0.650245  0.216204  Bis0  1.000000  Cs
Na1  1.0  0.991961  0.953472  0.335784  Bis0  1.000000  Na
Na2  1.0  0.992516  0.953476  0.835138  Bis0  1.000000  Na
Na3  1.0  0.034156  0.020314  0.585406  Bis0  1.000000  Na
Na4  1.0  0.034327  0.020476  0.085560  Bis0  1.000000  Na
O1  1.0  0.787040  0.763493  0.092289  Bis0  1.000000  O
O2  1.0  0.241660  0.216265  0.087281  Bis0  1.000000  O
O3  1.0  0.785137  0.757822  0.337200  Bis0  1.000000  O
O4  1.0  0.238906  0.210219  0.342612  Bis0  1.000000  O
O5  1.0  0.787371  0.763700  0.592278  Bis0  1.000000  O
O6  1.0  0.241076  0.215953  0.587291  Bis0  1.000000  O
O7  1.0  0.785451  0.757628  0.837382  Bis0  1.000000  O
O8  1.0  0.239130  0.210048  0.842415  Bis0  1.000000  O
O9  1.0  0.905469  0.727249  0.212546  Bis0  1.000000  O
O10 1.0  0.287964  0.081967  0.223395  Bis0  1.000000  O
O11 1.0  0.739239  0.893053  0.473362  Bis0  1.000000  O
O12 1.0  0.120467  0.246204  0.462777  Bis0  1.000000  O
O13 1.0  0.905556  0.727287  0.712577  Bis0  1.000000  O
O14 1.0  0.287428  0.080982  0.723334  Bis0  1.000000  O
O15 1.0  0.739094  0.893110  0.973402  Bis0  1.000000  O
O16 1.0  0.120924  0.246243  0.962816  Bis0  1.000000  O
O17 1.0  0.811837  0.953074  0.303149  Bis0  1.000000  O
O18 1.0  0.050877  0.199636  0.303715  Bis0  1.000000  O
O19 1.0  0.974706  0.773644  0.053186  Bis0  1.000000  O
O20 1.0  0.215031  0.020899  0.052904  Bis0  1.000000  O
O21 1.0  0.045844  0.187594  0.113137  Bis0  1.000000  O
O22 1.0  0.784725  0.947558  0.132710  Bis0  1.000000  O
O23 1.0  0.811594  0.952817  0.802944  Bis0  1.000000  O
O24 1.0  0.051132  0.199977  0.803710  Bis0  1.000000  O
O25 1.0  0.975294  0.773630  0.553483  Bis0  1.000000  O
O26 1.0  0.214836  0.020846  0.552785  Bis0  1.000000  O
O27 1.0  0.241756  0.026089  0.382483  Bis0  1.000000  O
O28 1.0  0.980948  0.786199  0.362916  Bis0  1.000000  O
O29 1.0  0.045310  0.187168  0.613076  Bis0  1.000000  O
O30 1.0  0.784874  0.947643  0.632669  Bis0  1.000000  O
O31 1.0  0.241432  0.025920  0.882513  Bis0  1.000000  O
O32 1.0  0.981375  0.786748  0.862399  Bis0  1.000000  O
O33 1.0  0.620086  0.846553  0.328005  Bis0  1.000000  O
O34 1.0  0.158168  0.371813  0.340547  Bis0  1.000000  O
O35 1.0  0.867623  0.601592  0.090489  Bis0  1.000000  O
O36 1.0  0.406505  0.127626  0.077727  Bis0  1.000000  O
O37 1.0  0.146692  0.368836  0.087721  Bis0  1.000000  O
O38 1.0  0.620655  0.832647  0.101025  Bis0  1.000000  O
O39 1.0  0.620326  0.846050  0.828279  Bis0  1.000000  O
O40 1.0  0.158581  0.371903  0.840629  Bis0  1.000000  O
O41 1.0  0.867721  0.601701  0.590496  Bis0  1.000000  O
O42 1.0  0.406264  0.127932  0.577780  Bis0  1.000000  O
O43 1.0  0.405701  0.141509  0.351533  Bis0  1.000000  O
O44 1.0  0.879834  0.605051  0.337799  Bis0  1.000000  O
O45 1.0  0.146239  0.368535  0.587798  Bis0  1.000000  O
O46 1.0  0.620760  0.832839  0.601038  Bis0  1.000000  O
O47 1.0  0.405639  0.140887  0.851243  Bis0  1.000000  O
O48 1.0  0.880261  0.605065  0.837784  Bis0  1.000000  O
O49 1.0  0.145214  0.497556  0.213365  Bis0  1.000000  O
O50 1.0  0.485828  0.852562  0.213256  Bis0  1.000000  O
O51 1.0  0.540847  0.121227  0.463351  Bis0  1.000000  O
O52 1.0  0.880674  0.476045  0.463375  Bis0  1.000000  O
O53 1.0  0.145295  0.497449  0.713383  Bis0  1.000000  O
O54 1.0  0.486022  0.852434  0.713358  Bis0  1.000000  O
O55 1.0  0.540784  0.121496  0.963271  Bis0  1.000000  O
O56 1.0  0.880602  0.475980  0.963357  Bis0  1.000000  O
O57 1.0  0.010208  0.487853  0.090417  Bis0  1.000000  O
O58 1.0  0.523664  0.985025  0.086244  Bis0  1.000000  O

```

O59	1.0	0.502250	0.988597	0.336744	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.015637	0.485359	0.340444	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.010286	0.487936	0.590483	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.523075	0.985059	0.586414	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.502884	0.988419	0.836822	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.015710	0.485127	0.840512	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.590625	0.159786	0.297814	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.837801	0.419910	0.297788	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.188036	0.553962	0.047776	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.435568	0.813564	0.047820	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.832526	0.417309	0.127988	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.593989	0.160262	0.127472	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.590703	0.159807	0.797787	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.837750	0.419904	0.797764	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.188247	0.553674	0.547796	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.435510	0.813551	0.547896	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.432566	0.813215	0.377542	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.193393	0.556058	0.378028	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.832628	0.417411	0.628013	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.593802	0.160172	0.627511	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.432716	0.813123	0.877530	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.193297	0.556227	0.877981	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.932256	0.057819	0.203413	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.094108	0.916176	0.453372	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.932409	0.057570	0.703866	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.094053	0.916171	0.953817	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.901389	0.270507	0.211490	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.741413	0.099794	0.214623	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.284847	0.873672	0.464404	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.124913	0.703142	0.461405	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.901412	0.270517	0.711535	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.741565	0.099928	0.714539	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.284912	0.873720	0.964436	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.124725	0.703286	0.961356	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.716481	0.286137	0.215992	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.309725	0.687325	0.465783	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.716489	0.286132	0.715834	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.309607	0.687431	0.965697	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.888319	0.717535	0.108263	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.287027	0.107597	0.115038	Biso	1.000000	Al
