

00582



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

14

FACULTAD DE QUIMICA

ACTIVIDAD CATALITICA Y EFECTO  
PROMOTOR DE ALGUNOS SULFUROS DE  
LOS METALES DE TRANSICION 3d,  
UN ESTUDIO TEORICO

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS  
(FISICOQUIMICA)

PRESENTA

RODOLFO GOMEZ BALDERAS

ASESOR: DR. CARLOS AMADOR BEDOLLA



MEXICO, D. F.

2001



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

## AGRADECIMIENTOS

### Financieros:

Se agradece a la Dirección General de Estudios de Posgrado de la UNAM la beca otorgada para la realización de este proyecto.

Se reconoce el apoyo el Instituto Mexicano del Petróleo a través del Proyecto FIES-96-15-III.

### Humanos:

Agradezco en especial el apoyo del Dr. Carlos Amador Bedolla durante mi estancia en el posgrado.

Agradezco también especialmente al Dr. José Manuel Martínez Magadán, coordinador del Laboratorio de Catálisis Computacional en el Instituto Mexicano del Petróleo, por su apoyo durante mi estancia de investigación en su laboratorio.

Agradezco a cada uno de los miembros del jurado por las observaciones que hicieron a mi trabajo, agradezco también la posibilidad de haber discutido con cada uno mi investigación y las perspectivas de este trabajo.

*Una persona normal debe mantener siempre una mentalidad tranquila y pacífica, sin permitir que esa tranquilidad se vea jamás trastornada por la pasión o los deseos transitorios, sin que piense que la búsqueda del conocimiento sea una excepción a esta regla. Si el estudio a que usted se dedica tiende a debilitar sus afectos y a destruir su inclinación hacia los placeres sencillos en lo que no puede mezclarse contaminación alguna, entonces ese estudio es inmoral e inconveniente para la mente humana. Si siempre se observara esta regla, si ningún hombre permitiese que ambición alguna se interpusiera en la tranquilidad de sus afectos domésticos, Grecia no hubiera sido esclavizada, César habría conservado su país, América hubiese sido descubierta gradualmente y los imperios de México y el Perú no habrían sido destruidos.*

Mary W. Shelley  
Frankenstein (1817)

# Contenido

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>7</b>
1.1	Motivación . . . . .	7
1.2	Introducción . . . . .	10
<b>2</b>	<b>TEORÍA</b>	<b>15</b>
2.1	Teoría de Funcionales de la Densidad . . . . .	19
2.1.1	Aproximación de la Densidad Local . . . . .	21
2.1.2	Aproximación de la Densidad Local de Espín . . . . .	27
2.2	Estructura electrónica de los sólidos . . . . .	30
2.2.1	Aproximación de la esferas atómicas . . . . .	36
<b>3</b>	<b>ANTECEDENTES</b>	<b>38</b>
3.1	Estudios experimentales . . . . .	38
3.2	Estudios teóricos . . . . .	44
3.3	Estudios del efecto promotor . . . . .	48
3.4	Estructura cristalina de los SMT . . . . .	49
<b>4</b>	<b>MONOSULFUROS DE LOS METALES <i>3d</i></b>	<b>54</b>
4.1	Resumen . . . . .	54
4.2	Introducción . . . . .	55
4.3	Cálculo de la estructura electrónica . . . . .	56
4.4	Modelos estructurales . . . . .	58

*CONTENIDO* 2

4.5 Resultados y discusión . . . . . 62

4.6 Conclusiones . . . . . 74

**5 EFECTO PROMOTOR 99**

5.1 Resumen . . . . . 99

5.2 Introducción . . . . . 100

5.3 Cálculo de la estructura electrónica . . . . . 103

5.4 Modelos estructurales . . . . . 103

5.5 Resultados y discusión . . . . . 106

5.5.1 MoS<sub>2</sub> . . . . . 106

5.5.2 Co/MoS<sub>2</sub> . . . . . 115

5.5.3 Ni/MoS<sub>2</sub> . . . . . 117

5.6 Conclusiones . . . . . 122

**6 CONCLUSIONES GENERALES 123**

## Resumen

Los sulfuros de los metales de transición se emplean, principalmente para catalizar las reacciones de remoción de azufre en el proceso de hidrodesulfuración. El problema de las variaciones periódicas de la actividad catalítica de estos sulfuros, ha sido estudiado por varios grupos de investigación tanto desde el punto de vista teórico como experimental. Los estudios experimentales revelan que la máxima actividad se presenta para los sulfuros de los metales del grupo VIII de la tabla periódica. Durante los últimos veinte años se han propuesto varios modelos teóricos para explicar esta tendencia experimental. No obstante, por distintas razones no se ha aceptado completamente ninguno de ellos. En la mayoría de los estudios teóricos que se encuentran reportados, el cristal o la superficie reactiva se modelan mediante cúmulos atómicos. Sin embargo, gracias a los avances en el área de cómputo ahora es posible estudiar los cristales y las superficies reactivas con métodos de estado sólido.

El desarrollo del presente proyecto involucró el estudio sistemático de las propiedades electrónicas de varios sulfuros de los metales de transición, aplicando el método de orbital de muffin-tin dentro de la aproximación de las esferas atómicas. Este método tiene sus fundamentos en la teoría de los funcionales de la densidad, la cual se aplicó en este estudio en su aproximación de la densidad local y en su aproximación de la densidad local de espín. El análisis y discusión de los resultados se ha hecho en torno a las propiedades reactivas de los sitios metálicos de las superficies.

Presentamos el estudio de la estructura electrónica del metal al interior del material y en la superficie, mostrando la importancia de los estudios comparativos de la estructura electrónica del metal en ambas situaciones. En particular estudiamos modelos de estructura cristalina tipo arsenuro de níquel de los monosulfuros de los metales *3d*. Estudiamos también la superficie metálica (001) de estos monosulfuros aplicando un modelo de supercelda. Propusimos que la reactividad del centro catalítico en estos sistemas se analizara con base en los cambios de la estructura electrónica del metal en su condición de superficie con respecto a su situación al interior del cristal.

Adicionalmente, hicimos estudios de las propiedades electrónicas de cristales de  $\text{MoS}_2$  puro, dopado con Co o dopado con Ni. En estos últimos sistemas se empleó el modelo de supercelda para estudiar la estructura electrónica de la superficie (10 $\bar{1}$ 0) con Co/Mo o Ni/Mo expuesto. Ésta ha sido reportada como la superficie activa en las reacciones de hidrodesulfuración. En estos casos comparamos la estructura electrónica de los sitios metálicos de la superficie con aquella que presentan cuando se encuentran en el interior del material. También estudiamos la influencia de las impurezas de Co o Ni sobre el Mo, pues se sabe que estos metales incrementan la actividad catalítica del  $\text{MoS}_2$  puro (efecto promotor).

Nuestra investigación, además de confirmar estudios previos en estos sistemas con metodologías distintas, aporta información para discutir la actividad catalítica del sulfuro como resultado de la estructura electrónica del metal en la superficie, analizada por contraste con la situación del metal en el cristal. En el estudio de los

monosulfuros *3d* encontramos resultados que explicarían la baja actividad del MnS, y una posible explicación del efecto promotor del Co y del Ni. Nuestro trabajo en los sistemas MoS<sub>2</sub>, Co/MoS<sub>2</sub> y Ni/MoS<sub>2</sub> confirman la transferencia de carga reportada desde los metales *3d* hacia el molibdeno. El análisis y comparación de la estructura electrónica del molibdeno en sus distintos ambientes (en el cristal puro y dopado y, en la superficie pura y dopada) permite atribuirle el papel de centro catalítico relevante para la reactividad en el proceso de hidrodesulfuración. Finalmente, este trabajo demuestra la utilidad de la aplicación del método de cálculo de la estructura electrónica a este tipo de sistemas.

## Abstract

The transition metal sulfides catalysts are employed in the hydrodesulfurization process to eliminate sulfur. The problem of the periodic variations of the catalytic activity of these sulfides have been study from theoretical and experimental point of view. Experimental studies show that the highest activity correspond to sulfurs of the VIII-group metals. During the last twenty years a number of theoretical models have been proposed in order to explain the experimental activity. However, no one of them has been completely accepted. Most of the reported theoretical studies consider the crystal and/or surface as an atomic cluster. The recent developments in computational area make feasible the application of solid state methods to crystals and reactive surfaces.

The development of this involved a systematic study of the electronic properties of several transition metal sulfides using the Linear Muffin-Tin Orbitals Method, within the Atomic Sphere Approximation (LMTO-ASA). This method is based on the Density Functional Theory and employs the Local Spin Density Approximation. The analysis and discussion of the results were done around the reactive properties of the metal sites on the surfaces.

The calculated electronic structure for the metals in the bulk and on the surface shown the importance of the comparative studies in both situations. In particular we studied models in the NiAs type crystal structure of the 3d-metal monosulfides. We also studied the (001) metal terminated surface of these monosulfides employing a supercell model. We suggested an analysis of the reactivity of the metallic centers based on the electronic structure variations between the metal in the bulk and on the surface.

On the other hand, the electronic properties of MoS<sub>2</sub> pure and doped with Co and Ni were studied. In these systems we used the supercell model in the studied of the (10-10) surface having Co/Mo and Ni/Mo exposed. This particular surface has been reported as the active in the hydrodesulfurization reactions. In these cases, we compare the electronic structure of the metallic sites on the surface with that corresponding sites in the bulk. We also studied the influence of the Co and Ni impurities on the Mo sites, which are known as promoter of the MoS<sub>2</sub> catalytic activity.

The present research, in addition to confirm previous works done with different methodologies, gives information to discuss the catalytic activity of the metal sulfur as a result of the electronic structure of the metal on the surface, analyzed by contrast with its bulk situation. In the studies of the 3d monosulfides, we found some results that suggest a low activity for the MnS

and give insight about the promoter effect of the Co and Ni. The results of the MoS<sub>2</sub>, Co/MoS<sub>2</sub> and Ni/MoS<sub>2</sub> confirm the charge transfer from the 3d metals to the Mo atom. The analysis and comparison of the molybdenum electronic structure in its different environments (pure and doped crystal and, pure and doped surface) suggest that molybdenum should be considered like the catalytic center in the hydrodesulfurization center. Finally, this research shows the application of the LMTO-ASA in this type of systems.

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 Motivación

El reconocimiento de la necesidad de combustibles limpios y menos contaminantes ha llevado a imponer normas ambientales cada vez más estrictas. Estas normas regulan los niveles máximos permisibles en las emisiones de subproductos de la combustión. Uno de los principales contaminantes es el azufre, que se transforma en óxidos ( $SO_x$ ) durante la oxidación de los combustibles. Dichos óxidos producen la lluvia ácida e incrementan las concentraciones de ozono en las capas bajas de la atmósfera. Además inutilizan, por envenenamiento con azufre, los convertidores catalíticos de los automóviles destinados a reducir otro tipo de emisiones nocivas, CO por ejemplo. De ahí la preocupación por eliminar la mayor cantidad posible de azufre durante la etapa de producción de combustibles. En México, la norma vigente (NOM-086-ECOL-1994\*) establece que el contenido máximo permitido de azufre es de 1000 ppm (0.1% en peso) para la gasolina Magna-SIN y de 500 ppm (0.05% en peso) para el Diesel-SIN. Esta norma, aplicable desde el 1 de enero de 1998, concuerda en lo que se refiere al contenido de azufre con su equivalente en los Estados Unidos de Norteamérica. Donde ya se tiene establecido que para 2004 el contenido máximo de azufre que se permitirá en el diesel será de 50 ppm. Mientras que para 2006 el máximo permisible disminuirá hasta 15 ppm. Como es de esperarse,

---

\*Norma Oficial Mexicana que establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles. (Publicada en el Diario Oficial de la Federación de fecha 2 de diciembre de 1994)

la normatividad en México para los próximos años tendrá que ser equivalente a la que se está contemplando en los Estados Unidos de Norteamérica (y en otras partes del mundo).

La Figura 1.1 presenta la distribución de compuestos azufrados contenidos en un diesel típico (232-365 °C), de estas familias de compuestos, se tendrán que eliminar el 95% (la mayor parte de la gráfica) durante la fase de producción del combustible, para cumplir con la norma ambiental para el azufre establecida para 2006. Con el tipo de catalizadores que actualmente se emplean para eliminar el azufre, se tendría que elevar la temperatura del proceso para lograr la disminución de este 95%. Sin embargo, el incremento de temperatura origina la formación de compuestos poliaromáticos y de gomas y, finalmente, la desactivación del catalizador. Así, se estima [1] que será necesario emplear catalizadores hasta cuatro veces más activos que los actuales para reducir el contenido de azufre en el diesel desde 500 hasta 50 ppm.

La Tabla I muestra la capacidad de refinación (miles de barriles diarios) de Petróleos Mexicanos en la década de 1988 a 1998, para algunos procesos. Podemos notar que el proceso de hidrotreamiento para la eliminación de azufre (hidrodesulfuración, HDS), registra un incremento de 1.64 veces al final de la década. Evidentemente este incremento tiene relación directa con la necesidad de producción de combustibles limpios. Paralelamente, PEMEX ha apoyado los proyectos de investigación básica relacionados con el estudio de procesos de eliminación de azufre en varias instituciones, principalmente a través del Instituto Mexicano del Petróleo. En este contexto se desarrolló el presente trabajo de investigación sobre la actividad catalítica de sulfuros de metales de transición

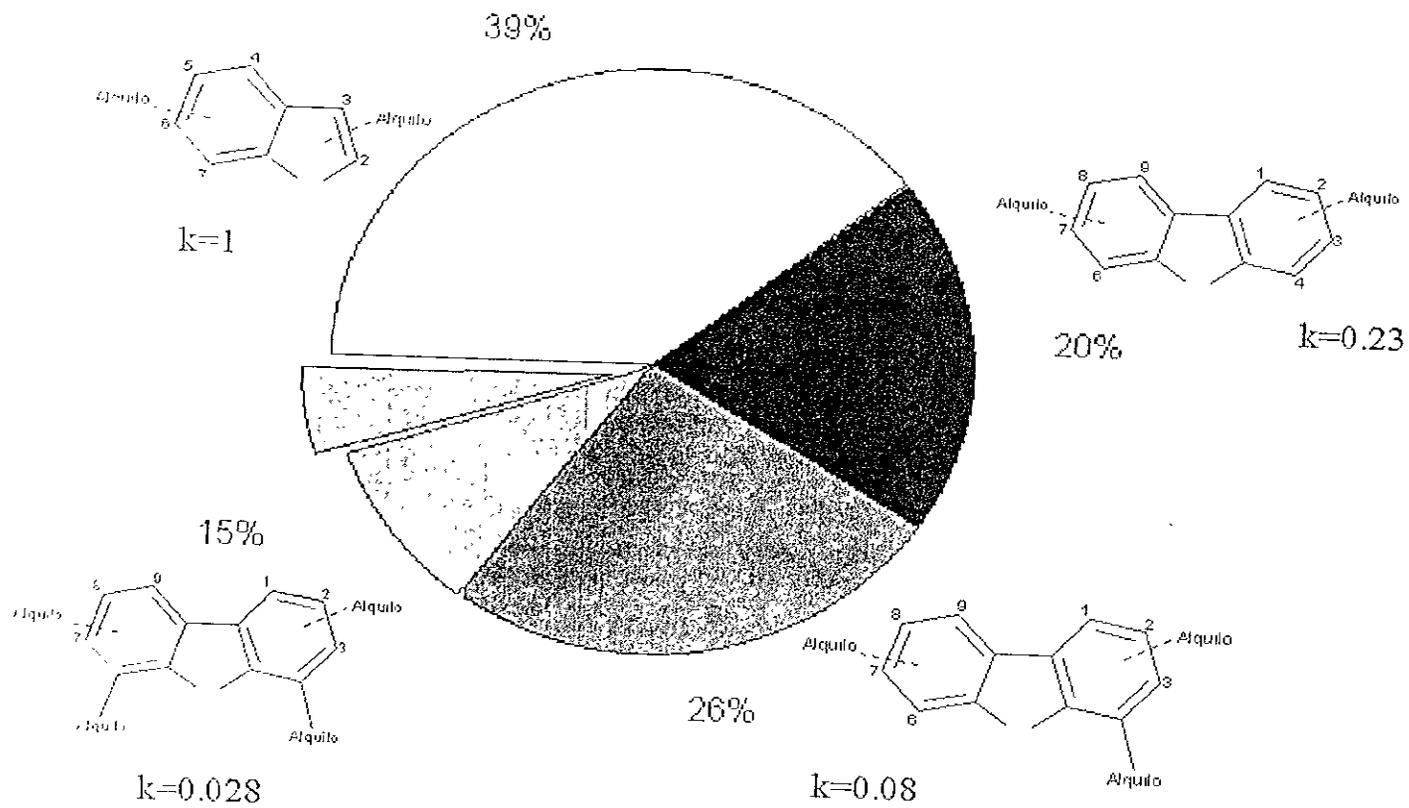


Figura 1 1: Benzotiofenos contenidos en el diesel, 95% de estos compuestos se deberán eliminar para el año 2006. Los valores de k se refieren a la velocidad relativa de la reacción de eliminación de azufre [2]

	Destilación atmosférica	Destilación a vacío	Desintegración catalítica y térmica	Reformación de naftas	HDS
1988	1 514.0	680.7	294.0	106.8	457.0
1989	1 679.0	760.7	294.0	106.8	458.0
1990	1 679.0	760.7	295.5	106.8	476.0
1991	1 524.0	712.7	271.5	136.8	562.0
1992	1 524.0	712.7	271.5	136.8	562.0
1993	1 520.0	760.7	331.5	166.8	648.0
1994	1 520.0	760.7	372.0	222.8	648.0
1995	1 520.0	760.7	372.0	222.8	648.0
1996	1 520.0	761.7	377.0	227.8	698.0
1997	1 525.0	761.7	368.0	227.8	698.0
1998	1 525.0	757.1	368.0	226.8	748.0
Incremento		1.10	1.25	2.12	1.64

Tabla I. Capacidad de refinación de Pemex durante la década 1988-1998.

Las cifras corresponden a miles de barriles diarios [3].

## 1.2 Introducción

Los catalizadores de hidroprocesamiento se han empleado exhaustivamente durante los últimos 70 años en la industria de refinación del petróleo. Sus principales aplicaciones incluyen la clumación de nitrógeno, metales pesados y azufre. Además tienen aplicación amplia en los procesos de hidrogenación de olefinas, cetonas y compuestos aromáticos, apertura y desalquilación de anillos aromáticos, isomerización de parafinas, deshidrogenación de alcoholes, hidratación y amación de olefinas [4].

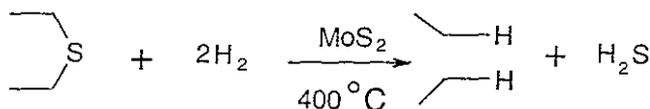


Figura 1.2 Reacción general del proceso HDS, en una atmósfera altamente reductiva, el compuesto orgánico azufrado es saturado y el azufre se elimina como  $\text{H}_2\text{S}$ .

El proceso de eliminación de azufre se conoce con el nombre de hidrodesulfuración (HDS). En este proceso, los componentes azufrados del petróleo son reducidos a hidrocarburos saturados, y el azufre es eliminado como ácido sulfhídrico, de acuerdo a la reacción general dada en la Fig. 1.2. Estas reacciones se llevan a cabo en reactores catalíticos en los que las condiciones de operación y la naturaleza del catalizador juegan papeles determinantes de la eficiencia del proceso. De manera general, las mezclas catalíticas están compuestas por:

- 1.- Metales activos, que son responsables de la actividad catalítica de mayor efecto en las reacciones de hidrogenólisis e hidrogenación.
- 2.- Promotores catalíticos, que son agentes que actúan en forma conjunta con el metal activo, permitiendo incrementar selectivamente una reacción en particular.
- 3.- Soportes, que tienen la función de sostener a las especies activas y aditivos del catalizador, en general se emplean alúminas activas, en particular alúmina gamma ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\gamma$ ).
- 4.- Aditivos, que pueden servir para dar estabilidad mecánica o térmica.

Durante mucho tiempo se ha sabido que los metales de transición puros, así como algunos de sus sulfuros, son catalíticamente activos en las reacciones HDS. Los sulfuros metálicos son varios órdenes de magnitud menos activos que los metales puros. No obstante, a diferencia de los metales puros y sus óxidos, los sulfuros son

resistentes al envenenamiento por el azufre, por ello son usados como la fase activa de los catalizadores en cargas de alimentación que contienen compuestos orgánicos azufrados. El arsénico, el níquel y el vanadio, contenidos principalmente en las fracciones pesadas del petróleo, son algunas de las pocas sustancias que desactivan apreciablemente los catalizadores basados en sulfuros metálicos y se piensa que ello ocurre debido a un efecto físico, las partículas de estos metales bloquean la estructura porosa del soporte, más que a una interacción química [4].

En la práctica las partículas del sulfuro metálico (cuyo tamaño es del orden de nanómetros) se dispersan sobre un soporte poroso, por lo general alúmina gamma. Las mezclas de sulfuros de Co(Ni)/Mo(W) son reconocidas como catalizadores poco costosos y cuya actividad iguala a la de los catalizadores más activos preparados con  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ ,  $\text{OsS}_2$  o  $\text{RuS}_2$  [5]. En los sulfuros mezclados de Co/Mo las pruebas experimentales han mostrado que una relación  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  de aproximadamente 0.28 produce la mayor actividad catalítica [6], esto es, el mayor número de moléculas convertidas por unidad de tiempo por unidad de masa de catalizador.

Con respecto a la investigación teórica, actualmente se tratan de comprender a escala microscópica las reacciones involucradas en el proceso HDS. Esta gira en torno a: 1) las propiedades físicas y químicas de la fase activa del material catalítico, esto es, los sulfuros puros o mezclados; 2) la naturaleza química de los compuestos organoazufrados que son objeto de la hidrodeshulfuración, principalmente moléculas prueba como tiofeno, dibenzotiofeno y moléculas difíciles de hidrodeshulfurar, 4,6-dimetil-dibenzotiofeno, por ejemplo; y 3) la interacción del hidrógeno, responsable de remover el azufre en forma de  $\text{H}_2\text{S}$ , y de moléculas prueba con la superficie de la fase activa del catalizador.

La investigación de la estructura electrónica de los modelos moleculares empleados en el estudio de la actividad catalítica, pretende aportar información que ayude a describir la interacción entre la molécula que se transforma y la superficie del catalizador. Dentro de la química teórica la aplicación de los métodos de la química cuántica a los modelos moleculares permite diversos acercamientos al pro-

blema. Por ejemplo, las superficies se pueden modelar como un cúmulo de átomos o por medio de una supercelda [7]. En cualquier caso se desea que el modelo químico sea realista, lo cual está directamente relacionado con el número de átomos tratados y que la estructura electrónica del sistema se pueda calcular, lo cual está inversamente relacionado con el número de átomos.

Trabajando con agregados atómicos se puede obtener una descripción local detallada de la estructura electrónica del sistema, esta es una de las ventajas del trabajo con cúmulos. La rapidez del cálculo de las propiedades de estos cúmulos es otra ventaja importante. Sin embargo, si los agregados atómicos son muy pequeños, se corre el riesgo de ignorar efectos que podrían afectar el cálculo de propiedades tales como las energías de interacción entre el sustrato y el adsorbato. Estos efectos son producto de interacciones electrostáticas de largo alcance que los modelos de cúmulos no consideran. Una descripción hecha desde el punto de vista molecular puede ser incompleta puesto que, si bien la coordinación local puede imitar correctamente la superficie – para agregados finitos –, los enlaces químicos la estructura electrónica podrían diferir de la experimental o de la estimada con cálculos que incluyan la periodicidad del sólido, por ejemplo.

En estudios teóricos de la química del estado sólido, los modelos de superceldas se han empleado con éxito para el cálculo de la estructura electrónica de la superficie [8]. En estos modelos se considera que unas pocas capas atómicas apiladas (una loza atómica) representan la superficie y las primeras capas del interior del material. Imponer condiciones a la frontera periódicas en la solución matemática del problema, se traduce en un sistema físico que se repite ilimitadamente, donde se alternan capas atómicas y espacio vacío, en la dirección de la superficie estudiada. No obstante, este último modelo, al igual que los modelos de cúmulos, tiene la desventaja de estar limitado respecto al número de átomos que se pueden tratar por supercelda. Por otra parte, algunas de las propiedades del sistema, calculadas empleando superceldas, podrían presentar dependencia con el espesor de la capa atómica, por lo que hay que tener cuidado para elegir una supercelda adecuada que

represente de manera realista el sistema bajo estudio. Para el estudio de la interacción de una molécula con la superficie, un modelo que incluya periodicidad deberá ser suficientemente extenso para evitar interacciones no deseadas entre moléculas de celdas vecinas.

El fenómeno catalítico involucra tanto a la fase activa del catalizador como a la molécula catalizada. Teniendo esto presente, un punto de partida para el estudio de la catalisis es el conocimiento de las propiedades de estado sólido de la fase activa del catalizador. En particular es importante explorar la relación entre las propiedades de los átomos al interior del material y el comportamiento de los mismos cuando están expuestos en la superficie. Aunque en general las propiedades de los átomos en el interior del material no juegan un papel relevante en la catálisis, estudiar su estructura electrónica puede contribuir al conocimiento del fenómeno puesto que da información respecto a los enlaces químicos ya formados [9].

La estructura de este trabajo es la siguiente: en el Capítulo 2 se da una exposición de la teoría en la que se basa el método de cálculo empleado. El Capítulo 3 presenta los antecedentes experimentales y teóricos del problema que estudiamos. Se dedica el Capítulo 4 al estudio que se realizó de los monosulfuros de la primera serie de metales de transición. De manera similar, en el Capítulo 4 se incluye el estudio del efecto promotor. Finalmente, se dan las conclusiones generales y propuestas de avance de esta investigación.

## Capítulo 2

### TEORÍA

Las propiedades químicas de la materia están gobernadas por el comportamiento de los electrones, los cuales se mueven alrededor de los núcleos atómicos. Un modelo teórico para describir la naturaleza química de la materia tendrá que contemplar un sistema que involucre la interacción de muchas partículas. Desde el punto de vista microscópico, la Mecánica Cuántica es la teoría adecuada para describir tales interacciones. Sin embargo, la descripción de estas interacciones involucra algunas simplificaciones o aproximaciones cuando se aplica a un modelo del sistema real. El propósito principal de este capítulo es presentar los conceptos que nos ayudan a entender y ordenar dichas aproximaciones y su aplicación a sistemas macroscópicos.

En la descripción mecánico cuántica de un sistema es necesario resolver la ecuación de Schrödinger

$$\hat{H}\Psi = E\Psi. \quad (2.1)$$

El Hamiltoniano  $\hat{H}$  en la ecuación (2.1) contiene todas las interacciones de los núcleos y electrones en el sólido, y explícitamente tiene la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{i(\text{nucleo})} \frac{\nabla_i^2}{M_i} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j(\text{nucleo})} \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k(\text{elect})} \nabla_k^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l(\text{elect})} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_i e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Aquí,  $m$ ,  $\mathbf{r}_k$  y  $e$  denotan la masa, las coordenadas y la carga del  $k$ -ésimo electrón,  $M_i$ ,

$\mathbf{R}_i$  y  $Z_i$  la masa, las coordenadas y la carga del  $i$ -ésimo núcleo. El primer término es el término de energía cinética de los núcleos, el segundo corresponde a la energía Coulómbica entre los núcleos, el tercero a la energía cinética de los electrones, el cuarto es la interacción Coulómbica entre los electrones, y el último la interacción Coulómbica entre los electrones y los núcleos.

Puesto que los núcleos, mucho más pesados que los electrones, se mueven lentamente respecto de los últimos, se hace la aproximación de Born-Oppenheimer, que considera que los núcleos están estacionarios y que la ecuación (2.1) se resuelve para los electrones que se mueven alrededor de dichos núcleos estacionarios. Esta aproximación permite remover el primer término del Hamiltoniano (2.2). El segundo término es ahora una constante, puesto que las posiciones de los núcleos son conocidas, y no se considera sino hasta el momento del cálculo de la energía total del sistema

Aplicando la aproximación de Born-Oppenheimer nos quedamos con tres términos que involucran únicamente coordenadas de los electrones,

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{k(\text{elec})} \nabla_k^2 + \frac{1}{2} \sum_{k \neq l(\text{elec})} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_k - \mathbf{r}_l|} - \sum_{i,k} \frac{Z_i e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_k|}. \quad (2.3)$$

Otra manera más transparente de escribir este Hamiltoniano es:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{W} + \hat{V}_{\text{ext}}, \quad (2.4)$$

donde  $\hat{T}$  es el término de energía cinética,  $\hat{W}$  es la interacción Colómbica entre los electrones y  $\hat{V}_{\text{ext}}$  la interacción entre los electrones y los núcleos (llamada interacción externa).

Queremos encontrar una función de onda electrónica para nuestro sistema con hamiltoniano (2.4). La función de onda  $\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$  para un sistema que consiste de  $N$  electrones es una función de  $4N$  coordenadas, donde  $\vec{r}_i$  denota las coordenadas de la  $i$ -ésima partícula incluyendo el espín. Para obtener esta función

se hace una primera aproximación, dada por Hartree (1928) [10], y se escribe a la función de onda como el producto de funciones de una sola partícula, i.e.

$$\bar{\Psi}(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) = \psi_1(\vec{x}_1)\psi_2(\vec{x}_2) \cdots \psi_N(\vec{x}_N). \quad (2.5)$$

Cada una de las funciones  $\psi_i(\vec{x}_i)$  satisface una ecuación tipo Schrödinger monoeléctronica con un término de potencial  $\Phi_i$  que surge del campo promedio de los otros electrones, que escrita en unidades atómicas tiene la forma

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext} + \Phi_i \right] \psi_i(\vec{x}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{x}), \quad (2.6)$$

donde  $V_{ext}$  es el potencial externo debido a los núcleos y el potencial  $\Phi_i$  está dado por la ecuación de Poisson

$$\nabla^2 \Phi_i = \sum_i |\psi_i(\mathbf{r}_i)|^2. \quad (2.7)$$

Para tomar en cuenta que los electrones son fermiones y deben cumplir con el principio de exclusión de Pauli, necesitamos que la función de onda sea antisimétrica ante el intercambio de las coordenadas de un par de partículas:

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = -\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_j, \vec{x}_i, \dots, \vec{x}_N). \quad (2.8)$$

Si reemplazamos el producto de funciones monoeléctronicas (2.5) por una función tipo determinante (Slater, 1929) tendremos una función de onda antisimétrica ante el intercambio de las coordenadas de los electrones. Los elementos del determinante de Slater son funciones monoeléctronicas:

$$\Psi(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_i, \vec{x}_j, \dots, \vec{x}_N) = \left( \frac{1}{N!} \right)^{1/2} \left| \psi_1(\vec{x}_1) \cdots \psi_i(\vec{x}_i) \cdots \psi_j(\vec{x}_j) \cdots \psi_N(\vec{x}_N) \right|. \quad (2.9)$$

Este determinante queda caracterizado por los números cuánticos de las funciones

que lo componen; al conjunto de números cuánticos se le llama configuración.

Si se minimiza variacionalmente la energía total de una función tipo determinante de Slater con un hamiltoniano (2.4), bajo la exigencia de ortogonalidad entre las funciones monoeléctricas, surge el método de Hartree-Fock (HF, 1930). La energía HF del sistema viene dada por:

$$\begin{aligned}
 E_{HF} &= \langle \Psi_{HF} | \hat{H} | \Psi_{HF} \rangle \\
 &= \sum_i \int \psi_i^*(\vec{x}) \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right] \psi_i(\vec{x}) d\vec{x} - \sum_i \int \psi_i^*(\vec{x}) |V_{ext}| \psi_i(\vec{x}) d\vec{x} \\
 &\quad + \frac{1}{2} \sum_{ij} \iint \frac{\psi_i^*(\vec{x}) \psi_j^*(\vec{x}') \psi_i(\vec{x}) \psi_j(\vec{x}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\vec{x} d\vec{x}' - \\
 &\quad \frac{1}{2} \sum_{ij} \iint \frac{\psi_i^*(\vec{x}) \psi_j^*(\vec{x}') \psi_i(\vec{x}') \psi_j(\vec{x})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\vec{x} d\vec{x}', \tag{2.10}
 \end{aligned}$$

donde  $\int \dots d\vec{x}$  significa la integración sobre las tres coordenadas espaciales y la suma sobre las coordenadas de espín; el asterisco indica el complejo conjugado de la función. El último término de la ecuación (2.10) no tiene equivalente clásico y es llamado la energía de intercambio.

La energía de HF no es la energía correcta del estado fundamental del sistema porque un solo determinante de Slater no da suficiente libertad variacional para generar todo el espacio de Hilbert de un conjunto de fermiones interactuantes. La diferencia entre la energía total del estado fundamental y la energía HF es la definición de la energía de correlación.

$$E_c = E_{tot} - E_{HF}$$

Dado que los electrones interactúan repulsivamente no deberían acercarse entre sí tanto como lo permite la interacción electrostática calculada: este efecto es independiente del principio de exclusión y modifica la densidad electrónica. El movimiento de los electrones se encuentra correlacionado, por donde anda un electrón

disminuye la probabilidad de encontrar a otro.

Una manera de ir más allá de la aproximación HF para incluir el efecto de correlación es expresando la función de onda como una combinación lineal de determinantes de Slater, cada determinante es una posible configuración electrónica, esto permite que cada electrón tenga la posibilidad de ocupar más de un orbital. Tal aproximación se conoce como Interacción de Configuraciones (CI). Esto conduce en principio a una función de onda exacta a partir de la cual podrían calcularse las propiedades electrónicas del sistema. Sin embargo, el rápido aumento del número de configuraciones con el número de electrones, limita a que sólo se puedan calcular con alta precisión un reducido número de sistemas con pocos electrones.

## 2.1 Teoría de Funcionales de la Densidad

Un enfoque distinto para la solución del problema electrónico, y el más exitoso hasta el momento en su versión moderna, fue dado por Thomas (1927) [12] y Fermi (1928) [13], quienes propusieron un esquema cuya idea básica es que la energía total es un funcional de la densidad de electrones  $n(\mathbf{r})$  en el sistema. El esquema de Thomas-Fermi (TF) supone que el movimiento de los electrones no está correlacionado y que la energía cinética correspondiente puede ser descrita por una aproximación local, basada en los resultados para electrones libres. En esta aproximación la interacción electrón-electrón es puramente electrostática

$$U[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r' \quad (2.11)$$

en tanto que la energía cinética está dada por

$$T[n] = \int t[n(\mathbf{r})] d^3r \quad (2.12)$$

donde  $t[n(\mathbf{r})]$  es la densidad de energía cinética para un sistema de electrones no interactuantes con densidad  $n(\mathbf{r})$ , en el caso de TF la densidad de energía cinética

es una función de la densidad electrónica

$$t[n(\mathbf{r})] = C_{TF} \int n^{5/3}(\mathbf{r}) d^3r, \quad C_{TF} = \frac{3}{10}(3\pi^2)^{2/3}.$$

Aunque esta aproximación tiene limitaciones en la descripción de sistemas reales, es un prototipo para las últimas teorías de funcionales de la densidad en su enfoque sobre la cantidad integrada

$$n(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int \Psi^*(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) \Psi(\vec{x}_1, \vec{x}_2, \dots, \vec{x}_N) d\vec{x}_1 \cdots d\vec{x}_N \quad (2.13)$$

que es más fácil de describir que los detalles precisos de la función de onda.

Se ha encontrado [10] que el modelo de Thomas-Fermi tiene una serie de deficiencias severas. Por ejemplo, da una descripción poco detallada de la densidad de carga y el potencial electrostático, predice una densidad de carga infinita en el núcleo y no presenta el decaimiento exponencial esperado lejos de éste, no predice enlace químico y la ausencia de una estructura de capas lo hace incapaz de reproducir propiedades periódicas. Las mejoras a la teoría TF van en el sentido de expresar la energía cinética en términos de la matriz de densidad [14] o considerarla como funcional de una densidad que presenta variaciones espaciales suaves [15], esta aproximación en gradientes da una corrección de segundo orden en la densidad. La inclusión de la corrección por gradientes remueve varios de los defectos mencionados. Por ejemplo, conduce a la predicción de enlace en  $N_2$  [16] y la densidad de carga es finita en el núcleo y decae exponencialmente lejos de éste [14].

Para considerar la interacción electrónica Dirac [17] propuso la inclusión de un término de energía de intercambio de la forma

$$E_x^{Dirac}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_x[n(\mathbf{r})] d^3r \quad (2.14)$$

donde  $\varepsilon_x[n]$  es la energía de intercambio por electrón de un gas de electrones homogéneo con densidad  $n$ . En este caso,  $\varepsilon_x[n]$  también es una función de la densidad

electrónica

$$\varepsilon_x^{Dirac}[n(\mathbf{r})] = C_x \int n^{4/3}(\mathbf{r}) d^3r, \quad C_x = -\frac{3}{4}(3/\pi)^{1/3} \quad (2.15)$$

esta es una aproximación equivalente a la usada para la energía cinética en la ecuación (2.12). Los efectos de correlación pueden ser incluidos, usando métodos estadísticos por ejemplo, llegando a la ecuación (2.16) [18]

$$E_{xc}[n] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})] d^3r. \quad (2.16)$$

En sus estudios de interacciones débiles para gases nobles Gordon y Kim [19] estimaron la energía de interacción por traslape de las densidades HF de los átomos libres y, calcularon la energía usando (2.11) y (2.12) para los términos de energía electrostática y cinética y la ecuación (2.16) para el intercambio y correlación, sus resultados están de acuerdo con las mediciones experimentales

### 2.1.1 Aproximación de la Densidad Local

Los fundamentos para trabajar en términos de la densidad electrónica de sistemas en su estado basal fueron dados por Hohenberg y Kohn en un artículo de 1964 [15]. Los autores mostraron que todos los aspectos de la estructura electrónica de un gas de electrones interactuantes, en su estado fundamental no degenerado, están completamente determinados por la densidad electrónica  $n(\mathbf{r})$ , independientemente de la naturaleza del potencial externo. Proponen que la energía  $E$  del sistema es un funcional de la densidad que contiene términos que representan las energías cinética y de interacción entre las partículas. Sin embargo, en vista de que no se puede resolver exactamente el problema de muchos electrones no se conoce ninguna expresión exacta para dicho funcional

Al año siguiente, Kohn y Sham [18] hicieron una de las propuestas que más contribuyen a la utilidad de la teoría. Propusieron una forma para separar el funcional de la energía total y derivaron usando el principio variacional un sistema de

ecuaciones monoeléctricas autoconsistentes, para la descripción del estado electrónico basal. En cada una de estas ecuaciones el electrón está sujeto a un potencial efectivo  $v_{ef}$  que depende de la distribución de densidad completa  $n(\mathbf{r})$  y formalmente, toma en cuenta todos los efectos de muchos cuerpos. Este potencial puede ser escrito en la forma:

$$v_{ef}(\mathbf{r}) = \phi(\mathbf{r}) + v_{xc}(\mathbf{r}) \quad (2.17)$$

donde  $\phi(\mathbf{r})$  es el potencial electrostático (incluye la interacción interelectrónica clásica y la interacción con el potencial externo) y  $v_{xc}(\mathbf{r})$  es la contribución de intercambio y correlación a  $v_{ef}(\mathbf{r})$ . Vale la pena señalar que  $v_{xc}(\mathbf{r})$  depende de manera complicada de  $n(\mathbf{r}')$ . La densidad electrónica total  $n(\mathbf{r})$  se escribe como

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{is} n_{is}(\mathbf{r}),$$

$n_{is}(\mathbf{r})$  es la densidad del orbital  $i$  con espín  $s$ :  $n_{is}(\mathbf{r}) = f_{is} |\psi_{is}(\mathbf{r})|^2$ , donde  $0 \leq f_{is} \leq 1$  y  $\sum_{is} f_{is} = N$ . Las  $\psi_{is}(\mathbf{r})$  son funciones auxiliares, llamados orbitales de Kohn-Sham, que se usan para construir la densidad del orbital, en general se busca que el conjunto de estas funciones sea ortonormal.

