



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“ESTRUCTURA ELECTRÓNICA DE LA γ -Al₂O₃ Y SU
IMPLICACIÓN COMO SOPORTE DE CATALIZADORES DE
HIDRODESULFURACIÓN”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA

SAMANTHA FLORES LÓPEZ



MÉXICO, D.F.

AÑO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: DR. FRANCISCO MIGUEL DE JESÚS CASTRO MARTÍNEZ

VOCAL: DR. ROGELIO CUEVAS GARCÍA

SECRETARIO: DR. ISIDORO GARCÍA CRUZ

1er. SUPLENTE: DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

2do SUPLENTE: DRA. MARTHA PATRICIA JUÁREZ MORALES

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

EDIFICIO 27, CUBÍCULO 03 "PROGRAMA DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA MOLECULAR, DIRECCIÓN DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO, INSTITUTO MEXICANO DEL PETRÓLEO, MÉXICO, D. F. 07730

ASESOR DEL TEMA:

DR. ISIDORO GARCÍA CRUZ 

SUPERVISOR TÉCNICO:

DR. DIEGO GERARDO VALENCIA MENDOZA 

SUSTENTANTE (S):

SAMANTHA FLORES LÓPEZ



Índice General

Capítulo 1 . Introducción	1
Antecedentes	4
1.1 Normatividad para los límites máximos permisibles de azufre en combustibles	4
1.2 Proceso de Hidrotratamiento (HDT)	6
1.2.1 Proceso de Hidrodesulfuración (HDS)	7
1.3 Catálisis heterogénea	8
1.3.1 Componentes de un catalizador heterogéneo	9
1.3.2 Catalizadores heterogéneos en HDS	10
1.3.3 Diferentes óxidos metálicos usados como soporte para HDS	12
1.3.4 Modelos de soporte de catalizadores para HDS, γ -Al ₂ O ₃ y TiO ₂	13
1.3.5 Modelo de fase activa de catalizadores para HDS (MoS ₂ , CoMoS, NiMoS)	15
1.3.6 Efecto de las propiedades del soporte sobre la fase activa del catalizador de HDS	18
1.4 Planteamiento del problema y justificación	23
1.5 Objetivo general	31
1.6 Objetivos particulares	32
1.7 Hipótesis	33
Capítulo 2 . Química Computacional	34
2.1 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo	34
2.2 Teoría de funcionales de la densidad (TFD)	36
2.3 Funciones de base por orbitales moleculares	41
2.4 Funciones de base con polarización	41
2.5 Funciones de base que usan pseudopotenciales (core potencial)	42
2.6 Funciones de base numéricas	42
2.7 Determinación de propiedades electrónicas	43
2.7.1 Energías del gap (E _g)	44
2.7.2 Teorema de Koopmans	46

2.8 Análisis de población	47
2.8.1 Análisis de población por el método de Mulliken	47
2.8.2 Análisis de población por el método de Hirshfeld	48
2.9 Funciones de Fukui (FF)	49
2.10 Orden de enlace de Mayer	50
2.11 Dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer (DMBO).....	52
2.11.1 Ensamblés.....	53
2.11.2 Ensamble NVE	54
2.11.3 Ensamble NVT	54
Capítulo 3 . Metodología Teórica.....	56
3.1 Origen del modelo de γ -Al ₂ O ₃	56
3.2 Construcción del modelo de bulto de la γ -Al ₂ O ₃	62
3.3 Construcción de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al ₂ O ₃	64
3.4 Modelos de reactividad o sitios reactivos de la γ -Al ₂ O ₃	66
3.5 Construcción del modelo de la fase activa MoS ₂	68
3.6 Construcción del modelo de interacción de la fase activa MoS ₂ y el soporte γ -Al ₂ O ₃	70
3.7 Cálculos de estructura electrónica con TFD	71
3.8 Cálculos de dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer (DMBO) del sistema γ -Al ₂ O ₃ con agua	76
Capítulo 4 . Resultados y Discusión	78
4.1 Optimización de la geometría del modelo de la γ -Al ₂ O ₃	78
4.2 Estructura electrónica y densidad de estados (DOS) de la estructura de bulto de la γ -Al ₂ O ₃	83
4.3 Difracción de rayos X experimental y simulada de la γ -Al ₂ O ₃	89
4.4 Optimización de geometría de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al ₂ O ₃	91
4.5 Determinación del gap HOMO-LUMO y la DOS de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al ₂ O ₃	100
4.6 Análisis por orbitales moleculares HOMO y LUMO de las superficies de la γ -Al ₂ O ₃	105