Si2	1.0	0.291787	0.113976	0.322916	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.889470	0.720649	0.317551	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.137250	0.253217	0.067727	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.734639	0.860074	0.072696	Biso	1.000000	Si
Al2	1.0	0.739657	0.866312	0.365259	Biso	1.000000	Al
Si6	1.0	0.137437	0.255910	0.358515	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.888611	0.717641	0.608312	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.286681	0.107453	0.615156	Biso	1.000000	Al
Si8	1.0	0.291690	0.113574	0.822746	Biso	1.000000	Si
Si9	1.0	0.889829	0.720672	0.817607	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.136678	0.252925	0.567741	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.734779	0.860164	0.572703	Biso	1.000000	Si
Al4	1.0	0.739981	0.866072	0.865333	Biso	1.000000	Al
Si12	1.0	0.137833	0.255962	0.858535	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.122524	0.477433	0.110442	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.514773	0.872013	0.111375	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.511779	0.876005	0.315809	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.127816	0.478104	0.317022	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.898032	0.495320	0.067018	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.514663	0.097779	0.065694	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.511467	0.101711	0.361614	Biso	1.000000	Si
Si20	1.0	0.903447	0.496290	0.360503	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.122549	0.477293	0.610484	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.514724	0.872015	0.611442	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.512143	0.875779	0.815895	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.127918	0.478063	0.817064	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.898117	0.495425	0.567031	Biso	1.000000	Si
Si26	1.0	0.514359	0.097821	0.565747	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.511588	0.101563	0.861547	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.903527	0.496189	0.860488	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.980029	0.183874	0.211823	Biso	1.000000	Al
Si29	1.0	0.815095	0.017990	0.214841	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.211391	0.955714	0.464662	Biso	1.000000	Si
Al6	1.0	0.046527	0.790032	0.461900	Biso	1.000000	Al
Al7	1.0	0.979925	0.183752	0.712114	Biso	1.000000	Al
Si31	1.0	0.815127	0.017964	0.714869	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.211342	0.955675	0.964805	Biso	1.000000	Si
Al8	1.0	0.046252	0.790105	0.961817	Biso	1.000000	Al
Si33	1.0	0.823601	0.347419	0.213809	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.662242	0.176480	0.213845	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.364064	0.796956	0.463765	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.202559	0.626104	0.463749	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.823614	0.347436	0.713756	Biso	1.000000	Si
Si38	1.0	0.662235	0.176484	0.713770	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.364084	0.797012	0.963687	Biso	1.000000	Si
Si40	1.0	0.202397	0.626281	0.963692	Biso	1.000000	Si

```

#####
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'Cs0.75Na0.25MOR3'
_cell_length_a              13.91875
_cell_length_b              13.91875
_cell_length_c              15.28250
_cell_angle_alpha           90
_cell_angle_beta            90
_cell_angle_gamma           97
_space_group_name_H-M_alt   'P 1'
_space_group_IT_number      1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Cs1  1.0  0.377809  0.330810  0.474651  Bis0  1.000000  Cs
Cs2  1.0  0.387482  0.319310  0.959835  Bis0  1.000000  Cs
Cs3  1.0  0.664178  0.638687  0.716910  Bis0  1.000000  Cs
Cs4  1.0  0.626347  0.657506  0.218486  Bis0  1.000000  Cs
Na1  1.0  0.006014  0.926711  0.304800  Bis0  1.000000  Na
Cs5  1.0  0.061960  0.937991  0.730951  Bis0  1.000000  Cs
Cs6  1.0  0.948206  0.054433  0.484939  Bis0  1.000000  Cs
Na2  1.0  0.037231  0.020383  0.062345  Bis0  1.000000  Na
O1   1.0  0.779790  0.757484  0.094142  Bis0  1.000000  O
O2   1.0  0.243697  0.219825  0.086416  Bis0  1.000000  O
O3   1.0  0.780126  0.749155  0.347009  Bis0  1.000000  O
O4   1.0  0.239532  0.211641  0.351101  Bis0  1.000000  O
O5   1.0  0.797223  0.772101  0.598829  Bis0  1.000000  O
O6   1.0  0.233141  0.210678  0.588478  Bis0  1.000000  O
O7   1.0  0.799475  0.768746  0.830631  Bis0  1.000000  O
O8   1.0  0.236640  0.205744  0.842093  Bis0  1.000000  O
O9   1.0  0.895866  0.723893  0.216454  Bis0  1.000000  O
O10  1.0  0.292285  0.087886  0.227800  Bis0  1.000000  O
O11  1.0  0.750552  0.896481  0.475856  Bis0  1.000000  O
O12  1.0  0.110232  0.242548  0.467008  Bis0  1.000000  O
O13  1.0  0.925375  0.735853  0.712453  Bis0  1.000000  O
O14  1.0  0.270378  0.074196  0.720385  Bis0  1.000000  O
O15  1.0  0.742515  0.892844  0.974681  Bis0  1.000000  O
O16  1.0  0.121003  0.245611  0.962919  Bis0  1.000000  O
O17  1.0  0.811753  0.947258  0.309479  Bis0  1.000000  O
O18  1.0  0.047391  0.188906  0.313323  Bis0  1.000000  O
O19  1.0  0.970626  0.767825  0.059677  Bis0  1.000000  O
O20  1.0  0.233338  0.025743  0.047974  Bis0  1.000000  O
O21  1.0  0.046519  0.178551  0.108894  Bis0  1.000000  O
O22  1.0  0.789857  0.941940  0.137343  Bis0  1.000000  O
O23  1.0  0.792635  0.963977  0.797651  Bis0  1.000000  O
O24  1.0  0.047904  0.200927  0.804421  Bis0  1.000000  O
O25  1.0  0.986174  0.790702  0.554933  Bis0  1.000000  O
O26  1.0  0.205668  0.010878  0.553520  Bis0  1.000000  O
O27  1.0  0.248683  0.027933  0.386001  Bis0  1.000000  O
O28  1.0  0.974557  0.777879  0.364011  Bis0  1.000000  O
O29  1.0  0.037271  0.212283  0.621238  Bis0  1.000000  O
O30  1.0  0.783111  0.959091  0.628998  Bis0  1.000000  O