Vamos a derivar el sistema de ecuaciones autoconsistentes de Kohn-Sham. para ello consideremos un sistema de  $N$  electrones con Hamiltoniano [20]:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ee} + \sum_i \hat{v}(\mathbf{r}_i) \quad (2.18)$$

donde  $\hat{T}$  es el operador de energía cinética  $\hat{V}_{ee}$  el correspondiente a las interacciones entre los electrones y  $\hat{v}(\mathbf{r})$  el asociado a un potencial escalar externo que hace que el conjunto de electrones sea estable (el potencial nuclear, en el caso de átomos). El sistema con  $N$  electrones puede ser un átomo, una molécula, un gas de electrones o un sólido. Para la derivación consideraremos un gas de electrones libre de interacciones

Sean  $n_\alpha(\mathbf{r})$  y  $n_\beta(\mathbf{r})$  las densidades de espín, vamos a escribir el funcional universal [21]:

$$F[n_\alpha, n_\beta] = \min \langle \widehat{T} + \widehat{V}_{ee} \rangle, \quad (2.19)$$

el cual busca el conjunto de todas las funciones de onda antisimétricas de  $N$ -partículas, que producen las densidades de espín dadas  $n_s(\mathbf{r}) = \langle \widehat{n}_s(\mathbf{r}) \rangle$  y tiene el mínimo valor esperado para la suma de energías cinética y de interacción entre los electrones, esta búsqueda se conoce como búsqueda restringida de Levy [21].  $F[n_\alpha, n_\beta]$  es universal porque no se refiere a un sistema específico ni a un potencial externo particular. El uso del principio variacional ( $\langle \widehat{H} \rangle \geq$  la energía  $E$  del estado fundamental) implica que para cualquier elección de densidades de espín de prueba  $n_\alpha$  y  $n_\beta$

$$F[n_\alpha, n_\beta] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r \geq E, \quad (2.20)$$

donde  $n = \sum_s n_s$ .

Si fuera conocida la dependencia funcional de  $F$  con  $n_\alpha$  y  $n_\beta$  se podría usar el principio variacional para calcular las densidades de espín y la energía. Kohn y Sham encontraron conveniente separar a  $F$  en tres partes como sigue:

$$F[n_\alpha, n_\beta] = T_S[n_\alpha, n_\beta] + U[n] + E_{xc}[n_\alpha, n_\beta], \quad (2.21)$$

donde  $T_S[n_\alpha, n_\beta]$  es la energía cinética de un sistema sin interacciones sujeto a un potencial externo, tal que las densidades de espín de su estado basal correspondan con las del sistema real.  $U[n]$  es la energía de Coulomb del sistema, ecuación (2.11).

$$U[n] = \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r d^3r'$$

y  $E_{xc}[n_\alpha, n_\beta]$  es la energía de intercambio y correlación. En general,  $E_{xc}$  se aproxima como una suma de  $E_x$  y  $E_c$ ; para este funcional no se conoce ninguna forma exacta

Regresando al cálculo de la energía cinética, como se dijo antes, las densidades de espín en el gas de electrones independientes, pueden ser escritas en términos de orbitales ortonormales  $\psi_{is}(\mathbf{r})$  con números cuánticos  $i$  y  $s$  y números de ocupación  $f_{is}$ :

$$n_s(\mathbf{r}) = \sum_i f_{is} |\psi_{is}(\mathbf{r})|^2, \quad (2.22)$$

así, es posible calcular la energía cinética minimizando

$$T_S[n_\alpha, n_\beta] = \min \left( \sum_{is} f_{is} \langle \psi_{is}(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_{is}(\mathbf{r}) \rangle \right), \quad (2.23)$$

donde el mínimo es sobre todos los posibles valores de  $\psi_{is}(\mathbf{r})$  que dan las densidades de espín requeridas. En el trabajo de Kohn y Sham la energía cinética se calcula de manera exacta para el sistema de electrones sin interacciones. Este tratamiento exacto de  $T_S$  remueve algunas de las deficiencias del modelo de Thomas-Fermi, tales como la carencia de la estructura de capas o la ausencia de enlace químico en moléculas y sólidos [10].

Una vez que tenemos expresiones para los términos de (2.20) podemos aplicar el principio variacional. Notamos que su minimización es equivalente a minimizar

$$\tilde{E} = \sum_{is} f_{is} \langle \psi_{is}(\mathbf{r}) | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \psi_{is}(\mathbf{r}) \rangle + U[n] + E_{xc}[n_\alpha, n_\beta] + \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d^3r, \quad (2.24)$$

respecto a variaciones en los orbitales y en la densidad  $n(\mathbf{r})$  sujeta a la restricción de normalización de dichos orbitales. La ecuación de Euler-Lagrange resultante es:

$$\frac{\delta}{\delta \psi_{j,s'}(\mathbf{r}')} \left( \tilde{E} - \sum_{j,s'} f_{j,s'} \varepsilon_{j,s'} \int |\psi_{j,s'}(\mathbf{r}')|^2 d^3r' \right) = 0. \quad (2.25)$$

donde  $\varepsilon_{j,s'}$  es un multiplicador de Lagrange. La solución de (2.25) conduce directa-

mente a las ecuaciones autoconsistentes monoeléctricas de Kohn-Sham [18]:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{ef}^s(\mathbf{r}) \right] \psi_{is}(\mathbf{r}) = \epsilon_{is} \psi_{is}(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

con un potencial efectivo

$$v_{ef}^s(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + u([n]; \mathbf{r}) + v_{xc}^s([n_\alpha, n_\beta]; \mathbf{r}),$$

donde el potencial de Coulomb es

$$u([n]; \mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} U[n] = \int \frac{n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r', \quad (2.27)$$

y el potencial de intercambio y correlación viene dado por la derivada funcional de  $E_{xc}[n_\alpha, n_\beta]$

$$v_{xc}^s([n_\alpha, n_\beta]; \mathbf{r}) = \frac{\delta}{\delta n(\mathbf{r})} E_{xc}[n_\alpha, n_\beta]. \quad (2.28)$$

Las ecuaciones (2.22) y (2.26–2.28) se resuelven de manera autoconsistente con el siguiente procedimiento: conociendo una densidad inicial podemos evaluar el potencial efectivo  $v_{ef}^s(\mathbf{r})$ , que se usa para resolver la ecuación (2.26). Con las funciones propias obtenidas de (2.26) y usando la ecuación (2.22) se puede calcular una nueva densidad, para recalcular el  $v_{ef}^s(\mathbf{r})$  hasta lograr una solución autoconsistente. Los cálculos realizados con este esquema darían resultados exactos si se conociera exactamente  $E_{xc}[n_\alpha, n_\beta]$ .

Los primeros cálculos de funcionales de intercambio se hicieron para un gas de electrones homogéneo, Bloch [22] encontró una energía de intercambio proporcional a  $n^{1/3}$ . Slater [23] usó la relación  $n^{1/3}$  como un funcional para simplificar el método HF, sustituyéndolo en lugar del intercambio de HF<sup>2</sup>, su propósito era sustituir el operador de Fock no local por un operador local simple. El funcional de Slater contiene una constante de proporcionalidad ( $\alpha$ ) asociada con  $n^{1/3}$  que se determina para cada caso

particular o situación, generalmente buscando reproducir la energía HF [24]. Este último método es llamado el método  $X_\alpha$  y la expresión para el intercambio es

$$E_x^{X_\alpha} = -\frac{3}{2}\alpha C \int [n(\mathbf{r})]^{4/3} d^3r, \quad (2.29)$$

donde  $C = \frac{3}{4}(3/\pi)^{1/3}$

Si usamos la densidad de energía de intercambio para el gas de electrones homogéneo llegamos a la Aproximación de la Densidad Local para el intercambio

$$E_x^{LDA} = - \int \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} [n(\mathbf{r})]^{4/3} d^3r. \quad (2.30)$$

La derivada funcional de (2.30) da el potencial de intercambio LDA

$$v_x^{LDA}(\mathbf{r}) = - \left( \frac{3}{\pi} n(\mathbf{r}) \right)^{1/3}. \quad (2.31)$$

Notemos que la aproximación LDA para el intercambio, corresponde al método  $X_\alpha$  con  $\alpha = 2/3$ .

El gas de electrones homogéneo nos da la primera aproximación para  $E_{xc}^{LDA}$

$$E_{xc}^{LDA} = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[n(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) d^3r$$

donde  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  es la distribución de energía de intercambio-correlación por unidad de volumen. Así, la aproximación de la densidad local para  $v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r})$  consiste en usar el potencial de un sistema homogéneo evaluado a la densidad local  $n(\mathbf{r})$ , sin importar la densidad del resto del sistema. Se han realizado muchos cálculos para el gas de electrones y se ha llegado a parametrizaciones de  $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$  [20][25]. Cálculos diferentes conducen a resultados algo distintos, pero todos evitan el uso de parámetros empíricos ajustables. A partir de los resultados de los límites de  $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$  y sabiendo la forma de  $\varepsilon_c[n(\mathbf{r})]$ , que se conoce de manera exacta para el gas de electrones con densidad homogénea, se pueden establecer los límites de  $\varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r})]$ .

El límite de altas densidades, para  $\varepsilon_c$  es,

$$\varepsilon_c = 0.311 \ln r_s - 0.048 + r_s(0.009 \ln r_s + \Delta - 0.018), \quad r_s \ll 1$$

donde  $\Delta$  puede despreciarse a densidades altas y  $r_s$  esta dado por  $(4/3)\pi r_s^3 = n^{-1}(\mathbf{r})$ .

El límite de bajas densidades esta dado por

$$\varepsilon_c = -\frac{0.438}{r_s} + \frac{1.33}{r_s^{3/2}} - \frac{\Delta}{r_s^2} + O\left(\frac{1}{r_s^{5/2}}\right), \quad r_s \gg 1$$

con  $\Delta < 3.31$

Usando estos límites, se puede interpolar  $\varepsilon_c$  y calcular las energías de correlación.  $E_c$  es complicado, aún para el gas de electrones homogéneo. Uno de los funcionales de correlación más usados en la aproximación LDA es el propuesto por von Barth y Hedin (vBH) [26]

$$\varepsilon_c^{vBH} = -\frac{1}{2}c_0 \left[ \left(1 + Z^3\right) \ln\left(1 + \frac{1}{Z}\right) + \frac{Z}{2} - Z^2 - \frac{1}{3} \right]$$

donde  $Z = r_s/30$  y  $c_0 = 0.0504$

### 2.1.2 Aproximación de la Densidad Local de Espín

La aproximación de la densidad local discutida en la sección previa conduce a resultados correctos para el gas de electrones con espín compensado, si se usa el funcional de intercambio y correlación correcto. Para la descripción de sistemas que están sujetos a un campo magnético externo, que están polarizados o donde los efectos relativistas son importantes el esquema de Kohn-Sham de espín compensado y la aproximación de la densidad local no son aplicables. A principios de los setentas se desarrolló la teoría de Kohn-Sham para espín polarizado, que incluye una aproximación de la densidad local de espín (LSDA). En la LSDA la energía de intercambio

y correlación se escribe como:

$$E_{xc}^{LSDA}[n_\alpha, n_\beta] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n_\alpha(\mathbf{r}), n_\beta(\mathbf{r})] d^3r, \quad (2.32)$$

donde  $n_\alpha(\mathbf{r})$  y  $n_\beta(\mathbf{r})$  son las densidades de espín. Una manera alternativa de escribir esta energía de intercambio y correlación es [27]:

$$E_{xc}^{LSDA}[n, \zeta] = \int n(\mathbf{r}) \varepsilon_{xc}[n(\mathbf{r}), \zeta(\mathbf{r})] d^3r, \quad (2.33)$$

$$(2.34)$$

donde  $n(\mathbf{r}) = n_\alpha(\mathbf{r}) + n_\beta(\mathbf{r})$  da la densidad total y  $\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n(\mathbf{r})}$  la polarizabilidad del espín.

Debido a que podemos separar el funcional para la energía de intercambio

$$E_x[n_\alpha(\mathbf{r}), n_\beta(\mathbf{r})] = E_x[n_\alpha(\mathbf{r}), 0] + E_x[0, n_\beta(\mathbf{r})] \quad (2.35)$$

en particular para el funcional de intercambio se cumple

$$E_x[n, 0] = E_x[0, n]$$

con lo cual es posible volver a escribir la energía de intercambio como

$$E_x[n_\alpha(\mathbf{r}), n_\beta(\mathbf{r})] = \frac{1}{2} E_x[n_\alpha(\mathbf{r}), n(\mathbf{r})] + \frac{1}{2} E_x[n(\mathbf{r}), n_\beta(\mathbf{r})] \quad (2.36)$$

al sustituir el funcional para la energía de intercambio propuesto por Dirac (2.14) en estas ecuaciones y considerando las siguientes relaciones

$$n_\alpha(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(1 + \zeta)n(\mathbf{r}) \quad \text{y} \quad n_\beta(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}(1 - \zeta)n(\mathbf{r}) \quad (2.37)$$

la densidad de energía de intercambio local de espín por partícula será

$$\varepsilon_x(n, \zeta) = \varepsilon_x(n, 0) + f(\zeta)(\varepsilon_x(n, 1) - \varepsilon_x(n, 0))$$

donde:

$$f(\zeta) = \frac{(1 + \zeta)^{4/3} + (1 - \zeta)^{4/3} - 2}{2^{4/3} - 2}$$

es la función de interpolación de von Barth-Hedin [26] y

$$\varepsilon_x(n, 0) = C_x n^{1/3} \quad \text{y} \quad \varepsilon_x(n, 1) = 2^{1/3} C_x n^{1/3}$$

en este caso  $C_x$  queda definida por la ecuación (2.15).

La energía de intercambio y correlación dentro de LSDA se obtiene suponiendo que se puede interpolar de los valores para sistemas con espín parcialmente polarizado, justo como se trata la energía de intercambio:

$$\varepsilon_{xc}(n, \zeta) = \varepsilon_{xc}(n, 0) + f(\zeta)(\varepsilon_{xc}(n, 1) - \varepsilon_{xc}(n, 0))$$

Las aproximaciones de la densidad local y la aproximación de la densidad local de espín han sido empleadas con éxito en la determinación de la estructura molecular y valores esperados. Es bien sabido que la LDA y la LSDA subestiman el enlace de electrones del core y sobreestiman el enlace de átomos en moléculas y sólidos. Las energías no son tan buenas como las obtenidas por métodos *ab-initio* con correlación, aunque las energías relativas de isómeros y barreras de activación que no involucren rompimiento de enlaces pueden ser calculadas con buena precisión [28]. Cuando se realizan cálculos moleculares se observa que el error es proporcional al tamaño del sistema. Una regla general es que la aproximación de la densidad local no es capaz de reproducir los efectos de creación y ruptura de enlaces químicos

Es claro que no podemos pensar que los sistemas que nos interesa estudiar presentan cambios suaves en la densidad.

Se sabe que el éxito de LDA, LSDA y del método  $X_\alpha$  se debe en una buena parte a cancelación de errores. En Hartree-Fock, la energía de intercambio, puede ser expresada según las integrales de intercambio

$$K_{ij} = \iint \frac{\psi_i^*(\vec{x})\psi_j^*(\vec{x}')\psi_i(\vec{x}')\psi_j(\vec{x})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\vec{x}d\vec{x}', \quad (2.38)$$

tales integrales dependen fuertemente de la estructura nodal de los orbitales  $\psi_i$  y  $\psi_j$  [10]. Por ejemplo, si  $\psi_i$  y  $\psi_j$  tienen diferentes número cuánticos  $l$  y  $m$ , el integrando oscila y  $K_{ij}$  se reduce. Puesto que las aproximaciones LSD y  $X_\alpha$  se expresan en términos de la densidad de carga, no puede esperarse que incluyan el efecto de la estructura nodal de una manera precisa. De hecho, los valores de  $\alpha$  necesarios para describir las energías de intercambio muestran variaciones grandes para diferentes orbitales [29].

## 2.2 Estructura electrónica de los sólidos

El método que se empleará en este trabajo tiene su fundamento en la Teoría de los Funcionales de la Densidad en su adaptación para sistemas extendidos. En particular empleamos una versión del método *Linear Muffin-Tin Orbitals* (LMTO) en la aproximación de las esferas atómicas (ASA). En seguida explicaremos su fundamentación teórica.

En un cristal perfecto, los núcleos atómicos están acomodados en un arreglo periódico descrito por un conjunto de vectores  $\{\mathbf{R}\}$  de la red de Bravais\*. El sistema es infinito y el potencial es invariante ante traslaciones en la red, en particular el

---

\*Una red de Bravais tridimensional se forma por todos aquellos puntos con vector de posición  $\mathbf{R} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3$  donde  $\mathbf{a}_1$ ,  $\mathbf{a}_2$  y  $\mathbf{a}_3$  son tres vectores (no todos en el mismo plano) y  $n_1$ ,  $n_2$  y  $n_3$  son números enteros [81].

potencial también es periodico i.e.

$$v(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = v(\mathbf{r}) \quad (2.39)$$

para todos los vectores  $\mathbf{R}$  de la red de Bravais.

Resolver el problema de la estructura electrónica de un sólido significa encontrar e interpretar las soluciones de la ecuación de Schrödinger para una partícula que se mueve en este potencial periodico

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r})\right]|\psi\rangle = \varepsilon|\psi\rangle \quad (2.40)$$

Puesto que el potencial y en consecuencia el Hamiltoniano son periodicos i.e.  $\hat{H}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \hat{H}(\mathbf{r})$ , estos operadores conmutan con los operadores de traslación. Bloch demostró que las soluciones de la ecuación de Schrödinger con un potencial periodico son de la forma:

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (2.41)$$

donde  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$  es una función que en general depende del vector  $\mathbf{k}$ , es decir, de la simetría de traslación de la red  $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ . Así, escribimos ahora las soluciones de (2.40) como  $\psi_{j\mathbf{k}}$ , donde el índice  $j$  indica uno de los estados propios del operador Hamiltoniano y el índice  $\mathbf{k}$  esta relacionado con el operador de simetría traslacional. Si utilizamos (2.41) para escribir la función de onda y consideramos debe tener el mismo valor en  $\mathbf{r} + \mathbf{R}$ , i.e.  $\psi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \psi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})$ , obtenemos:

$$\psi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R})e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}+\mathbf{R})} = u_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} = \psi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r})e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}} \quad (2.42)$$

Otro aspecto importante es que, dada la simetría traslacional del cristal, el problema de encontrar la estructura electrónica se reduce a buscar las soluciones de la ecuación (2.40) dentro de una sola celda unitaria.

Los vectores  $\mathbf{R}$  del espacio real se construyen como combinaciones lineales del tipo

$$\mathbf{R} = n_1 \mathbf{a}_1 + n_2 \mathbf{a}_2 + n_3 \mathbf{a}_3 \quad n_i \text{ entero} \quad (2.43)$$

del conjunto de vectores de traslación  $\{\mathbf{a}_i\}$ , estos vectores definen la red primitiva.

Además de la simetría exacta de traslación, el potencial en el cristal posee una simetría local aproximadamente esférica en la vecindad de las posiciones atómicas, consideraremos las ventajas de esta simetría más adelante.

Para una red se define la celda primitiva de Wigner-Seitz como la región más pequeña de volumen

$$\Omega = \mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3) \quad (2.44)$$

encerrada por planos que bisectan a los vectores de la red. Para cristales con un solo tipo de átomos, la celda atómica de Wigner-Seitz, o el poliedro atómico, queda definido como el volumen más pequeño encerrado por planos que bisectan las distancias interatómicas. Por otro lado, la esfera de Wigner-Seitz se define como aquella que está centrada en el átomo y tiene un volumen igual al del poliedro atómico, su radio  $S$  está determinado por

$$(4\pi/3)S^3 = \Omega . \quad (2.45)$$

El espacio recíproco está construido por los vectores  $\mathbf{G}$  escritos como una combinación lineal

$$\mathbf{G} = m_1 \mathbf{b}_1 + m_2 \mathbf{b}_2 + m_3 \mathbf{b}_3 \quad m_i \text{ entero} \quad (2.46)$$

del conjunto de vectores de traslación  $\{\mathbf{b}_j\}$  que satisfacen

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{b}_j = 2\pi\delta_{ij} . \quad (2.47)$$

Como los valores de energía y las funciones de onda dependen del vector de onda  $\mathbf{k}$ , éstos tendrán la simetría traslacional de la red recíproca. En consecuencia, todos los vectores  $\mathbf{k}$  no equivalentes estarán confinados a la celda primitiva de volumen  $(2\pi)^3/\Omega$  en el espacio recíproco. Este volumen es el de la primera Zona de Brillouin (BZ), la cual es la celda primitiva de Wigner-Seitz del espacio recíproco.

Como ya se mencionó, además del vector de Bloch, una descripción completa de los estados electrónicos en un cristal requiere un índice de banda  $n$ , el cual se define de tal forma que

$$E_n(\mathbf{k}) \leq E_{n+1}(\mathbf{k}) \quad (2.48)$$

Es costumbre etiquetar las bandas individuales de acuerdo a la simetría rotacional de los vectores  $\mathbf{k}$  usando la teoría de grupos.

Una aproximación muy general para resolver la ecuación de Schrödinger para el cristal se basa en los métodos de Combinación Lineal de Orbitales Atómicos (CLOA). En estos métodos, los orbitales de Bloch se expanden de una base de orbitales fijos, cada uno de los cuales está asociado con un átomo o ion específico en el cristal. Dados tales orbitales,

$$\chi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\nu} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}_{\nu}} \chi_j(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{\nu}) \quad (2.49)$$

donde la suma se extiende sobre los vectores de la red de Bravais  $\{\mathbf{R}_{\nu}\}$  y  $j$  es ahora una combinación de los números cuánticos que caracterizan al orbital  $\chi$  (por ejemplo, el momento angular y el número cuántico principal). Las funciones de Bloch definidas de esta manera, forman el conjunto base para el cálculo de las funciones propias de la

ecuación de Schrödinger del cristal. Para obtener estas funciones propias empleamos la expansión

$$\psi_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_j \alpha_j(\mathbf{k}) \chi_{j\mathbf{k}}(\mathbf{r}) \quad (2.50)$$

y determinamos los coeficientes variacionalmente. Esto conduce a la siguiente ecuación secular para los coeficientes

$$\sum_j \left\{ \int \chi_{i\mathbf{k}}^* \hat{H}_{KS} \chi_{j\mathbf{k}} d\mathbf{r} - \varepsilon_{\mathbf{k}} \int \chi_{i\mathbf{k}}^* \chi_{j\mathbf{k}} d\mathbf{r} \right\} \alpha_j(\mathbf{k}) = 0 \quad (2.51)$$

que se deberá cumplir para toda  $i$ . Los valores propios  $\varepsilon_{\mathbf{k}}$  y los vectores propios  $\alpha_j(\mathbf{k})$  se obtienen de resolver esta ecuación.

Las propiedades de convergencia de la ecuación (2.51) con respecto al índice  $j$  del orbital depende fuertemente de la elección del conjunto de orbitales  $\chi_j$ . En general se necesitan expansiones muy grandes de CLOA para obtener una buena precisión.

Un tipo particular de CLOA es el método lineal propuestos por Andersen [30], caracterizado por usar un conjunto de funciones base fijas construidas a partir de ondas parciales y sus primeras derivadas en la energía. Este método conduce a ecuaciones seculares tipo (2.51) que son lineales en la energía. Una característica importante que mejora la eficiencia del cálculo es que cada función base, sin importar en que centro atómico este centrada, es ortogonal a todos los niveles de core del cristal entero. Este método, conocido como el método del orbital lineal de muffin-tin (LMTO) emplea una base fija en forma de orbitales de muffin-tin (MTO), que tiene

la forma

$$\chi_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) = \begin{cases} \tilde{H}_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) & \text{si } |\mathbf{r} - \mathbf{R}_i| \leq S_i \\ \sum_{L'} B_{LL'}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j) \tilde{J}_{L'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j) & \text{si } |\mathbf{r} - \mathbf{R}_j| \leq S_j \\ H_L^0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i) & \text{en otro lugar} \end{cases} \quad (2.52)$$

donde el índice  $L$  resume los números cuánticos para el momento angular y magnético. En el caso de los cálculos con espín polarizado  $L$  también incluye un índice para el espín. Aquí  $\tilde{H}_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  y  $\tilde{J}_{L'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  son soluciones de la ecuación de Schrödinger limitada al interior de la esfera de radio  $S_i$  centrada en el átomo  $i$ , y que reemplaza a la celda de Wigner-Seitz correspondiente. En la frontera de la esfera,  $\tilde{H}_L(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  debe ser continua y de derivada continua con la función de Hankel  $H_L^0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$ . Esta función de Hankel es la solución de la ecuación de Schrödinger con un potencial constante. De esta manera, el orbital de muffin-tin es continuo y diferenciable en todo el espacio. Un potencial de este tipo, esférico alrededor del átomo y constante en la región intersticial, es llamado potencial de muffin-tin, de donde deriva el nombre del método. Dentro de la esfera de muffin-tin  $j \neq i$ , la función base es una combinación lineal de funciones atómicas  $\tilde{J}_{L'}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_j)$  tomadas de tal forma que sean continuas con las funciones esféricas de Hankel  $H_L^0(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)$  en la frontera de la esfera  $j$  (las constantes de estructura  $B_{LL'}(\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j)$  requeridas para garantizar esta condición de continuidad, son aquellas que relacionan una función de Hankel centrada en  $i$  con una serie de funciones de Bessel esféricas centradas en  $j$ ). Las funciones atómicas centradas en  $j$  son tales que son continuas en valor y en su derivada logarítmica en la frontera de la esfera con la función de Bessel correspondiente.

Puesto que  $\tilde{H}_L$  y  $\tilde{J}_L$  son soluciones de la ecuación de Schrödinger para las energías en la región de valencia automáticamente son ortogonales con todos los orbitales de core del sitio (que son aquellos orbitales que no tienen contribución en la frontera de la esfera)

Al aplicar esta metodología a sistemas abiertos es muy conveniente asociar orbitales no sólo con los átomos del sistema, sino también con “esferas vacías” [31] que llenan el espacio no ocupado por los átomos. Estas esferas vacías se tratan en el cálculo como átomos con número atómico cero.

En el método LMTO las funciones de Bloch del sistema se expanden según (2.50), el Hamiltoniano y los elementos de la matriz de traslape se evalúan para determinar las funciones y los valores propios resolviendo la ecuación secular (2.51).

### 2.2.1 Aproximación de la esferas atómicas

En el método LMTO, el potencial del cristal se supone esférico dentro de esferas sin traslape centradas en los sitios atómicos, y constante en la región intersticial. Puesto que en un sólido densamente empacado las esferas están muy cerca unas de otras, la región intersticial constituye una fracción muy pequeña del volumen total de la celda, y puede eliminarse por completo. Este se hace expandiendo las esferas de tal forma que la suma de sus volúmenes sea exactamente igual al volumen de la celda unitaria

$$V^{cu} = \sum_i \frac{4\pi}{3} S_i^3 \quad (2.53)$$

donde  $i$  se refiere a las esferas dentro de la celda unitaria. Esta condición es conocida como la aproximación de las esferas atómicas. En la práctica es recomendable [32] que el traslape de las esferas no sea mayor del 15% del volumen de la celda unitaria, lo que garantiza resultados confiables.

En el empleo de programas que utilizan el método LMTO para resolver el problema de la estructura electrónica, tal como ESOCS, se deben tener algunas consideraciones importantes para que los resultados sean confiables [32]. Dos reglas importantes a seguir son las siguientes:

(a) Se ha señalado que se deberán agregar esferas vacías para reducir el traslape de las esferas atómicas, el criterio a seguir es que el volumen de traslape no sea mayor del 15% del volumen de la celda unitaria.

(b) De las distintas posibilidades para colocar las esferas vacías la mejor será aquella que preserve la simetría de la celda unitaria.

En este punto podemos mencionar algunas cantidades que se derivan inmediatamente de un cálculo de estructura electrónica. La densidad de estados en el espacio recíproco es uniforme, y en la zona de Brillouin cada banda tiene un estado por celda primitiva de la red cristalina. La densidad de estados en energía es, por lo tanto

$$N_s(E) = (2\pi)^{-3} \Omega \sum_j \int_{BZ} dk \delta[E - E_{js}(\mathbf{k})] \quad (2.54)$$

es usual incluir un factor de 2 en (2.54) cuando el potencial no depende del espín  $s$  del electrón. El número de estados por espín se define como

$$n_s(E) = \int^E N_s(E') dE'$$

y en consecuencia, el nivel de Fermi, que separa los estados ocupados de los desocupados, se puede encontrar como

$$n = \sum_s \int^{E_F} N_s(E) dE \quad ,$$

donde  $n$  es el número de electrones en la celda primitiva de la red cristalina.

## Capítulo 3

### ANTECEDENTES

La catálisis por sulfuros de metales de transición (SMT) es un proceso industrial importante. Estos catalizadores son usados ampliamente en los procesos de hidrotartratamiento para la refinación de petróleo, tal como ocurre en el proceso de hidrodesulfuración (HDS). La fuerte dependencia de la actividad catalítica de los sulfuros de los metales de transición con la posición del metal en la tabla periódica, muestra que la estructura electrónica de los sulfuros metálicos juega un papel relevante en la determinación de su actividad catalítica. En años recientes ha habido muchos esfuerzos para obtener bases fisicoquímicas que ayuden a comprender el origen de dichas variaciones y que expliquen las observaciones experimentales respecto a la reactividad[5]. [33-43].

#### 3.1 Estudios experimentales

Existen varios estudios experimentales relevantes para nuestro trabajo que mencionaremos a continuación. Pecoraio y Chianelli [5] estudiaron la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno sobre sulfuros no soportados de los tres periodos de transición a 400°C, y observaron que la máxima actividad se obtiene con los sulfuros de los metales del segundo y tercer período, en particular notaron que los sulfuros de los metales del grupo VIII son los más activos por gramo de catalizador. El orden en la actividad catalítica, definida como la cantidad de moléculas convertidas por milímol de metal por unidad de tiempo, encontrado fue:

Segundo período  $\text{RuS}_2 > \text{Rh}_2\text{S}_3 > \text{PdS} > \text{MoS}_2 > \text{NbS}_2 > \text{ZrS}$

Tercer período  $\text{Os}^0 + \text{S} > \text{Ir}^0 + \text{S} > \text{ReS}_2 > \text{PtS} > \text{WS}_2 > \text{TaS}_2$

En contraste, para los sulfuros metálicos del primer periodo se encontró que son mucho menos activos que los del segundo y tercer periodo, y que la actividad más alta la tiene el  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , mientras que la más baja es la del  $\text{MnS}$ . Estas variaciones se ilustran en la Fig. 3.1 por milimol de metal, donde se observan curvas con un máximo correspondiente a los metales que están a la mitad del del segundo y tercer periodo.

Este comportamiento de la actividad catalítica, mostrado en la Fig. 3.1, no es exclusivo de las reacciones de hidrodesulfuración. Sinfelt encontró una relación similar entre la posición de varios metales y su actividad catalítica en reacciones de hidrogenación, hidrogenólisis, isomerización, oxidación de hidrocarburos, descomposición y síntesis de amoníaco, en todos estos casos se observaron relaciones con máximos de actividad [44]. En general, la actividad catalítica del metal en estos estudios se ha correlacionado con la configuración electrónica  $d$  (como "porcentaje de carácter  $d$ " del enlace metálico) o, con la fuerza del enlace metal-adsorbato. Estos resultados sugieren que la actividad catalítica de los metales de transición podría ser independiente del tipo de reacción catalizada y no depender fuertemente del tipo de molécula transformada.

Por un lado, el llamado principio de Sabatier establece que, en aquellos catalizadores que presentan un máximo de actividad para una reacción determinada, las entalpías de formación de los complejos entre la superficie y la molécula reaccionante son moderadas [45]. Por otro lado, como se puede observar en la Fig. 3.2, las entalpías de formación de los sulfuros estudiados por Pecoraro y Chuanelli indican que la fuerza del enlace metal-azufre (MT-S) decrece continuamente a lo largo de un periodo [5]. Apoyados en esta observación y en el principio de Sabatier, los autores sugieren que los sulfuros con alta actividad catalítica en las reacciones HDS, serán aquellos cuyo calor de formación tenga un valor moderado (30-55Kcal/mol). Nótese

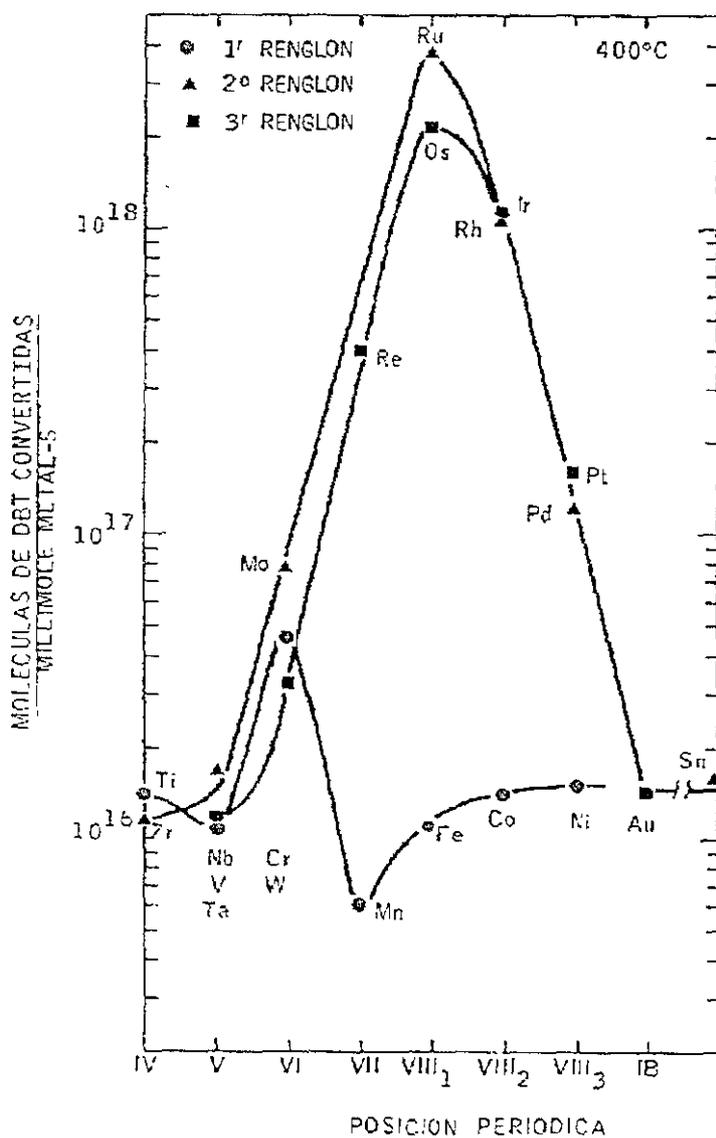


Figura 3.1 Perfiles de actividad catalítica para los sulfuros de metales de transición como función del metal en la tabla periódica [5]

que la propuesta de Sabatier hace referencia a la entalpía de formación del complejo entre la superficie del catalizador y la molécula reaccionante, en tanto que Pecoraro y Chianelli hacen referencia a la entalpía de formación del enlace MT-S. No obstante, ambas propuestas parecen ser aceptables pues los estudios de Bernard et al. [47] han mostrado que las entalpías de formación de los sulfuros metálicos se correlacionan linealmente con aquellas para la adsorción del azufre sobre las superficies de los metales, como es de esperarse al tratarse de la interacción MT-S.

Chianelli y colaboradores [5] han propuesto que el perfil de actividad catalítica HDS como función de las entalpías de formación del sulfuro Fig. 3.3 revela que: la baja actividad de los sulfuros de metales de transición a la izquierda del máximo se debe a un enlace metal-azufre demasiado débil, lo cual indica que la adsorción del reactivo azufrado está en el límite para estas especies. Mientras que, la baja actividad a la derecha del máximo se explica en términos de un enlace metal-azufre muy fuerte, que origina la saturación de los sitios activos del catalizador. Este punto de vista ha sido apoyado por otros investigadores [42], [43]. Así, puede decirse que los complejos formados entre el catalizador y la molécula reaccionante tienen estabilidad intermedia cuando la actividad es máxima. Esta idea apoya la hipótesis de una fuerza de enlace óptima entre el metal y el azufre sobre la superficie del catalizador. En condiciones catalíticas este parámetro tendría relación directa con la facilidad de formación de las vacancias de azufre y con la fuerza del enlace entre la molécula azufrada y la superficie.