4.7 Análisis poblacional de cargas en el bulto y en las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al ₂ O ₃	109
4.7.1 Análisis poblacional por Mulliken	109
4.7.2 Análisis poblacional por Hirshfeld	111
4.8 Índices de reactividad a partir de las funciones de Fukui	113
4.9 Análisis de densidad de carga electrónica en la γ -Al ₂ O ₃	115
4.10 Orden de enlace de Mayer de la γ -Al ₂ O ₃	118
4.10.1 Orden de enlace de Mayer de la estructura de bulto de la γ -Al ₂ O ₃	119
4.10.2 Orden de enlace de Mayer de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la estructura de bulto de la γ -Al ₂ O ₃	119
4.11 Optimización de las superficies de la γ -Al ₂ O ₃ con una y dos moléculas de agua.....	121
4.12 Energía total, energía HOMO energía LUMO y gap electrónico $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ de las superficies de la γ -Al ₂ O ₃ con una y dos moléculas de agua.....	126
4.13 Energía de adsorción de las superficies de la γ -Al ₂ O ₃ con una y dos moléculas de agua.....	127
4.14 Gap HOMO-LUMO y la DOS de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al ₂ O ₃ con una molécula de agua adsorbida.....	129
4.15 Adsorción y desorción de moléculas de agua en las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al ₂ O ₃	133
4.16 DMBO de la adsorción de moléculas de $n\text{H}_2\text{O}$ en las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al ₂ O ₃	134
4.17 Adsorción de $n\text{H}_2\text{O}$ en las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al ₂ O ₃ con cálculos de estructura electrónica	135
4.18 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap electrónico $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ de las superficies de la γ -Al ₂ O ₃ con n moléculas de agua	140
4.19 Energía de adsorción-desorción de moléculas de $n\text{H}_2\text{O}$ en las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al ₂ O ₃	142
4.20 Interacción de la fase activa de MoS ₂ con las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al ₂ O ₃	146
4.21 Optimización de geometría de MoS ₂ con las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al ₂ O ₃	147

4.22 Análisis poblacional de cargas de Mulliken de la interacción de MoS ₂ con las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al ₂ O ₃	153
4.23 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap electrónico $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ de los modos de interacción de MoS ₂ y las superficies de la γ -Al ₂ O ₃	153
4.24 Energía de adsorción de los diferentes modos de interacción de MoS ₂ y las superficies de la γ -Al ₂ O ₃	156
Capítulo 5 . Conclusiones	159
Capítulo 6 . ANEXO I	165
Capítulo 7 . ANEXO II	170
Capítulo 8 . ANEXO III	176
Capítulo 9 . ANEXO IV	180
Capítulo 10 . BIBLIOGRAFÍA	188

Índice de Figuras

Figura 1.1 Refinerías de PEMEX distribuidas en la república mexicana	1
Figura 1.2 Diagrama de flujo simplificado de HDS	8
Figura 1.3 Curva de volcán que correlaciona la conversión de DBT con los catalizadores a base de sulfuros de metales de transición ¹³	12
Figura 1.4 Esquema general de catalizadores de HDS para compuestos refractarios como DBT y sus derivados	13
Figura 1.5 Modelos de estructura de bulto de dos soportes diferentes para catalizadores de HDS: a) Celda unitaria de la estructura de bulto de la γ -Al ₂ O ₃ ; b) Celda unitaria del óxido de titanio TiO ₂ en su polimorfo de anatasa	15
Figura 1.6 Modelo hexagonal de un cristalito de MoS ₂ , donde están expuestos el Mo y el S de los bordes	16
Figura 1.7 Modelo de la fase activa CoMoS con átomos de Co en diferentes posiciones: a) Dos átomos de Mo son substituidos por átomos de Co en la parte inferior de los bordes de S; b) Dos átomos de Mo son substituidos por átomos de Co en la parte superior de los bordes de S; c) Tres átomos de Mo son substituidos por átomos de Co en el borde superior de Mo; d) Tres átomos de Mo son substituidos por átomos de cobalto en el borde inferior de Mo	17
Figura 1.8 Estructuras de la fase NiMoS, con diferente contenido de Ni como promotor. a) 100% Ni – 0% S; b) 50% Ni – 12.5% S; c) 50% Ni – 12.5 % S; d) 100% Ni – 50% S; e) 50% Ni – 50% S; f) 50% Ni – 62.5% S. El color amarillo representa a los átomos de azufre, el verde a los átomos de Mo y el color rojo a los átomos de Ni	18
Figura 1.9 Esquema de oxidación y sulfuración de los catalizadores de MoOx sobre el soporte γ -Al ₂ O ₃	19
Figura 1.10 Diagrama esquemático que muestra las dos primeras capas de la estructura ortorrómbica de la κ -Alúmina.	21
Figura 1.11 Diagrama esquemático que muestra las dos primeras capas de la estructura cúbica centrada en la cara (<i>fcc</i>) de la γ -Alúmina.....	22
Figura 1.12 Diagrama esquemático que muestra la primera capa de la estructura trigonal de la α -alúmina	22
Figura 1.13 Esquema de preparación de diferentes estructuras metaestables de la alúmina y secuencia de transformación a la fase termodinámicamente más estable de la α -Alúmina	26