O31  1.0  0.234094  0.016977  0.877373  Bis0  1.000000  O
O32  1.0  -0.004109  0.772888  0.867364  Bis0  1.000000  O
O33  1.0  0.619150  0.848645  0.332597  Bis0  1.000000  O
O34  1.0  0.154983  0.367649  0.343682  Bis0  1.000000  O
O35  1.0  0.863380  0.596045  0.095989  Bis0  1.000000  O
O36  1.0  0.409187  0.137935  0.084328  Bis0  1.000000  O
O37  1.0  0.142361  0.366055  0.090007  Bis0  1.000000  O
O38  1.0  0.621485  0.838619  0.102029  Bis0  1.000000  O
O39  1.0  0.625768  0.836952  0.830873  Bis0  1.000000  O
O40  1.0  0.157609  0.371378  0.842031  Bis0  1.000000  O
O41  1.0  0.878950  0.612015  0.588201  Bis0  1.000000  O
O42  1.0  0.397441  0.121278  0.575617  Bis0  1.000000  O
O43  1.0  0.409386  0.149358  0.355226  Bis0  1.000000  O
O44  1.0  0.874856  0.596158  0.338127  Bis0  1.000000  O
O45  1.0  0.156355  0.373983  0.584288  Bis0  1.000000  O
O46  1.0  0.624434  0.833100  0.601661  Bis0  1.000000  O
O47  1.0  0.399205  0.128769  0.847808  Bis0  1.000000  O
O48  1.0  0.878155  0.607536  0.833290  Bis0  1.000000  O
O49  1.0  0.146272  0.494824  0.216091  Bis0  1.000000  O
O50  1.0  0.487234  0.854421  0.215126  Bis0  1.000000  O
O51  1.0  0.540602  0.120190  0.466535  Bis0  1.000000  O
O52  1.0  0.881888  0.474870  0.466747  Bis0  1.000000  O
O53  1.0  0.144087  0.497035  0.715780  Bis0  1.000000  O
O54  1.0  0.491258  0.852817  0.715875  Bis0  1.000000  O
O55  1.0  0.535119  0.122627  0.964121  Bis0  1.000000  O
O56  1.0  0.880987  0.479246  0.964814  Bis0  1.000000  O
O57  1.0  0.012614  0.489250  0.091401  Bis0  1.000000  O
O58  1.0  0.516694  0.985951  0.086388  Bis0  1.000000  O

```

O59	1.0	0.500807	0.990762	0.338852	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.017745	0.483984	0.344192	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.011854	0.488201	0.591893	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.525023	0.986975	0.591124	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.512004	0.986503	0.838983	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.011013	0.484692	0.839413	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.594050	0.158537	0.300373	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.844536	0.409265	0.300616	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.193439	0.550556	0.050769	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.438579	0.808405	0.050459	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.840364	0.409632	0.129342	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.597018	0.156190	0.128901	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.579934	0.169334	0.799991	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.823881	0.428837	0.801748	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.191161	0.556455	0.551606	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.439285	0.814780	0.549824	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.433980	0.812559	0.378707	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.197809	0.551021	0.381299	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.826185	0.432920	0.632183	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.578669	0.171159	0.628434	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.439420	0.811129	0.879273	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.188374	0.555361	0.881133	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.932797	0.054674	0.216507	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.100560	0.906901	0.433957	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.911797	0.082324	0.697079	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.102668	0.909343	0.971324	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.907736	0.260748	0.213295	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.741713	0.092170	0.219182	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.287669	0.871827	0.465944	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.126149	0.698624	0.460469	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.890002	0.284906	0.715433	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.722887	0.108165	0.710960	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.294530	0.874008	0.964678	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.129542	0.703398	0.972922	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.723504	0.278876	0.216384	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.313151	0.686305	0.467656	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.703291	0.298087	0.713762	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.312781	0.684753	0.964421	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.881919	0.712611	0.111430	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.287644	0.112282	0.119405	Biso	1.000000	Al
Si2	1.0	0.295585	0.117780	0.327819	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.882249	0.711700	0.320930	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.136915	0.251409	0.067850	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.735996	0.859208	0.073390	Biso	1.000000	Si
Al2	1.0	0.737604	0.859364	0.369818	Biso	1.000000	Al
Si6	1.0	0.135086	0.252399	0.363297	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.900682	0.727265	0.608569	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.277790	0.100553	0.610595	Biso	1.000000	Al
Si8	1.0	0.285336	0.107159	0.819904	Biso	1.000000	Si
Si9	1.0	0.900758	0.724116	0.817930	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.133092	0.256961	0.571694	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.737977	0.863932	0.576241	Biso	1.000000	Si
Al4	1.0	0.746874	0.871470	0.864931	Biso	1.000000	Al
Si12	1.0	0.135945	0.254818	0.858329	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.124231	0.476345	0.112516	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.514117	0.873835	0.112559	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.511117	0.878527	0.317836	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.129508	0.475691	0.319746	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.899612	0.493294	0.069137	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.512689	0.100034	0.067545	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.512479	0.104263	0.364394	Biso	1.000000	Si