Desde luego que el modelo de entalpías de formación no puede tomarse como la explicación última de la tendencia periódica de la actividad HDS. Aunque la correlación encontrada por Chianelli et al. [5] parece incluir a la mayoría de los sulfuros, hay unos pocos que no se ajustan a ésta. El ejemplo más evidente es el MnS al incluirlo en el análisis la tendencia deja de ser clara, ya que según la correlación propuesta, el MnS debería ser uno de los sulfuros más activos, con un  $\Delta H_f = 51$  Kcal/mol, o al menos tan activo como el MoS<sub>2</sub> ver Fig. 3.2. Sin embargo, el MnS es el sulfuro menos activo de todos, ver Fig. 3.1. Vale la pena señalar

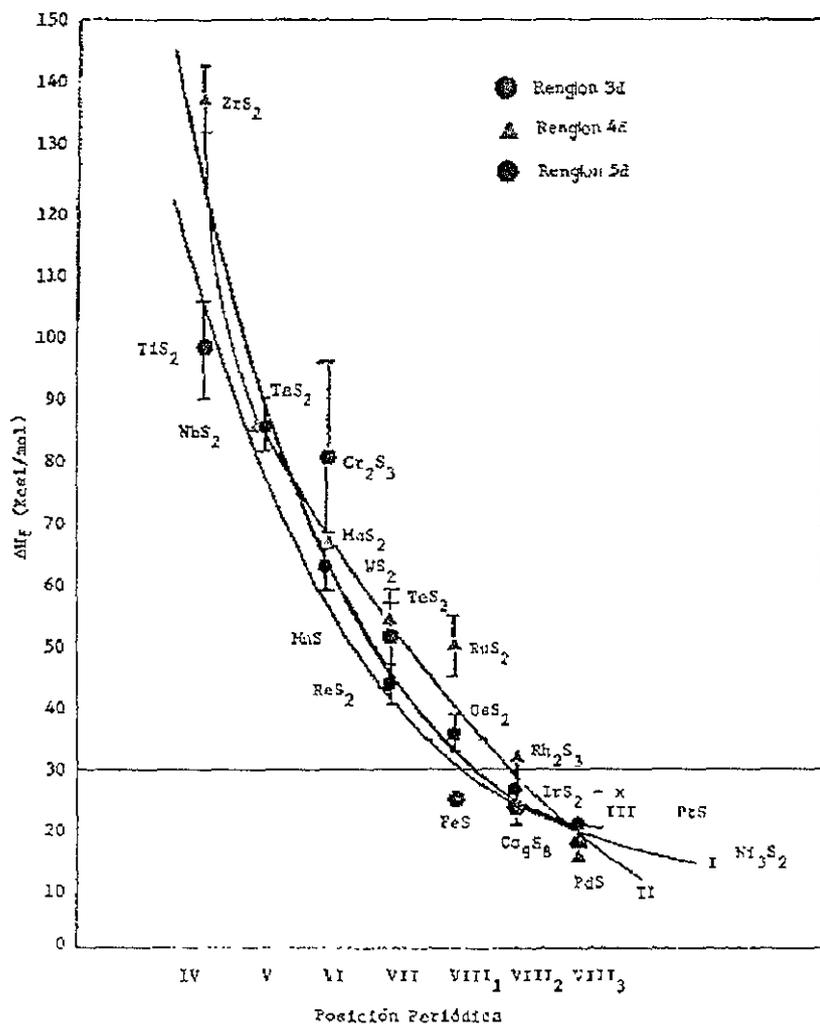


Figura 3.2 Entalpías de formación ( $\Delta H_f$ ) de los sulfuros de metales de transición como función de la posición del metal a lo largo del periodo [5]

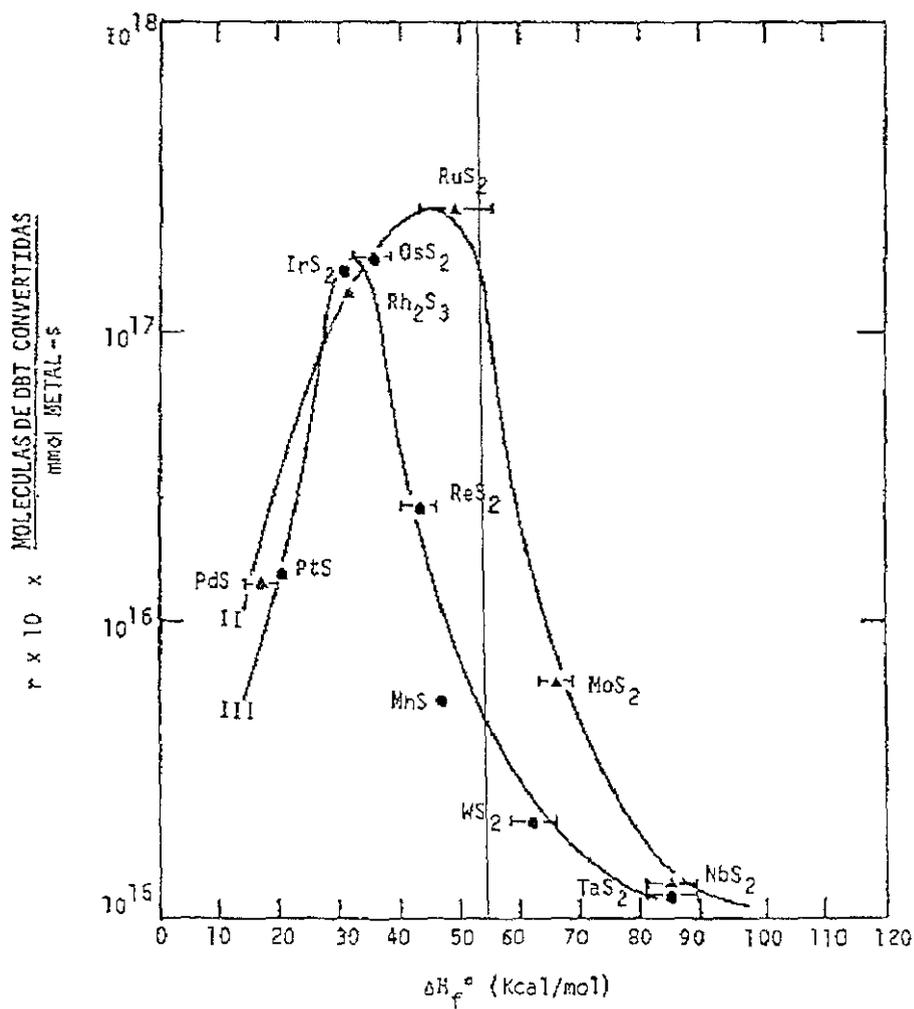


Figura 3.3 Actividad HDS de los sulfuros de metales de transición como función de sus entalpías de formación [5].

que las curvas experimentales de energías de cohesión y de módulo másico para la serie *3d*, presentan valores mínimos para el caso del manganeso metálico ??, revelándose éste como un comportamiento característico del Mn. El modelo de entalpías de formación incluye la propuesta de que la adsorción-desorción de la molécula orgánica es la etapa limitante, resultado que es contrario a lo encontrado por estudios cinéticos y mecanísticos, que muestran que la reacción en la superficie (rompimiento del enlace carbono-azufre) es la etapa limitante. Se ha argumentado que el aparente conflicto respecto a los calores de formación se debe a que tales valores no reflejan adecuadamente las variaciones en la fuerza de enlace metal-azufre, debido a los grandes cambios en la estequiometría de los diferentes sulfuros de metales de transición [49]. Así, sería preferible usar calores de formación tomando normalizados con base al contenido de azufre del sulfuro.

### 3.2 Estudios teóricos

Desde el punto de vista teórico, se ha explorado la relación entre las tendencias en la estructura electrónica del metal y las tendencias en las actividades HDS. Uno de los primeros estudios y probablemente el más conocido en el área, es el de Harris y Chianelli [35], quienes realizaron cálculos SCF- $X_\alpha$  de la estructura electrónica de una serie de cúmulos hipotéticos metal-azufre (como modelos del interior de los sulfuros metálicos de la primera y segunda series de transición.) Los cálculos se realizaron sobre cúmulos octaédricos  $MS_6^{n-}$ , donde M varía desde titanio hasta níquel en la primera serie y desde zirconio hasta paladio, en la segunda serie. Las distancias metal-azufre utilizadas son las determinadas experimentalmente para los sulfuros cristalinos de los metales. Los autores reportan haber encontrado los factores de la estructura electrónica que determinan la actividad catalítica, a saber: la ocupación del orbital molecular ocupado de más alta energía (highest occupied molecular orbital, HOMO), el grado relativo de covalencia del enlace metal-azufre (definida como la suma ponderada por la degeneración de los orbitales, de las contribuciones *d* del metal a los orbitales moleculares de enlace  $2e_g$  y  $1t_{2g}$  de los cúmulos estudiados)

y la fuerza relativa del enlace covalente metal-azufre. Estos tres factores se incorporan en un parámetro de actividad ( $B$ ), que se correlaciona con la actividad catalítica. La Fig. 3.4 presenta los resultados obtenidos en dicha correlación, los valores de actividad catalítica medida se leen en la escala de la derecha, y el valor del parámetro  $B$  se lee a la izquierda; es claro que para los sulfuros estudiados las variaciones relativas en estas dos cantidades siguen el mismo comportamiento a lo largo del periodo. La curva muestra que si el valor relativo del parámetro es grande también lo es la actividad catalítica. En términos de las contribuciones electrónicas al parámetro de actividad, los mejores catalizadores serían aquellos que tengan un HOMO de simetría  $t_{2g}$  tan poblado como sea posible, valores grandes de covalencia y fuerzas de enlace covalente pequeñas. A pesar de la aparentemente buena correlación, no es claro por qué esta combinación particular de parámetros debería determinar la actividad catalítica [6], [37], [39], [50].

Continuando con los estudios teóricos, Nørskov *et al.* [37] han resaltado la importancia de la energía de enlace metal-metal y metal-azufre. Con base en cálculos *ab initio* (DFT con corrección de gradientes generalizados) de las fuerzas de enlace de los metales  $4d$ , establecieron un modelo que describe las variaciones de las energías de enlace para varios de los sulfuros de metales de transición de las tres series. Dicho modelo considera que la energía de interacción metal-azufre está compuesta de dos contribuciones: la energía para mover los átomos del metal en la superficie y dar espacio al átomo de azufre que se adsorberá (que está directamente relacionada con el módulo másico del material) y, la energía involucrada en la hibridación de los estados electrónicos del metal con el azufre. Este grupo encontró que el comportamiento de las energías de enlace calculadas según su modelo siguen de cerca las tendencias en las actividades HDS. Las mayores actividades se predicen para los sistemas cuyos átomos de azufre superficiales son los menos estables. De acuerdo con este modelo, la catálisis se verá favorecida con el incremento de sitios metálicos que no estén cubiertos con azufre (vacancias de azufre).

Las tendencias periódicas tendrán su origen en la competencia entre la energía

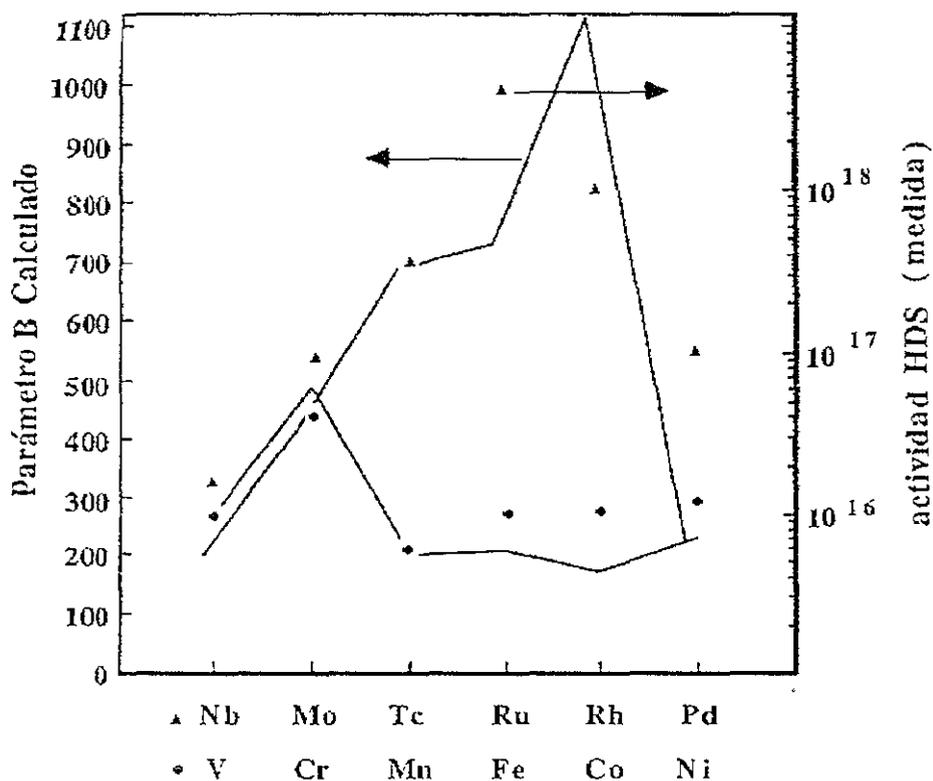


Figura 3.4 Correlación entre el parámetro de actividad **B** y la actividad catalítica medida en función de la posición del metal en el periodo. La actividad corresponde a la velocidad de conversión de moléculas de dibenzotiofeno por milimol de metal por segundo. El parámetro **B** se estima a partir de cálculos de la estructura electrónica de cúmulos octaédricos de los sulfuros metálicos [35]

ganada debido a la combinación de los estados de valencia del metal y del azufre, y la energía perdida por el debilitamiento de los enlaces metal-metal, cuando el azufre de la molécula orgánica se incorpora a la superficie. Los metales más activos serían aquellos donde la fuerza del enlace metal-metal sea grande, lo que se traduce en átomos de azufre menos estables en la superficie que, a su vez se manifiesta en un incremento en el número de vacancias de azufre y por tanto, en una alta actividad catalítica. La observación experimental de que la reacción de hidrogenólisis del enlace carbono-azufre en HDS es típicamente el paso difícil del mecanismo de reacción, está de acuerdo con este modelo puesto que se esperaría que esta reacción de superficie no dependiera mucho del acoplamiento al metal. Aunque otros parámetros cinéticos (por ejemplo, la energía de activación del paso limitante) podrían cambiar entre diferentes sulfuros, el efecto resultante sobre la actividad sería muy pequeño y muchas de las variaciones en las actividades podrían tomarse en cuenta considerando las diferencias en el número de vacancias de azufre. Un aspecto de este trabajo que ha sido criticado [51], [52], es que ninguno de los sulfuros de metales de transición (SMT) tiene una estructura cristalina tipo CsCl. Además, los valores usados por Nørskov para sus energías de enlace corresponden a los del interior del material catalítico, y no se reporta nada con respecto a las energías de las superficies activas.

Recientemente, Raybaud *et al.* [53], [54], usando métodos de funcionales de la densidad (LDA/GGA) para sistemas periódicos, investigaron las propiedades estructurales y electrónicas de los sulfuros de metales de transición para distintas estructuras cristalinas y diversas estequiometrías. Estos investigadores encontraron que todos los SMT con alta actividad catalítica son sólidos semiconductores con un alto grado de carácter  $t_{2g}$  en el orbital ocupado de energía más alta. Usando la misma metodología, Toulhoat *et al.* [55] estimaron las fuerzas de enlace MT-S definida como la energía de cohesión por unidad fórmula dividida entre el número de enlaces MT-S presentes en una celda unitaria del material. El estudio muestra una correlación entre este parámetro y la actividad catalítica de los sulfuros de metales de transición. Los resultados sugieren que el principio de Sabatier [15] se cumple. *i.e.*,

el mejor desempeño catalítico esta asociado con un valor intermedio de la fuerza de enlace definida. Nuevamente, a pesar de las valiosas conclusiones que se desprenden de estos cálculos, uno debería tener en cuenta los cambios en la estructura electrónica que ocurren cuando se analiza el metal en el interior del material y cuando éste se encuentra en la superficie.

Finalmente, basándose en simulaciones de dinámica cuántica molecular *ab-initio* de la adsorción del tiofeno sobre la superficie activa (10 $\bar{1}$ 0) del MoS<sub>2</sub> puro, Raybaud et al [56] sugieren que la reacción HDS procede a través de mecanismo de donación-retrodonación. En este mecanismo, la carga se dona desde el átomo de azufre de la molécula orgánica hacia los estados *d* no enlazantes de la superficie del átomo metálico y es retrodonada desde los estados *d* de la superficie a los orbitales de antienlace  $\pi^*$ C-S

### 3.3 Estudios del efecto promotor

Como apuntamos en la introducción, algunos sulfuros bimetalicos muestran actividades catalíticas comparables a las de los sulfuros más activos. En particular esto es válido para las mezclas de sulfuros de Co(Ni)/Mo(W) que se emplean ampliamente en el proceso HDS. Los estudios para comprender el llamado efecto promotor de Co o Ni sobre Mo o W son numerosos. Experimentalmente, está establecido que la adición de promotores incrementa la actividad de MoS<sub>2</sub> hasta diez veces por encima de su valor original [57]. Desde el punto de vista teórico, la atención se ha dirigido a los cálculos de estructura electrónica de modelos de cúmulos o del interior del material. En una extensión de los estudios de cúmulos octaédricos tipo MS<sub>6</sub><sup>n-</sup> descritos en la sección anterior [35], Harris y Chianelli aplicaron la metodología para calcular las propiedades electrónicas de cúmulos bimetalicos tipo MoM'S<sub>9</sub><sup>n-</sup> [57], donde M' es cualquier metal de la serie *3d* desde vanadio hasta zinc. Este estudio permitió establecer que los cambios en la estructura electrónica de los cúmulos dependen de los cambios, tanto en las energías relativas de los orbitales *4d* del Mo y *3d* del M' como de los electrones con los que M' contribuye al cúmulo. Así, encontraron que

conforme se avanza en el periodo la energía de los niveles  $3d$  disminuye y el número de electrones que ocupan estos niveles se incrementa. Estos efectos se combinan de manera particular cuando  $M'$  es Co, Ni o Cu, lo cual les permite explicar que el aumento en la actividad catalítica inducido por el Co y el Ni está asociado con la reducción química del Mo respecto a su estado en el  $\text{MoS}_2$ , mientras que el envenenamiento causado por el Cu se entiende por la oxidación del Mo respecto a su estado en  $\text{MoS}_2$ . Continuando con el uso de su parámetro de actividad B, que combina la ocupación del HOMO, la covalencia del enlace metal azufre y la fuerza del mismo, los autores encuentran una muy buena correlación (Fig. 3.5) de éste con las actividades experimentales. Esta explicación ha sido puesta en duda por varios autores [37], [39], [50], y sigue sin aclararse por qué el resultado del producto de esos factores debería correlacionarse con la actividad catalítica. Lo más que se podría concluir de estas observaciones es que, tanto la fuerza del enlace metal-azufre en la superficie, como la presencia de electrones  $4d$  o  $5d$  en el catalizador son importantes para determinar la actividad HDS [35].

Desde el punto de vista teórico parece haber acuerdo en que un HOMO altamente ocupado es una condición necesaria acoplada con una fuerza media del enlace MT-S para tener una buena actividad catalítica HDS. También es razonable que el mecanismo de donación retrodonación sea válido en este tipo de reacciones, en vista de que es típico para las reacciones de los metales de transición. Sin embargo, la estructura electrónica de los sitios catalíticos de la superficie no se ha comprendido con detalle. Así, un mejor entendimiento de la configuración electrónica deberá contribuir a la comprensión tanto del desempeño catalítico de los sulfuros puros, como del efecto promotor que tiene un segundo metal sobre las reacciones HDS.

### 3.4 Estructura cristalina de los SMT

Juzgando los resultados que se han obtenido de los estudios de cúmulos y de los modelos los SMT con estructura tipo CsCl esperaríamos que la estructura electrónica del metal de transición en el sulfuro sea el efecto dominante sobre la actividad catalítica.

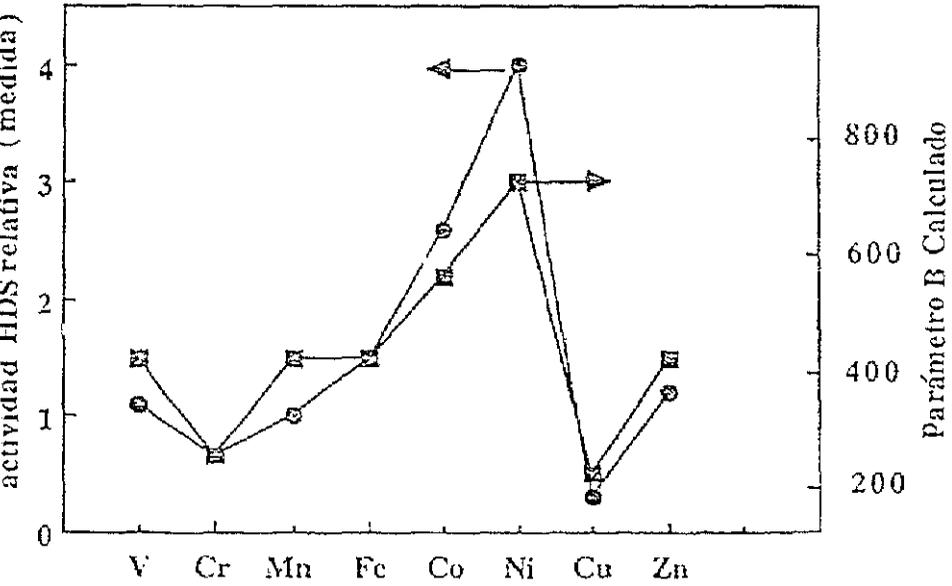
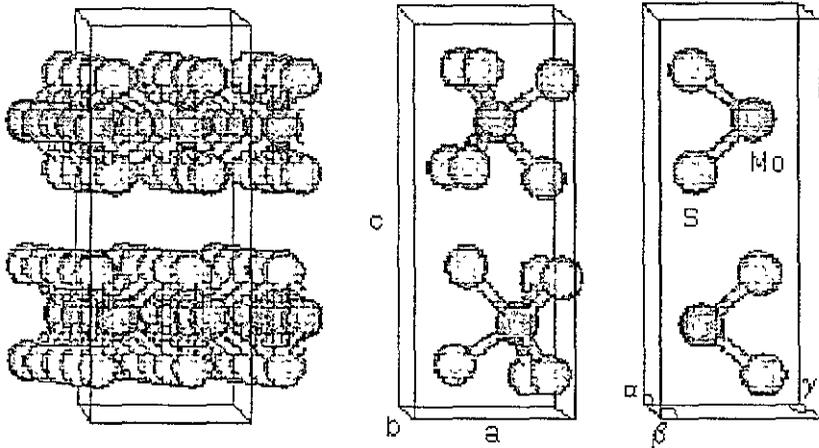


Figura 3.5 Tendencias calculadas frente a tendencias experimentales de la actividad catalítica de sulfuros  $M'/Mo$ ,  $M'$  es un metal  $3d$ . Los círculos corresponden a los valores relativos de las actividades catalíticas experimentales y los cuadros a los valores del parámetro B calculado [57].

Sin embargo, hay que considerar que la estructura electrónica queda determinada por la estructura cristalina. Experimentalmente se encuentra que a 400°C y 35kPa de presión parcial de H<sub>2</sub>, los sulfuros de metales de transición presentes son: TiS<sub>2</sub>, VS<sub>x</sub>, Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, MnS, FeS<sub>1-x</sub>, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, Ni<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, NbS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, RuS, TcS<sub>2</sub>, Rh<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, PdS<sub>x</sub>, TaS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, ReS<sub>2</sub>, OsS<sub>x</sub>, IrS<sub>x</sub>, PtS [58]. Esta lista muestra que para algunos SMT, ni la estequiometría ni la estructura cristalina están determinadas en las condiciones de prueba del proceso HDS. Adicionalmente, varios de los sulfuros de la lista presentan estequiometrías complicadas, Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub>, por ejemplo. No obstante, es posible agrupar a estos sulfuros en dos grandes categorías en función de su estructura cristalina:

- 1.- Sulfuros isotrópicos: Se presentan principalmente en el grupo VIII. Existen distintos tipos de estructuras, pirita (RuS<sub>2</sub>), pentlanditas (Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>) y otras. En este grupo la coordinación de los metales es seis, con los átomos de azufre en un arreglo octaédrico.
- 2.- Sulfuros laminares: Estos predominan desde el grupo IV al VII, excepto el MnS que es isotrópico. En la molibdenita (MoS<sub>2</sub>), por ejemplo, cada átomo metálico en el interior del material está enlazado fuertemente a seis átomos de azufre en un arreglo trigonal (Fig. 3.6). Dentro de una misma lámina, cada átomo de azufre se enlaza con tres átomos metálicos, formando arreglos bidimensionales densamente empacados entre los cuales se encuentran los átomos de molibdeno. Estos arreglos forman a su vez las láminas características del compuesto reportadas [49], [59], [60]. Esta estructura, con los átomos de azufre particularmente estables, provoca que las capas adyacentes interaccionen por fuerzas de Van der Waals. La estructura tridimensional del MoS<sub>2</sub> puede ser vista como conjunto de macromoléculas bidimensionales apiladas. En el catalizador se tienen entre cuatro y seis láminas apiladas, y una longitud típica de partícula de 10 a 25nm. En el Capítulo 5 se describirá con mayor detalle la estructura cristalina del MoS<sub>2</sub>.



**Posiciones atómicas**

Mo:  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{4}), (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{1}{4})$

S:  $(\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3}), (\frac{2}{3}, \frac{1}{3}, \frac{3}{8})$

$(\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{5}{8}), (\frac{1}{3}, \frac{2}{3}, \frac{7}{8})$

**Celda unitaria.**

$a = 3.158 \text{ \AA}$      $\alpha = 90.0$

$b = 3.158 \text{ \AA}$      $\beta = 90.0$

$c = 12.275 \text{ \AA}$      $\gamma = 120.0$

Figura 3.6 Características estructurales del MoS<sub>2</sub>. La celda unitaria contiene dos unidades MoS<sub>2</sub>, los átomos de molibdeno se coordinan a seis átomos de azufre formando láminas S-Mo-S que interaccionan entre sí por fuerzas de Van der Waals[59].

Además de la determinación de la fase cristalina presente en el catalizador, se han considerado otros aspectos importantes para la catálisis, como la identificación de la superficie catalíticamente activa de los SMT. Por ejemplo, en el caso particular del  $\text{MoS}_2$ , se encuentra poca actividad química de sus planos "basales" (superficies de azufre) cuando se expone a  $\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{S}$ , o  $\text{H}_2\text{S}$  a presiones bajas [40], de igual forma se ha demostrado que dicho plano es inerte a la adsorción de oxígeno a 520 K [61]. Mientras que las capas de azufre densamente empacadas presentan poca actividad para la adsorción y la catálisis, los planos perpendiculares a estas capas, son altamente reactivos.

Respecto a la estructura cristalina de la fase activa, en el caso de los catalizadores bimetálicos, la información también es abundante. Por ejemplo, en un catalizador de Co-Mo los sulfuros podrían estar presentes como una mezcla de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , aunque muy probablemente su composición sea más compleja. Ha habido varias propuestas para explicar el mecanismo de la interacción entre estas especies. Como explicamos anteriormente, el  $\text{MoS}_2$  forma estructuras laminares, en las cuales los planos de átomos de molibdeno se encuentran entre dos capas de átomos de S densamente empacados ( $\text{WS}_2$  y  $\text{ReS}_2$ , presentan estructuras similares). Este tipo de estructura permite que entre las láminas se puedan insertar (intercalar) metales alcalinos y bases orgánicas [62]. Voorhoeve y Stuijver [49] propusieron la intercalación de átomos de Co, los cuales estarían ocupando las posiciones octaédricas entre dos lozas consecutivas. Posteriormente se demostró que la intercalación en los cristales perfectos de  $\text{MoS}_2$  no es energéticamente posible, y se modificó el modelo de tal manera que la intercalación se restringe a las aristas de la red de las estructuras de  $\text{MoS}_2$ , formando los sitios activos [63], [64].

## Capítulo 4

### MONOSULFUROS DE LOS METALES *3d*.

#### 4.1 Resumen

La actividad catalítica de los sulfuros de la primera serie de transición en las reacciones de hidrodesulfuración exhibe un comportamiento muy particular cuando se analiza como función de la posición del metal en la tabla periódica. No sólo muestran una relativa inactividad en comparación con los sulfuros de la segunda y tercera serie, sino que también presentan un máximo para el sulfuro de cromo ( $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ) y un mínimo para el de manganeso ( $\text{MnS}$ ) [5]. Aun cuando se han propuesto varios modelos para explicar las variaciones en la química de los sulfuros, la naturaleza de su comportamiento experimental no ha sido comprendida del todo. En este capítulo presentamos el estudio sistemático de la estructura electrónica del cristal y de la superficie (001), con el metal expuesto (suponiendo ésta como una superficie reactiva) para los monosulfuros de los metales *3d*. Para los metales que presentan propiedades magnéticas se permitió la polarización del espín, pero no se consideró ningún tipo de ordenamiento magnético. Los sistemas fueron modelados usando la estructura cristalina prototipo de NiAs, en el caso del interior del material, y aplicando el modelo de superceldas, con siete capas atómicas, en el caso de las superficies. Para los sulfuros de Co y Ni, las variaciones en la densidad de estados (DOS) entre un átomo metálico presente en el interior del material y uno expuesto en la superficie muestran que la superficie presenta una mayor DOS en la región de estados ocupados, justo por debajo del nivel de Fermi. Esta característica podría estar relacionada con el buen desempeño de estos dos sulfuros metálicos como sustratos en las reacciones HDS.

favoreciendo el mecanismo de donación retrodonación [56]. En contraste, la DOS en el átomo de Mn en la superficie se incrementa en la región de estados ocupados, justo por encima del nivel de Fermi. Este hecho sugiere una fuerte interacción con los átomos de azufre, donadores de carga, que envenenarían la superficie activa del catalizador.

## 4.2 Introducción

En los antecedentes, Capítulo 3, se discutieron varias investigaciones tanto teóricas como experimentales que muestran que la descripción detallada del mecanismo responsable de la actividad catalítica HDS, a escala microscópica, todavía no está disponible. Por otro lado, es claro que el fenómeno catalítico en la catálisis heterogénea tiene lugar en la superficie, donde los átomos metálicos están expuestos, por ejemplo en las vacancias de azufre o en los bordes de las estructuras laminares de  $\text{MoS}_2$  y  $\text{WS}_2$ . Así, la información que se pueda obtener de la superficie activa y de las propiedades electrónicas del cristal nos ayudará a tener un mejor conocimiento de los mecanismos para las reacciones HDS.

En busca de tener mejor idea de los factores electrónicos responsables del comportamiento catalítico de los SMT  $3d$ , realizamos un estudio sistemático de la estructura electrónica tanto del cristal como de la superficie (001) de estos sulfuros. Todos los cálculos presentados se hicieron dentro del marco de la teoría de funcionales de la densidad en la aproximación LMTO-ASA (ver Capítulo 2 para detalles del método).

Nuestra hipótesis de trabajo es que las diferencias en la actividad catalítica que presentan los SMT, pueden entenderse a partir del conocimiento de la estructura electrónica del SMT. En consecuencia, estudiamos la estructura electrónica del metal en el cristal y, la estructura electrónica del metal en la superficie. Nos interesa analizar los cambios que se dan en la estructura electrónica del metal cuando el enlace metal-azufre se ha formado y cuando no hay tal. Consideramos que la variación de estos cambios a lo largo del periodo nos dará información acerca de la capacidad

del metal en la superficie para enlazarse con el azufre. Para ello hemos aislado lo que llamamos los estados electrónicos de la superficie. Específicamente, tomamos la diferencia entre la DOS total proyectada en el sitio metálico de la superficie y la DOS pero para el átomo metálico en el interior del material. Este procedimiento nos permite aislar y analizar el cambios en la posición de los estados electrónicos, que se dan en el proceso de formación de la superficie. En particular centraremos la atención en los estados alrededor del nivel de Fermi ya que se pueden relacionar con la reactividad del metal.

### 4.3 Cálculo de la estructura electrónica

Los sulfuros de TiS, VS, CrS, FeS, CoS y NiS regularmente adoptan una estructura cristalina tipo NiAs. Esta estructura es estable en el intervalo de temperaturas altas y puede coexistir con otras durante el proceso HDS. En este estudio empleamos modelos de los monosulfuros de la serie *3d* en la estructura cristalina tipo NiAs, aun para ScS, MnS CuS y ZnS que no cristalizan en este prototipo. Dado que el proceso catalítico tiene lugar en la superficie, donde los metales inducen los cambios en la estructura electrónica de la molécula orgánica que llevan al rompimiento de enlaces químicos, es conveniente el estudio de estos sitios metálicos.

Hay evidencia experimental [65] y computacional [66] que indica que los modelos de superceldas formados por unas cuantas capas de átomos, pueden usarse con confianza para investigar las propiedades electrónicas de las superficies. En este estudio usamos superceldas para modelar la superficie (001) de los sulfuros de los metales de transición *3d*. Se espera que la reconstrucción de la superficie no sea importante, puesto que los sulfuros de metales de transición presentan fuerzas de cohesión intensas [55]. Para tener una idea, considérese que la simulación de la relajación de la superficie (10 $\bar{1}$ 0) de MoS<sub>2</sub>, muestra que el máximo desplazamiento del Mo superficial es de  $\sim 0.05$  Å respecto a la que le correspondería sin relajación [56]. Adicionalmente, habrá que considerar que en la superficie la quimisorción de la molécula orgánica tendrá lugar en forma tal que la esfera de coordinación del metal

guarde semejanza la que éste tendría en el interior del material. Este argumento, que se ha empleado para justificar la validez de que la estructura electrónica del cristal se relaciona con la actividad catalítica de la superficie del sulfuro [55], y respalda la idea de que la superficie no se reconstruye. Así, modelamos las superficies dejando a los átomos en las posiciones correspondientes a las que tendrían en el interior del material.

Para el cálculo de la estructura electrónica de los sulfuros cristalinos, usamos la Teoría de los Funcionales de la densidad (DFT) [15][18], siguiendo el esquema de Kohn y Sham. La estructura electrónica se resuelve de manera autoconsistente, considerando que los electrones se encuentran afectados por el potencial periódico efectivo producido por los núcleos. La aproximación que se usa para el funcional local de intercambio y correlación es aquella parametrizada por Hedin y Lundqvist [67] y por von Barth y Hedin [26]. En particular utilizamos el método de orbitales de muffin-tin (LMTO) con la aproximación de las esferas atómicas (ASA), tal y como esta implementado en el paquete ESOCS-4.000 [32]. En la solución de la ecuación monoeléctrica de Schrödinger, ESOCS toma la aproximación de muffin-tin para el potencial y las soluciones son combinaciones lineales de orbitales de muffin-tin. Para obtener una función de onda conveniente para el estudio de sistemas extendidos, tales como cristales y superficies, se imponen las condiciones periódicas a la frontera. Se sabe que la aproximación LDA predice energía de cohesión mas altas que las experimentales y que las constantes de red son subestimadas, no obstante, al emplear los parámetros experimentales de las constantes de red consideramos que LDA dará resultados razonables de la estructura electrónica. Es bien sabido que para el tipo de metales estudiados (serie  $3d$  y Mo) las correcciones por efectos relativistas no son necesarias.

Para ScS, TiS, VS, CuS y ZnS, los cálculos se realizaron empleando un esquema de espín compensado, mientras que para los sistemas CrS-NiS se hicieron con espín polarizado. La densidad de estados calculada se proyecta por momento angular y por sitio atómico. El análisis de resultados se enfoca en el comportamiento de

esta propiedad alrededor del nivel de Fermi y en sus variaciones entre los modelos de bulto y los de superficie. El conjunto de orbitales usados para los estados de valencia en el código del programa ESOCS, incluye orbitales  $4s$ ,  $4p$  y  $3d$  en los sitios correspondientes al metal. Aunque los orbitales de valencia típicos para los sitios de azufre incluyen  $3s$ ,  $3p$  y  $3d$ , encontramos que las bandas asociadas con el orbital  $3s$  del azufre quedan muy por debajo del nivel de Fermi (en el intervalo de  $-15$  a  $-13$  eV) así que consideramos estos orbitales como estados internos del átomo (core). De esta manera, los orbitales  $3p$  y  $3d$  constituyen los estados de valencia y los orbitales  $4s$  se consideran pues la banda podría estar ocupada parcialmente.

Sabemos que no hay una definición única de las propiedades locales cuando se tratan sistemas moleculares o extendidos. Debido a esta limitación, los resultados acerca de las cargas y las poblaciones de los orbitales no deberán considerarse en un sentido cuantitativo, pero el análisis cualitativo de las tendencias podría ser útil para interpretar los resultados de los cálculos. La carga proyectada sobre los sitios atómicos para los estados de valencia se calcula de acuerdo con la ecuación:

$$Q_{l\nu\alpha} = \int_{-\infty}^{E_F} N_{l\nu\alpha}(\varepsilon) d\varepsilon \quad , \quad (4.1)$$

donde  $l$  es el índice para el momento angular,  $\nu$  indica el sitio atómico, y  $N_{l\nu\alpha}$  es la densidad de estados proyectada por espín sobre el sitio atómico para un momento angular específico. De aquí en adelante, nos referiremos a  $N_{l\nu\alpha}$  como la población orbital de espín del sitio atómico. A partir de estas poblaciones el cálculo del momento magnético es:

$$m_\nu = \sum_l (Q_{l\nu\alpha} - Q_{l\nu\beta}) \quad (4.2)$$

#### 4.4 Modelos estructurales

Los modelos para cristal se construyeron tomando como base la estructura cristalina del NiAs. Una celda unitaria de tipo NiAs, grupo espacial  $P6_3/mmc$  (191) contiene

dos átomos de metal en la posición 2a (0, 0, 0) (notación de Wyckoff) y dos átomos de azufre en la posición 2c ( $2/3, 1/3, 1/4$ ), como se muestra en la Fig. 4.1. De manera general, la celda unitaria contiene dos veces la fórmula unitaria del material. Los átomos del metal de transición están centrados en octaedros distorsionados formados por los átomos de azufre, mientras que los iones azufre tienen coordinación trigonal con el metal. Estos átomos de azufre forman una estructura densamente empacada en un arreglo hexagonal.

Los parámetros para los modelos del interior del material y los radios de muffin-tin tanto del metal como del azufre se listan en la Tabla I. ESOCS calcula automáticamente los radios de muffin-tin del catión y del anión dentro de las celdas unitarias del material utilizando la aproximación de Vegard [68]. Dicha aproximación considera que el tamaño de los átomos, en la celda unitaria de un compuesto, es similar al tamaño que tendrían en el sólido elemental. Dentro de la aproximación de Vegard, el radio de las esferas atómicas es el que se tendría para el sólido elemental. Estos radios se ajustan posteriormente para cumplir con la aproximación ASA, empleando información del módulo másico de los materiales elementales para decidir cual de las esferas atómicas deberá cambiar más su radio.

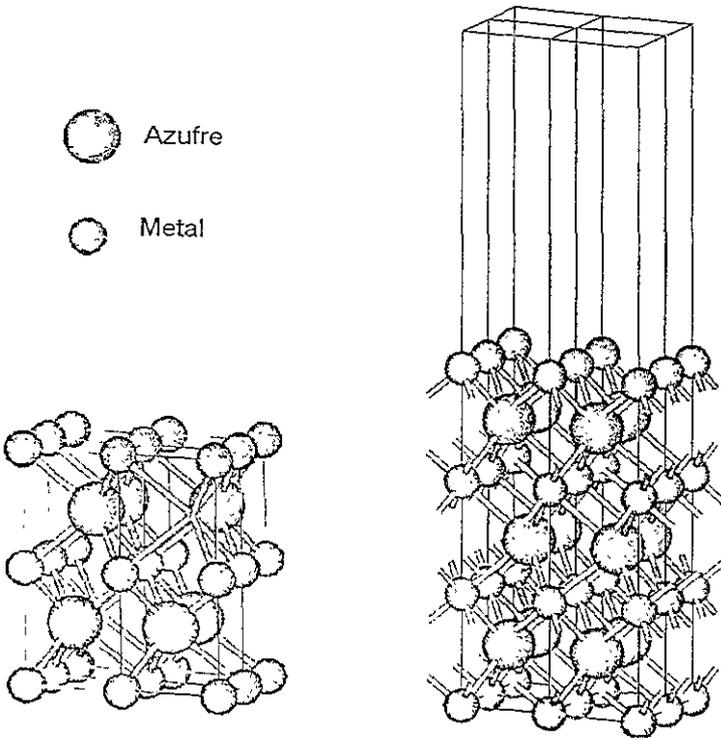


Figura 4.1 Izquierda: estructura tipo NiAs para el cálculo de los cristales Derecha: supercelda para modelar la superficie (001) Ver texto para detalles.