Figura 1.14 Estudio de DRX en la preparación de diferentes fases metaestables de alúmina a partir de la bohemita (γ -AlOOH)	27
Figura 1.15 Ilustración de sitios atómicos en la estructura de espinela, mostrados en una proyección (001). La coordenada z está fuera del plano de la página: a) Sitios completamente ocupados en una espinela normal; b) Sitios que representan intersticios tipo “no espinela”	31
Figura 2.1 Diferencia entre los niveles HOMO-LUMO finitos y la brecha de sistemas infinitos	44
Figura 3.1 Dos diferentes modelos de γ -Alúmina reportados experimentalmente: a) Modelo de γ -Al ₂ O ₃ de la ACSD; b) Modelo de γ -Al ₂ O ₃ por X. Krokidis et al ...	60
Figura 3.2 Estructura de bohemita experimental y obtención del modelo de γ -Al ₂ O ₃ ; a) Celda unitaria convencional de la bohemita; b) Unión de dos unidades de bohemita; c) Transferencia de átomos de hidrógeno para formar moléculas de agua.....	62
Figura 3.3 Diferentes modelos o sitios reactivos de la γ -Al ₂ O ₃ : a) Cinco sitios reactivos de la γ -Al ₂ O ₃ , donde al Al ³⁺ presenta números de coordinación cuatro (a1) y seis (a2-a5); b) Posibles estructuras de γ -Al ₂ O ₃ con vacancias	66
Figura 3.4 Posible mecanismo de adsorción y desorción de agua en la γ -Al ₂ O ₃ ..	67
Figura 3.5 Construcción de la fase activa de MoS ₂ : a) Celda unitaria de sulfuro de molibdeno (Mo ₃ S ₆) con estequiometría MoS ₂ ; b) Supercelda 6x6x1 con Mo ₁₀₈ S ₂₁₆ a través de tres hojas de MoS ₂ ; c) Una sola hoja finita de MoS ₂ con Mo ₃₆ S ₇₂ , vista de frente; d) Estructura hexagonal de un cúmulo de MoS ₂ obtenida de la hoja finita de Mo ₁₂ S ₂₄ , vista de frente; e) Estructura hexagonal de un cúmulo de MoS ₂ vista de arriba, donde el eje z esta fuera del plano; f) Estructura hexagonal de un cúmulo de MoS ₂ tridimensional, fuera de la celda o caja	70
Figura 4.1 Celda unitaria de la estructura de bulto de la γ -Al ₂ O ₃ después de la optimización de geometría. En color amarillo se muestran los átomos de Al _{Td} , mientras que en color magenta los Al _{Oh} y en color rojo los átomos de oxígeno	79
Figura 4.2 XPS experimental y DOS obtenido teóricamente; a) XPS experimental; b) DOS obtenida por CASTEP; c) DOS obtenida por DMol ³	87
Figura 4.3 Densidad de estados para el bulto de γ -Al ₂ O ₃ ; a) DOS total para el bulto; b) DOS total por átomo de Al y O; c) DOS total por átomos de aluminio; d) DOS total por átomos de oxígeno	88