Si20	1.0	0.904443	0.489999	0.363026	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.124726	0.478733	0.612282	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.518525	0.872756	0.613956	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.520635	0.872710	0.818398	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.124289	0.476917	0.819435	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.900376	0.500965	0.569385	Biso	1.000000	Si
Si26	1.0	0.508098	0.097610	0.567716	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.508796	0.098779	0.862146	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.899734	0.499230	0.861331	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.990313	0.176990	0.211881	Biso	1.000000	Al
Si29	1.0	0.816696	0.011564	0.220277	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.212124	0.951924	0.462443	Biso	1.000000	Si
Al6	1.0	0.049308	0.785919	0.456591	Biso	1.000000	Al
Al7	1.0	0.968761	0.198954	0.717552	Biso	1.000000	Al
Si31	1.0	0.801933	0.031935	0.713632	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.217737	0.952354	0.966769	Biso	1.000000	Si
Al8	1.0	0.047248	0.787652	0.971635	Biso	1.000000	Al
Si33	1.0	0.831165	0.339090	0.214617	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.664839	0.171356	0.215511	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.367257	0.796405	0.466095	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.206475	0.624456	0.464909	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.810988	0.359015	0.715885	Biso	1.000000	Si
Si38	1.0	0.648338	0.188033	0.713816	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.369607	0.793427	0.964352	Biso	1.000000	Si
Si40	1.0	0.204480	0.624870	0.967405	Biso	1.000000	Si

```

#####
# CRYSTAL DATA
#-----
data_VESTA_phase_1

_chemical_name_common      'CsMOR3'
_cell_length_a             13.91875
_cell_length_b             13.91875
_cell_length_c             15.28250
_cell_angle_alpha         90
_cell_angle_beta          90
_cell_angle_gamma         97
_space_group_name_H-M_alt  'P 1'
_space_group_IT_number     1

loop_
_space_group_symop_operation_xyz
  'x, y, z'

loop_
_atom_site_label
_atom_site_occupancy
_atom_site_fract_x
_atom_site_fract_y
_atom_site_fract_z
_atom_site_adp_type
_atom_site_B_iso_or_equiv
_atom_site_type_symbol
Cs1  1.0  0.375801  0.327099  0.467912  Bis0  1.000000  Cs
Cs2  1.0  0.376551  0.328430  0.967619  Bis0  1.000000  Cs
Cs3  1.0  0.649095  0.646473  0.717361  Bis0  1.000000  Cs
Cs4  1.0  0.650043  0.646726  0.218163  Bis0  1.000000  Cs
Cs5  1.0  0.070085  0.927412  0.227851  Bis0  1.000000  Cs
Cs6  1.0  0.070013  0.927320  0.728001  Bis0  1.000000  Cs
Cs7  1.0  0.956327  0.046307  0.478267  Bis0  1.000000  Cs
Cs8  1.0  0.956290  0.046134  0.978161  Bis0  1.000000  Cs
O1   1.0  0.791537  0.765253  0.097006  Bis0  1.000000  O
O2   1.0  0.238135  0.212779  0.088573  Bis0  1.000000  O
O3   1.0  0.788930  0.761840  0.338755  Bis0  1.000000  O
O4   1.0  0.234679  0.208247  0.346663  Bis0  1.000000  O
O5   1.0  0.791694  0.765228  0.597044  Bis0  1.000000  O
O6   1.0  0.236152  0.211645  0.590290  Bis0  1.000000  O
O7   1.0  0.788185  0.761340  0.838058  Bis0  1.000000  O
O8   1.0  0.234843  0.208453  0.847453  Bis0  1.000000  O
O9   1.0  0.913127  0.732655  0.216881  Bis0  1.000000  O

```

```

O10  1.0  0.271595  0.074686  0.226527  Bis0  1.000000  O
O11  1.0  0.754611  0.898803  0.476960  Bis0  1.000000  O
O12  1.0  0.113560  0.240836  0.466758  Bis0  1.000000  O
O13  1.0  0.913426  0.732712  0.716941  Bis0  1.000000  O
O14  1.0  0.272432  0.075190  0.726938  Bis0  1.000000  O
O15  1.0  0.754883  0.898709  0.976838  Bis0  1.000000  O
O16  1.0  0.112769  0.240591  0.967116  Bis0  1.000000  O
O17  1.0  0.803989  0.961746  0.308270  Bis0  1.000000  O
O18  1.0  0.042296  0.186303  0.314644  Bis0  1.000000  O
O19  1.0  0.983501  0.787259  0.064447  Bis0  1.000000  O
O20  1.0  0.223168  0.013193  0.057043  Bis0  1.000000  O
O21  1.0  0.041707  0.204746  0.121548  Bis0  1.000000  O
O22  1.0  0.789026  0.950813  0.135711  Bis0  1.000000  O
O23  1.0  0.804436  0.961569  0.808359  Bis0  1.000000  O
O24  1.0  0.042677  0.186146  0.814603  Bis0  1.000000  O
O25  1.0  0.983760  0.786614  0.564433  Bis0  1.000000  O
O26  1.0  0.222770  0.012108  0.558104  Bis0  1.000000  O
O27  1.0  0.237200  0.022717  0.385474  Bis0  1.000000  O
O28  1.0  0.985241  0.768891  0.370948  Bis0  1.000000  O
O29  1.0  0.040779  0.204858  0.620479  Bis0  1.000000  O
O30  1.0  0.789404  0.950746  0.635772  Bis0  1.000000  O
O31  1.0  0.237054  0.022425  0.885080  Bis0  1.000000  O
O32  1.0  0.984379  0.769057  0.871457  Bis0  1.000000  O
O33  1.0  0.622793  0.844714  0.332865  Bis0  1.000000  O
O34  1.0  0.149282  0.366356  0.343373  Bis0  1.000000  O
O35  1.0  0.876562  0.607178  0.093443  Bis0  1.000000  O
O36  1.0  0.404027  0.129570  0.082795  Bis0  1.000000  O
O37  1.0  0.154843  0.371158  0.085279  Bis0  1.000000  O
O38  1.0  0.625810  0.835598  0.100635  Bis0  1.000000  O
O39  1.0  0.622786  0.845245  0.832913  Bis0  1.000000  O
O40  1.0  0.149114  0.366323  0.843795  Bis0  1.000000  O
O41  1.0  0.876325  0.606919  0.593735  Bis0  1.000000  O
O42  1.0  0.403657  0.129584  0.582546  Bis0  1.000000  O
O43  1.0  0.400397  0.137962  0.350549  Bis0  1.000000  O
O44  1.0  0.871069  0.602653  0.335499  Bis0  1.000000  O
O45  1.0  0.154923  0.371260  0.585128  Bis0  1.000000  O
O46  1.0  0.625887  0.835577  0.600767  Bis0  1.000000  O
O47  1.0  0.400511  0.138441  0.851116  Bis0  1.000000  O
O48  1.0  0.870889  0.602576  0.835414  Bis0  1.000000  O
O49  1.0  0.144461  0.494184  0.217207  Bis0  1.000000  O
O50  1.0  0.491503  0.853161  0.213721  Bis0  1.000000  O
O51  1.0  0.534976  0.120904  0.463623  Bis0  1.000000  O
O52  1.0  0.881510  0.479378  0.467270  Bis0  1.000000  O
O53  1.0  0.144453  0.494006  0.717292  Bis0  1.000000  O
O54  1.0  0.491525  0.853255  0.713709  Bis0  1.000000  O
O55  1.0  0.535290  0.120892  0.963722  Bis0  1.000000  O
O56  1.0  0.881421  0.479403  0.967212  Bis0  1.000000  O
O57  1.0  0.014649  0.488406  0.091645  Bis0  1.000000  O
O58  1.0  0.522082  0.985517  0.086786  Bis0  1.000000  O

```

O59	1.0	0.504096	0.988100	0.337196	Biso	1.000000	O
O60	1.0	0.011521	0.486015	0.341804	Biso	1.000000	O