Sulfuro	Parámetros de la red (Å)		Radios de muffin-tin (Å)		
	Cristal		Superficie	$R_M$	$R_S$
	a	c	c		
ScS	3.299	6.380	19.140	1.51024	1.55131
TiS	3.299	6.380	19.140	1.48433	1.57507
VS	3.340	5.785	17.355	1.39698	1.58008
CrS	3.440	5.670	17.010	1.36855	1.63526
MnS	3.976	6.432	19.296	1.58362	1.87004
FeS	3.501	5.807	17.421	1.34687	1.70017
CoS	3.367	5.160	15.480	1.30415	1.56445
NiS	3.420	5.315	15.945	1.32743	1.59887
CuS	3.961	6.722	20.166	1.54419	1.93278
ZnS	3.811	6.234	18.702	1.58832	1.74927

Tabla I Parámetros de red y radios de muffin-tin empleados en el cálculo.  
Ver texto para la asignación de los parámetros de red.

Para TiS, VS, CrS, FeS, CoS y NiS empleamos los parámetros experimentales de la celda [69]. Para ScS, MnS, CuS y ZnS, supusimos una red hexagonal tipo NiAs, lo que corresponde a una estructura hipotética, los parámetros de la celda se asignaron como sigue. Para ScS, los parámetros de la celda fueron tomados como iguales a aquellos de la celda del TiS, dado que Sc está a un lado de Ti en la tabla periódica el radio iónico deberá ser muy similar (considere los radios iónicos de Pauling para  $Sc^{+1}=1.06 \text{ \AA}$  y  $Ti^{+1}=0.96 \text{ \AA}$  [70]). Para MnS, empleamos los parámetros de la forma gamma. también hexagonal, que cristaliza en una estructura tipo wurtzita. Los parámetros del CuS se tomaron del prototipo de covalita. el cual tiene una celda hexagonal. Finalmente, para ZnS empleamos los parámetros de la estructura tipo wurtzita [69]. En todos los cálculos los átomos se supusieron fijos en sus posiciones cristalográficas de equilibrio. Es necesario señalar que se consideró buscar los parámetros de red de equilibrio para estos últimos cuatro sulfuros (ScS, MnS, CuS y ZnS), pero se presentan dos inconvenientes: 1) si se varía el tamaño de la celda para un radio fijo de las esferas atómicas será necesario agregar esferas vacías

para mantenerse dentro del intervalo de validez del método (el espacio vacío no debe ser mayor del 15% del volumen de la celda) y, 2) si se deja libre el volumen de las esferas atómicas cuando se varían los parámetros de la celda entonces rápidamente se incrementa su traslape haciendo de nuevo necesario introducir esferas vacías para disminuir este traslape. En cualquiera de los casos la presencia de esferas vacías producen cambios abruptos en las curvas de energía.

Para modelar las superficies, en este caso la superficie (001), empleamos el modelo de superceldas (Fig. 4.1). Estas superceldas están formadas por siete capas de átomos, que forman la loza atómica y cinco capas de esferas vacías, que llenan el espacio entre las lozas atómicas. Las esferas están colocadas en posiciones que continúan el arreglo de la red hexagonal de NiAs. Empleamos este modelo puesto que, cuando estudiamos la convergencia de la DOS respecto al grosor de la loza atómica, encontramos que estas siete capas atómicas eran suficientes. Por otro lado, la separación usada entre las lozas atómicas produce una acumulación de carga del orden de  $10^{-3}$  electrones en las esferas más alejadas de la superficie. Los radios de muffin-tin de las esferas atómicas, en estos modelos de superficie, tienen los mismos valores que en los correspondientes modelos del interior del material. Los radios de las esferas vacías se ajustan para cumplir la aproximación de las esferas atómicas (ASA)[30]. En la Tabla I se muestran los valores de los parámetros de las celdas utilizadas para los modelos de superficie. Note que solamente se ha cambiado el valor del parámetro  $c$  respecto a los modelos para el interior del material. Como se explicó los sulfuros de metales de transición presentan fuerzas de cohesión intensas [55], por lo que ni reconstrucción ni la relajación de la superficie tendrían efectos notables sobre su estructura electrónica y no fueron consideradas en nuestros modelos.

#### 4.5 Resultados y discusión

El perfil de la actividad catalítica de los sulfuros como función de la posición del metal en un periodo contiene información acerca del enlace metal-azufre. Es claro entonces que el análisis de la estructura electrónica, tanto del metal como del azufre

en el interior del material, puede dar información de los estados electrónicos que participan en el enlace. Adicionalmente, el análisis de los estados electrónicos de los átomos en la superficie debería ampliar la visión que se tiene de la naturaleza del enlace metal-azufre, puesto que el fenómeno catalítico toma lugar en la superficie del material, y el estudio de la estructura electrónica del átomo insaturado ayudaría a entender su actividad catalítica. En seguida se presentan y discuten los resultados obtenidos en esta parte del estudio.

La Figura 4.2 condensa los resultados obtenidos para la DOS proyectada por sitio metálico en la primera columna, por sitio de azufre en la segunda columna y por fórmula unitaria en la tercer columna. Estos resultados se obtuvieron de la siguiente manera:

1) La estructura electrónica de los sistemas ScS, TiS, VS, CuS y ZnS se calculó sin polarización de espín. La DOS proyectada por momento angular y por sitio atómico se presenta en las Figuras 4.5, 4.6, 4.7, 4.23 y 4.24, incluidas al final del capítulo. Cada figura presenta tres paneles el primero presenta la DOS por fórmula unitaria (global), que se obtiene de sumar la DOS (total) proyectada por sitio atómico. El segundo panel muestra la DOS proyectada en el sitio del azufre y descompuesta por momento angular. El tercer panel contiene las proyecciones de la DOS por momento angular y por sitio atómico para el metal. En todos los casos la línea vertical al centro indica el nivel de Fermi. Las curvas de DOS total por sitio atómico y la DOS global por fórmula unitaria son las que se presentan en la Fig. 4.2.

2) La estructura electrónica de los sistemas CrS, MnS, FeS, CoS y NiS se calculó bajo el esquema de espín polarizado. Para estos sistemas mostramos las curvas de DOS proyectada por sitio atómico, por momento angular y por espín en las Figuras 4.8, 4.9, 4.11, 4.12, 4.14, 4.15, 4.17, 4.18, 4.20 y 4.21. El panel superior de estas Figuras muestra la DOS total por sitio atómico, la cual se obtiene de sumar las contribuciones de ambos espines y su proyección por momento angular. El segundo panel de estas figuras contiene las proyecciones por sitio atómico y por momento angular de la DOS para el espín alfa. El último panel presenta las correspondientes

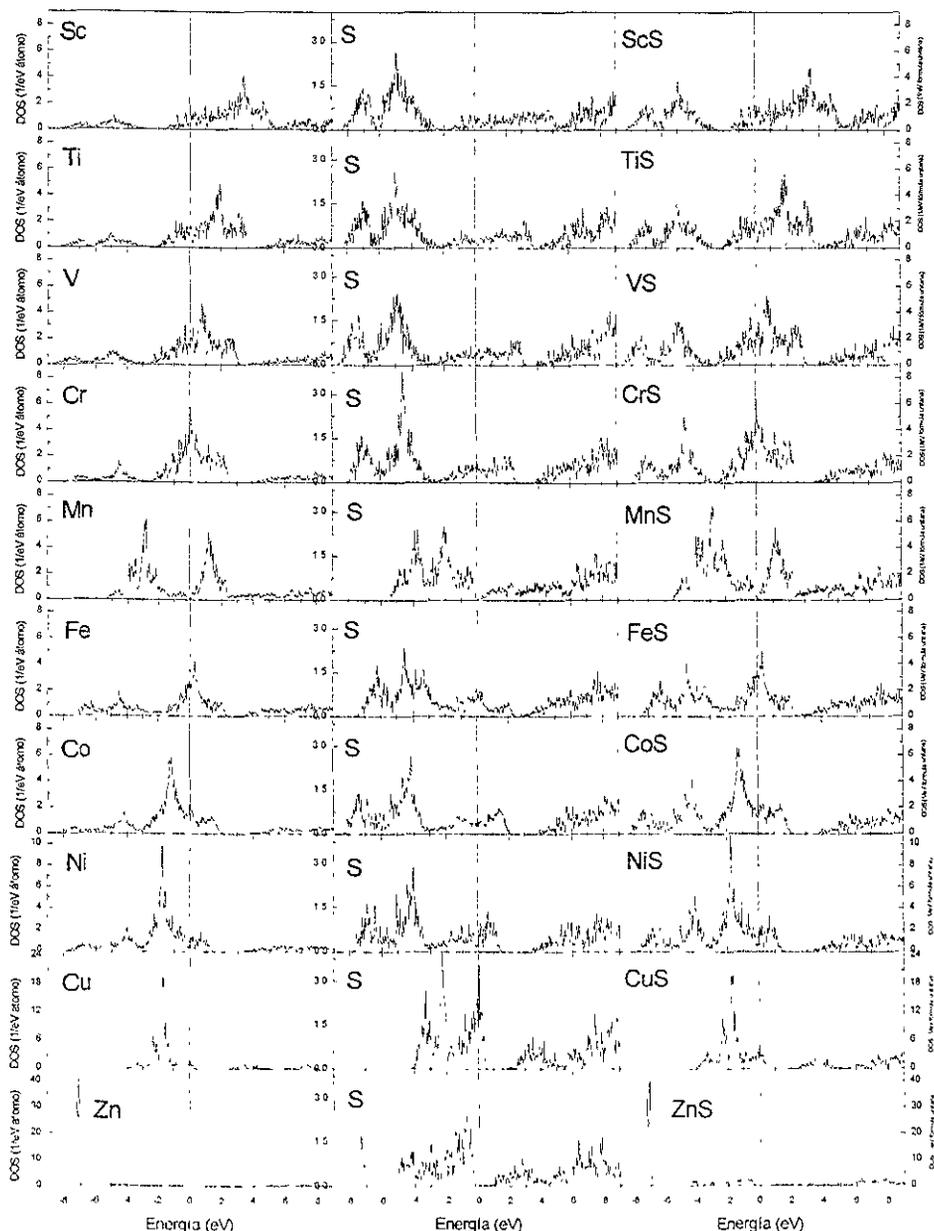


Figura 4.2 Curvas de DOS para los monosulfuros. Columna 1: DOS parcial proyectada en los sitios del metal. Columna 2. DOS parcial para los sitios del azufre (nótese el cambio de escala). Columna 3: DOS por fórmula unitaria. Las líneas verticales para  $E_F = 0$  indican el nivel de Fermi

proyecciones por sitio atómico y por momento angular de la DOS para el espín beta. De estas figuras se toma el cuadro superior (la proyección de la DOS por sitio atómico y momento angular) y se reúnen en las Figuras 4.10, 4.13, 4.16, 4.19 y 4.22, donde además se presenta la DOS global por fórmula unitaria. Finalmente, Las DOS totales por sitio atómico y las DOS globales por fórmula unitaria se condensan en la Fig. 4.2.

A partir del análisis de las proyecciones por momento angular en los sitios atómicos, podemos establecer las contribuciones a la DOS presentada en la Fig. 4.2. La DOS proyectada en el sitio atómico de azufre produce, para siete de los diez sulfuros estudiados, un patrón donde la región de menor energía (desde  $-8\text{eV}$  a  $-3\text{eV}$ ) queda terminada principalmente por las contribuciones  $3p$  del azufre. Los estados  $3d$  del metal son responsables de estados que aparecen en la región de alta energía para el Sc (con un máximo alrededor de  $3\text{eV}$ ) y que conforme se avanza a lo largo del periodo se van localizando en regiones de menor energía (aproximadamente  $-7\text{eV}$  para el caso del Zn). También se identifica por encima de los  $4\text{eV}$ , una banda formada principalmente por los estados  $3d$  del azufre con contribuciones  $4s$  y  $3p$  del metal de transición. La Figuras, incluidas al final del capítulo muestran con detalle la descomposición por sitio atómico, por momento angular y por espín para cada sulfuro estudiado.

Desde ScS hasta CrS, la DOS proyectada muestra que el pico más alto de la banda  $3d$  del metal se desplaza desde la derecha hacia el nivel de Fermi. Debido al desdoblamiento de los estados electrónicos producido por la polarización de espín la DOS del MnS muestra dos picos (ver Fig. 4.11). CrS y MnS representan los casos extremos de comportamiento de la actividad catalítica: máxima para CrS y mínima para MnS. Las DOS de estos dos compuestos también muestran comportamientos extremos: para el CrS la máxima DOS está justo en el nivel de Fermi y para el MnS la mínima DOS está en el nivel de Fermi. Desde FeS a ZnS el pico más alto es movido a partir de su posición justo arriba del nivel de Fermi para FeS hacia regiones de menor energía. Es notable como la banda  $3p$  del azufre permanece localizada en la

región de energía de  $-8\text{eV}$  a  $-3\text{eV}$ , excepto para MnS, CuS y ZnS, donde aparece justo abajo del nivel de Fermi. El traslape de las bandas  $3p$  del azufre y  $3d$  del metal varía conforme la banda  $3d$  del metal se va llenando. De la Fig. 4.2, observamos que el MnS, que tiene el mínimo de actividad catalítica, muestra la DOS más pequeña al nivel de Fermi, a juzgar por este parámetro se esperaría una baja actividad también para el ZnS.

•

Metal	Carga positiva	$l=0$	$l=1$	$l=2$	$l=3$	Total
Sc	0.656	0.274	0.458	1.497	0.113	2.343
	0.861	0.316	0.298	1.465	0.060	2.139
Ti	0.760	0.287	0.455	2.402	0.096	3.240
	0.907	0.320	0.303	2.419	0.050	3.093
V	0.955	0.268	0.408	3.287	0.082	4.045
	1.061	0.268	0.276	3.356	0.040	3.939
Cr	1.076	0.262	0.361	4.238	0.062	4.924
	1.107	0.257	0.258	4.347	0.030	4.893
Mn	1.064	0.368	0.389	5.127	0.052	5.936
	0.953	0.414	0.269	5.339	0.026	6.047
Fe	1.171	0.294	0.350	6.139	0.045	6.829
	1.103	0.310	0.242	6.324	0.021	6.897
Co	0.816	0.338	0.426	7.361	0.059	8.184
	0.920	0.290	0.260	7.503	0.026	8.080
Ni	0.778	0.365	0.438	8.364	0.055	9.222
	0.848	0.319	0.266	8.542	0.024	9.152
Cu	0.788	0.418	0.326	9.437	0.031	10.212
	0.701	0.461	0.200	9.623	0.014	9.667
Zn	0.672	0.678	0.598	9.981	0.072	11.328
	0.700	0.980	0.374	9.910	0.036	11.300

Tabla II Carga total del ion metálico, poblaciones por momento angular y totales. El primer renglón es para el interior del material y el segundo para la superficie.

Antes de continuar con el análisis de la Fig. 4.2 consideremos la Tabla II. La cual presenta la carga total sobre el ion metálico, las poblaciones por momento angular y las poblaciones totales calculadas utilizando la ecuación (4.1). Los valores de la

carga positiva sobre el ion metálico, presentados en la segunda columna, muestran un comportamiento similar al encontrado para las bandas. Desde escandio hasta cromo la carga positiva va de 0.656 a 1.076, para manganeso la carga decrece ligeramente a 1.064. Después, desde hierro hasta níquel la carga sobre el metal disminuye desde 1.171 a 0.778. El cobre tiene una carga de 0.788 mientras que el Zn tiene una carga de 0.671. La carga proyectada por momento angular en los sitios metálicos (Tabla II) revela ligeras variaciones cuando se analiza para las capas  $s$  y  $p$  desde escandio hasta cobre. El Zn muestra el valor más grande para las poblaciones de las capas  $s$  y  $p$ . Un incremento monótono de la carga se encuentra para el caso de la capa  $d$  a lo largo de la serie. Como se puede observar, difícilmente surge una relación entre los valores encontrados para las poblaciones y las variaciones en la actividad HDS de los sulfuros.

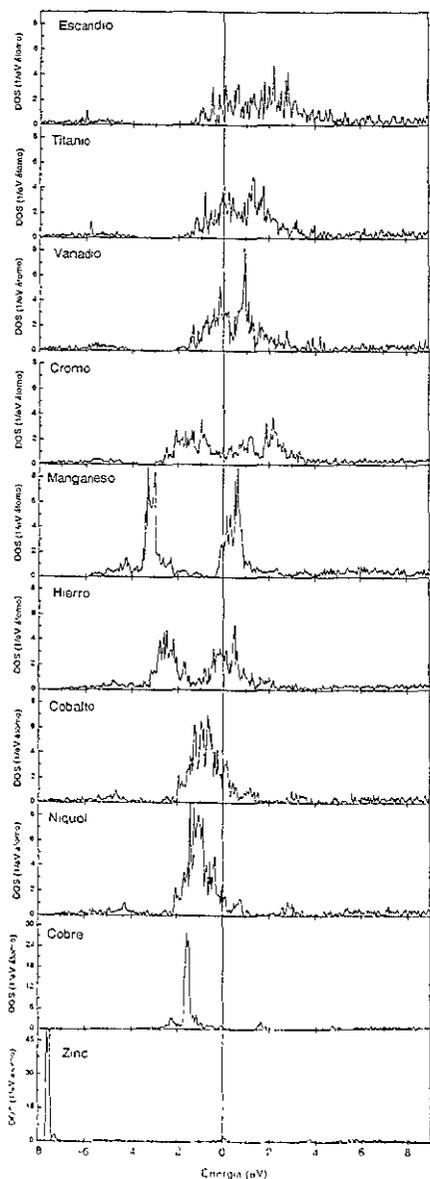
La inclusión de la polarización de espín en los cálculos para el interior del material no tiene efecto sobre la DOS calculada para CrS, y resulta esencialmente la misma que la calculada en el esquema de espín no polarizado (Fig. 4.8). El momento magnético calculado para CrS utilizando la ecuación (4.2) es prácticamente cero ( $-2 \times 10^{-5} \mu_B$ ), estos resultados se reúnen en la Tabla III. Para MnS, el cálculo indica que tiene el máximo momento magnético en la serie del CrS al NiS. A saber,  $4.55 \mu_B$  por sitio de Mn y  $0.44 \mu_B$  por sitio de azufre. Se reportaron resultados comparables en el estudio de la estructura electrónica de  $\alpha$ -MnS a nivel DFT [72],  $4.60 \mu_B$  por sitio de Mn. Para FeS los resultados de la polarización de espín produce un momento magnético de  $2.90 \mu_B$  y  $0.28 \mu_B$  sobre los sitios de Fe y S, respectivamente. Finalmente, CoS y NiS exhiben momentos magnéticos no significativos y, al no haber desdoblamiento de espín, sus densidades de estado son muy similares a aquellas que se obtuvieron anteriormente con cálculos de espín compensado [56]. [72].

Regresando a la Fig. 4.2. de la última columna podemos evaluar la diferencia de energía  $\Delta E_{p-d}$  entre el pico más alto de la banda  $3p$  del azufre y el pico  $3d$  de la banda del metal, cuyo valor puede ser considerado como una medida de la covalencia del enlace [55]. SeS y TiS aparecen como los compuestos más iónicos, puesto que ellos

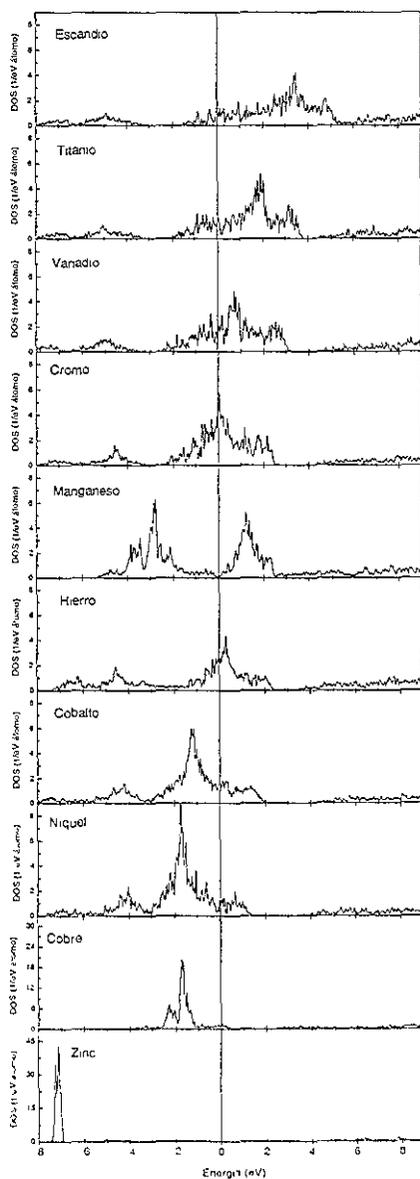
tienen la mayor  $\Delta E_{p-d}$  en la serie,  $\sim 8.3\text{eV}$  y  $\sim 6.9\text{eV}$ , respectivamente. Conforme el número atómico se incrementa la covalencia del enlace es también incrementada  $\Delta E_{p-d}$  va desde  $\sim 8.3\text{eV}$  en ScS hasta  $\sim 4.6\text{eV}$  en CrS. La fuerte polarización de espín del MnS produce una banda  $3d$  con dos picos; el pico en la región de estados ocupados se traslapa completamente con la banda  $3p$  del azufre la cual además, en comparación con los compuestos precedentes, es desplazada a regiones más altas de energía (desde  $-5\text{eV}$  hacia el nivel de Fermi). Junto con una DOS casi nula al nivel de Fermi para MnS, encontramos que el  $\Delta E_{p-d}$  tiene un valor pequeño de  $\sim 1.0\text{eV}$  y en consecuencia un carácter covalente grande. Este carácter covalente grande estaría relacionado con su baja actividad catalítica.

La serie de FeS, CoS y NiS también muestra desplazamientos en la banda  $3d$  del metal hacia las regiones bajas de energía, y nuevamente la banda  $3p$  correspondiente al azufre permanece estática como los casos ScS-CrS. En consecuencia, el carácter covalente del enlace M-S se incrementa al ir de FeS a NiS, el  $\Delta E_{p-d}$  decrece desde  $\sim 4.8\text{eV}$  en FeS hasta  $\sim 2.2\text{eV}$  en NiS. El CuS muestra una banda  $3p$  del azufre parcialmente llena y el valor del  $\Delta E_{p-d}$  es de  $0.58\text{eV}$ . Finalmente, ZnS tiene una banda  $3d$  completamente ocupada y los estados  $3d$  del Zn se encuentran a energías menores que los estados  $3p$  del azufre. Es claro que este comportamiento de los valores de  $\Delta E_{p-d}$  está relacionado con los cambios en el carácter covalente del enlace M-S causado por la contribución electrónica del metal.

La densidad de estados proyectada para los sitios metálicos, tanto del interior del material como de la superficie, se muestran en la Fig. 4.3. Nuevamente, la DOS reportada para los cálculos con espín polarizado es la suma de las contribuciones de ambos espines obtenida de la misma forma descrita para el caso del cristal. Las figuras 4.25, 4.26, 4.27 muestran las contribuciones por espín y momento angular a la DOS del átomo metálico en la superficie para Cr, Mn y Fe respectivamente. los casos de Co y Ni no se presentan pues no muestran momento magnético. Una comparación general de la DOS proyectada en el sitio metálico de la superficie con la correspondiente del interior del material, muestra que la primera es mayor alrede-



(a)



(b)

Figura 4.3 Densidades de estado proyectadas sobre los sitios atómicos. (a) Resultados para el metal expuesto en la superficie (001). (b) Resultados para el átomo de metal al interior del material

dor del nivel de Fermi, como es de esperarse debido a la pérdida de coordinación del metal. Excepciones son el CrS y el CuS. En el primer caso, el Cr en la superficie adopta un estado con un momento magnético de  $3.77\mu_B$ , que no existía en la condición del interior del material, ver Tabla III. Esta polarización de espín que se traduce en un desdoblamiento de la banda  $3d$ , contribuye a disminuir la DOS en el nivel de Fermi con respecto al interior del material, donde dicho desdoblamiento prácticamente no existe. Es interesante notar (Tabla III) que solamente el Cr sufre un apreciable cambio en el momento magnético al ir del interior del material a la superficie; probablemente la pérdida de coordinación del Cr en la superficie sea la responsable de la magnetización del metal. En el segundo caso la DOS proyectada en el sitio del Cu, al nivel de Fermi, cuando se encuentra en el interior del material, está formada principalmente por estado  $3p$ , como se discutió anteriormente. Sin embargo, para la situación de superficie, no encontramos esta contribución, en consecuencia, el valor de la DOS proyectada en el sitio de Cu en la superficie es menor al nivel de Fermi que en el interior del material.

Como en el caso del cristal, la carga positiva total sobre los sitios metálicos en la superficie, reportada en la Tabla II, se incrementa de Sc a Cr, ahora Cr tiene el máximo valor (1.107) comparado con los otros metales. De Fe a Zn la carga positiva decrece continuamente. En el caso de la carga proyectada por momento angular, el comportamiento es muy similar al de los sitios metálicos del interior del material. se encuentran ligeras variaciones para las poblaciones de las capas  $s$  y  $p$  al pasar de Sc a Cu, y el Zn muestra una mayor carga en su capa  $s$  así como en su capa  $d$ . Nuevamente, está presente un incremento monótono de la población tipo  $d$  al ir de Sc a Zn

		CrS	MnS	FeS	CoS	NiS
Metal	Cristal	$\sim 0$	4.55	2.90	0.14	$\sim 0$
	Superficie	3.77	4.29	2.96	$\sim 0$	$\sim 0$
Azufre	Cristal	$\sim 0$	0.44	0.28	0.01	$\sim 0$

Tabla III Momentos magnéticos de los sitios atómicos para el cristal y la superficie (001), los valores están en  $\mu_B$ .

Las diferencias entre las densidades de estados proyectadas en los sitios metálicos de la superficie y del interior del material están graficadas en la Fig. 4.4. Como apuntamos en la introducción al presente capítulo, este procedimiento nos permite detectar y analizar las contribuciones electrónicas del metal debido a la formación de la superficie que se dan en el proceso de formación de la superficie, en particular estamos interesados en aquellas contribuciones alrededor del nivel de Fermi. Estas variaciones podrían estar asociados con la actividad catalítica del centro metálico.

A partir de estas diferencias, podemos agrupar a ScS, TiS, VS y FeS como aquellos sulfuros donde el metal presenta variaciones moderadas en la DOS, justo alrededor del nivel de Fermi; nótese que los valores de la  $\Delta$ DOS resultante son pequeños respecto de los del cristal y/o la superficie. Cr tiene una menor DOS en su condición de superficie que en el interior del cristal, de ahí que la diferencia resulte en valores negativos. Este resultado no significa que no tenga estados electrónicos asociados con su reactividad (aquellos alrededor del nivel de Fermi) en la condición de superficie. CuS y ZnS forman otro grupo, éstos tienen contribuciones pequeñas de los estados electrónicos del metal a la DOS alrededor del nivel de Fermi. Finalmente, un comportamiento claramente contrastante se encuentra para MnS, cuando se le compara con CoS y NiS. Mn en la superficie exhibe una alta DOS justo por encima del nivel de Fermi, mientras que Co y Ni presentan alta densidad de estado justo por debajo del nivel de Fermi.

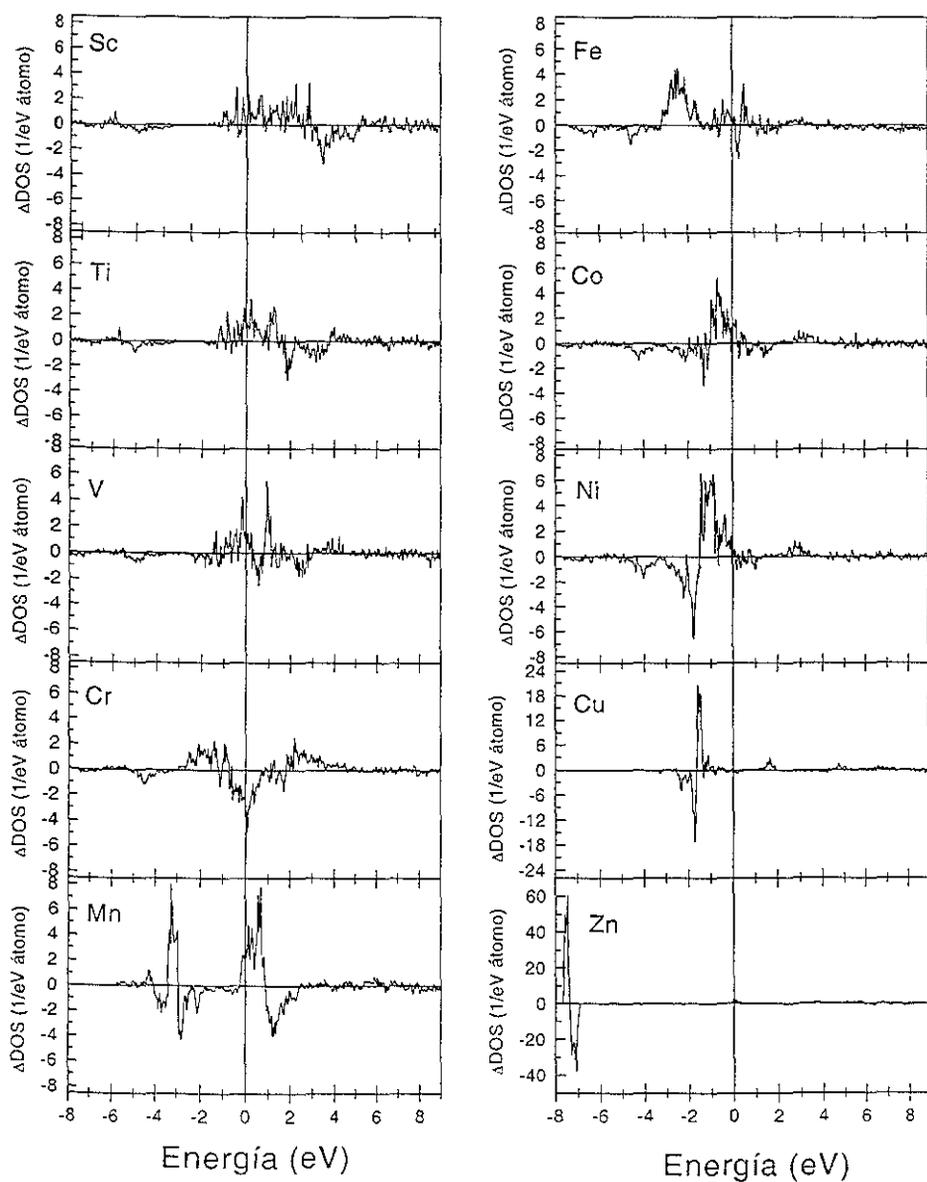


Figura 4.4 Diferencias entre la densidad de estados proyectada en el sitio metálico en la superficie menos la proyectada en el sitio metálico en el interior del material. Cu y Zn están en otra escala.

En la literatura aparece la propuesta que la reacción HDS procede vía un mecanismo de donación-retrodonación. La carga fluye desde el azufre de la molécula azufrada hasta un sitio con el metal expuesto en la superficie, posteriormente es retrodonada desde los estados  $d$  del metal hacia los orbitales moleculares de antienlace  $\pi^*$ -C-S de la molécula. De acuerdo a nuestra investigación, aún cuando el Mn podría jugar un papel importante como aceptor de carga, éste sería incapaz de completar el paso de la retrodonación del mecanismo, debido a la carencia de estados ocupados justo por debajo del nivel de Fermi. Además, MnS tiene un traslape de los estados  $3p$  del azufre con los estados  $3d$  del Mn grande así, que una vez que la molécula orgánica fuera adsorbida, se esperaría la formación de un enlace fuerte. Nuestros resultados también sugieren que tanto Co como Ni en la superficie favorecerían poco la captura de carga desde la molécula orgánica, debido a la carencia de una alta DOS justo por encima del nivel de Fermi, pero podrían estar involucrados en el paso de retrodonación puesto que presentan alta densidad de estados justo por debajo del nivel de Fermi. En este contexto, Co y Ni funcionarían como promotores favoreciendo el paso de retrodonación en el mecanismo de reacción. En el siguiente capítulo presentamos un estudio de los sulfuros bimetálicos de Co/MoS<sub>2</sub> y Ni/MoS<sub>2</sub> que apoyan esta hipótesis.

#### 4.6 Conclusiones

En esta etapa de nuestro trabajo, reportamos los estudios de la estructura electrónica del interior del cristal y de la superficie (001), para los monosulfuros de los metales de transición de la serie  $3d$ , en la estructura tipo NiAs. Los resultados obtenidos para el cristal, confirman la idea general que se tiene acerca de que la estructura electrónica del sulfuro está determinada por el mezclado de los estados  $3p$  del azufre y los  $3d$  del metal. Sin embargo, el análisis de la DOS de los sitios atómicos del interior del material solo permite correlacionar la actividad catalítica mínima, de MnS y de ZnS con su estructura electrónica. El análisis de parámetros como la diferencia de energía  $\Delta E_{p,d}$  y las poblaciones totales sobre los centros metálicos muestran consistencia con

los análisis de la DOS, en el sentido de mantener la misma tendencia a lo largo del periodo, excepto para el caso del MnS que muestra un comportamiento anómalo en la tendencia de cualquiera de los parámetros analizados.

Aunque por sí mismas las curvas de DOS de los sitios metálicos de la superficie no dan una descripción muy diferente de la estructura electrónica, los resultados encontrados para CrS advierten de la importancia que tienen este tipo de estudios comparativos; recordemos que sólo en la condición de superficie, el átomo metálico presenta magnetización.

El procedimiento para aislar la contribución de los estados electrónicos que aparecen cuando se forma la superficie, ayuda a interpretar desde otro punto de vista las variaciones de la actividad catalítica a lo largo del periodo. Nos permite asociar la existencia de estados por encima del nivel de Fermi del metal en la superficie con la posibilidad de aceptar carga. En contraste, la existencia de estados ocupados justo debajo del nivel de Fermi quedaría asociada con la posibilidad de retrodonar carga. Así, nuestra investigación aporta elementos para apoyar la propuesta de un mecanismo de donación/retrodonación para la reacción HDS.

Se sabe que la inserción de impurezas de Co o Ni promueven la actividad catalítica de sulfuros como el de molibdeno (Co/MoS<sub>2</sub> o Ni/MoS<sub>2</sub>). Las variaciones encontradas entre la DOS del sitio metálico en la superficie y el correspondiente al interior del material, sugieren que la presencia de una alta DOS en la región de estados ocupados, justo por debajo del nivel de Fermi, podría ser la responsable del efecto promotor, puesto que se favorecería un mecanismo de retrodonación para las reacciones de hidrodesulfuración.

El proceso de hidrodesulfuración ocurre en un sistema muy complejo y se involucra un gran número de variables. No es raro que nuestra interpretación falle en asociar una alta actividad catalítica para el CrS. se tendría que continuar con la investigación sobre este sistema en particular para encontrar las causas de su comportamiento como catalizador HDS.