- Figura 4.4** Patrones de DRX experimental y simulado para la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **a)** DRX de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ teórico y experimental reportado en la literatura; **b)** DRX de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ experimental reportado y medido en el IMP; **c)** DRX de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ teórico, experimental y medido en el IMP; **d)** DRX de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ experimental reportado, medido en el IMP y simulado con el código REFLEX en este trabajo 90
- Figura 4.5** Diferentes superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrando en color negro los átomos de aluminio con coordinación tres, en color magenta los átomos de aluminio con coordinación cuatro, en color azul los átomos de aluminio con coordinación cinco y en rojo los átomos de oxígeno: **a)** Superficie (100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** Superficie (110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **c)** Superficie (111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 97
- Figura 4.6** Diferentes superficies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ optimizadas, cada una con dos capas de óxido de aluminio: **a)** Superficie (100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** Superficie (110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **c)** Superficie (111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 99
- Figura 4.7** Diferentes superficies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ optimizadas, cada una con tres capas de óxido de aluminio: **a)** Superficie (100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** Superficie (110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **c)** Superficie (111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 100
- Figura 4.8** Densidad de estados para la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una capa: **a)** DOS total de la superficie (100)-; **b)** DOS total por átomos de la superficie (100)-; **c)** DOS total para los átomos de Al; **d)** DOS total para los átomos de O 102
- Figura 4.9** Densidad de estados para la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una capa: **a)** DOS total para la superficie (110)-; **b)** DOS total por átomos de la superficie; **c)** DOS total por átomos de Al; **d)** DOS total por átomos de O ... 103
- Figura 4.10** Densidad de estados para la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una capa: **a)** DOS total de la superficie (111)-; **b)** DOS total por átomos de la superficie; **c)** DOS total para los átomos de Al; **d)** DOS total para los átomos de O 104
- Figura 4.11** Análisis por orbitales moleculares HOMO y LUMO para la superficie (100)- con una capa de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: **a)** Orbital HOMO; **b)** Orbital LUMO..... 106
- Figura 4.12** Análisis por orbitales moleculares HOMO y LUMO para la superficie (110)- con una capa de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: **a)** Orbital HOMO; **b)** Orbital LUMO..... 107
- Figura 4.13** Análisis por orbitales moleculares HOMO y LUMO para la superficie (111)- con una capa de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: **a)** Orbital HOMO; **b)** Orbital LUMO..... 107

- Figura 4.14** Isosuperficie de las funciones de reactividad de Fukui para la superficie (100)- de la γ -Al₂O₃. El valor de la isosuperficie es: para la f^- de 0.021 y para la f^+ de 0.007..... 113
- Figura 4.15** Isosuperficie de las funciones de reactividad de Fukui para la superficie (110)- de la γ -Al₂O₃. El valor de la isosuperficie es: para la f^- de 0.008 y para la f^+ de 0.008..... 114
- Figura 4.16** Isosuperficie de las funciones de reactividad de Fukui para la superficie (111)- de la γ -Al₂O₃. El valor de la isosuperficie es: para f^- de 0.009 y para f^+ de 0.008 114
- Figura 4.17** Mapa densidad electrónica de carga de las superficies de la γ -Al₂O₃: **a)** Superficie (100)- vista de arriba; **b)** Superficie (100)- vista de arriba mostrando la densidad de carga sobre átomos de Al y átomos de O; **c)** Superficie (100)- en una caja vista de frente donde el mapa de densidad corta a los átomos de Al y O; **d)** Superficie (110)- vista de arriba; **e)** Superficie (110)- vista de arriba mostrando la densidad de carga sobre átomos de Al y átomos de O; **f)** Superficie (110)- en una caja vista de frente donde el mapa de densidad corta a los átomos de Al y O; **g)** Superficie (111)- vista de arriba; **h)** Superficie (111)- vista de arriba mostrando la densidad de carga sobre átomos de Al y átomos de O; **i)** Superficie (111)- en una caja vista de frente donde el mapa de densidad corta a los átomos de Al y O 117
- Figura 4.18** Geometría optimizada de la adsorción de una molécula de agua con las superficies con una capa: **a)** Superficie (100)- de la γ -Al₂O₃; **b)** Superficie (110)- de la γ -Al₂O₃; **c)** Superficie (111)- de la γ -Al₂O₃..... 122
- Figura 4.19** Geometría optimizada de la adsorción de dos moléculas de agua con las superficies con una sola capa: **a)** Superficie (100)- de la γ -Al₂O₃; **b)** Superficie (110)- de la γ -Al₂O₃; **c)** Superficie (111)- de la γ -Al₂O₃..... 122
- Figura 4.20** DOS total para la superficie (100)- de la γ -Al₂O₃: **a)** Superficie sola; **b)** Superficie con una molécula de agua adsorbida 131
- Figura 4.21** DOS total para la superficie (110)- de la γ -Al₂O₃: **a)** Superficie sola; **b)** Superficie con una molécula de agua adsorbida 131
- Figura 4.22** DOS total para la superficie (111)- de la γ -Al₂O₃: **a)** Superficie sola; **b)** Superficie con una molécula de agua adsorbida 131
- Figura 4.23** Geometrías optimizadas de las superficies de la γ -Al₂O₃ con diez y doce moléculas de agua: **a)** Superficie (100)- de la γ -Al₂O₃; **b)** Superficie (110)- de la γ -Al₂O₃; **c)** Superficie (111)- de la γ -Al₂O₃..... 135