O61	1.0	0.014590	0.488217	0.591781	Biso	1.000000	O
O62	1.0	0.521948	0.985468	0.586599	Biso	1.000000	O
O63	1.0	0.503720	0.988229	0.837269	Biso	1.000000	O
O64	1.0	0.011439	0.486033	0.841801	Biso	1.000000	O
O65	1.0	0.583287	0.165011	0.298261	Biso	1.000000	O
O66	1.0	0.828505	0.421675	0.303652	Biso	1.000000	O
O67	1.0	0.197745	0.552125	0.053625	Biso	1.000000	O
O68	1.0	0.442978	0.808578	0.048319	Biso	1.000000	O
O69	1.0	0.833138	0.425368	0.132934	Biso	1.000000	O
O70	1.0	0.588817	0.164492	0.126347	Biso	1.000000	O
O71	1.0	0.583349	0.164879	0.798294	Biso	1.000000	O
O72	1.0	0.828670	0.421407	0.803599	Biso	1.000000	O
O73	1.0	0.197702	0.552157	0.553718	Biso	1.000000	O
O74	1.0	0.442997	0.808413	0.548389	Biso	1.000000	O
O75	1.0	0.437991	0.808911	0.376412	Biso	1.000000	O
O76	1.0	0.193155	0.548138	0.382980	Biso	1.000000	O
O77	1.0	0.833160	0.424932	0.632911	Biso	1.000000	O
O78	1.0	0.588584	0.164314	0.626397	Biso	1.000000	O
O79	1.0	0.437974	0.808874	0.876310	Biso	1.000000	O
O80	1.0	0.193144	0.548131	0.882954	Biso	1.000000	O
O81	1.0	0.918220	0.075293	0.204963	Biso	1.000000	O
O82	1.0	0.108202	0.898298	0.455368	Biso	1.000000	O
O83	1.0	0.918364	0.075515	0.705195	Biso	1.000000	O
O84	1.0	0.108263	0.898218	0.955578	Biso	1.000000	O
O85	1.0	0.897536	0.278847	0.219542	Biso	1.000000	O
O86	1.0	0.729190	0.100860	0.215293	Biso	1.000000	O
O87	1.0	0.297364	0.872873	0.465132	Biso	1.000000	O
O88	1.0	0.128714	0.694833	0.469463	Biso	1.000000	O
O89	1.0	0.898061	0.278653	0.719704	Biso	1.000000	O
O90	1.0	0.729199	0.100510	0.715376	Biso	1.000000	O
O91	1.0	0.297405	0.872790	0.965061	Biso	1.000000	O
O92	1.0	0.128678	0.694816	0.969398	Biso	1.000000	O
O93	1.0	0.710953	0.290504	0.214557	Biso	1.000000	O
O94	1.0	0.315265	0.683225	0.464432	Biso	1.000000	O
O95	1.0	0.711332	0.289978	0.714557	Biso	1.000000	O
O96	1.0	0.315289	0.683198	0.964388	Biso	1.000000	O
Si1	1.0	0.895206	0.722631	0.112064	Biso	1.000000	Si
Al1	1.0	0.284445	0.105497	0.118085	Biso	1.000000	Al
Si2	1.0	0.286134	0.110831	0.325495	Biso	1.000000	Si
Si3	1.0	0.890984	0.719470	0.321632	Biso	1.000000	Si
Si4	1.0	0.135561	0.254229	0.071739	Biso	1.000000	Si
Si5	1.0	0.740146	0.862689	0.075775	Biso	1.000000	Si
Al2	1.0	0.742289	0.868871	0.368374	Biso	1.000000	Al
Si6	1.0	0.130992	0.250793	0.361892	Biso	1.000000	Si
Si7	1.0	0.895270	0.722460	0.612177	Biso	1.000000	Si
Al3	1.0	0.284251	0.105050	0.618295	Biso	1.000000	Al
Si8	1.0	0.286288	0.111098	0.825982	Biso	1.000000	Si

Si9	1.0	0.890609	0.719380	0.821580	Biso	1.000000	Si
Si10	1.0	0.135149	0.254476	0.571471	Biso	1.000000	Si
Si11	1.0	0.740247	0.862671	0.575906	Biso	1.000000	Si
Al4	1.0	0.742429	0.868640	0.868260	Biso	1.000000	Al
Si12	1.0	0.130938	0.250741	0.862327	Biso	1.000000	Si
Si13	1.0	0.126906	0.476893	0.113035	Biso	1.000000	Si
Si14	1.0	0.518813	0.872409	0.111501	Biso	1.000000	Si
Si15	1.0	0.516063	0.875541	0.316667	Biso	1.000000	Si
Si16	1.0	0.123709	0.474658	0.320592	Biso	1.000000	Si
Si17	1.0	0.902314	0.498975	0.070531	Biso	1.000000	Si
Si18	1.0	0.510545	0.098261	0.066558	Biso	1.000000	Si
Si19	1.0	0.507458	0.101345	0.361512	Biso	1.000000	Si
Si20	1.0	0.899149	0.496898	0.363158	Biso	1.000000	Si
Si21	1.0	0.126874	0.476880	0.613107	Biso	1.000000	Si
Si22	1.0	0.518832	0.872395	0.611478	Biso	1.000000	Si
Si23	1.0	0.515951	0.875748	0.816658	Biso	1.000000	Si
Si24	1.0	0.123622	0.474597	0.820689	Biso	1.000000	Si
Si25	1.0	0.902247	0.498795	0.570648	Biso	1.000000	Si
Si26	1.0	0.510269	0.098217	0.566478	Biso	1.000000	Si
Si27	1.0	0.507460	0.101475	0.861678	Biso	1.000000	Si
Si28	1.0	0.899069	0.496915	0.863101	Biso	1.000000	Si
Al5	1.0	0.976229	0.192652	0.217950	Biso	1.000000	Al
Si29	1.0	0.808342	0.024284	0.219198	Biso	1.000000	Si
Si30	1.0	0.218147	0.949412	0.469121	Biso	1.000000	Si
Al6	1.0	0.050001	0.780988	0.467846	Biso	1.000000	Al
Al7	1.0	0.977154	0.192719	0.717635	Biso	1.000000	Al
Si31	1.0	0.808616	0.024146	0.719303	Biso	1.000000	Si
Si32	1.0	0.218232	0.949362	0.968828	Biso	1.000000	Si
Al8	1.0	0.049863	0.780907	0.967897	Biso	1.000000	Al
Si33	1.0	0.817920	0.352537	0.217102	Biso	1.000000	Si
Si34	1.0	0.654884	0.181123	0.213893	Biso	1.000000	Si
Si35	1.0	0.371565	0.792533	0.463839	Biso	1.000000	Si
Si36	1.0	0.208318	0.621128	0.467070	Biso	1.000000	Si
Si37	1.0	0.818219	0.352154	0.717133	Biso	1.000000	Si
Si38	1.0	0.654896	0.180750	0.713869	Biso	1.000000	Si
Si39	1.0	0.371630	0.792478	0.963759	Biso	1.000000	Si
Si40	1.0	0.208331	0.621132	0.967007	Biso	1.000000	Si

Bibliografía

- [1] *Quantum semiconductor structures: fundamentals and applications*, C. Weisbuch y B. Vinter (Elsevier, 2014).
- [2] A. Aviram y M. Ratner, *Chemical Phys. Lett.*, **29**, 277 (1974).
- [3] C. Joachim, J. K. Gimzewski y A. Aviram, *Nature*, **408**, 541 (2000).
- [4] S. C. Chang, Z. Li, C. N. Lau, B. Larade y R. S. Williams, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3198 (2003).
- [5] S. R. Carlo, A. J. Wagner y D. H. Fairbrother, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 6633 (2000).
- [6] J. K. Blasie, D. J. Tobias, W. Mar y M. L. Klein, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 3198 (2003).
- [7] K. F. Czaplewski, T. L. Reitz, Y. Kim y R. Q. Snurr, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **56**, 55 (2002).
- [8] A. Shichi, A. Stsuma y T. Hattori, *Cata. Today*, **93-95**, 777 (2004).
- [9] S. P. Elangovan, M. Ogura, Y. Zhang, N. Chino y T. Okubo, *Appl. Catal. B*, **57**, 31 (2004).
- [10] F. Migliardini, F. Iucolano, D. Caputo y P. Corbo, *Journal of Chemistry*, 269694 (2015).
- [11] R. M. Serra, E. E. Miró, M. K. Sapag y A. V. Boix, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **138**, 102–109 (2011).
- [12] J.-H. Park, S. J. Park, I.-S. Nam, G. K. Yeo, J. K. Kil y Y. K. Youn, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **101**, 264–270 (2007).
- [13] *Zeolite Molecular Sieves*, D. W. Breck (John Wiley and N. Y., 1974).
- [14] A. Taguchi y F. Schüth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **77**, 1–45 (2005).

- [15] W. Gac, A. Derylo-Marczewska, S. Pasieczna-Patkowska, N. Popivnyak y G. Zukocinski, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **268**, 15–23 (2007).
- [16] D. Barthomeuf y A. D. Mallmann, *Stud. Surf. Sc. Catal*, **37**, 365 (1988).
- [17] S. Dzwigaj, A. D. Mallmann y D. Barthomeuf, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **86**, 431 (1990).