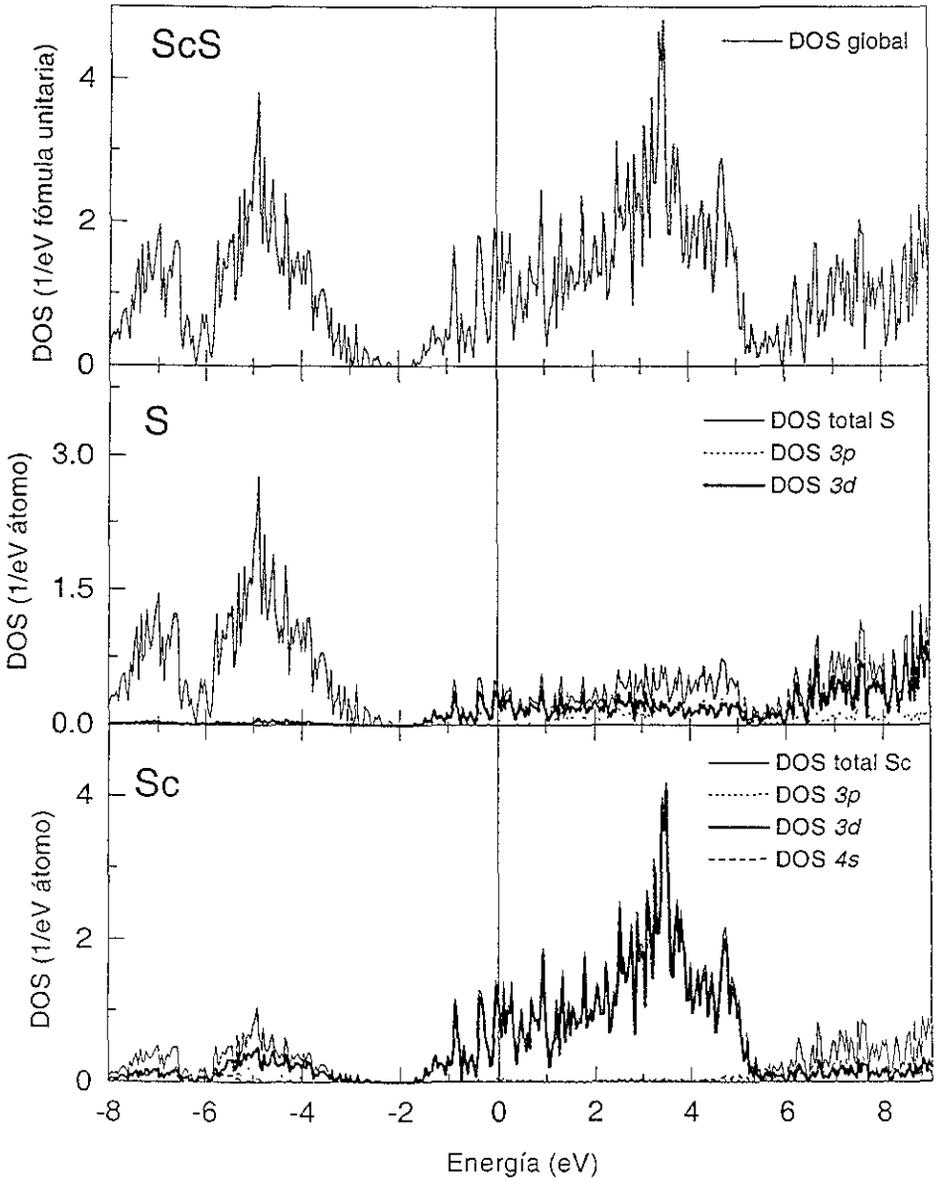


Figura 4.5 Densidad de estados descompuesta por momento angular y sitio atómico para el cristal de ScS

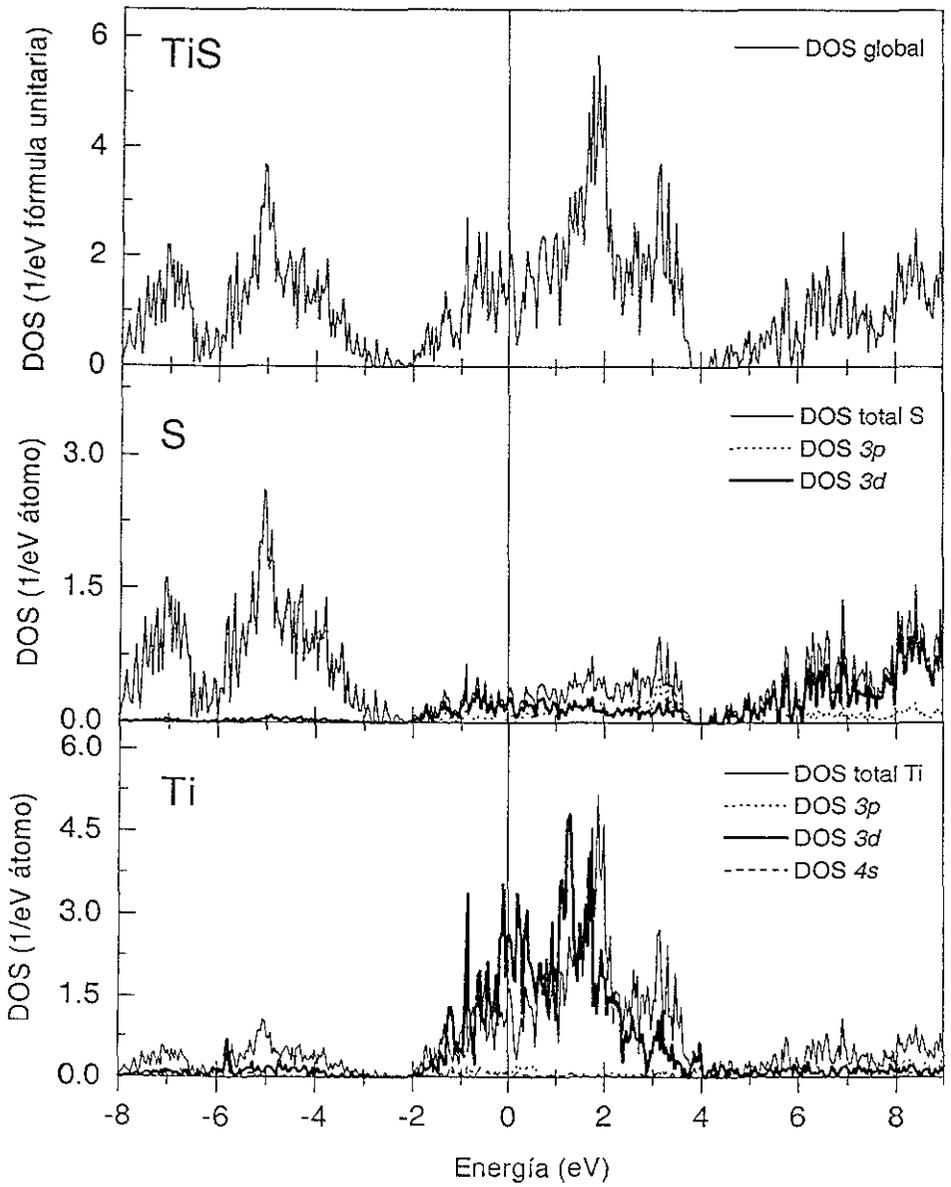


Figura 4.6 Densidad de estados descompuesta por momento angular y sitio atómico para el cristal de TiS

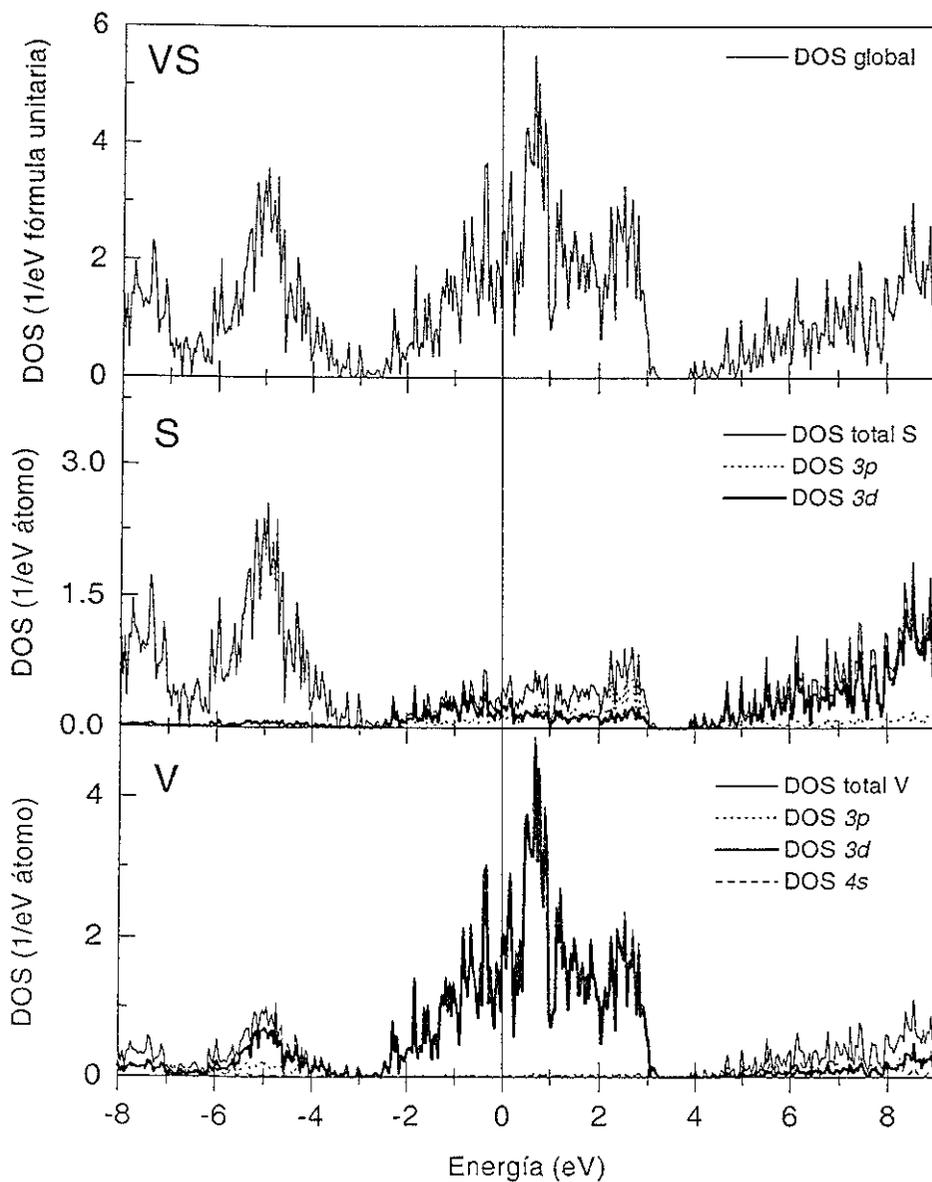


Figura 4.7 Densidad de estados descompuesta por momento angular y sitio atómico para el cristal de VS

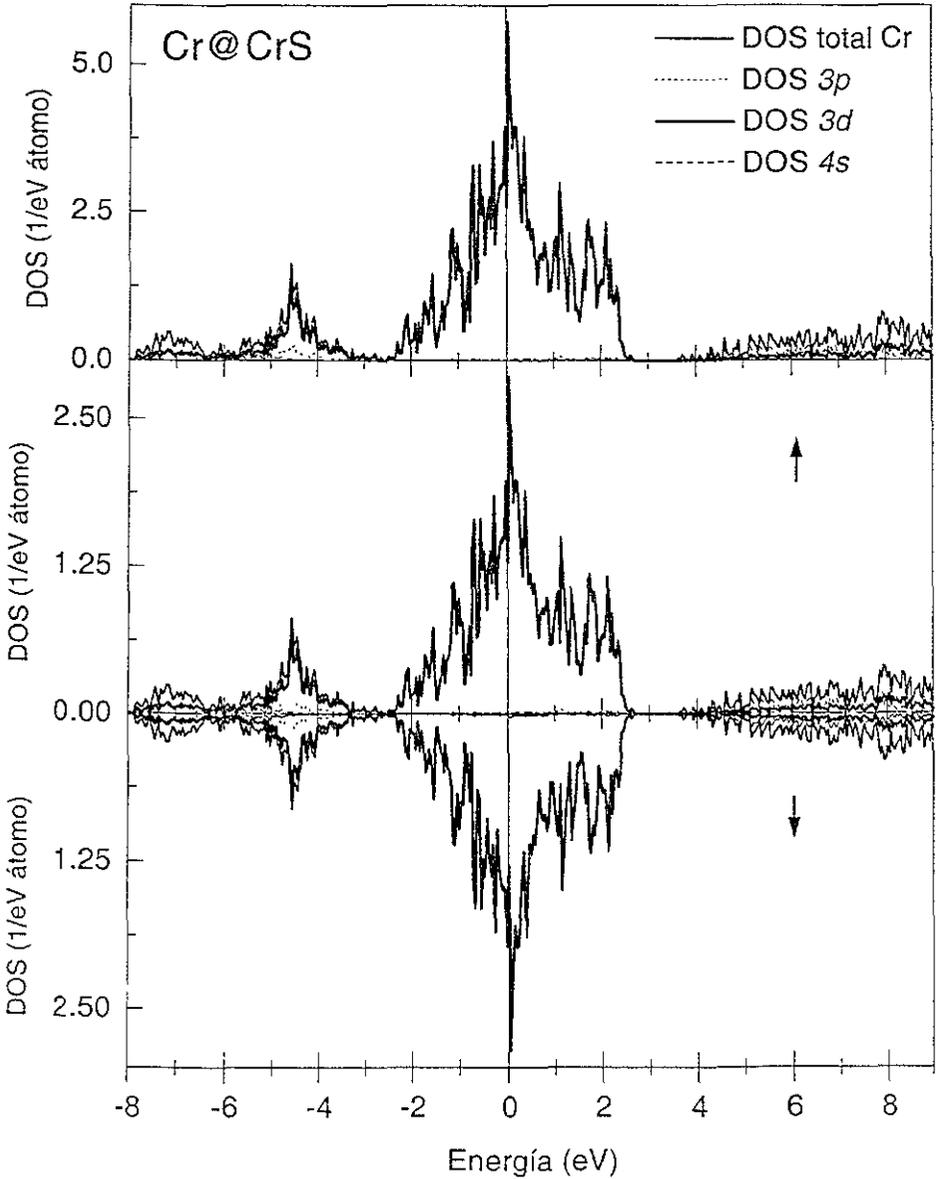


Figura 4.8 Densidad de estados proyectada por momento angular en el sitio atómico del Cr en CrS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

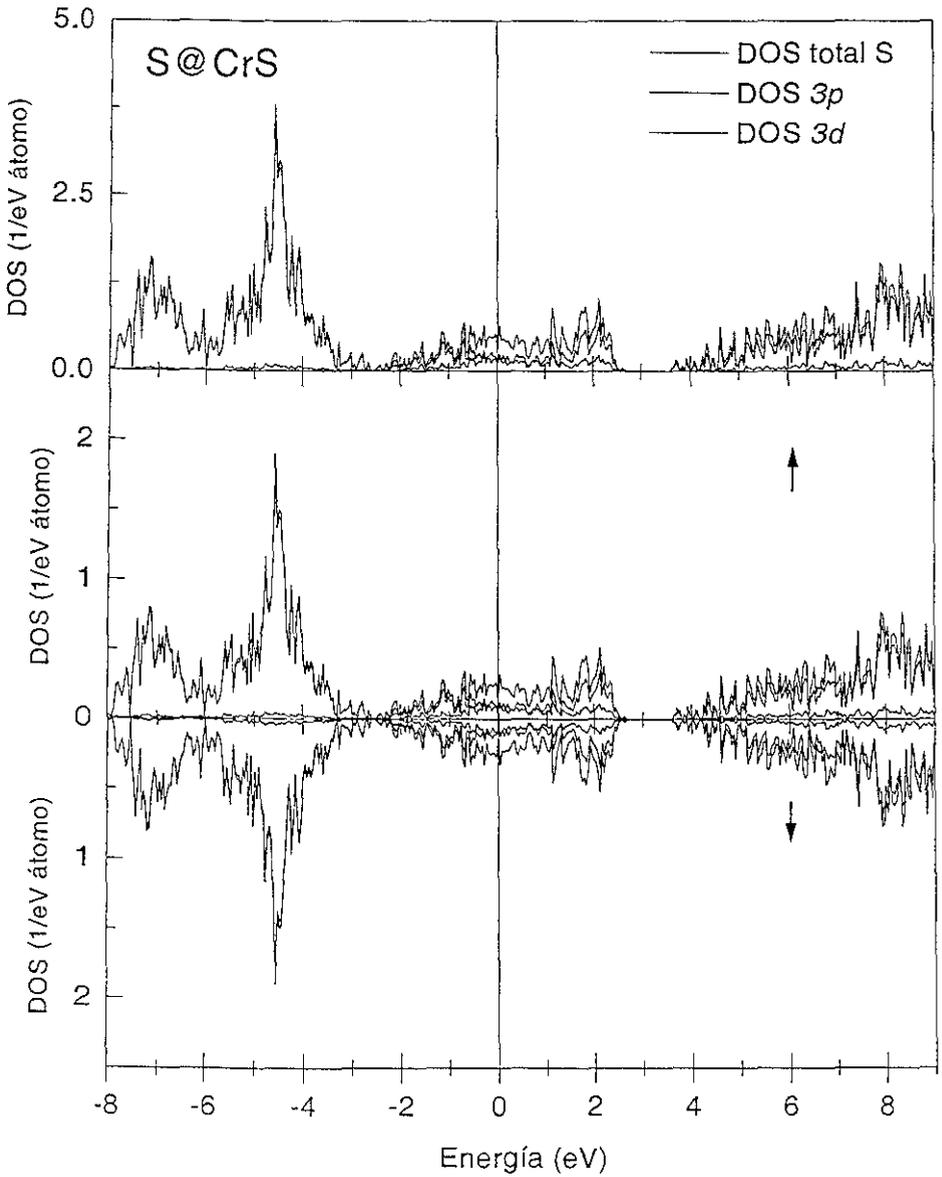


Figura 4.9 Densidad de estados proyectada por momento angular en el sitio atómico del S en CrS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico.

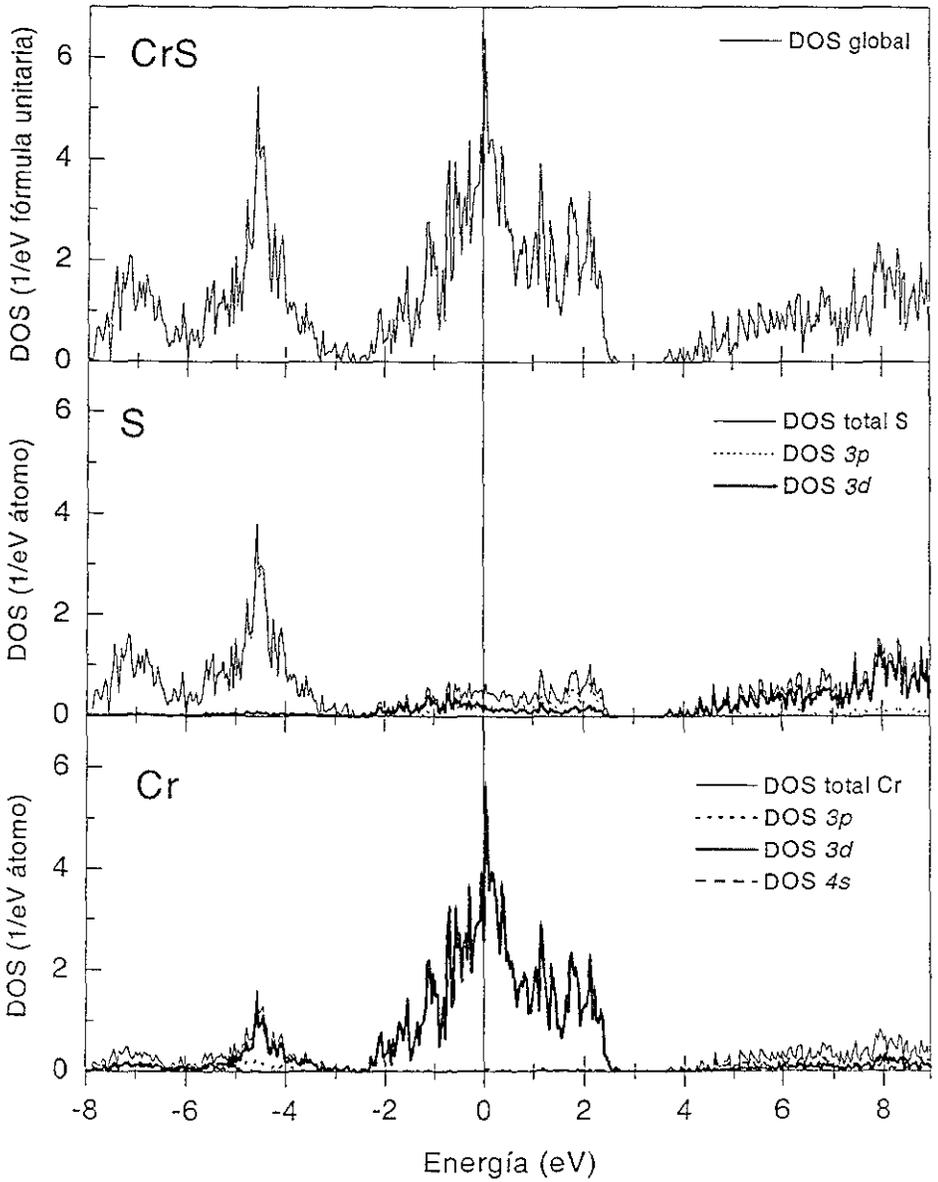


Figura 4.10 Densidad de estados descompuesta por momento angular y sitio atómico para el cristal de CrS

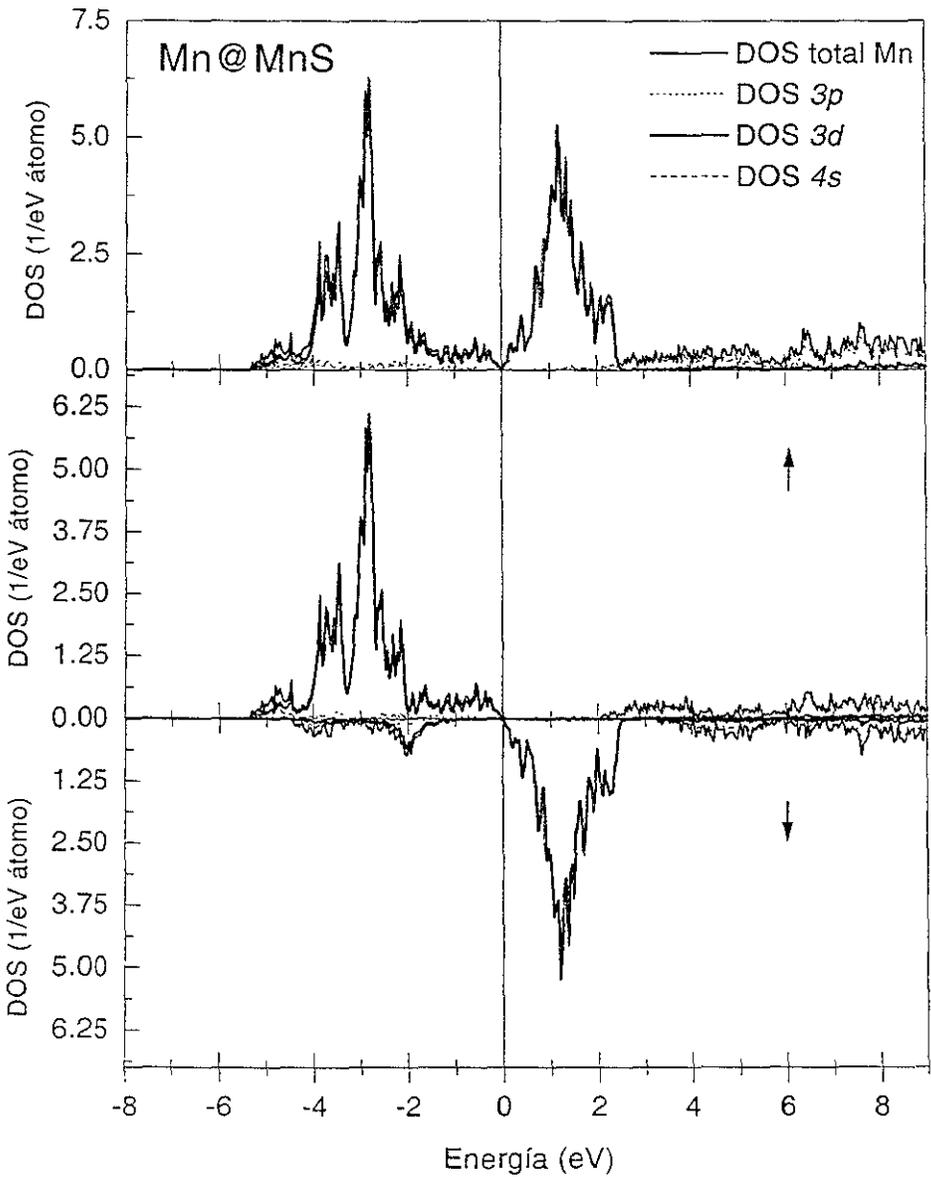


Figura 4.11. Densidad de estados proyectada por momento angular en el sitio atómico del Mn en MnS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico.

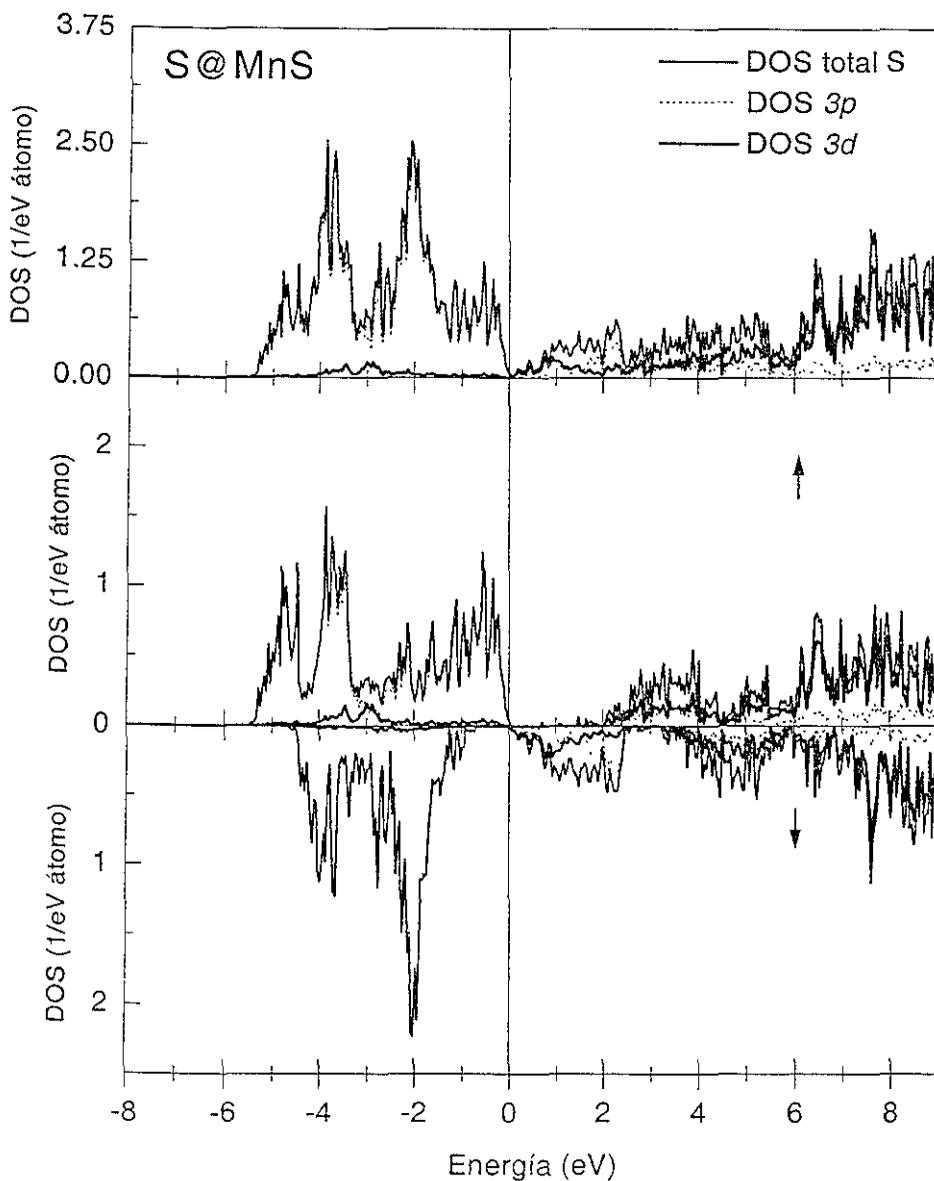


Figura 4.12 Densidad de estados proyectada por momento angular en el sitio atómico del S en MnS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico.

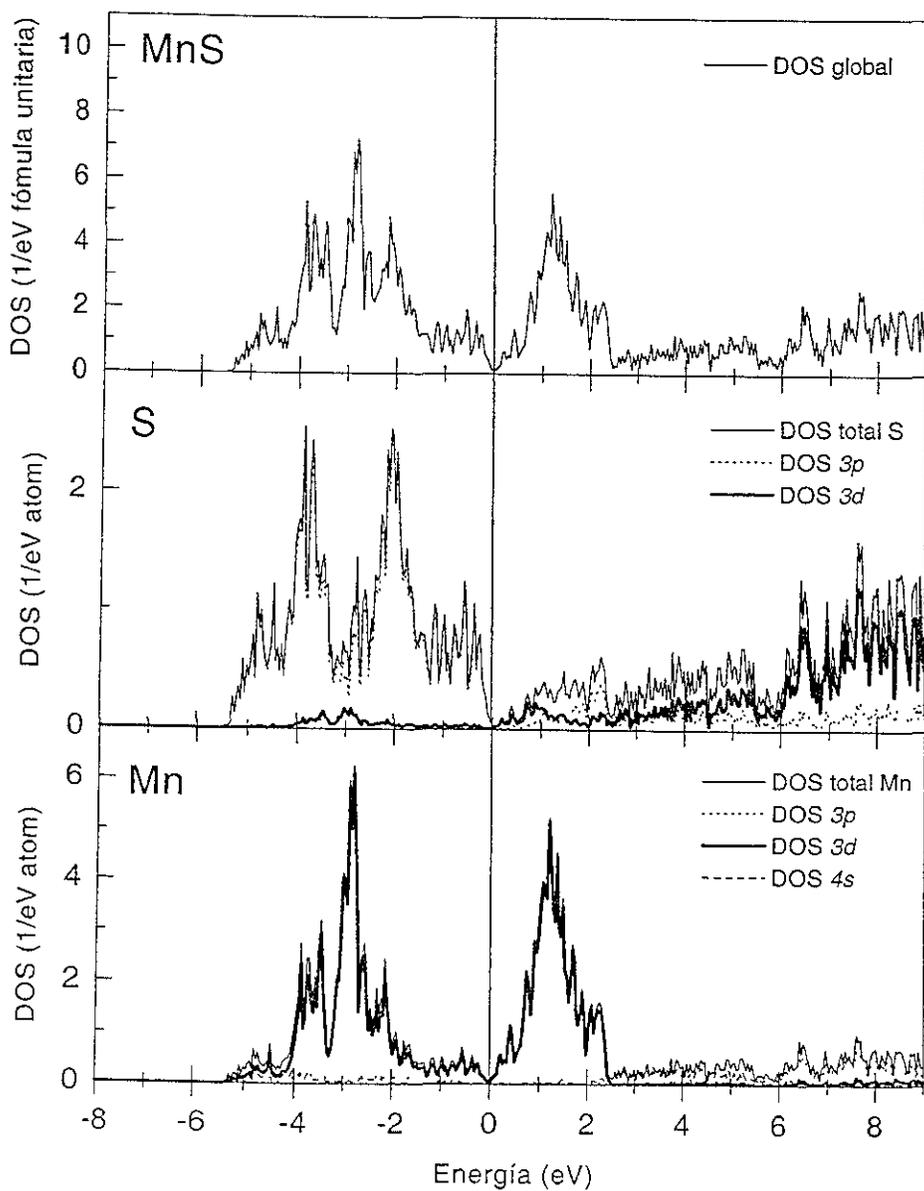


Figura 4.13 Densidad de estados descompuesta por momento angular y sitio atómico para el cristal de MnS

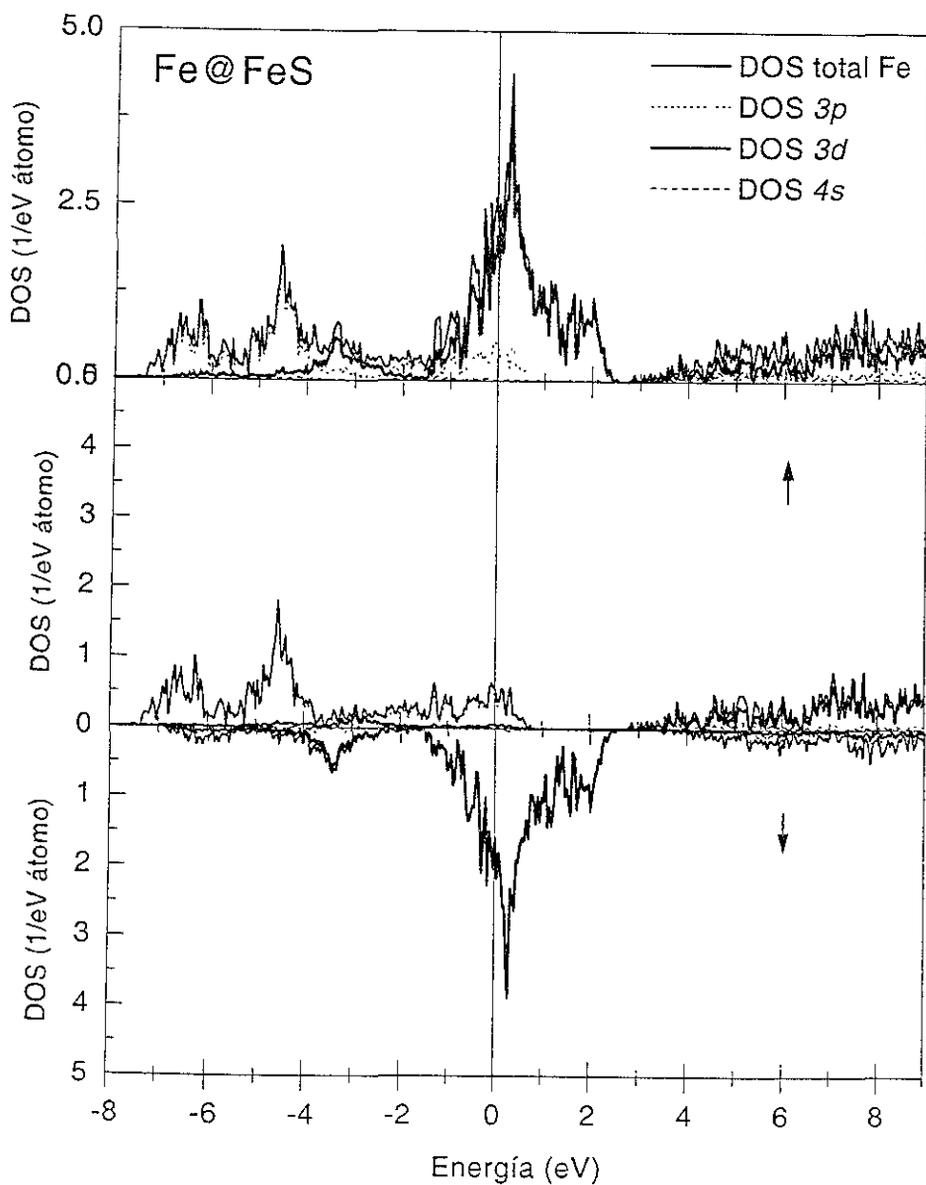


Figura 4.14 Densidad de estados proyectada por momento angular en el sitio atómico del Fe en FeS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico.

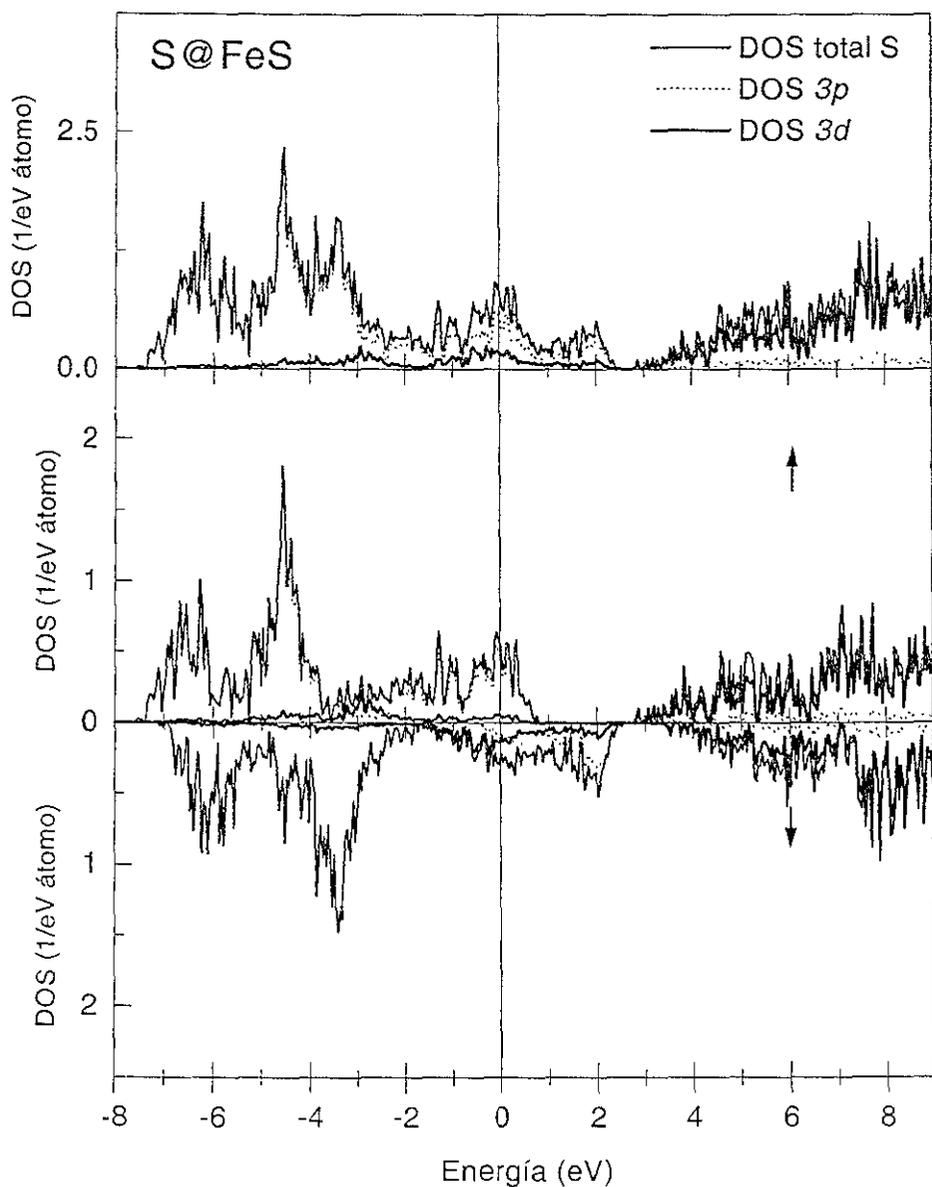


Figura 4.15 Densidad de estados proyectada por momento angular en el sitio atómico del S en FeS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico.