Figura 4.24 Geometría optimizada con cálculos de estructura electrónica de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con $n\text{H}_2\text{O}$: a) Superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con cinco moléculas de agua; b) Superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con cuatro moléculas de agua; c) Superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con cinco moléculas de agua	137
Figura 4.25 Gap electrónico HOMO-LUMO con respecto al número de moléculas de agua adsorbidas	142
Figura 4.26 Diferencia de energía de des-hidroxilación con respecto al número de moléculas de agua que se fue eliminando de la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	146
Figura 4.27 Modelos de interacción del catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ inicial: a) Modelo de interacción horizontal o paralela a través del borde ($\bar{1}010$) de azufre del MoS_2 con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) Modelo de interacción vertical o perpendicular a través del borde de molibdeno ($10\bar{1}0$) del MoS_2 con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	148
Figura 4.28 Estructura optimizada del modo de interacción horizontal de la fase activa de MoS_2 con las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: a) $\text{MoS}_2/(100)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{MoS}_2/(110)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; c) $\text{MoS}_2/(111)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	149
Figura 4.29 Estructura optimizada del modo de interacción vertical de la fase activa de MoS_2 con las superficies de la $\gamma\text{-Alúmina}$: a) $\text{MoS}_2/(100)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; b) $\text{MoS}_2/(110)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; c) $\text{MoS}_2/(111)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	151

Índice de Tablas

Tabla 1.1 Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.	5
Tabla 1.2 Parámetros de red de celda unitaria de algunas fases metaestables de la alúmina	29
Tabla 3.1 Propiedades y parámetros de celda de red cristalina de los modelos de γ - Al_2O_3 y su comparación con las propiedades de celda de la η - Al_2O_3 experimental.	58
Tabla 3.2 Posiciones de Wyckof y cartesianas de los átomos para el modelo de γ - Al_2O_3	64
Tabla 3.3 Condiciones de cálculo para cada estructura estudiada	75
Tabla 4.1 Tabla comparativa de propiedades del bulto de γ - Al_2O_3 experimental y calculado.....	80
Tabla 4.2 Comparación entre la densidad, parámetros de red, distancias de enlace y % de átomos de aluminio de la α - Al_2O_3 y γ - Al_2O_3	82
Tabla 4.3 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap electrónico $\Delta_{\text{H-L}}$ o brecha de la γ - Al_2O_3 calculado teóricamente y su comparación con el gap experimental de la γ - Al_2O_3	84
Tabla 4.4 Parámetros de celda, grupo espacial y sistema cristalino de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 con una, dos y tres capas antes y después de la optimización de geometría.....	93
Tabla 4.5 Densidad, parámetros de red, distancias de enlace y % de átomos de aluminio de las diferentes superficies de γ - Al_2O_3 estudiadas, comparada con el modelo de bulto de la γ - Al_2O_3	95
Tabla 4.6 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap $\Delta_{\text{H-L}}$ de las superficies con una, dos y tres capas de γ - Al_2O_3	101
Tabla 4.7 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap $\Delta_{\text{H-L}}$ de las superficies de γ - Al_2O_3 solas con una capa de óxido de aluminio, así como con una y dos moléculas de agua adsorbidas.....	127
Tabla 4.8 Energía de adsorción de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 con una y dos moléculas de H_2O	129
Tabla 4.9 Energía total, energía del HOMO, energía del LUMO y energía del gap $\Delta_{\text{H-L}}$ para las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 después de la optimización de geometría con cálculos de estructura electrónica.	137