- [18] R. A. Schoonheydt, P. Geerlings, E. A. Pidko y R. A. Santen, *Journal of Materials Chemistry*, **22**, 18705–18717 (2012).
- [19] A. De Mallmann y D. Barthomeuf, *Zeolites*, **8**, 292–301 (1988).
- [20] B. Su y D. Barthomeuf, *J. Catal.*, **139**, 81–92 (1993).
- [21] K. Itabashi, A. Matsumoto, T. Ikeda, M. Kato y K. Tsutsumi, *Microp. and Mesop. Mat.*, **101**, 57 (2007).
- [22] D. Aaron y C. Tsouris, *Separation Science and Technology*, **40**, 321–348 (2005).
- [23] A. Ghadimi, M. Amirilargani, T. Mohammadi, N. Kasiri y B. Sadatnia, *Journal of Membrane Science*, **458**, 14–26 (2014).
- [24] J. Gholinezhad, A. Chapoy y B. Tohidi, *chemical engineering research and design*, **89**, 1747–1751 (2011).
- [25] S. Sircar y T. C. Golden, *Industrial & engineering chemistry research*, **34**, 2881–2888 (1995).
- [26] J.-N. Kim, K.-T. Chue, K.-I. Kim, S.-H. Cho y J.-D. Kim, *Journal of chemical engineering of Japan*, **27**, 45–51 (1994).
- [27] J. Merel, M. Clause y F. Meunier, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **47**, 209–215 (2008).
- [28] *Programa Comercial GAUSSIAN G09*, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam (Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004).
- [29] O. F. Sankey y D. J. Niklewski, *Phys. Rev. B*, **40**, 3979 (1989).
- [30] A. A. Demkov, J. Ortega, O. F. Sankey y M. P. Grumbach, *Phys. Rev. B*, **52**, 1618 (1995).
-

- [31] J. P. Lewis, K. R. Glaesemann, G. A. Voth, J. Fritsch, A. A. Demkov, J. Ortega y O. F. Sankey, *Phys. Rev. B*, **64**, 195103 (2001).
- [32] P. Jelinek, H. Wang, J. P. Lewis, O. F. Sankey y J. Ortega, *Phys. Rev. B*, **71**, 235101 (2005).
- [33] S. Auerbach, K. Carrado y P. Dutta, *Handbook of Zeolite Science and Technology*, 928 (2003).
- [34] A. Jentys, H. Tanaka y J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 2254 (2005).
- [35] A. F. Cronstedt, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, Stockholm, **17**, 120-123 (1756).
- [36] E. A. Pidko, E. J. Hensen y R. A. Van Santen, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, **468**, 2070–2086 (2012).
- [37] *Determinación de la fuerza básica y su distribución en zeolitas tipo fajusitas (X;Y) por medio de indicadores tipo Hammett*, J. J. G. Gualdrón, 2007).
- [38] *Figura tomada de la siguiente url*
https://www.clariant.com/-/media/Images/Solutions/Products/L/4/LTL_Zeolite.jpg?la=es&hash=53C01508EE385EE90AD4E16E34D0C07D65681AE3&mw=600, .
- [39] *Figura tomada de la siguiente url*
https://www.clariant.com/-/media/Images/Solutions/Products/A/9/AEL_Zeolite.jpg?la=es&hash=D7A2C4E5EC331A4990F6C6D6FBE314F045F51641&mw=600, .
- [40] *Figura tomada de la siguiente url*
https://www.clariant.com/-/media/Images/Solutions/Products/E/22/ERI_Zeolite.jpg?la=es&hash=6FCA3FC662B6F47BAD498CACB67C2B2C71048045&mw=600, .
- [41] *Figura tomada de la siguiente url*
https://www.clariant.com/-/media/Images/Solutions/Products/M/15/MOR_Zeolite.jpg?la=es&hash=D66EBA3C35F75A16BD674AE84C9F4A6BAF7DED45&mw=600, .
- [42] J. M. Thomas y K. Zamarev, IUPAC, *Chemistry for the 21st Century*, Blackwell Scientific Publicación, (1992).
- [43] M. Davoodpour, R. Tafreshi, A. A. Khodadadi y Y. Mortazavi, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **34**, 681-691 (2017).
-

- [44] Y. S. Choi, Y. Elkasabi, P. C. Tarves, C. A. Mullen y A. A. Boateng, *Fuel Processing Technology*, **161**, 132–138 (2017).
- [45] W. Chu, X. Li, X. Zhu, S. Xie, C. Guo, S. Liu, F. Chen y L. Xu, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **240**, 189–196 (2017).
- [46] L.-Y. Wang, J.-P. Zhuang, K.-R. Yu y S.-B. Wu, *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, **11**, 562–567 (2017).
- [47] A. Molino, K. Łukaszuk, D. Rojo-Gama, K. Lillerud, U. Olsbye, S. Bordiga, S. Svelle y P. Beato, *Chemical Communications*, **53**, 6816–6819 (2017).
- [48] K. A. Łukaszuk, P. Campo Huertas, A. Molino, M. Nielsen, D. Rojo-Gama, J. S. Martínez-Espin, K. P. Lillerud, U. Olsbye, S. Bordiga, P. Beato, others, *Nanotechnology for Energy Sustainability*, 1–40 (2017).
- [49] *Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials*, R. Roque-Malherbe, H. S. Nalwa (Academic Press, 2001).
- [50] A. Alberti, P. Davoli y G. Vezzalini, *Z. Kristallogr.*, **175**, 249 (1996).
- [51] R. Grybos, J. Hafber, L. Benco y H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6454 (2007).
- [52] W. Löwensteins, *Am. Miner.*, **39**, 92–96 (1954).
- [53] F. Tielens, W. Langenaeker y P. Geerlings, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **496**, 153–162 (2000).
- [54] J. Limtrakul y D. Tantanak, *Chemical physics*, **208**, 331–340 (1996).
- [55] J. Limtrakul, J. Yoinuan y D. Tantanak, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, **332**, 151–159 (1995).
- [56] B. Fahlke y W. Wieher, *Zeolites*, **3**, 195–196 (1983).
- [57] A. Simon-Masseron, J. Marques, J. M. Lopes, F. R. Ribeiro, I. Gener y M. Guisnet, *Applied Catalysis A: General*, **316**, 75–82 (2007).
- [58] L. Shirazi, E. Jamshidi y M. Ghasemi, *Crystal Research and Technology: Journal of Experimental and Industrial Crystallography*, **43**, 1300–1306 (2008).
- [59] *Compilation of Extra Framework Sites in Zeolites*, W. Mortier (Butterworths Sci. Ltd.: Guilford, 1982).
-

- [60] J. Dedecek, B. Wichterlova y Z. Sobalik, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 1462 (1999).
- [61] T. Bucko y J. Hafner, *Journal of Catalysis*, **329**, 32–48 (2015).
- [62] A. Martucci, M. Sacerdoti, G. Cruciani y C. Dalconi, *European Journal of Mineralogy*, **15**, 485–493 (2003).