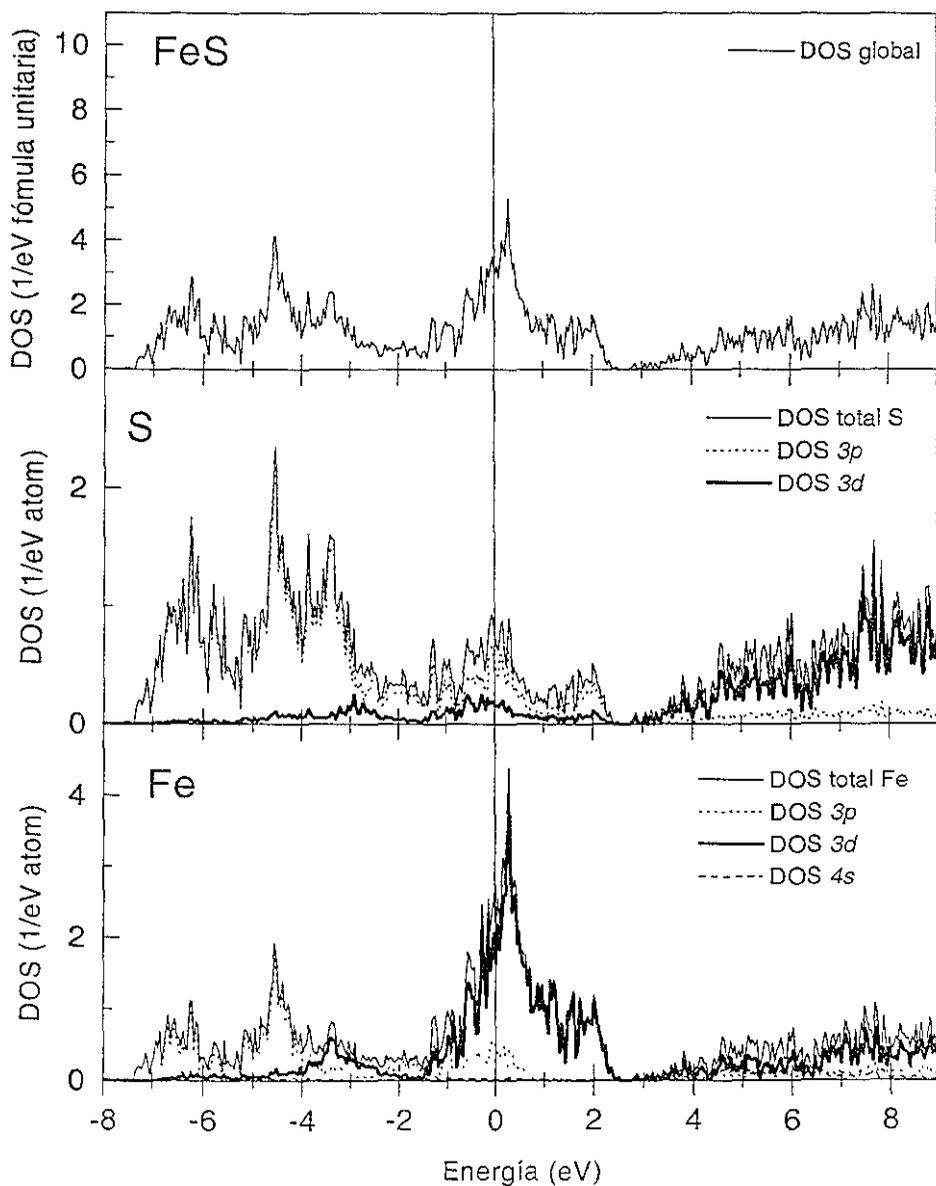


Figura 4.16 Densidad de estados descompuesta por momento angular y sitio atómico para el cristal de FeS

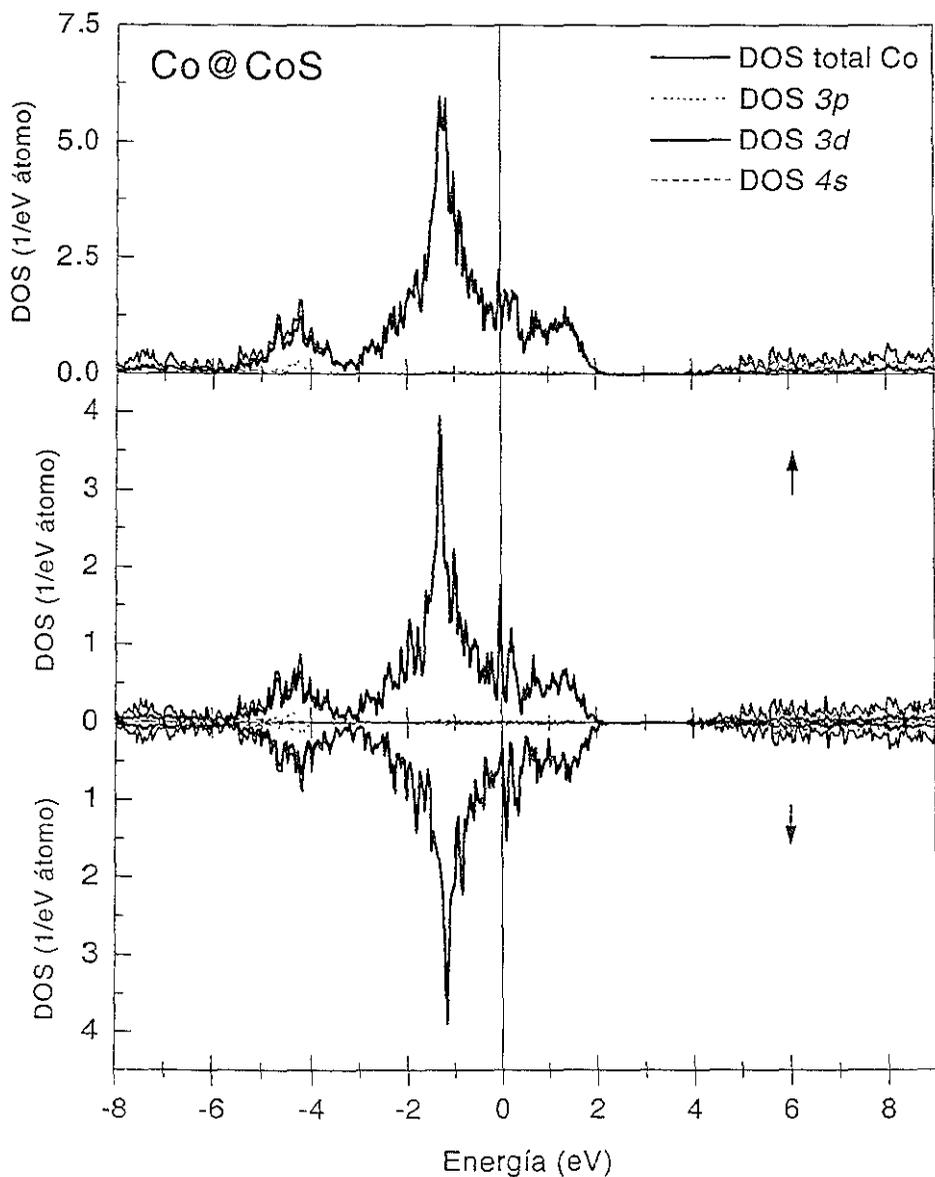


Figura 4.17. Densidad de estados proyectada por momento angular en el sitio atómico del Co en CoS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico.

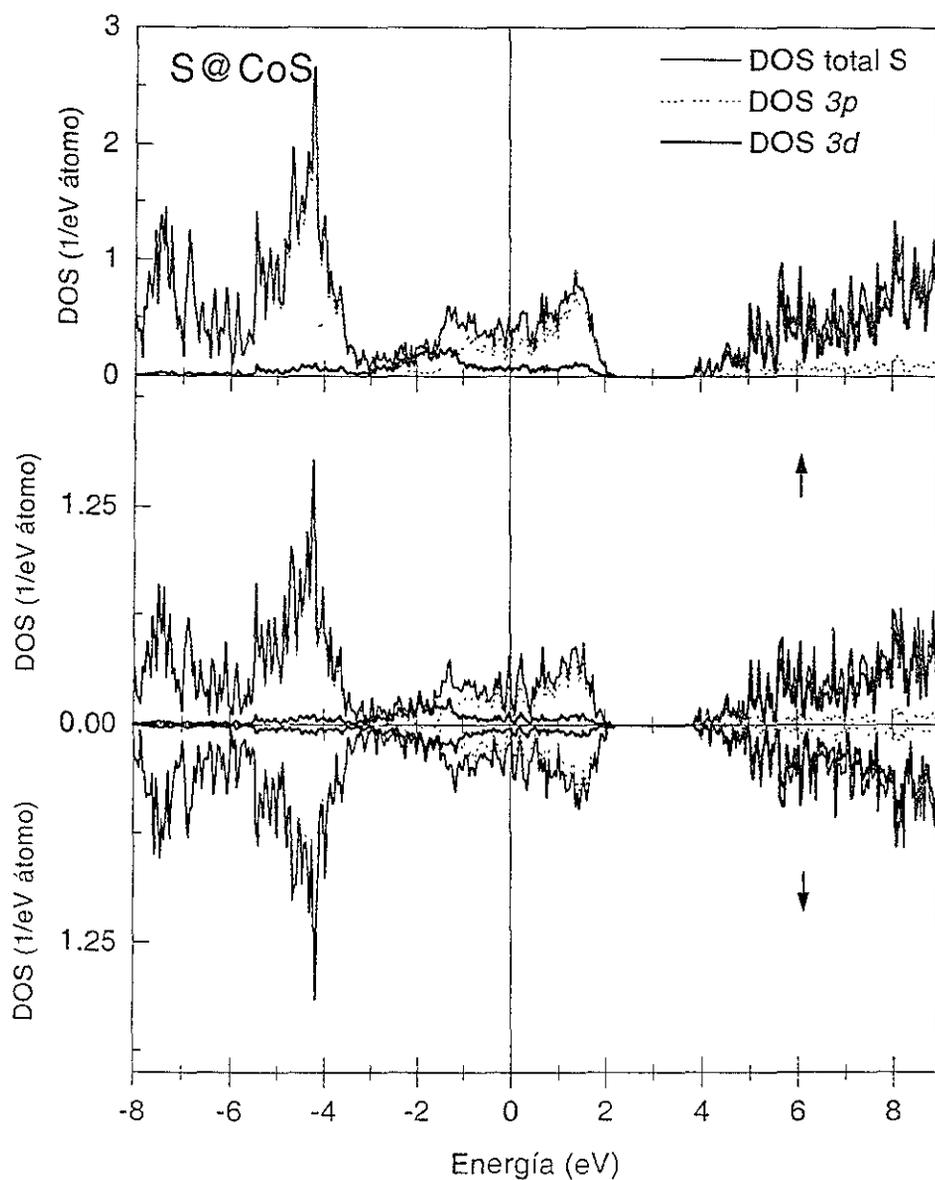


Figura 4 18 Densidad de estados proyectada por momento angular en el sitio atómico del S en CoS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico.

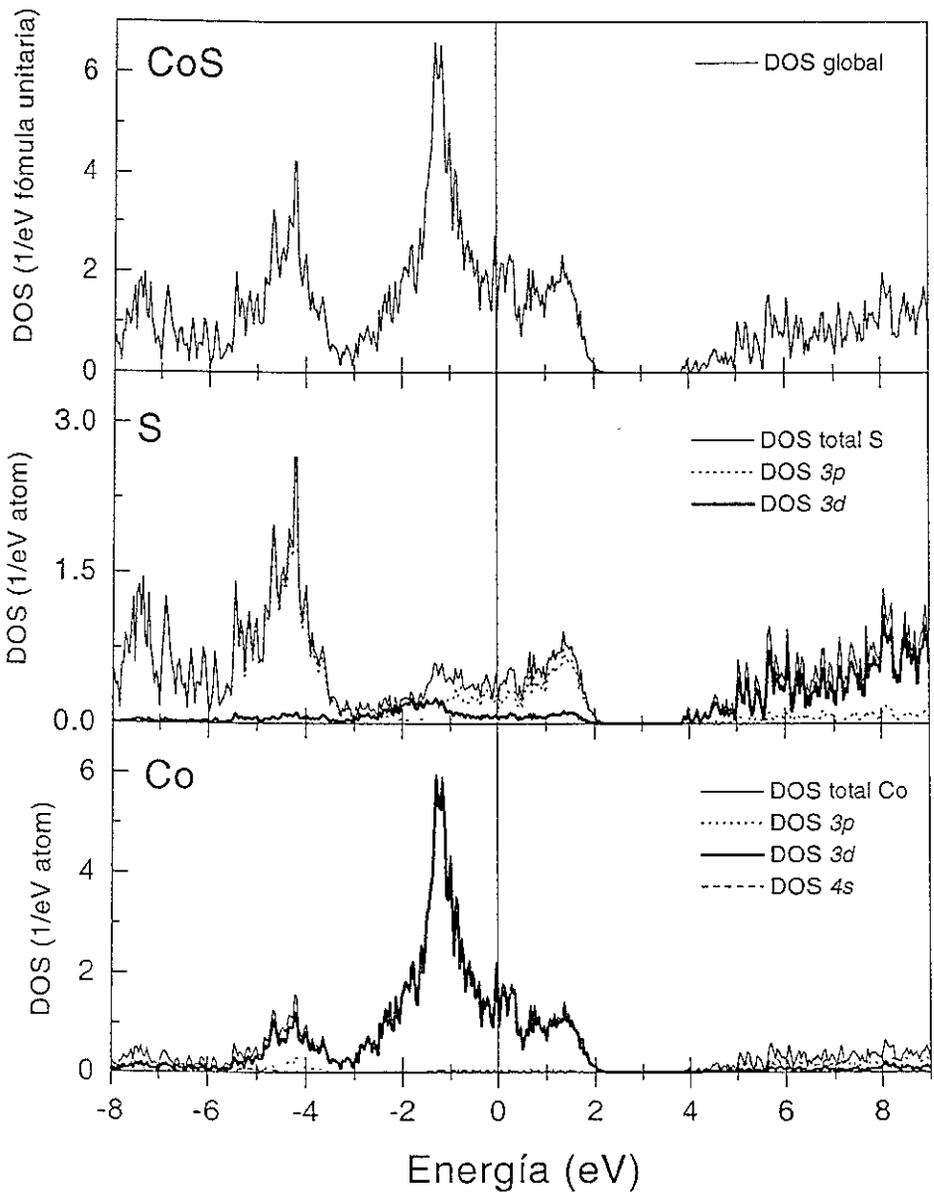


Figura 4.19 Densidad de estados descompuesta por momento angular y sitio atómico para el cristal de CoS

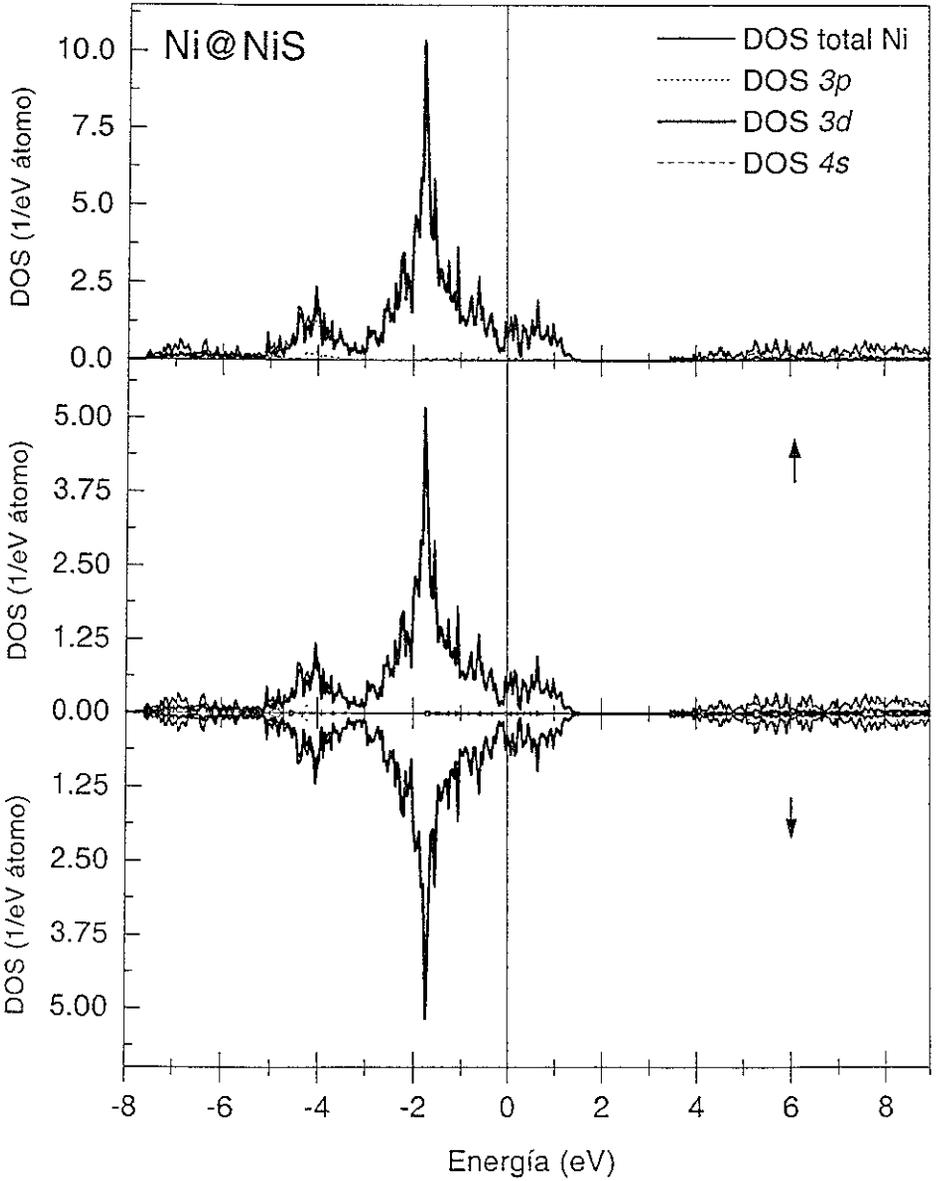


Figura 4.20 Densidad de estados proyectada por momento angular en el sitio atómico del Ni en NiS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico.

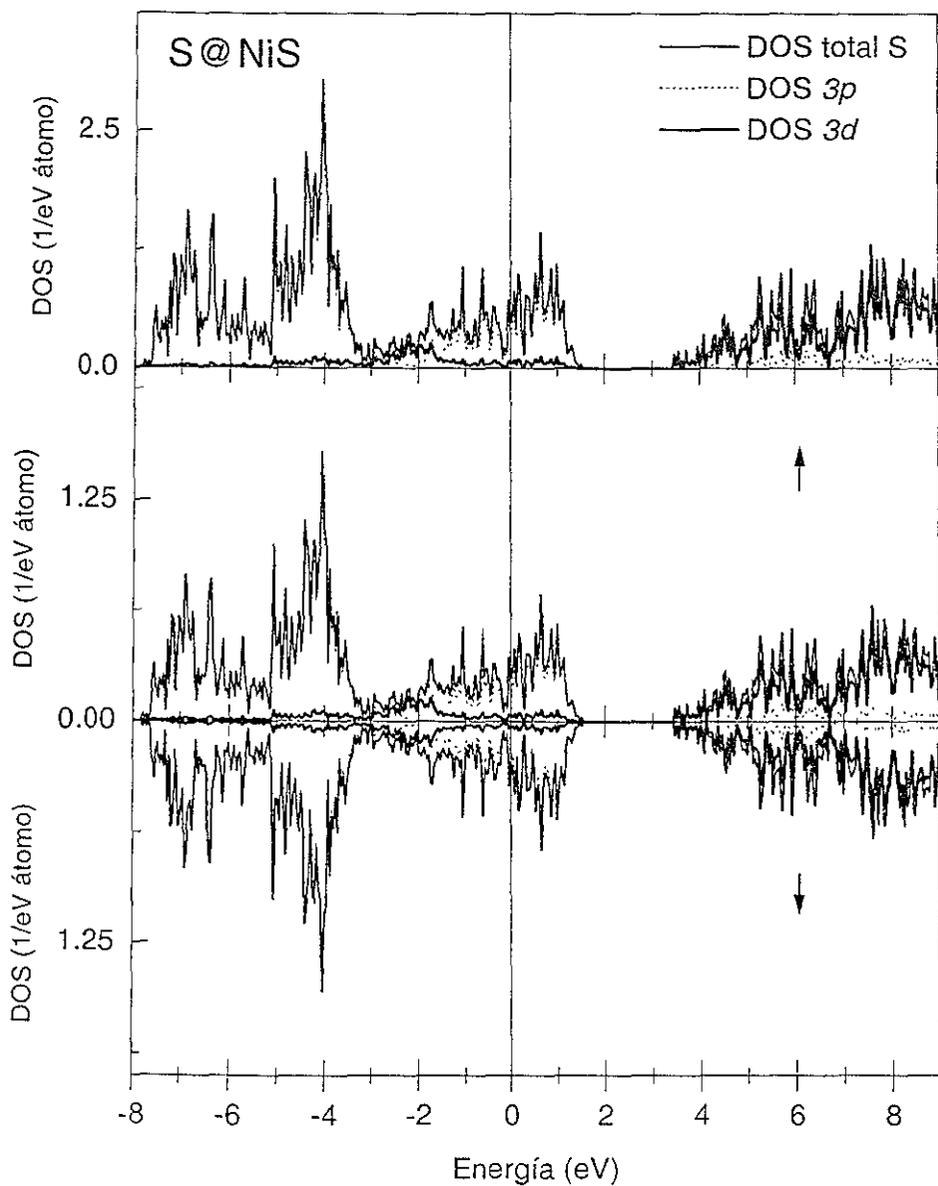


Figura 4.21 Densidad de estados proyectada por momento angular en el sitio atómico del S en NiS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico.

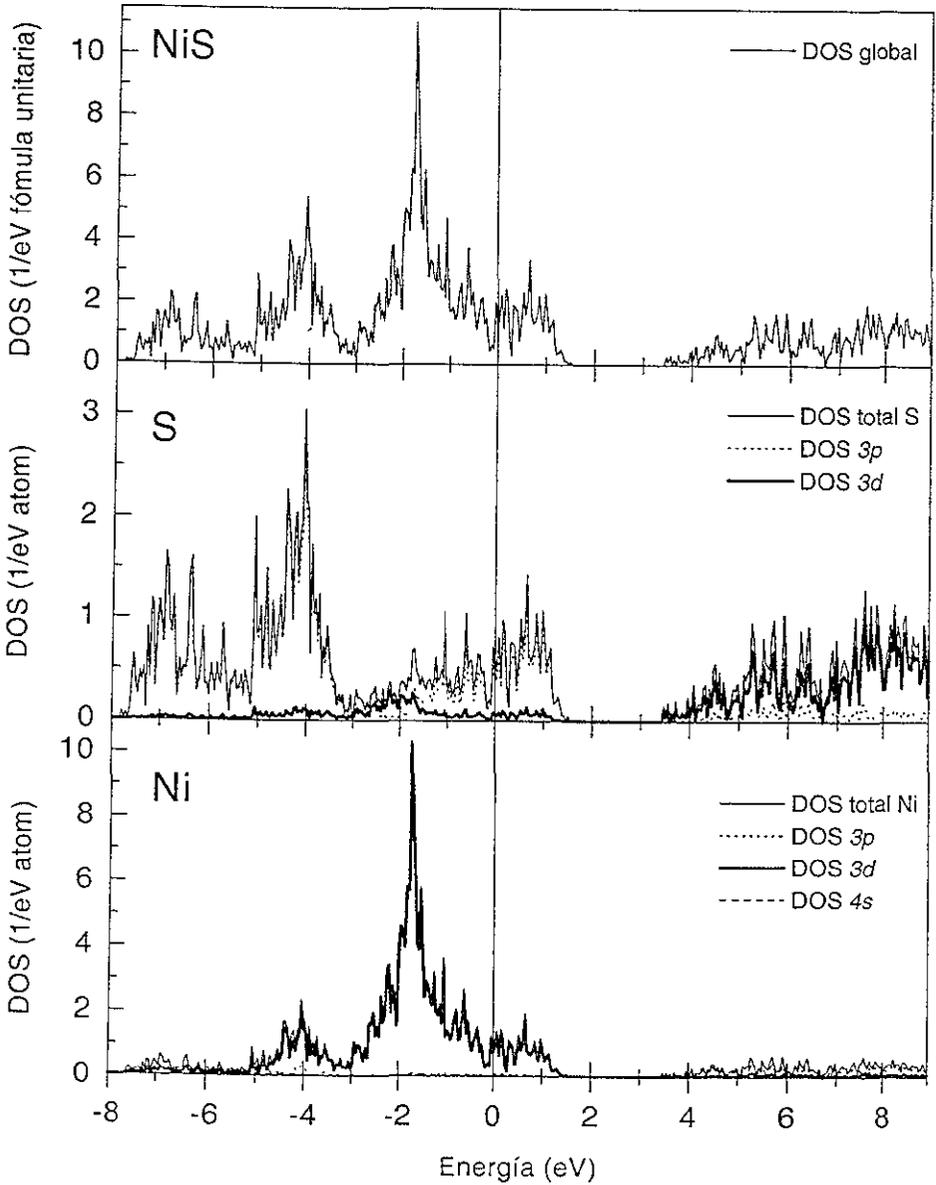


Figura 4 22 Densidad de estados descompuesta por momento angular y sitio atómico para el cristal de NiS

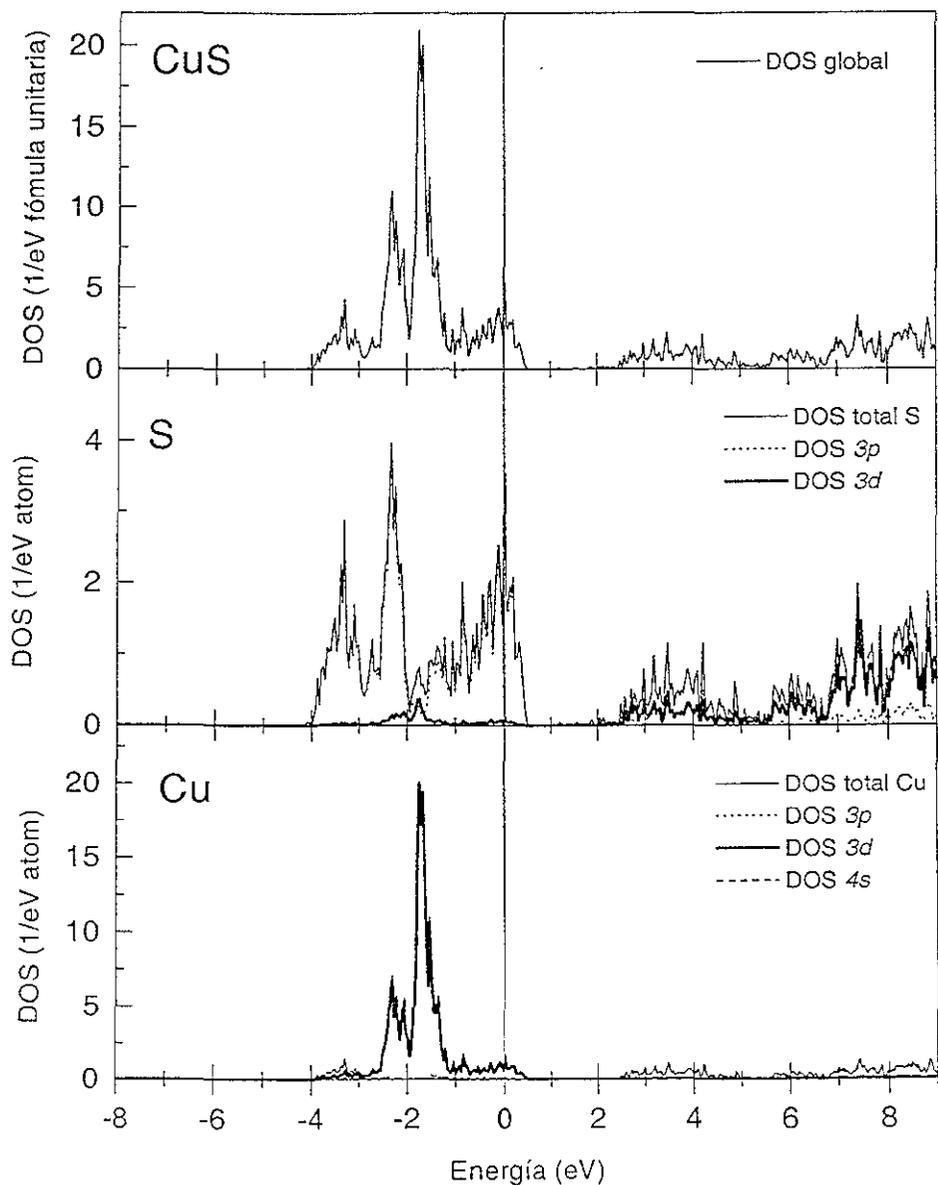


Figura 4.23 Densidad de estados descompuesta por momento angular y sitio atómico para el cristal de CuS

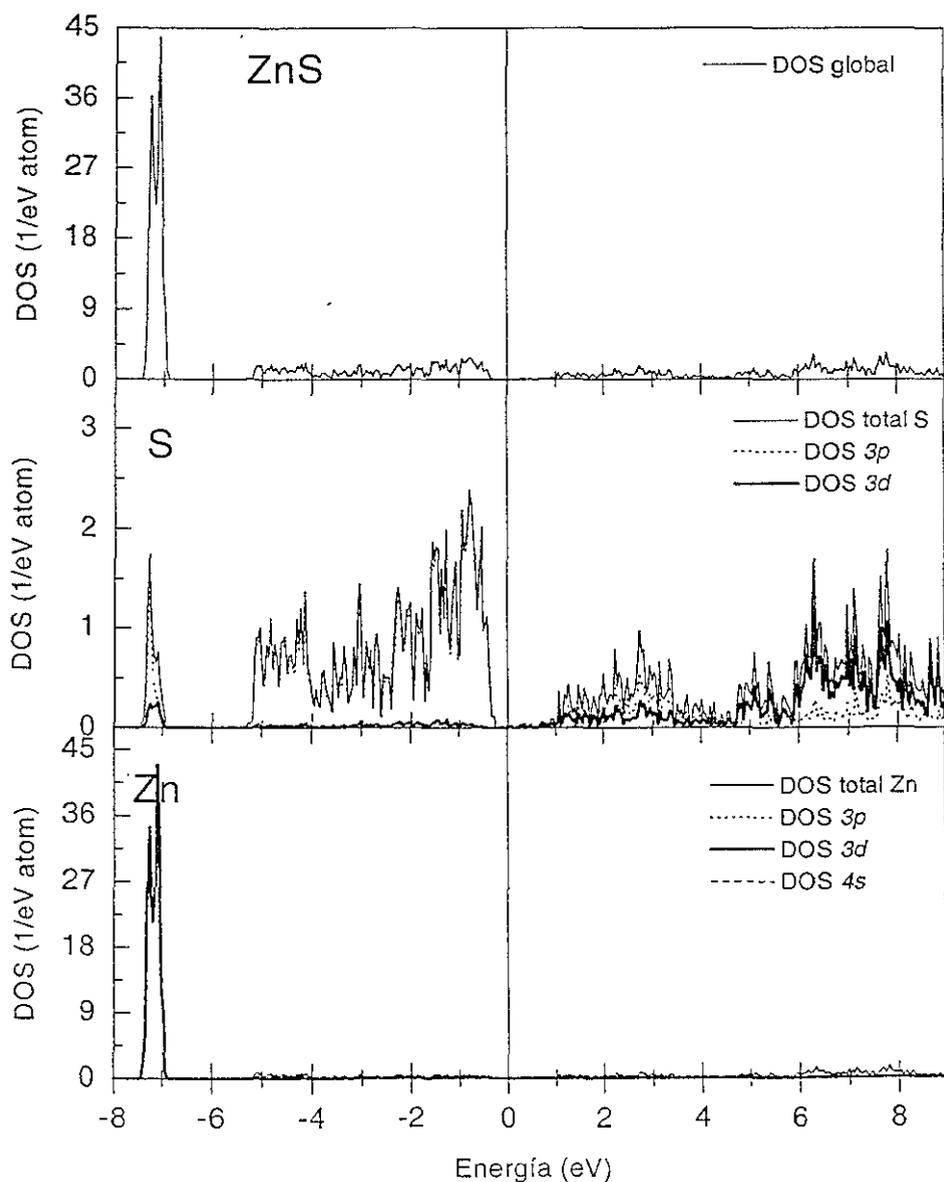


Figura 4.24 Densidad de estados descompuesta por momento angular y sitio atómico para el cristal de ZnS

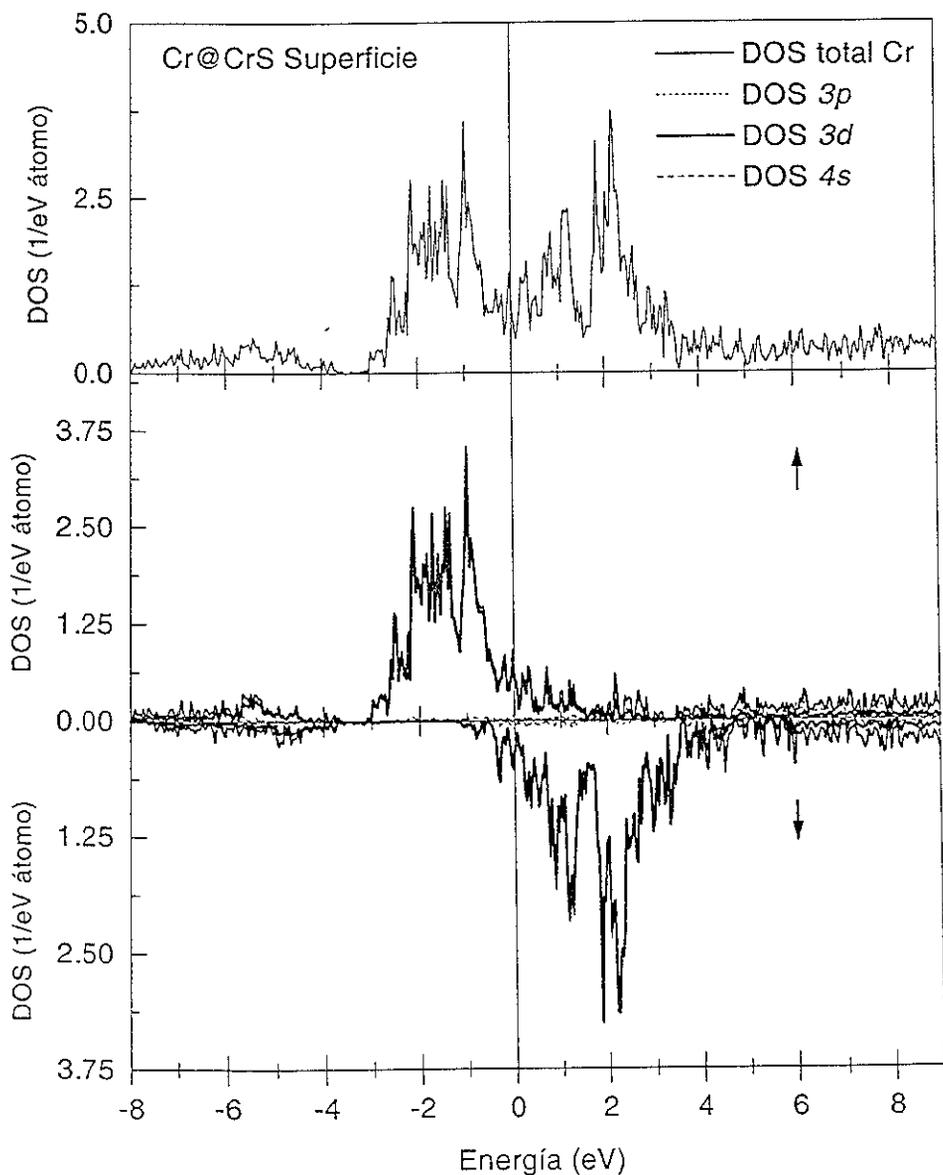


Figura 4.25 Densidad de estados total en el sitio atómico del Cr para la superficie (001) de CrS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico.

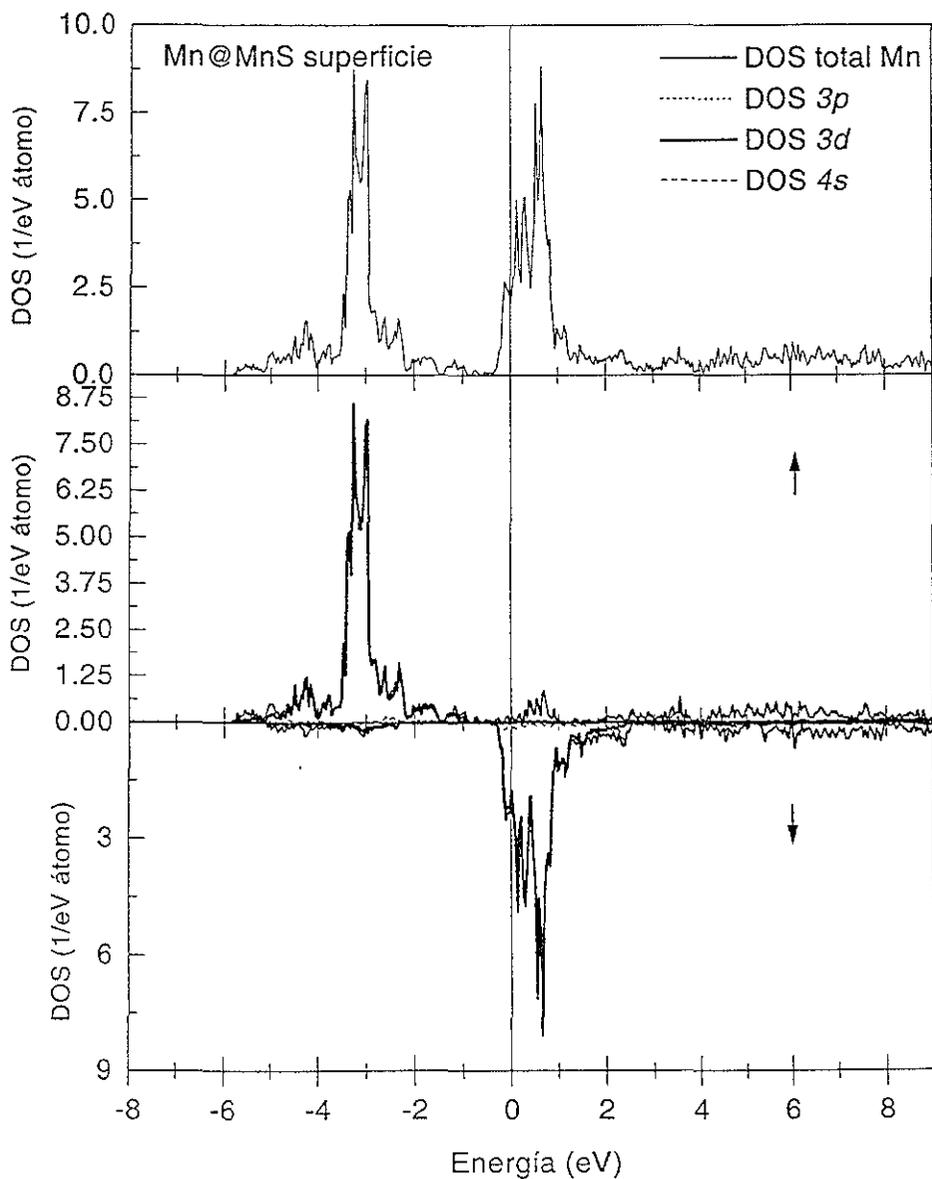


Figura 1.26: Densidad de estados total en el sitio atómico del Mn para la superficie (001) de MnS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico

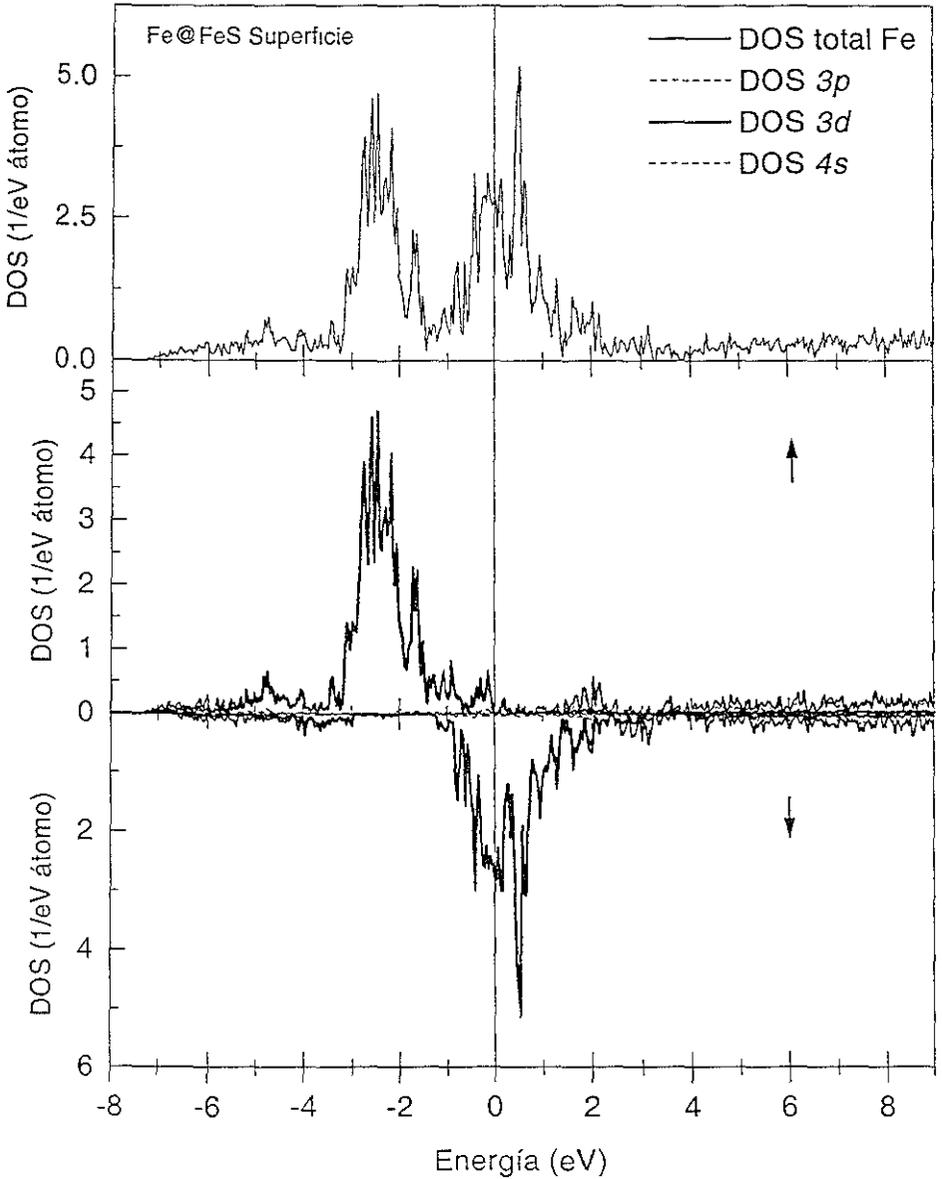


Figura 4.27 Densidad de estados total en el sitio atómico del Fe para la superficie (001) de FeS. También se presentan las contribuciones por espín proyectadas por momento angular para el sitio atómico

## Capítulo 5

### EFECTO PROMOTOR

#### 5.1 Resumen

Se ha observado que la actividad catalítica de los cristales de  $\text{MoS}_2$  se incrementa cuando se agregan átomos de Co o de Ni [57]. La presencia de dichos átomos produce rearrreglos electrónicos que son considerados el origen del incremento de la actividad catalítica. Sin embargo, la relación entre las propiedades electrónicas y este incremento en la actividad no está completamente explorado.