Tabla 4.10 Energía total, energía del HOMO, energía del LUMO y energía del gap Δ_{H-L} para las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la optimización de geometría con cálculos de estructura electrónica eliminando una a una las moléculas de agua.	141
Tabla 4.11 Energía total y energía de hidroxilación-deshidroxilación de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con $n\text{H}_2\text{O}$	145
Tabla 4.12 Energía total, energía del HOMO, energía del LUMO y energía del gap Δ_{H-L} de los diferentes modos de interacción entre la fase activa de MoS_2 y las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la optimización de geometría con cálculos de estructura electrónica.....	154
Tabla 4.13 Energía total y energía de adsorción para los diferentes modos de interacción entre la fase activa de MoS_2 y las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con cálculos de estructura electrónica.	158

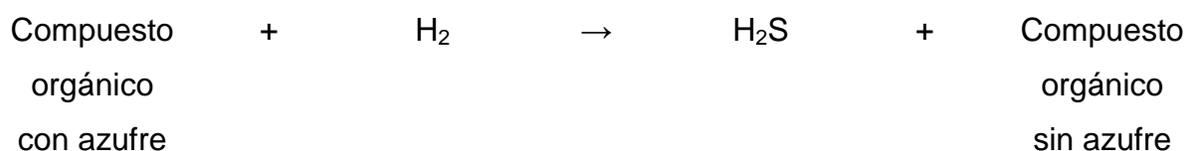
Capítulo 1 . Introducción

Actualmente México ocupa el cuarto lugar mundial en la producción de crudo, el vigésimo sexto en la producción de gas y el décimo octavo en la capacidad de refinación. La paraestatal PEMEX satisface el mercado mexicano con la producción que se obtiene de las seis refinерías, (Refinería de Minatitlán, en Veracruz, Refinería Salina Cruz, en Oaxaca, Refinería de Tula, en Hidalgo, Refinería de Salamanca, en Guanajuato, Refinería de Cadereyta, en Nuevo León, Refinería de Ciudad Madero, en Tamaulipas) con una capacidad acumulada de procesamiento de 1.54 millones de barriles de crudo al día (63.8% de crudo ligero tipo Istmo y 36.2% de crudo pesado tipo Maya), ver Figura 1.1, dónde se muestra la localización de cada una de las refinерías mencionadas. Actualmente la industria petrolera se enfrenta a problemáticas tales como cambios en la composición de la producción de petróleo crudo; la estructura y características de la demanda de productos petrolíferos crudos cada vez más pesados y con mayor contenido de azufre, metales, sal y agua; así como especificaciones de combustibles cada vez más estrictas: gasolina < 30 partes por millón (ppm) de azufre y diesel < 15 ppm de azufre.¹



Figura 1.1 Refinerías de PEMEX distribuidas en la república mexicana

Existe un especial interés para remover el azufre de los combustibles, puesto que la contaminación por azufre presente en los combustibles es la principal causa de contaminación por SO_x en la atmósfera. El proceso ampliamente aplicado en refinerías de todo el mundo para eliminar el azufre, es conocido como hidrodesulfuración (HDS). La química del proceso de hidrodesulfuración catalítica es muy compleja y depende del tipo de petróleo crudo que se requiera desulfurar, si bien es cierto que la HDS del petróleo ha sido practicada durante años. La reacción general de HDS es:



Esta reacción se lleva cabo en presencia de un catalizador de HDS, cuya fase activa está constituida por el MoS_2 . En el proceso industrial de HDS los catalizadores están soportados sobre alúmina. De los diversos tipos de alúmina disponible, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la que generalmente se utiliza, debido a sus propiedades texturales y de dispersión de la fase activa que presenta, por lo tanto la naturaleza química de este soporte puede ser importante para la química de superficie de la HDS.²

Los catalizadores industriales para HDS se preparan a base MoS_2 , promovidos por Co y Ni, generando una fase activa de CoMoS o NiMoS soportado en γ -alúmina. Por otra parte, se han mejorado las técnicas de preparación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mejorando las propiedades texturales del soporte que favorecen la interacción entre la fase activa y el soporte.³ Por lo tanto, la investigación a nivel atómico de la interacción fase activa-soporte es de gran importancia para un mayor entendimiento del efecto del soporte, incluyendo dispersión de la fase activa, efectos electrónicos y efectos de orientación del agente activo en el soporte.⁴ Razón por la cual en el presente trabajo se estudia a nivel detallado la estructura

electrónica molecular de un modelo teórico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte de catalizadores de HDS mediante teoría de funcionales de la densidad (TFD), determinado sus propiedades fisicoquímicas, electrónicas y de reactividad química de este soporte.