- [63] E. C. Moretti, *Chem. Eng. Pro.*, **98**, 30 (2002).
- [64] *Adsorption and phase behaviour in nanochannels and nanotubes*, L. J. Dunne y G. Manos (Springer Science & Business Media, 2009).
- [65] F. Eder y J. A. J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 1273 (1997).
- [66] J. Sauer, P. Ugliengo, E. Garrone y V. R. Saunders, *Chem. Rev.*, **94**, 2095 (1994).
- [67] D. J. Parillo y R. J. Gorte, *J. Phys. Chem.*, **97**, 8786 (1993).
- [68] J. M. Vollmer, E. V. Stefanovich y T. N. Truong, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9415 (1999).
- [69] L. Benco, T. Demuth, J. Hafner, F. Hutschka y H. Toulhoat, *J. Phys. Chem.*, **114**, 6327 (2001).
- [70] I. Graca, J. D. Comparot, S. Laforge, P. Magnoux, J. M. Lopes, M. F. Ribeiro y F. R. Ribeiro, *Energy Fuels*, **23**, 4224 (2009).
- [71] S. Fukahori, H. Ichiura, T. Kitaoka y H. Tanaka, *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 1048 (2003).
- [72] Y. T. Chua, P. C. Stair, J. B. Nicholas, W. Song y J. Haw, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 866 (2003).
- [73] C. Laborde-Boutet, G. Joly, A. Nicolaos, M. Thomas y P. Magnoux, *Innd. Eng. Chem. Res.*, **45**, 8111 (2006).
- [74] C. Laborde-Boutet, G. Joly, A. Nicolaos, M. Thomas y P. Magnoux, *Innd. Eng. Chem. Res.*, **45**, 6758 (2006).
- [75] D. Barthomeuf, *Catalysis Reviews*, **38:4**, 521 (1996).
- [76] N. Sivasankar y S. Vasudevan, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 11585–11590 (2004).
- [77] R. M. Serra, E. E. Miró, P. G. Bolcatto y A. V. Boix, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **147**, 17 (2012).
-

- [78] H. Knözinger y S. Huber, *Journal of the chemical society, faraday transactions*, **94**, 2047–2059 (1998).
- [79] K. I. Hadjiivanov y G. N. Vayssilov, (2002).
- [80] C. Otero Areán, A. A. Tsyganenko, E. Escalona Platero, E. Garrone y A. Zecchina, *Angewandte Chemie International Edition*, **37**, 3161–3163 (1998).
- [81] T. Montanari, P. Kozyra, I. Salla, J. Datka, P. Salagre, others, *Journal of Materials Chemistry*, **16**, 995–1000 (2006).
- [82] G. Pirngruber, P. Raybaud, Y. Belmabkhout, J. Čejka y A. Zukal, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 13534–13546 (2010).
- [83] B. Smit y a. Krishna, *Chemical Engineering Science*, **58**, 557–568 (2003).
- [84] T. Düren, L. Sarkisov, O. M. Yaghi y R. Q. Snurr, *Langmuir*, **20**, 2683–2689 (2004).
- [85] S. M. Auerbach, *International reviews in physical chemistry*, **19**, 155–198 (2000).
- [86] *Adsorption of guest molecules in zeolitic materials: computational aspects*, A. H. Fuchs y A. K. Cheetham (ACS Publications, 2001).
- [87] *Química Cuántica 5 edición*, I. N. Levine (Edited por Pearson Educación S. A., 2005).
- [88] *Molecular Quantum Mechanics*, P. W. Atkins y R. S. Friedman (Oxford University Press, 2005).
- [89] *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, R. G. Parr y W. Yang (Oxford University Press, 1989).
- [90] P. Hohenberg y W. Kohn, *Phys. Rev.*, **136**, 864 (1964).
- [91] W. Kohn y L. J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, 1136 (1965).
- [92] J. P. Perdew y Y. Wang, *Phys. Rev. B*, **33**, 8800 (1986).
- [93] R. Eisenschitz y F. London, *Zeitschrift für Physik*, **60**, 491–527 (1930).
- [94] F. London, *Transactions of the Faraday Society*, **33**, 8b–26 (1937).
- [95] F. London, *Zeitschrift für Physik*, **63**, 245–279 (1930).
-

- [96] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich y H. Krieg, *The Journal of chemical physics*, **132**, 154104 (2010).
- [97] J. Harris, *Phys. Rev. B*, **31**, 1770 (1985).
- [98] J. C. Slater y G. F. Koster, *Phys. Rev.*, **94**, 1498 (1954).
- [99] A. P. Horsfield, *Phys. Rev. B*, **56**, 6594 (1997).
- [100] J. P. Lewis, K. R. Glaesemann, G. A. Voth, J. Fritsch, A. A. Demkov, J. Ortega y O. F. Sankey, *Phys. Rev. B*, **64**, 195103 (2001).
- [101] *Nanosurf [Lab]*, disponible en nanosurf.fzu.cz/wiki/doku.php, .
- [102] *Zeolyst International*, disponible en www.zeolyst.com, .
- [103] K. F. Czaplewski, T. L. Reitz, Y. J. Kim y R. Q. Snurr, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **56**, 55-64 (2002).
- [104] I. Bezverkhy, K. Bouguessa, C. Geantet y M. Vrinat, *Applied Catalysis B: Environmental*, **62**, 299-305 (2006).
- [105] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming y E. Teller, *Journal of the American Chemical Society*, **62**, 1723–1732 (1940).
- [106] I. M. K. Ismail, *Langmuir*, **8**, (1992).
- [107] L. D. Gelb y K. Gubbins, *Langmuir*, **14**, 2097–2111 (1998).
- [108] B. C. Lippens y J. De Boer, *Journal of Catalysis*, **4**, 319–323 (1965).
- [109] R. t. Cranston y F. Inkley, **9**, 143–154 (1957).
- [110] S. Storck, H. Bretinger y W. F. Maier, *Applied Catalysis A: General*, **174**, 137–146 (1998).
- [111] W. D. Harkins y G. Jura, *Journal of the American Chemical Society*, **66**, 1366–1373 (1944).
- [112] P. Simoncic y T. Armbruster, *Am. Miner.*, **89**, 421 (2004).
- [113] Y. Oumi, T. Kanai, B. Lu y T. Sano, *Microp. and Mesop. Mat.*, **101**, 127 (2007).
- [114] W. M. Meier, *Z. Kristallogr.*, **115**, 439 (1961).
-

- [115] J. Schlenker, J. Pluth y J. Smith, *Materials Research Bulletin*, **14**, 751–758 (1979).
- [116] T. Demuth, J. Hafner, L. Benco y H. Toulhoat, *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 4593–4607 (2000).
- [117] M. Makarova, A. Wilson, B. Van Liemt, C. Mesters, A. De Winter y C. Williams, *Journal of Catalysis*, **172**, 170–177 (1997).
- [118] V. A. Veefkind, M. L. Smidt y J. A. Lercher, *Applied catalysis A: general*, **194**, 319–332 (2000).