Con el fin de tener una idea más clara del efecto del cobalto y del níquel a escala electrónica sobre la actividad catalítica del  $\text{MoS}_2$ , realizamos un estudio de los cambios en las densidades de estados de los sistemas bimetálicos  $\text{Mo}_{1-x}\text{Co}_x\text{S}_2$  y  $\text{Mo}_{1-x}\text{Ni}_x\text{S}_2$  con  $x = 0.055$ . Este estudio se realizó tanto para la superficie activa como para el interior del material. El  $\text{MoS}_2$  cristaliza en una estructura laminar descrita en el Capítulo 3, y detallada adelante. Esta estructura se tomó como base para simular la superficie  $(10\bar{1}0)$ , que se cree es una de las reactivas por la existencia de sitios metálicos insaturados. En este estudio empleamos nuevamente superceldas para modelar la superficie. Como tratamos con sistemas bimetálicos, consideramos que en los sulfuros binarios el Co y Ni ocupan posiciones espaciales previamente ocupadas por Mo.

El análisis de resultados se basó en los cambios en la densidad de estados de los átomos superficiales, tanto metales como azufre, respecto a su densidad de estados en el cristal. Este análisis se realiza tanto para el  $\text{MoS}_2$  puro como para los sistemas bimetálicos. Además se estudió la influencia del Co y Ni sobre la estructura

electrónica del Mo, para ello se analizaron las variaciones en la DOS del Mo. Nuestros resultados señalan que el Mo en la superficie juega un papel relevante como parte del centro catalítico, mientras que Co y Ni serían responsables del aumento de la actividad pero de forma indirecta, a través del efecto que tiene sobre el Mo de la superficie.

## 5.2 Introducción

Como se ha establecido, el llamado efecto promotor se refiere al incremento de la actividad catalítica del  $\text{MoS}_2$  generado por la presencia de Co o Ni. Se ha reportado que este incremento es aproximadamente diez veces su valor original [57]. Así, los sulfuros bimetalicos de  $\text{Mo}_{0.945}\text{Co}_{0.055}\text{S}_2$  y  $\text{Mo}_{0.945}\text{Ni}_{0.055}\text{S}_2$  alcanzan valores en su actividad similares a los que se logran con catalizadores preparados a base de  $\text{Rh}_2\text{S}_3$  y  $\text{RuS}_2$ , dos de los más activos en el proceso HDS. Vale la pena mencionar que la actividad de éstos sulfuros bimetalicos también es mayor que la de los monosulfuros de cobalto, níquel y molibdeno.

Las investigaciones alrededor de los cambios estructurales originados por la presencia de los átomos promotores son numerosas [6], [40], [50], [58]. Se tiene conocimiento de la formación de diversas fases [74], que dependen de la concentración del átomo promotor, procedimiento de impregnación, calcinación o de la temperatura de activación del catalizador [6]. Sin embargo, hay evidencia experimental de que los compuestos bimetalicos forman fases tipo Co-Mo-S y Ni-Mo-S, con estructuras laminares similares a las presentes en el  $\text{MoS}_2$  puro. Claramente los centros catalíticamente activos son aquellos sitios metálicos que se encuentran en la superficie del catalizador. En estos sitios los átomos metálicos expuestos están insaturados y disponibles para enlazarse con las moléculas reactivas. Por otro lado, los experimentos indican que entre otras posiciones los átomos de Co y Ni se encuentran mayoritariamente en los bordes de las hojas del  $\text{MoS}_2$  [75].

El efecto de los promotores sobre la estructura electrónica del Mo también ha sido objeto de numerosas investigaciones. Se puede decir que existen dos puntos

de vista principales no excluyentes: (1) que el Co o Ni actúen como donadores de carga hacia el Mo [57], [76] y, (2) que el átomo promotor sea en sí mismo el centro catalítico en el proceso HDS [77]. En el primer punto de vista se considera que los dos factores principales responsables del incremento en la actividad catalítica serían: a) la contribución covalente de un segundo metal para modificar la fuerza promedio del enlace metal-azufre y, b) el aumento en el número de electrones  $d$  asociados con el Mo. De éstos, el segundo sería el más afectado por la presencia del promotor. Vale la pena resaltar que estas conclusiones han surgido de estudios teóricos donde los cálculos se han realizado en un nivel de teoría ahora considerado bajo, cálculos Hartree-Fock autoconsistentes tipo  $X_\alpha$  (ver Capítulo 2 para detalles del método). No obstante, se esperaría que estudios más rigurosos no den resultados radicalmente distintos.

Un estudio sistemático del efecto de los metales  $3d$  sobre la estructura electrónica del  $\text{MoS}_2$ , señala que las energías de los orbitales  $3d$  disminuyen aproximadamente 1.5 eV respecto a su nivel en el metal puro, acercándose de esta manera a las energías de los orbitales  $3p$  del azufre. Este trabajo también muestra que el Mo es reducido en presencia de Co y Ni, y oxidado en presencia de Cu respecto a su estado en  $\text{MoS}_2$  puro [57].

Como se ha establecido, el mecanismo de donación-retrodonación electrónica en el proceso catalítico HDS se considera como el adecuado para explicar la eliminación del azufre de la molécula orgánica, la carga se transfiere desde el átomo de azufre hacia los estados  $d$  no enlazantes de la superficie metálica y en una segunda etapa es retrodonada a los estados de antienlace C-S- $\pi$  de la molécula orgánica. Raybaud *et al.* [56] han confirmado esta idea al estudiar la interacción de tiofeno con la superficie de  $\text{MoS}_2$ , la carga fluye desde el átomo de azufre hacia los estados  $d$  no enlazantes del Mo es retrodonada a los estados de antienlace C-S- $\pi$  del tiofeno, originando el rompimiento del enlace.

Desde otro punto de vista, recientemente Toulhoat *et al.* [55] han propuesto que el efecto promotor guarda una relación estrecha con el principio de Sabatier.

Definen la fuerza del enlace metal-azufre considerando la energía de cohesión del bulto, dividida entre el número de enlaces metal-azufre presentes en la celda unitaria. Los valores grandes de este parámetro, como en  $\text{MoS}_2$ , implican una actividad baja puesto que el tiempo de residencia del azufre orgánico sobre la superficie activa sería grande. Los valores pequeños en la fuerza del enlace metal-azufre, como en los sulfuros de Co o Ni, implican también una baja actividad porque el tiempo de residencia sería ahora demasiado pequeño. Así, Toulhoat *et al.* predicen fuerzas de enlace con valores intermedios para los sulfuros bimetálicos de (Co, Ni)/Mo entre los dos límites descritos. En consecuencia, la actividad catalítica debería estar en el intervalo de la que presentan  $\text{RuS}_2$  o  $\text{OsS}_2$ . La fuerza de enlace metal-azufre debería explicar el efecto promotor de las impurezas de Co(Ni) permitiendo un tiempo de residencia óptimo de la molécula azufrada sobre el sitio activo en el proceso HDS.

El fenómeno catalítico involucra la formación y ruptura de nuevos enlaces químicos, y tiene lugar en la superficie de la fase activa de los catalizadores bimetálicos. Consecuentemente, el estudio de la superficie podría ayudar a comprender aspectos importantes de la catálisis, y un acercamiento conveniente es el análisis de los arreglos electrónicos que sufren los metales en la superficie y que modificaría su afinidad por el azufre orgánico.

En este capítulo consideramos la interacción entre los promotores Co y Ni con el Mo. Investigamos las modificaciones de la estructura electrónica de las superficies  $(10\bar{1}0)$  de  $\text{MoS}_2$  puro cuando se adiciona Co o Ni. El modelo empleado considera que los átomos de Co y Ni están en posiciones que le corresponderían al Mo en el  $\text{MoS}_2$  puro, suponemos que este es un buen modelo de la superficie reactiva. Nuestra atención se centra en los átomos metálicos de la superficie que son los sitios activos responsables de las transformaciones catalíticas en la hidrodesulfuración de compuestos organoazufrados.

Se acepta que los estados electrónicos desocupados de los átomos de Mo presente en la superficie del  $\text{MoS}_2$ , justo por arriba del nivel de Fermi, son los responsables de las propiedades aceptoras de carga de dicha superficie. Nuestro estudio

sobre el incremento de la actividad catalítica, inducida por el efecto promotor, se hace sobre esta base, a saber, los cambios en la intensidad de la densidad de estados alrededor del nivel de Fermi, lo cual podría representar un índice de reactividad.

Como ya se ha comentado, la definición de cantidades locales es discutible, pero su utilidad para la interpretación de resultados es evidente, de ahí que seguiremos empleando la ecuación 4.1 para el cálculo de la población atómica orbital.

### 5.3 Cálculo de la estructura electrónica

Los cálculos de la estructura electrónica de nuestros sistemas bimetálicos se realizaron en el mismo marco teórico descrito para los monosulfuros de la serie *3d*. Es decir, DFT con el método LMTO-ASA, empleando el programa ESOCS-4.0.0. La única diferencia es que en estos sistemas no consideramos la polarización de espín puesto que un conjunto de cálculos que realizamos preliminarmente sobre el sistema Co/MoS<sub>2</sub> con polarización de espín mostraron que la DOS para los electrones  $\alpha$  y  $\beta$  es prácticamente la misma. Considere además los resultados que se obtuvieron para los monosulfuros de Co y Ni, donde no se encuentra efecto significativo de la polarización del spin electrónico sobre la DOS.

### 5.4 Modelos estructurales

Los modelos analizados corresponden a las superficies y al cristal de los sulfuros de Co/Mo, Ni/Mo y Mo puro. En el cristal de MoS<sub>2</sub> (grupo espacial P6<sub>3</sub>/mmc) el átomo de Mo está localizado en el centro de una bipirámide trigonal formada por los átomos de S. La estructura del interior del material se compone de dos capas de molibdeno en las posiciones  $z=1/4$  y  $z=3/4$  dentro de la celda unitaria, y cada capa de molibdeno se encuentra entre dos capas de azufre. Las hojas S-Mo-S se apilan en la dirección (001) en la secuencia ...**BCBCBC**... (las capas de molibdeno en negritas) y se mantienen unidas por interacciones tipo Van der Waals entre los átomos de azufre. Nuestro modelo para el cristal de MoS<sub>2</sub> puro se muestra en la Fig. 5.1 La celda unitaria está formada por tres renglones de prismas en la dirección

$y$  y tres en la dirección  $x$ , resultando una celda de 54 átomos con una composición  $\text{Mo}_{18}\text{S}_{36}$ , que se repite periódicamente en las direcciones  $x$ ,  $y$ , y  $z$ . La celda unitaria para los modelos del bulto de los sistemas  $\text{Co}(\text{Ni})/\text{Mo}$  se obtiene reemplazando un átomo de  $\text{Mo}$  por  $\text{Co}(\text{Ni})$ .

Los parámetros de red que fueron usados para la celda unitaria fueron  $a = b = 9,468 \text{ \AA}$ , y  $c = 12.275 \text{ \AA}$ , que corresponde con los parámetros experimentales del cristal de  $\text{MoS}_2$  [69]. El radio de la esfera atómica del azufre es  $r_S = 1.5261 \text{ \AA}$ , del molibdeno  $r_{\text{Mo}} = 1.4677 \text{ \AA}$ , y del cobalto y níquel  $r_{\text{Co}} = r_{\text{Ni}} = 1.2711 \text{ \AA}$ . Para satisfacer la condición ASA, se agregaron suficientes esferas vacías para que el empaquetamiento final (de los átomos y las esferas) nos diera un sólido densamente empaquetado, con estructura tipo hcp (hexagonal closed packed). Los radios de las esferas vacías se ajustan en los modelos de bulto y superficie en función de los radios de las esferas atómicas. El máximo traslape permitido entre las esferas es del 15% del volumen de la celda. Por ejemplo, el radio de las esferas vacías para el modelo de superficie de  $\text{MoS}_2$  puro fue de  $1.3061 \text{ \AA}$  y para el modelo de superficie de  $1.4376 \text{ \AA}$ .

En el caso del modelo para la superficie ( $10\bar{1}0$ ) empleamos superceldas constituidas por dos hojas S-Mo-S apiladas en dirección  $z$ . Cada una de estas hojas consiste de renglones de prismas triangulares (dos en la dirección  $y$ , mas los átomos de molibdeno terminales, y tres en la dirección  $x$ ). En la dirección  $y$  las lozas atómicas están separados por una distancia de  $10.52 \text{ \AA}$ , y este espacio se llena de esferas vacías. La supercelda nuevamente es hcp y tiene las siguientes dimensiones:  $a = 9,468 \text{ \AA}$ ,  $b = 18.936 \text{ \AA}$  y  $c = 12.275 \text{ \AA}$ . La Fig. 5.2 muestra las principales características de nuestro modelo de superficie. En las superficies binetálicas los átomos promotores están localizados en posiciones que en la superficie de  $\text{MoS}_2$  corresponden a átomos de  $\text{Mo}$ . En los modelos construidos quedan expuestos tanto átomos metálicos como azufres. Toulhoat *et al.* afirmaron que la reconstrucción de la superficie del sulfuro no es importante, como sí lo es en los metales de transición [55]. Por otro lado, Raybaud *et al.* [78] demostraron, a través de simulación molecular *ab initio*, que la superficie ( $10\bar{1}0$ ) sufre solo pequeñas relajaciones y que es estable a las temperaturas

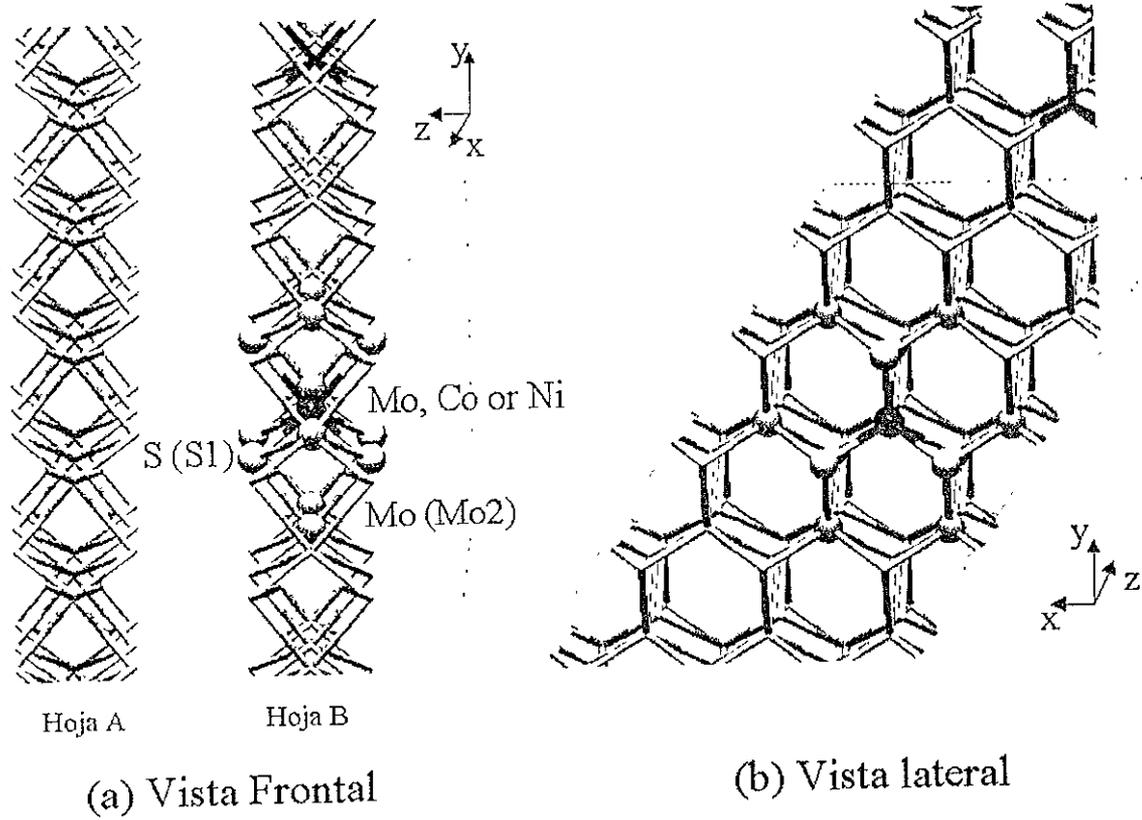


Figura 5.1 Modelo para el cristal de  $\text{MoS}_2$  y para los cristales bimetalicos. El sitio de Mo se reemplaza con Co o Ni en los sistemas bimetalicos

del proceso HDS. En consecuencia, en nuestro estudio mantuvimos fijos los átomos en la superficie, el las posiciones de corte del cristal.

## 5.5 Resultados y discusión

### 5.5.1 $MoS_2$

El  $MoS_2$  es un componente importante de los catalizadores de hidrodesulfuración y los estudios acerca de su estructura electrónica son abundantes. Sin embargo, compararemos nuestros resultados con los reportados por el grupo de Raybaud [78], quienes realizaron cálculos de la estructura electrónica del cristal de  $MoS_2$ , trabajando dentro de la aproximación de gradientes generalizados de TFD y utilizando un conjunto base de ondas planas. Este grupo observa la mezcla de las bandas  $4d$  del molibdeno con las bandas  $3p$  del azufre y caracterizan al  $MoS_2$  como un semiconductor con un brecha de  $E_{brecha} = 0.89 \text{ eV}$ . Nuestros cálculos de la densidad de estados del  $MoS_2$  están en buen acuerdo con la obtenida por Raybaud. El hecho de que el programa ESOCS reproduzca resultados previamente obtenidos con una aproximación distinta, indica que los resultados obtenidos para la estructura electrónica de los sistemas bimetálicos son confiables.

La Fig. 5.3 muestra la densidad de estados total del cristal proyectada en los átomos de Mo y S, así como la densidad global. En esta figura también se presentan las contribuciones de los estados  $4d$  del Mo y  $3p$  del S (líneas punteada), las cuales aparecen en el mismo rango de energía y esencialmente determinan la estructura de bandas. Justo en el nivel de Fermi se observa un brecha de 1.3 eV, el valor experimental es de 1.3 eV [78]. Este valor es desde luego una coincidencia fortuita que no debe considerarse seriamente, debida muy probablemente a la cancelación de errores del método, porque es bien sabido que los cálculos realizados dentro de la aproximación de la densidad local, subestiman los valores de las brechas. No obstante, el valor numérico del resultado, la existencia de tal brecha caracteriza al  $MoS_2$  como semiconductor. Sobre el nivel de Fermi el Mo presenta un gran número

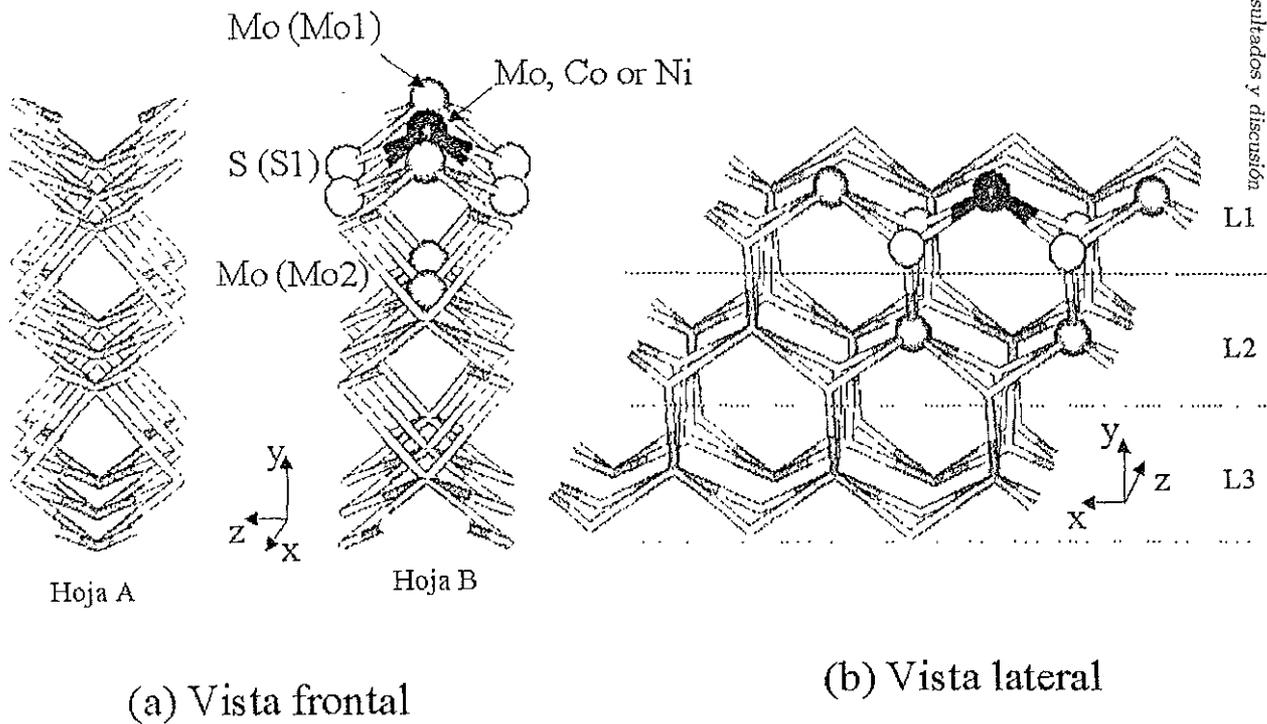


Figura 5.2. Modelo para la superficie (10 $\bar{1}$ 0) de  $\text{MoS}_2$  y las superficies bimetálicas. Para las superficies bimetálicas el sitio de Mo se sustituye por Co o Ni.

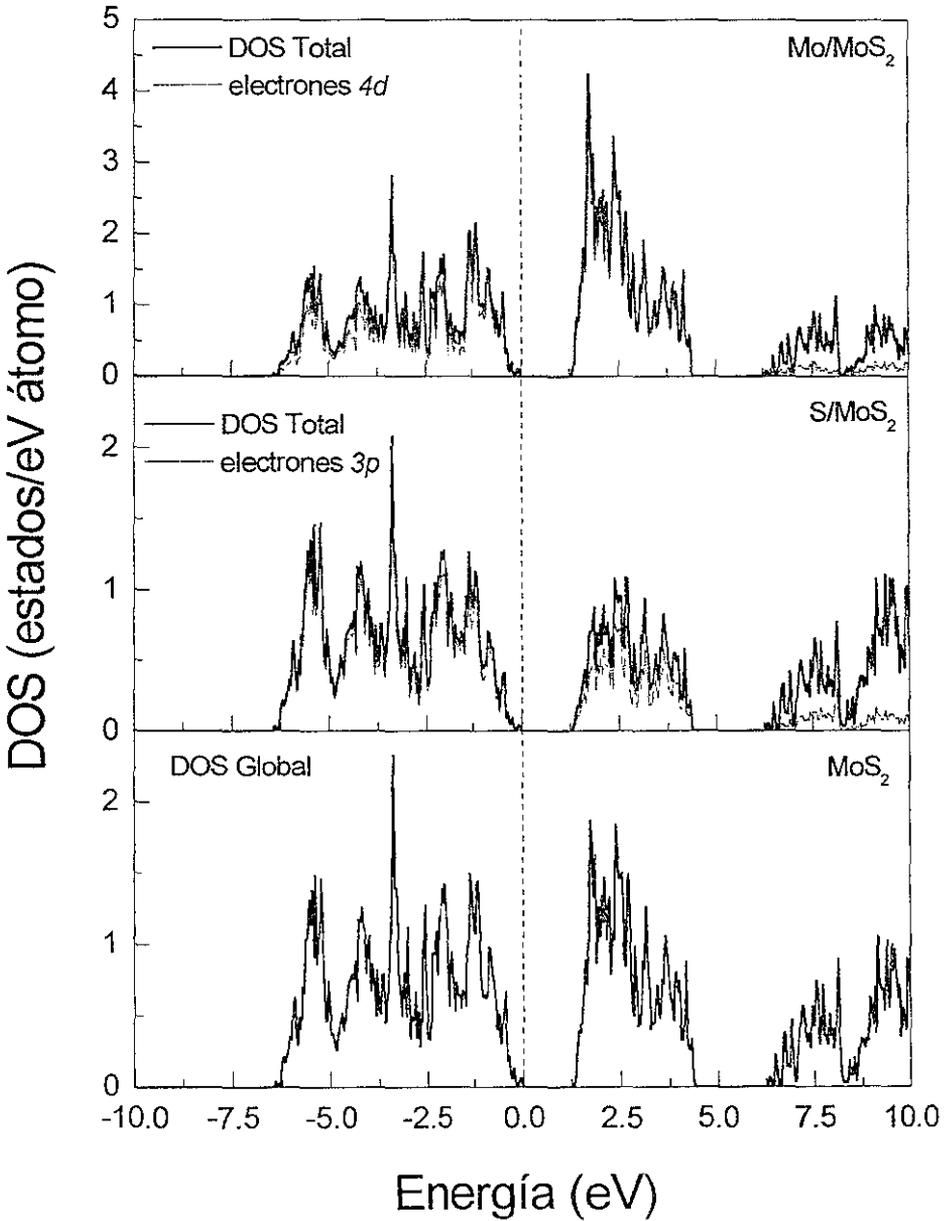


Figura 5.3 DOS proyectada por sitio atómico y por momento angular para el cristal de MoS<sub>2</sub>. Note que la DOS del Mo está constituida principalmente por los estados 4d y la del azufre por los estados 3p

de estados desocupados, y en comparación con el S tendría mayor probabilidad de aceptar electrones, dicho de otra forma el Mo es más electrofílico que el S.

Respecto al modelo para la superficie  $(10\bar{1}0)$  del  $\text{MoS}_2$ , Raybaud *et al.* emplean una supercelda con 72 átomos ( $\text{Mo}_{24}\text{S}_{48}$ ). La separación de sus slabs atómicos fue de 12.8 Å y sólo permiten que la primera capa del  $\text{MoS}_2$  se relaje para simular una estructura estable de la superficie. Ellos encuentran que la superficie permanece metaestable en la geometría de corte del cristal, excepto por pequeñas relajaciones que tienen una mínima influencia sobre la densidad de estados electrónica. Aun cuando empleamos un modelo más pequeño y no consideramos la relajación de la superficie, un modelo de supercelda con 54 átomos ( $\text{Mo}_{18}\text{S}_{36}$ ) con una separación entre los slabs de 10.52 Å, las características importantes del sistema se reproducen cuando comparamos con los resultados de Raybaud [78].

En la Fig. 5.4, damos la densidad de estados para el Mo y el S para cada capa de la hoja B del modelo de slab, junto con la DOS del bulto. Si comparamos los átomos de molibdeno de la capa 1, o sea el de la superficie (referidos en adelante como Mo1) con el molibdeno del interior del cristal, observamos que mientras que el bulto muestra el brecha de 1.3 eV, la superficie no muestra tal brecha. La ausencia de este brecha en la superficie está asociada con el desplazamiento de los estados vacíos del Mo1 hacia el nivel de Fermi, debido a la disminución de coordinación del Mo en la superficie, que da lugar a la aparición de los estados de superficie (Fig. 5.5). La mayor cantidad de estados ocupados y desocupados alrededor del nivel de Fermi asociados con Mo1, sugiere que estos átomos en la superficie son químicamente reactivos pues el carácter donador/aceptor del átomo es evidente. Esta característica presente sólo en la superficie esta relacionada con el mecanismo de donación-retrodonación, el metal tiene la posibilidad de aceptar carga desde la molécula azufrada y posteriormente retrodonarla para romper el enlace carbono-azufre de la molécula orgánica.

Aunque no es determinante la discusión de tendencias en el comportamiento químico cuando las diferencias de carga son del orden de 0.01 electrones, los análisis de población son consistentes con las características donador/aceptor encontradas

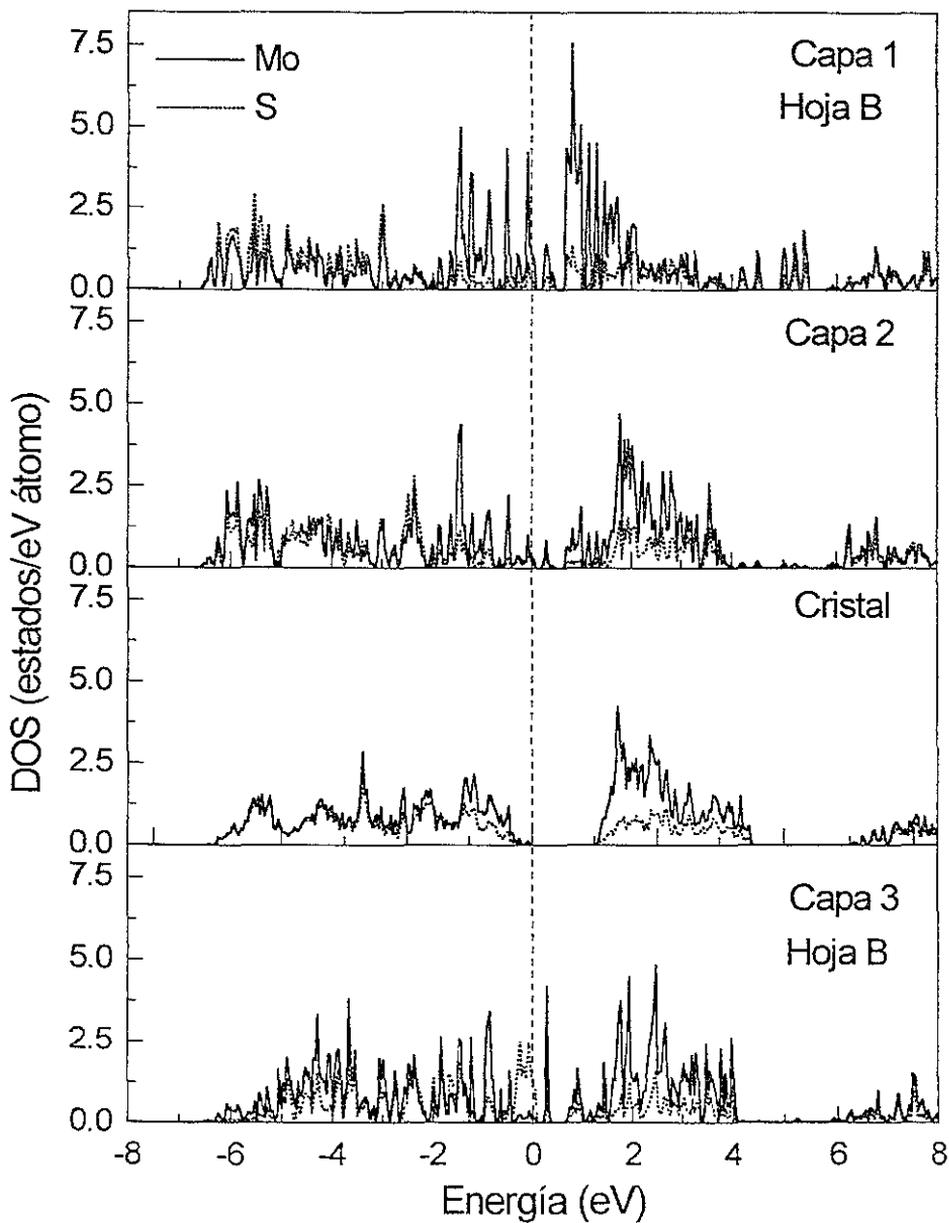


Figura 5.4 DOS proyectada por sitio atómico para la superficie puro. Las densidades de estados del S y Mo en el cristal se muestran como referencia en el tercer panel

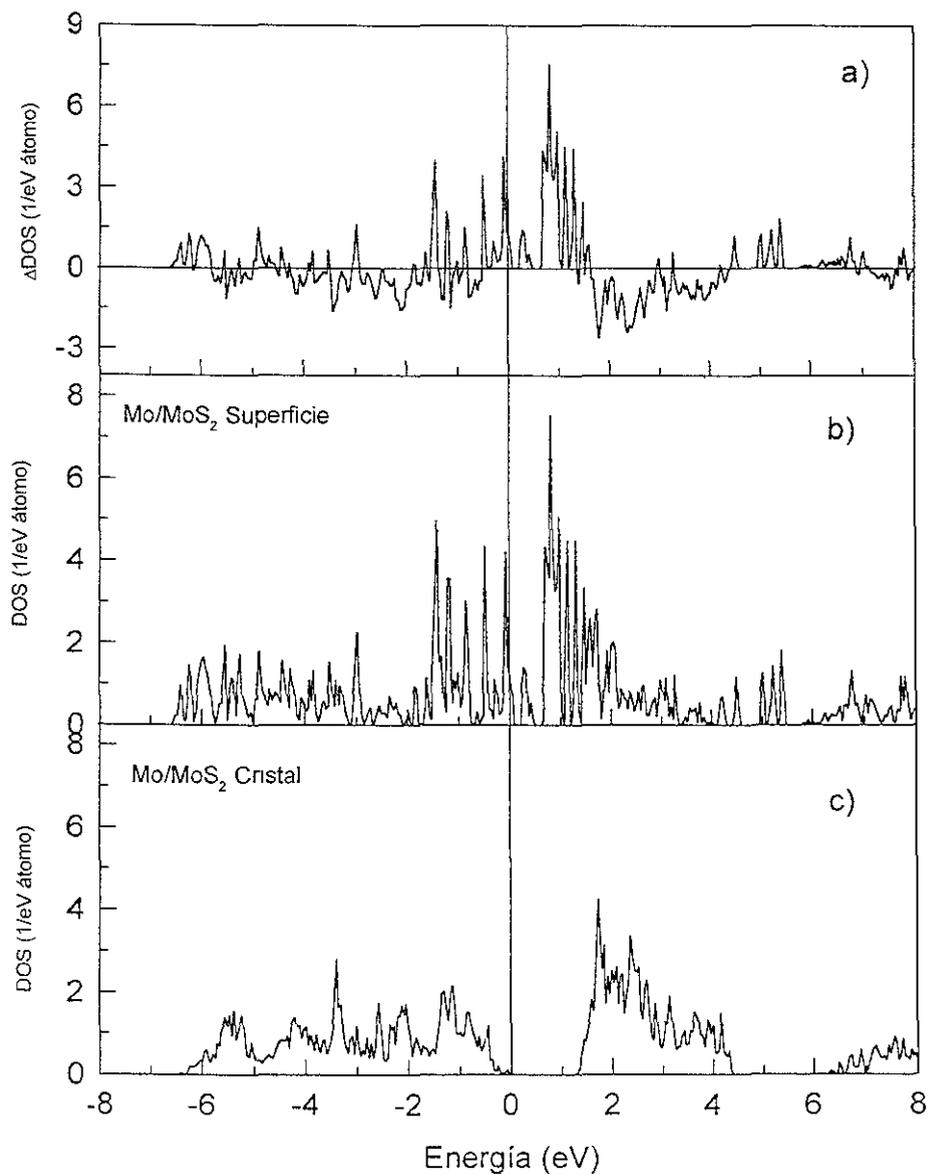


Figura 5.5 a) Diferencia entre las DOS del Mo en la superficie y en el cristal, b) DOS para Mo en la superficie y c) DOS para Mo en el cristal. Los resultados corresponden a MoS<sub>2</sub> puro.

de los resultados de DOS. De la tabla IV, el Mo2 del bulto tiene 0.37, 0.58 y 4.18 electrones en las capas  $s$ ,  $p$  y  $d$ , y el Mo1 en la superficie tiene 0.33, 0.40 y 4.23 electrones en las capas  $s$ ,  $p$  y  $d$ , respectivamente. En consecuencia, la generación de la superficie incrementa el carácter donador/aceptor, disminuyendo por un lado la población  $s$  y  $p$  (orbitales que participan en la donación) e incrementando por otro lado la población de los orbitales  $d$  (los cuales participarían en la retrodonación).

Debemos comentar que hay una considerable cantidad de carga que se acumula en las esferas vacías, cuyo radio es de 1.3061Å. En el cristal, como lo muestra la Tabla IV, la carga total sobre estos sitios es de 0.37 electrones; esta carga balancea la carga de los sitios atómicos asegurando la electroneutralidad del sistema. En el caso de las esferas intersticiales del modelo de superficie, cuyo radio es ahora de 1.4376Å, tienen 0.56 electrones. Respecto de las esferas vacías localizadas en la región interlamina del modelo de superficie, observamos una variación desde 0.27 electrones justo por encima de la superficie hasta  $4.5 \times 10^{-5}$  electrones a mitad de la distancia entre las lozas atómicas. Este hecho valida nuestro modelo puesto que la densidad electrónica se concentra principalmente en la loza atómica.

Las bandas para el molibdeno y el azufre de la capa 2 (como se puede ver en la Fig 5.4) comienzan a transformarse en la DOS del bulk, puro necesitaríamos una loza atómica más gruesa y dentro de ella considerar capas más profundas para tener la DOS del bulk. La capa 3 es equivalente con la capa 1, así analizando la capa 3 hoja B tenemos una descripción completa de la estructura electrónica de la capa 1 con los sitios de Mo y S de superficie y los de subsuperficie. En contraste con la capa 1, la contribución principal en la capa 3 a la alta densidad de estados al nivel de Fermi viene de los átomos de azufre presentes en la superficie. Esta región de la superficie (10 $\bar{1}$ 0) se supone que no es activa en las reacciones HDS.

La generación de la superficie produce una disminución en las poblaciones de carga de los átomos superficiales y subsuperficiales, pero un incremento en la de los átomos interiores de este modelo. De la tabla IV, la carga total de Mo1 en la superficie disminuye 0.21 para los electrones de valencia, y para el S de subsuperficie

disminuye 0.1 electrones con respecto a los átomos de bulto correspondientes. En contraste, Mo2 tiene 0.23 electrones de valencia mas que en el bulto.