Antecedentes

1.1 Normatividad para los límites máximos permisibles de azufre en combustibles

Las normas ambientales recientes exigen una drástica disminución del contenido de azufre en diesel con un nivel máximo de 10 ppm, que ya se ha aplicado en Europa en el año 2012,⁵ mientras que las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental en México se establecen en la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005,⁶ cuyos límites máximos permisibles de azufre en diferentes derivados del petróleo se resumen en la Tabla 1.1

Tabla 1.1 Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

ESPECIFICACIONES GENERALES DE LAS GASOLINAS				
NOMBRE DEL PRODUCTO		Pemex	Pemex Magna	
Propiedad	Unidad	Premium		
Prueba Doctor o Azufre Mercaptánico	ppm en peso	Negativa	Negativa	
Azufre	ppm en peso	20 máxima	20 máxima	
		250 promedio	300 promedio	
		300 máximo	500 máximo	
			ZMVM, ZMG, ZMM	
		Octubre 2006: 30 promedio/80 máximo	ZMVM, ZMG, ZMM	
			Octubre 2008: 30 promedio/80 máximo	
			Resto del país	
			Enero 2009: 30 promedio/80 máximo	
			Resto del país	
			Enero 2009: 30 promedio/80 máximo	
ESPECIFICACIONES DEL DIESEL				
Azufre total		Pemex Diesel	Diesel	
	ppm en peso	500 máximo	5000 máximo	
		Zona fronteriza Norte: Enero 2007: 15 máximo		
		ZMVM, ZMG, ZMM: Enero 2009: 15 máximo		
ESPECIFICACIONES DE LA TURBOSINA				
Azufre total		ppm	Especificación 3000 máximo	
Azufre mercaptánico		ppm	30 máximo	
Prueba Doctor COMBUSTIBLE		DIESEL INDUSTRIAL	Negativa GASOLEO DOMÉSTICO	
PROPIEDAD	UNIDAD	0.5 (5000 máx)	0.05 máximo (500 máx)	4 máximo
Azufre	% peso (ppm)	0.05 máximo(2) (500 máx)		
ESPECIFICACIONES DEL GAS LICUADO DE PETROLEO				
Propiedad	Unidad	Método de prueba	Resto del ZMVM país	
Azufre total	ppm (en peso)	Azufre total en combustibles gaseosos por hidrogenólisis y colorimetría con medidor de relaciones (logómetro) (ASTM D 4468-85 (2000)).	140 máximo	140 máximo

1.2 Proceso de Hidrotratamiento (HDT)

El hidrotratamiento (HDT) se refiere a una variedad de procesos que incluyen la hidrogenación catalítica y que tienen como objetivo saturar hidrocarburos insaturados y remover S, N, O y metales de transición de diferentes fracciones del petróleo.

El HDT implica cambios pequeños en la estructura molecular de los hidrocarburos, pero, en ocasiones ocurre simultáneamente la descomposición de los productos obtenidos, lo cual no mantiene estructuras químicas similares. La ventaja del proceso reside en obtener combustibles libres de elementos nocivos para el medio ambiente y mejorar la calidad de los productos finales.⁷

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de HDT, son las siguientes:

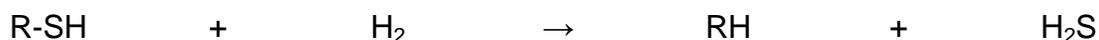
- **Hidrodearomatización (HDA):** hidrogenación de compuestos aromáticos por medio de la saturación de anillos bencénicos.
- **Hidrodesnitrogenación (HDN):** eliminación directa de nitrógeno en compuestos como piridinas, pirroles, etc. El nitrógeno eliminado se convierte en gas amoníaco, NH_3 .
- **Hidrodesulfuración (HDS):** Eliminación de azufre en compuestos como mercaptanos, sulfuros, disulfuros, tiofenos, benzotiofenos, etc. El azufre eliminado forma sulfuro de hidrógeno en forma de gas.
- **Hidrodesoxigenación (HDO):** Mediante este proceso se elimina oxígeno, dando lugar a la formación de agua, H_2O .
- **Hidrometalización (HDM):** Eliminación de metales como vanadio (V), hierro (Fe) y níquel (Ni). En este proceso los metales se depositan sobre la superficie de la fase activa del catalizador.
- **Hidrogenación (HID):** En la hidrogenación, los compuestos aromáticos se convierten en compuestos cíclicos saturados y las olefinas en hidrocarburos saturados.