- [119] *Database of Zeolite Structures - IZA Structure Commission, disponible en <http://www.iza-structure.org/databases/>, .*
- [120] D. M. Ceperley y B. Alder, *Physical Review Letters*, **45**, 566 (1980).
- [121] J. P. Perdew y A. Zunger, *Physical Review B*, **23**, 5048 (1981).
- [122] A. D. Becke, *Physical review A*, **38**, 3098 (1988).
- [123] C. Lee, W. Yang y R. G. Parr, *Physical review B*, **37**, 785 (1988).
- [124] S. C. Gómez-Carrillo y P. G. Bolcatto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 461 (2011).
- [125] S. C. Gómez-Carrillo y P. G. Bolcatto, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **25**, 045005 (2012).
- [126] C.-L. Fu y K.-M. Ho, *Physical Review B*, **28**, 5480 (1983).
- [127] F. D. Murnaghan, *American Journal of Mathematics*, **59**, 235–260 (1937).
- [128] V. D. Dominguez-Soria, P. Calaminici y A. Goursot, *J. Chem. Phys.*, **127**, 154710 (2007).
- [129] P. Simoncic y T. Armbruster, *Am. Miner.*, **89**, 421–431 (2004).
- [130] L. Lefferts, K. Seshan, B. Mojet y J. Ommen, *Catalysis today*, **100**, 63–69 (2005).
- [131] R. J. Davis, *Journal of Catalysis*, **216**, 396–405 (2003).
- [132] F. Yagi, N. Kanuka, H. Tsuji, S. Nakata, H. Kita y H. Hattori, *Microporous materials*, **9**, 229–235 (1997).
-

- [133] M. Laspéras, H. Cambon, D. Brunel, I. Rodríguez y P. Geneste, *Microporous Materials*, **1**, 343–351 (1993).
- [134] J. Hriljac, M. Eddy, A. Cheetham, J. Donohue y G. Ray, *Journal of Solid State Chemistry*, **106**, 66–72 (1993).
- [135] W. T. Lim, S. Y. Choi, J. H. Choi, Y. H. Kim, N. H. Heo y K. Seff, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **92**, 234–242 (2006).
- [136] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola y B. Venturelli, *Catalysis Today*, **41**, 207–219 (1998).
- [137] D. B. B. L. Su, *J. Catal.*, **139**, 81 (1993).
- [138] T. Demuth, L. Benco, J. Hafner, H. Toulhoat y F. Hutschka, *J. Chem. Phys.*, **114**, 3703 (2001).
- [139] Q. Huang, H. Vinh-Thang, A. Malekian, M. Eic, D. Trong-On y S. Kaliaguine, *Microp. and Mesop. Mat.*, **87**, 224 (2006).
- [140] A. Iliyas, M. H. Zahedi-Niaki, M. Eic y S. Kaliaguine, *Microp. and Mesop. Mat.*, **102**, 171 (2007).
- [141] Z. Sarshar, M. H. Zahedi-Niaki, Q. Huang y S. Kaliaguine, *Microp. and Mesop. Mat.*, **118**, 373 (2009).
- [142] V. Amir-Ebrahimi, A. Choplin, J. Demaison y G. Roussy, *Journal of Molecular Spectroscopy*, **89**, 42 - 52 (1981).
- [143] *NIST Computational Chemistry Comparison and Benchmark Database*, E. R. D. J. III, Release 19, April 2018).
- [144] A. G. Bezus, A. V. Kiselev, A. A. Lopatkin y P. Q. Du, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **74**, 367-379 (1978).
- [145] M. W. Ackley y R. T. Yang, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **30**, 2523–2530 (1991).
- [146] T. Frankiewicz y R. Donnelly, (1983).
- [147] R. Yoshimoto, K. Hara, K. Okumura, N. Katada y M. Niwa, *The Journal of Physical Chemistry C*, **111**, 1474–1479 (2007).
-

- [148] S. Phikulthai, Y. Injongkol, T. Maihom, P. Treesukol, P. Maitarad, V. Tangsermvit, K. Kongpatpanich y B. Boekfa, *757*, 93–97 (2017).
- [149] B. E. Snyder, P. Vanelderen, M. L. Bols, S. D. Hallaert, L. H. Böttger, L. Ungur, K. Pierloot, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels y E. I. Solomon, *Nature*, **536**, 317 (2016).
- [150] E. M. C. Alayon, M. Nachtegaal, A. Bodi, M. Ranocchiari y J. A. Bokhoven, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **17**, 7681–7693 (2015).
- [151] C. Tuma y J. Sauer, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**, 3955–3965 (2006).
- [152] C. Tuma y J. Sauer, *Chemical physics letters*, **387**, 388–394 (2004).
- [153] A. M. Vos, X. Rozanska, R. A. Schoonheydt, R. A. Santen, F. Hutschka y J. Hafner, *Journal of the American Chemical Society*, **123**, 2799–2809 (2001).
- [154] S. Chibani, M. Chebbi, S. Lebègue, T. Bučko y M. Badawi, *The Journal of chemical physics*, **144**, 244705 (2016).
- [155] M. Fischer, *Microporous and Mesoporous Materials*, **219**, 249–257 (2016).
- [156] J. C. Pouchet, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, (1981).
- [157] B. H. Aristizabal, C. M. Correa, A. I. Serykh, C. E. Hetrick y M. D. Amiridis, *Journal of Catalysis*, **258**, 95–102 (2008).
- [158] A. Palomares, G. Eder-Mirth, M. Rep y J. Lercher, *Journal of catalysis*, **180**, 56–65 (1998).
- [159] P. Monneyron, M.-H. Manero y J.-N. Foussard, *Environmental science & technology*, **37**, 2410–2414 (2003).
- [160] P. K. Narayan y S. Narayan, *Energy policy*, **38**, 661–666 (2010).
- [161] S. Wang, C. Fang, X. Guan, B. Pang y H. Ma, *Applied Energy*, **136**, 738–749 (2014).
- [162] A. Hasanbeigi, M. Arens y L. Price, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **33**, 645–658 (2014).
- [163] G. T. Rochelle, *Science*, **325**, 1652–1654 (2009).
- [164] A. I. Escudero, S. Espatolero y L. M. Romeo, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **45**, 118–129 (2016).
-

-
- [165] Y. Iwai, M. Itoh, Y. Morisawa, S. Suzuki, D. Cusano y M. Harris, V009T36A013–V009T36A013 (2015).
- [166] D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault y R. Hausler, *Science and technology of advanced materials*, **9**, 013007 (2008).
- [167] E. Jaramillo y M. Chandross, *The Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 20155–20159 (2004).
- [168] R. W. Stevens, R. V. Siriwardane y J. Logan, *Energy & Fuels*, **22**, 3070–3079 (2008).
- [169] E. Garrone, B. Bonelli, C. Lamberti, B. Civalleri, M. Rocchia, P. Roy y C. Otero Arean, *The Journal of chemical physics*, **117**, 10274–10282 (2002).
- [170] B. Bonelli, B. Civalleri, B. Fubini, P. Ugliengo, C. O. Areán y E. Garrone, *The Journal of Physical Chemistry B*, **104**, 10978–10988 (2000).
-