MoS <sub>2</sub>					Co/MoS <sub>2</sub>				
	Mo1	Mo2	S1	Esf.	Mo1	Mo2	S1	Co	Esf.
Cristal									
<i>l</i>									
0		0.37	0.03		0.38	0.04	0.38		
1		0.58	3.74		0.57	3.70	0.44		
2		4.18	0.31		4.20	0.28	7.46		
3		0.14	0.10		0.15	0.09	0.03		
Total		5.27	4.18	0.37	5.30	4.11	8.31	0.39	
Superficie									
<i>l</i>									
0	0.33	0.42	0.04		0.34	0.42	0.04	0.31	
1	0.40	0.64	3.57		0.39	0.64	3.59	0.29	
2	4.23	4.23	0.36		4.22	4.25	0.32	7.56	
3	0.10	0.15	0.11		0.10	0.15	0.10	0.02	
Total	5.06	5.44	4.08		5.05	5.46	4.05	8.18	
Ni/MoS <sub>2</sub>									
	Mo1	Mo2	S1	Ni	Esf.				
Cristal									
<i>l</i>									
0		0.38	0.04	0.44					
1		0.57	3.71	0.48					
2		4.20	0.28	8.36					
3		0.15	0.09	0.03					
Tot.		5.30	4.12	9.31	0.39				
Superficie									
<i>l</i>									
0	0.34	0.42	0.04	0.38					
1	0.39	0.64	3.61	0.34					
2	4.21	4.25	0.32	8.40					
3	0.10	0.15	0.09	0.02					
Total	5.04	5.46	4.06	9.14					

Tabla IV: Cargas proyectadas por momento angular y cargas totales por sitio atómico. La carga en las esferas vacías se reporta para el cristal.

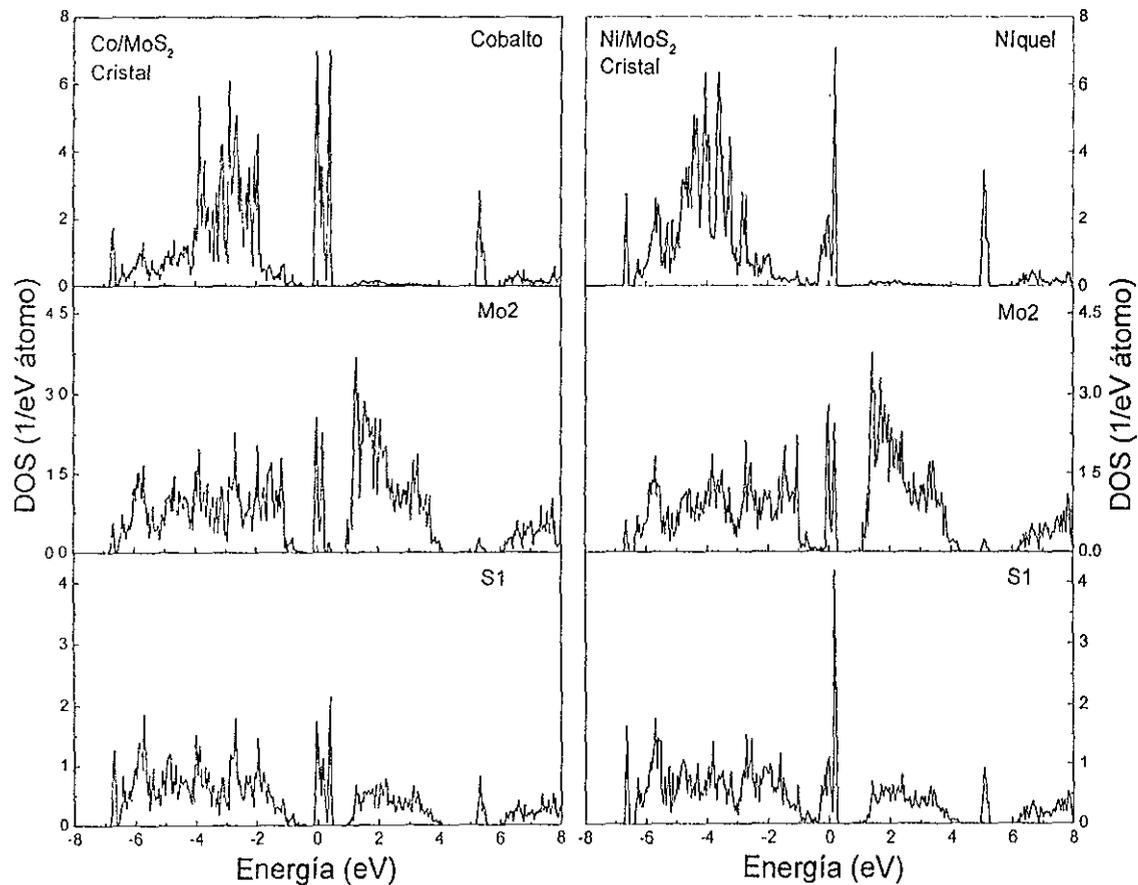


Figura 5.6 DOS proyectada por sitio atómico para los modelos del cristal de  $\text{Co}/\text{MoS}_2$  y  $\text{Ni}/\text{MoS}_2$ .

del material dopado. La Fig. 5.7 muestra la variación de la DOS del átomo de Mo en la superficie del sistema Co/MoS<sub>2</sub> respecto a la situación del Mo en la superficie del MoS<sub>2</sub> puro, los estados por encima del nivel de Fermi son desplazados a la izquierda, por efecto del Co.

Analizando la distribución de carga, la Tabla IV muestra que Mo2 en el Co/MoS<sub>2</sub>, para el cálculo del interior del material, tiene una carga total en la valencia de 5.30 electrones. Comparando este valor con el del molibdeno en el MoS<sub>2</sub> puro (5.27 electrones), Mo2 se ha reducido químicamente debido a la presencia de la impureza de Co. Esta reducción química del Mo en Co/MoS<sub>2</sub> y en Ni/MoS<sub>2</sub> relativa al Mo en MoS<sub>2</sub> puro ha sido reportada con anterioridad [57], [76]. Por otro lado, la carga total en la valencia del S1 es 4.11 electrones, 0.07 menos que en el MoS<sub>2</sub> puro. Ahora, cuando se ha formado la superficie, como se observó en el caso del MoS<sub>2</sub> no dopado, la carga total de valencia también decrece en los átomos de la superficie y los de la capa justo bajo la superficie del sistema Co/MoS<sub>2</sub>, desde un valor de 5.30, 4.11 y 8.31 electrones hasta 5.05, 4.05 y 8.18 electrones, para Mo1, S1 y Co, respectivamente. Al analizar las poblaciones por momento angular, Mo2 en el interior del material tiene 0.38, 0.57, y 4.20 electrones para las capas *s*, *p* y *d*, y Mo1 en la superficie tiene 0.34, 0.39 y 4.22 electrones para las capas *s*, *p* y *d*, respectivamente. En correspondencia, Co en el interior del material presenta 0.38, 0.44 y 7.46 electrones en las capas *s*, *p* y *d*, mientras que cuando se encuentra en la superficie tiene 0.31, 0.29 y 7.56 electrones para las capas *s*, *p* y *d*, respectivamente. Nuevamente, la superficie incrementa el carácter donador/aceptor, disminuyendo las poblaciones *s* y *p* (involucradas en la donación) y aumentando la población *d* (retro-donación) en los átomos de Mo y Co en la superficie.

### 5.5.3 Ni/MoS<sub>2</sub>

Los resultados para Ni embebido en el interior del MoS<sub>2</sub> (Mo<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>S<sub>2</sub> con  $x = 0.055$ ) se presentan en segunda columna de la Fig. 5.4, la misma figura presenta además las curvas de la densidad de estados para los átomos de Mo2 y S1. Aunque la densidad

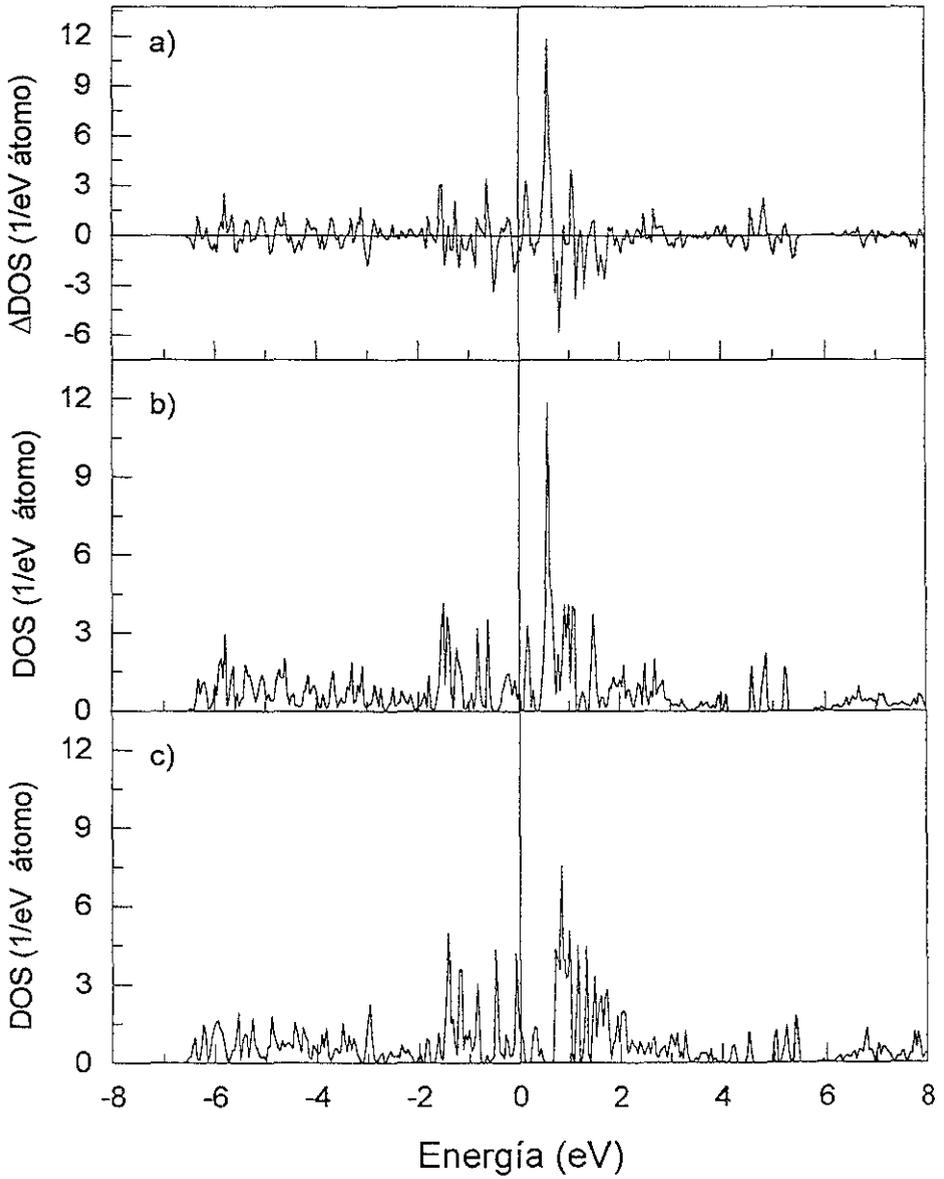


Figura 5.7 La curva a) corresponde a la diferencia entre la DOS del Mo en la superficie del sistema  $\text{Co/MoS}_2$ , panel b), y Mo en la superficie del  $\text{MoS}_2$  puro, panel c).

de estados total del níquel en el interior del material difiere cuantitativamente de la del Co en la misma situación, las curvas para el Ni siguen un patrón similar a las curvas del Co, como se esperaría de un modelo de banda rígida. Las curvas de DOS total para el Mo2 y S1 son parecidas a las del sistema Co/MoS<sub>2</sub>.

Al considerar las curvas de DOS para la superficie de Ni/MoS<sub>2</sub> (segunda columna de la Fig. 5.8), Ni no muestra picos relevantes cerca del nivel de Fermi, y no podemos asociar un carácter de donador/aceptor para este átomo. En general, las curvas de DOS de Mo1, Mo2 y S1 son similares a las del sistema Co/MoS<sub>2</sub> para los mismos átomos. Debido a que las DOS encontradas en los modelos de superficie de los sistemas Ni/MoS<sub>2</sub> y Co/MoS<sub>2</sub> son muy parecidas, es muy probable que estos dos sistemas tengan un desempeño químico similar, excepto en los sitios correspondientes a Co y Ni. Por otra parte, la Fig. 5.9 presenta la el efecto del Ni sobre el átomo de Mo de superficie, es posible apreciar que los estados vacíos por arriba del nivel de Fermi del Mo bajan en energía debido a la presencia del Ni. El análisis de carga muestra también un comportamiento similar con el sistema Co/MoS<sub>2</sub>. De la Tabla IV se observa que la carga total disminuye en los átomos de Mo1 y S1 en la superficie y se incrementa en el Mo2 presente en la capa bajo la superficie, cuando se comparan los cálculos para el interior del material y la superficie. Las poblaciones proyectadas por momento angular también muestran una tendencia similar a la encontrada en el sistema Co/MoS<sub>2</sub>; esto es, decrecen las poblaciones *s* y *p* en los átomos del metal, pero se incrementa la población *d*.

Los átomos promotores en el interior del material producen un ligero incremento de 0.02 electrones en la población *4d* del Mo, en ambos sistemas bimetalicos, comparados con el MoS<sub>2</sub> puro. Sin embargo, observamos una pequeña disminución en la población *4d* del Mo1 al comparar la superficie de MoS<sub>2</sub> puro con los sistemas bimetalicos. En consecuencia, el carácter retrodonador del Mo1 se vería disminuido en la superficie por la presencia de Co o Ni. En contraste, las poblaciones *3d* de Co y Ni se incrementan en 0.1 y 0.04 electrones, es decir, el carácter de retrodonación de Co y Ni se incrementa en la superficie.

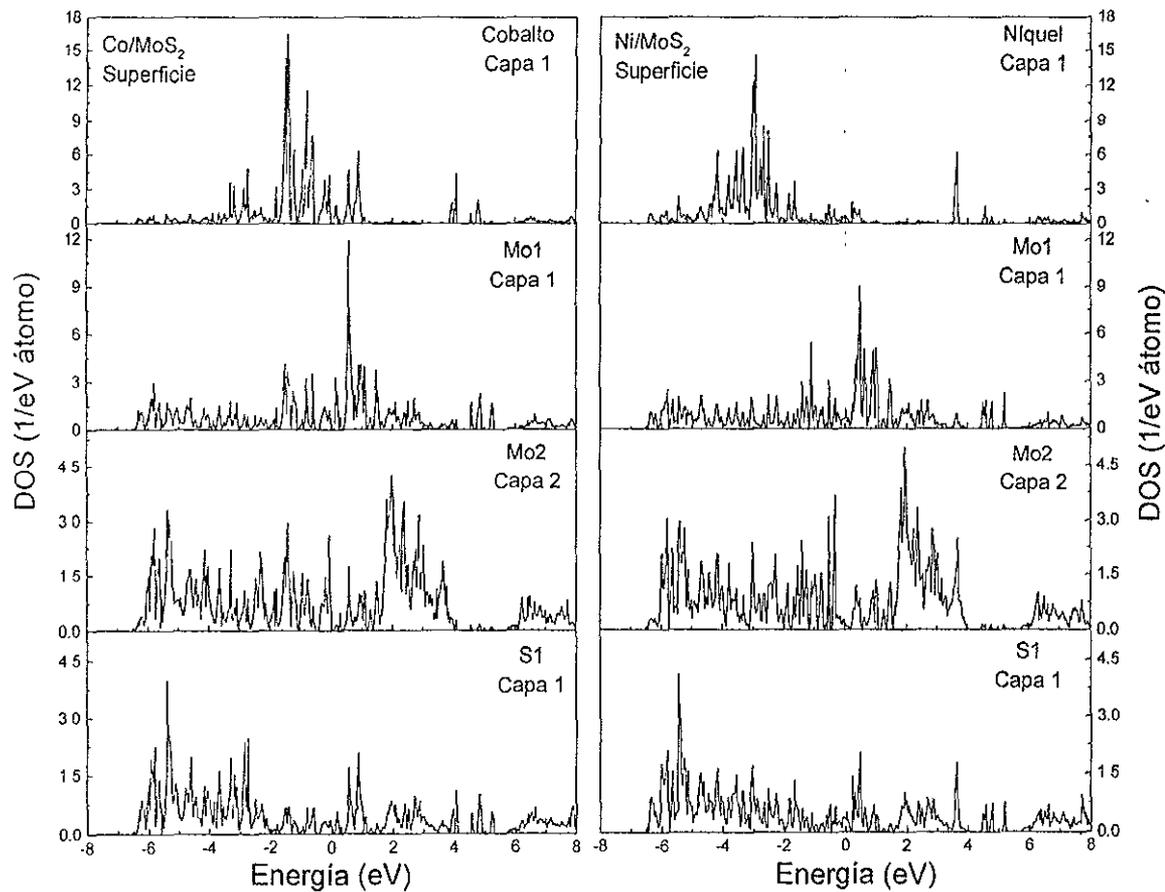


Figura 5.8 DOS proyectada por sitio atómico para las superficies (10 $\bar{1}0$ ) de Co/MoS<sub>2</sub> y Ni/MoS<sub>2</sub>

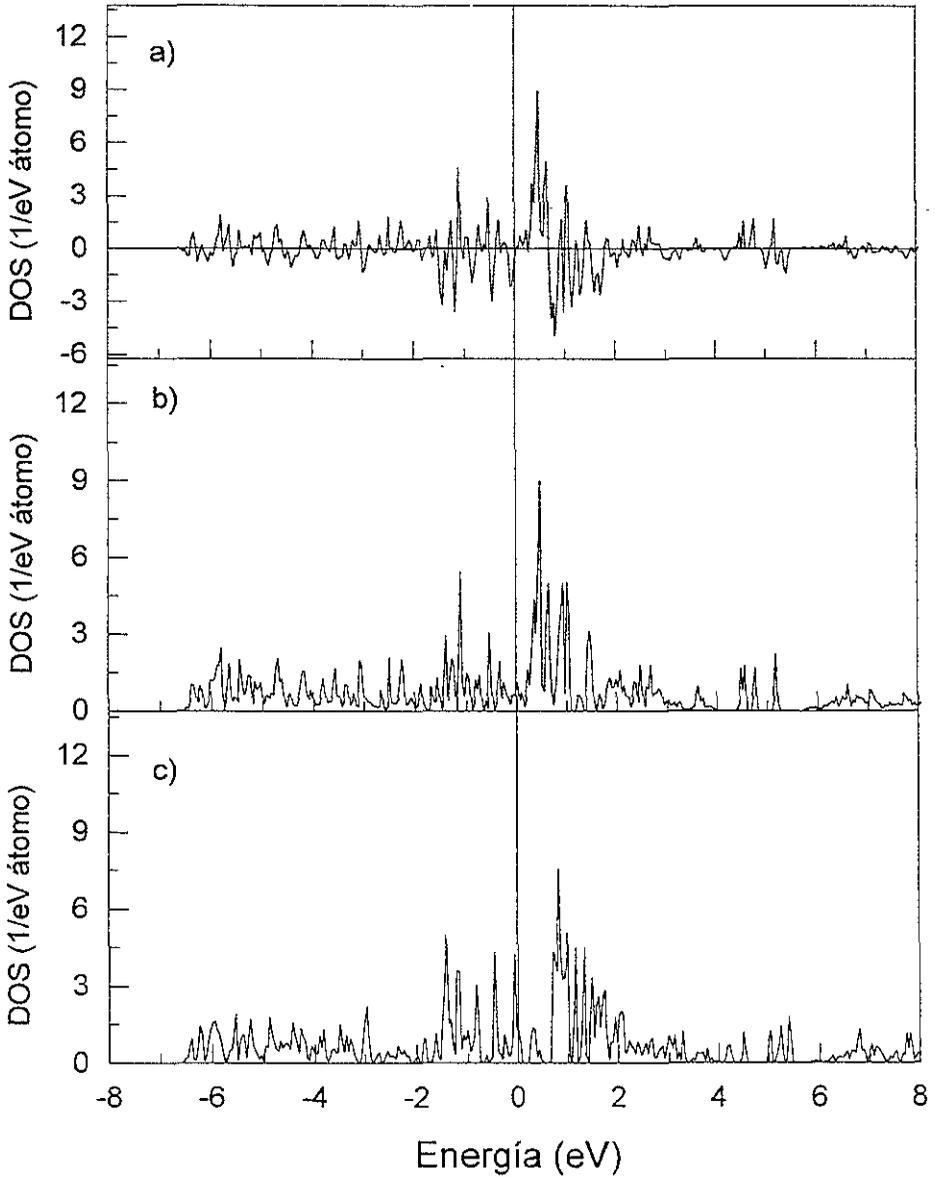


Figura 5.9 La curva a) corresponde a la diferencia entre la DOS del Mo en la superficie del sistema Ni/MoS<sub>2</sub>, panel b), y Mo en la superficie del MoS<sub>2</sub> puro, panel c).

## 5.6 Conclusiones

El  $\text{MoS}_2$  es un componente efectivo de los catalizadores comúnmente empleados en la industria de la refinación. Es sabido que la inserción de Co o Ni en la estructura de  $\text{MoS}_2$  incrementa la actividad catalítica. Para comprender un poco más acerca de esta mejoría en la actividad catalítica de los cristales de  $\text{MoS}_2$  dopados, realizamos un estudio de la estructura electrónica para modelos del interior del material y para superficies de  $\text{MoS}_2$ . Nuestros resultados confirmaron la imagen que se tiene acerca de que Co y Ni transfieren carga a los átomos de Mo, incrementando su población *4d*. También se mostró que hay una reducción química de los átomos de Mo que se encuentran por debajo de la superficie ( $10\bar{1}0$ ), cuyo origen está en la presencia del Co y Ni. La DOS es un parámetro relevante para describir la reactividad, nuestros resultados indican que la estructura electrónica del Mo en la superficie es muy similar en ambos sistemas bimetálicos, los cuales tienen propiedades catalíticas similares. Este hecho sugiere que el Mo en la superficie es el centro catalítico relevante para la reactividad en el proceso de hidrodesulfuración. Por otro lado, Co y Ni presentan perfiles distintos en sus DOS, es decir distintas estructuras electrónicas, cuando se encuentran en la superficie ( $10\bar{1}0$ ); sin embargo, son los responsables de incrementar la reactividad del  $\text{MoS}_2$ . En consecuencia, estos átomos no se pueden considerar con sitios atómicos centrales en el proceso de hidrodesulfuración.

El mecanismo de reacción catalítico involucra una redistribución de carga inducida por la adsorción de la molécula azufrada sobre la superficie de  $\text{MoS}_2$ . De hecho, la carga fluye desde los orbitales moleculares hacia los átomos de la superficie. Tal paso es favorecido por la inserción de promotores que producen un desplazamiento de los estados desocupados desde energías altas hacia el nivel de Fermi. Por otro lado, se ha establecido muy bien que la retrodonación desde el metal hacia los estados moleculares de antienlace facilita el debilitamiento del enlace carbono-azufre. Nuestros resultados sugieren que el proceso de retrodonación no se favorece vía el molibdeno en la superficie sino vía los orbitales *3d* de los átomos promotores.

## Capítulo 6

### CONCLUSIONES GENERALES

En esta tesis hemos aplicado el método LMTO-ASA para el cálculo de la estructura electrónica de cristales y superficies de algunos sulfuros de los metales de transición *3d*. Se ha estudiado también el efecto de impurezas de Co y Ni sobre la actividad catalítica del MoS<sub>2</sub>, el llamado efecto promotor.

A partir de nuestros resultados podemos concluir en varios sentidos. Respecto del método de cálculo empleado (LMTO-ASA), identificamos algunas desventajas que deben considerarse: la necesidad de incluir esferas vacías en sitios intersticiales, la dependencia de propiedades como la carga acumulada en la esfera con el radio de la misma. En contraposición, la posibilidad de realizar cálculos de modelos realistas de nuestros sistemas se presenta como la mayor ventaja. Vale la pena mencionar que para el sistema (Co/MoS<sub>2</sub>) se intentó el uso de un programa basado en ondas planas (PW) para el cálculo y el tiempo de convergencia lo hizo prohibitivo. Así, a pesar de las desventajas del LMTO-ASA esta es una opción real para este tipo de cálculos.

Los estudios de la estructura electrónica, tanto del cristal como de la superficie reactiva, dan información valiosa del enlace entre el metal y el azufre y de la posibilidad de formación del mismo. Varias de las propiedades bien conocidas para los materiales que se estudiaron se muestran en acuerdo con estudios previos: perfil de la DOS, momentos magnéticos, transferencia de carga, existencia de brechas de energía. Este hecho muestra la validez de nuestros modelos, tanto los estructurales como la de los físico-matemáticos (DFT-LMTO-ASA) empleados a lo largo de la investigación.

Contar con la estructura electrónica de la superficie y del cristal nos ha permitido investigar cuales son las diferencias entre la estructura electrónica de los átomos en diferentes ambientes químicos. Estas diferencias indican características de reactividad del metal que no son fáciles de establecer si se analiza por separado el modelo del cristal y el modelo de la superficie.

El estudio de la estructura electrónica para los monosulfuros de los metales de transición de la serie  $3d$ , confirmó la idea general que se tiene acerca de que la estructura electrónica del sulfuro está determinada por el mezclado de los estados  $3p$  del azufre y los  $3d$  del metal. El análisis de la DOS de los sitios atómicos del interior del material nos permitió correlacionar la actividad catalítica mínima, de MnS y de ZnS, con su estructura electrónica. Los resultados encontrados para CrS mostrarán la importancia de los estudios comparativos entre cálculos del cristal y de la superficie, puesto que las propiedades magnéticas del Cr resultan distintas según se calculen para el cristal o la superficie.

Nuestro procedimiento para aislar la contribución de los estados electrónicos que aparecen cuando se forma la superficie, ayudó a interpretar desde otro punto de vista las variaciones de la actividad catalítica a lo largo del periodo  $3d$ . Nos permitió asociar la existencia de estados por encima del nivel de Fermi del metal en la superficie con la posibilidad de aceptar carga. En contraste, la existencia de estados ocupados justo debajo del nivel de Fermi fue asociada con la posibilidad de retrodonar carga. Así, nuestra investigación aporta elementos para apoyar la propuesta de un mecanismo de donación/retrodonación para la reacción HDS, donde haya participación de estos estados existentes alrededor del nivel de Fermi.

Las variaciones encontradas entre la DOS del sitio metálico en la superficie y el correspondiente al interior del material, sugieren que la presencia de una alta DOS en la región de estados ocupados, justo por debajo del nivel de Fermi, podría ser la responsable del efecto promotor, puesto que se favorecería un mecanismo de retrodonación para las reacciones de hidrosulfuración.

La DOS es un parámetro relevante para describir la reactividad, nuestros re-

sultados del estudio del efecto promotor indican que la estructura electrónica del Mo en la superficie es muy similar en ambos sistemas bimetalicos, los cuales tienen propiedades catalíticas similares. Al parecer el Mo en la superficie es el centro catalítico relevante para la reactividad en el proceso de hidrodesulfuración, pues su DOS es muy similar en presencia de Co y en presencia de Ni. Por otro lado, Co y Ni presentan perfiles distintos en sus DOS, es decir distintas estructuras electrónicas, cuando se encuentran en la superficie (10 $\bar{1}$ 0), con lo cual no se pueden considerar como los sitios atómicos centrales en el proceso HDS. Sin embargo, las modificaciones que inducen en la DOS los hace responsables de incrementar la reactividad del MoS<sub>2</sub>.

El mecanismo de reacción catalítico involucra una redistribución de carga inducida por la adsorción de la molécula orgánica sobre la superficie de MoS<sub>2</sub>. La carga fluye desde los orbitales moleculares hacia los átomos de la superficie. Tal paso es favorecido por la inserción de promotores que producen un desplazamiento de los estados desocupados desde energías altas hacia el nivel de Fermi. Considerando que la retrodonación desde el metal hacia los estados moleculares de antienlace facilita el debilitamiento del enlace carbono-azufre. Nuestros resultados sugieren que el proceso de retrodonación no se favorece vía el molibdeno en la superficie sino vía los orbitales *3d* de los átomos promotores.

Dada la complejidad de los sistemas catalíticos, ésta como otras investigaciones aporta información valiosa pero limitada. Sin embargo, se pueden identificar varias líneas de avance para este tipo de estudios:

- 1) Estudio de estructuras tipo pirita para los sulfuros de la segunda y tercera serie de transición, que presentan la actividad máxima, aunque no son los más empleados.
- 2) Estudio de distintas superficies para establecer las diferencias de reactividad entre ellas.
- 3) Estudio de la interacción de la molécula azufrada con el sitio metálico de la superficie.
- 4) Análisis de las variaciones en la DOS del metal en la superficie por presencia

de la molécula azufrada.

5) Con el empleo de otras metodologías se podría considerar el estudio de la dinámica de la relajación de las superficies y los posibles cambios en la reactividad debidos a la relajación.

## REFERENCIAS

1. Knudsen, K. G.; Cooper, B. H.; Topsoe, H. *Applied Catalysis A: General* 1999, 189, 205
2. Whitehursts, D. D.; Isoda, T.; Mochida, I. *Advances in Catalysis* 1998, 42, 345
3. <http://www.pemex.gob.mx>
4. Chianelli, R. R.; Ruppert, A. F.; Yacamán, M. J.; Zavala, V. A. *Catal Today* 1995, 23, 269.
5. Pecoraro, T. A.; Chianelli, R. R. *J Catal* 1981, 67, 430.
6. Topsoe, H.; Clausen, B. S.; Massoth, F. E. en *Catalysis: Science and Technology*, Vol 11; Boudart, M.; Anderson, J. A., Eds.; Springer: Berlin, 1996; p. 57.
7. Burns, G. *Solid State Physics*; Academic Press: Orlando, 1985; p.715.
8. Bruce, E. L. *Applied Industrial Catalysis*; Bruce Ed.; Academic Press: New York, 1983.
9. Charles, N. S. *Heterogeneous Catalysis in Practice*, Chem Eng Series; McGraw-Hill: New York, 1980.
10. Jones, R. O.; Gunnarsson, O. *Rev Mod Phys* 1989, 61, 689.
11. I. Shavitt, The method of configuration interaction, en *Methods of Electronic Structure Theory*; H. F. Schaefer Ed.; Plenum Press, New York, 1977, 189-275.
12. Thomas, L. H. *Proc Cambridge Philos Soc* 1927, 23, 542.
13. Fermi, E. *Z Phys* 1928, 48, 73.
14. Alonso, J. A.; Girifalco, L. A. *Phys Rev* 1978, B17, 3735.
15. Hohenberg, P.; Kohn, W. *Phys Rev* 1964, 136, B864.
16. Yonei, K. *J Phys Soc Jpn* 1971, 31, 882.
17. Dirac, P. A. M. *Proc Cambridge Philos Soc* 1930, 26, 376.
18. Kohn, W.; Sham, L. J. *Phys Rev* 1965, 140, A1133.
19. Gordon, R. G.; Kim, Y. S. *J Chem Phys* 1972, 56, 3122.
20. Perdew, J. P.; Zunger, A. *Phys Rev* 1981, B23, 5048.
21. Levy, M. *Proc Natl Acad Sci USA* 1979, 76, 6062.
22. Bloch, F. *Z Physik* 1929, 57, 545.
23. Slater, J. C. *Phys Rev* 1951, 81, 385.
24. Slater, J. C. *Quantum Theory of Molecules and Solids*; Vol IV; Mc. Graw-Hill: New York, 1974.
25. Gunnarsson, O.; *et al.* *Phys Rev* 1975, B20, 1319.
26. von Barth, U.; Hodin, L. *J Phys* 1972, C5, 1629.
27. Oliver, G. L.; Perdew, J. P. *Phys Rev A* 1979, 20, 397.
28. Burke, K; *et al.* en *Modern Density Functional Theory: A Tool for Chemistry*; Seminario J. M. Pultz, P., Eds.; Elsevier Science B. V. 1995.

29. Lindgren, I.; Schwarz, K. *Phys Rev* 1972, A5, 542.
30. Andersen, O. K. *Phys Rev* 1975, B 12, 3060
31. Keller, J. *Phys.* 1971, C 4, 2064
32. ESOCS 4.0.0 Program, InsightII 4.0.0; Molecular Simulations, Inc., 1996.
33. Topsoe, H.; Clausen, B. S.; Topsoe, N. Y.; Hyldtoft, J.; Norskov, J. K. *ACS Petrol Div Prepr* 1993, 38, 638.
34. Topsoe, H.; Clausen, B. S.; Topsoe, N. Y.; Norskov, J. K.; Ovesen, C. V.; Jacobsen, C. J. H. *Bull Soc Chim Belg* 1995, 104, 283.
35. Harris, S.; Chianelli, R. R. *J. Catal.* 1984, 86, 400.
36. Harris, S.; Chianelli, R. R. *Theoretical aspects of heterogeneous catalysis*; Moffat, J. B. Ed.; Van Nostrand Reinhold Catalysis Series 1990; p 206.
37. Norskov, J. K.; Clausen, B. S.; Topsoe H.; *Catal Lett* 1992, 13, 1.
38. Vissers, J. P. R.; Groot, C. K.; van Oers, E. M.; de Beer, V. H. J.; Prins, R. *Bull Soc Chim Belg* 1984, 93, 813.
39. Ledoux, M. J.; Michaux, O.; Agostini, G.; Panissod, P. *J Catal* 1986, 102, 275.
40. Chianelli, R. R. *Catal Rev-Sci Eng* 1984, 26, 361.
41. Burdett, J. K.; Chung, J. T. *Surf Sci Lett* 1990, 236, L353.
42. Kasztelan S. *Catal Lett* 1989, 2, 165.
43. Kasztelan S. *Appl Catal A* 1992, G83, L1.
44. Sinfelt, J. H. *Progr. Solid State Chem.* 1975, 10, 55.
45. Sabatier, P. *Ver Deutsch Chem Ges* 1911, 44, 1984.
46. Bourdart, M. *Chem. Eng. Progr.* 1961, 57, 33.
47. Bernard, J.; Oudar, J.; Barbouth, N.; Margot, E.; Berthier, Y. *Surf Sci* 1979, 88, L35.
48. Moruzzi, V. L.; et al., *Calculated Electronic Properties of Metals*; Pergamon, New York, 1978.
49. Voorhoeve, R. J. H.; Stuiver, J. C. M. *J Catal* 1971, 23, 228.
50. Prins, R.; de Beer, V. H. J.; Somorjai, G. A. *Catal Rev Sci Eng* 1989, 31, 1.
51. Snüt, T. S.; Johnson, K. H. *Catal Lett* 1994, 28, 361.
52. Timo, S. S.; Johnson, K. H. *Pro 208th National Meeting 1994*, ACS, Washington, D. C.
53. Raybaud, P.; Kresse, G.; Hafner, J.; Toulhoat, H. *J Phys Condens Matter* 1997, 9 11085.
54. Raybaud, P.; Kresse, G.; Hafner, J.; Toulhoat, H. *J Phys Condens Matter* 1997, 9 11107.
55. Toulhoat, H.; Raybaud, P.; Kasztelan, S.; Kresse, G.; Hafner, J. *Catal Today* 1999 50, 629.
56. Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresse, G.; Toulhoat, H. *Phys Rev Lett* 1998, 80, 1481.
57. Harris, S.; Chianelli, R. R. *J Catal* 1986, 98, 17.

58. Chianelli, R. R.; Daage, M.; Ledoux, M. J. *Adv. Catal.* 1994, 40, 177.
59. [http://www.ncl.ox.ac.uk/icl/heyas/structure\\_of\\_solids/lecture2/lec2.html](http://www.ncl.ox.ac.uk/icl/heyas/structure_of_solids/lecture2/lec2.html)
60. Chianelli, R. R.; Prestridge, E. B.; Pecoraro, T. A.; de Neufville, J. P. *Science* 1979, 203, 1105.
61. Farias, M. H.; Helman, A. J.; Somorjai, G. A.; Chianelli, R. R.; Liang, K. S. *Chem. Phys. Lett.* 1982, 90, 105.
62. Gamble, F. R.; Osiecki, J. H.; Cais, M.; Pisharody, R.; Disalvo, F. J.; Geballe, T. H. *Science* 1971, 174, 493.
63. Farragner, A.L.; Cosee, P. *Proc. 5th Int Cong Catal*; Hightower, J W Ed.; North-Holland: Amsterdam, 1973; p 1301.
64. Farragner, A. L. *Symp on the Role of Solid State Chemistry in Catalysis, 1977, New Orleans Meeting.*
65. Weng, S. L.; El-Batanouny, M. *Phys Rev Lett* 1980, 44, 612.
66. Arlinghaus, F. J.; Gay, J. G.; Smith, J. R. *Phys Rev* 1980, B 21, 2055.
67. Hedin, L.; Lundquist, B. I. *J Phys* 1971, C4, 2064.
68. Vegard, L.; Dale, H. *Z Krist* 1928, 67, 148.
69. Donnay, J. D. H.; Ondik, H. M. *Crystal Data Determinative Tables*, 3rd ed., Vol. 2; NSRDS: Washington, DC, 1973.
70. <http://www.webelements.com>
71. Motizuki, K.; Katoh, K.; Yanase, A. *J. Phys. C: Solid State Phys* 1986, 19, 495.
72. Tappero, R.; Lichanot, A. *J Chem Phys* 1998, 236, 97.
73. Dijkstra, J.; van Bruggen, C. F.; Hass, C.; Groot, R. A. *J Phys: Condens. Matter* 1989, 1, 9163.
74. Topsoe, H.; Clausen, B.S.; Candia, R.; Wivel, C.; Morup, S.; *J Catal* 1981, 68, 433.
75. Topsoe, N. Y.; Topsoe, H. *J Catal* 1983, 84, 386.
76. Kuhn, M.; Rodriguez, J.A. *Surf Sci* 1996, 355, 85.
77. Bouwens, S.M.A.M.; Koningsberger, D. C.; de Beer, V. H. J.; Louwers, S. P. A.; Prins, R. *Catal Lett* 1990, 5, 273.
78. Raybaud, P.; Hafner, J.; Kresser, G.; Toulhoat, H. *Surf Sci* 1998, 407, 237.
79. Sorensen, O.; Clausen, B.S.; Candia, R.; Topsoe, H. *Appl Catal* 1985, 13, 363.
80. Koizumi, N.; Yamazaki, M.; Hatanaka, S.; Yamada, M. *Catal Today* 1997, 39, 33.
81. Ashcroft, N. W.; Mermin, N. D. *Solid State Physics*; Holt, Rinehard and Winston: London, 1976; p. 562.
82. Gómez-Balderas, R.; Martínez-Magadán, J. M.; Santamaría, R.; Amador, C. *Int J Quantum Chem* 2000, 80, 406

## Dedicatorias finales

Este trabajo está dedicado muy en especial al Dr. Toño Lazcano, él sabe porque. También está dedicado a mis amigos y cuates de éste y del otro lado, que como son un montón y no pienso escribir otra tesis, no los voy a mencionar y de esa manera aseguro que todos estén incluidos.

T.P.L.P. y L.H.