- **Hidrocraqueo (HC):** En ese proceso, se rompen principalmente enlaces entre átomos de carbón de compuestos orgánicos de alto peso molecular, dando lugar a hidrocarburos de menor peso molecular.⁸

Dadas las necesidades actuales del cuidado ambiental, con mucho la HDS es la reacción más importante del HDT. Tanto es así que generalmente se manejan como sinónimos.

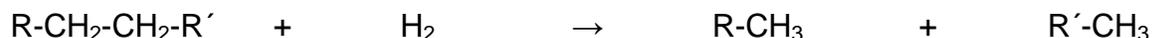
1.2.1 Proceso de Hidrodesulfuración (HDS)

En el proceso HDS ocurren diferentes tipos de reacción, incluyendo las reacciones secundarias, las cuales influyen en el diseño del proceso. Entre las que tienen lugar en la red de reacciones del proceso HDS están las reacciones de hidrogenólisis, las cuales resultan en la escisión o rompimiento de enlaces C-S. Por ejemplo:



Bajo ciertas condiciones industriales de reacción, la hidrogenólisis se lleva a cabo a través de un rompimiento de enlaces C-C.

Otra reacción es la de hidrocraqueo (fraccionamiento), donde una molécula orgánica se rompe o fracciona en moléculas orgánicas más pequeñas. Por ejemplo:



Por otra parte, también se presenta la hidrogenación de compuestos insaturados. Es decir, una molécula orgánica insaturada (olefina) que presenta doble enlace C=C, reacciona con H₂, para formar moléculas orgánicas saturadas (parafinas).

La Figura 1.2, muestra un diagrama de flujo simplificado del proceso de HDS de una fracción de petróleo.

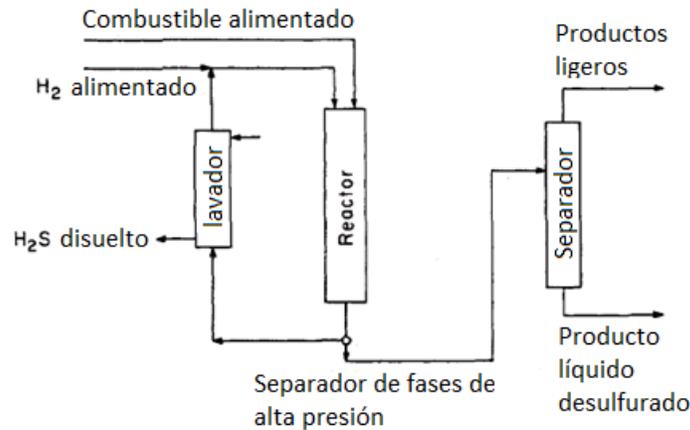


Figura 1.2 Diagrama de flujo simplificado de HDS

El hidrógeno de la corriente de producto es recirculado y lavado. La rapidez de flujo de hidrógeno puede ser de (50 a 250 m³ std/m³ de petróleo)/s. El combustible fluye en un solo paso a través del reactor en un espacio y velocidad dependiente de la temperatura, presión y grado de desulfuración requerido.

Las fracciones pesadas de petróleo favorecen la formación de depósitos de coque y compuestos metálicos inorgánicos en la superficie del catalizador, envenenándolo, con lo cual el catalizador se desactiva. La presencia de grandes cantidades de metales depositados evita la regeneración del catalizador.²

1.3 Catálisis heterogénea

En la catálisis heterogénea, los reactantes y el catalizador están en fases diferentes. La situación más frecuente es la catálisis por sólidos con los reactantes en fase líquida o gaseosa. Otras veces se tienen dos fases líquidas inmiscibles. Una implicación muy importante de la catálisis heterogénea es que la velocidad de reacción a la que transcurre el proceso puede incluir el efecto de la velocidad de los fenómenos de transferencia entre fases sobre la velocidad de reacción

propriadamente dicha. Aproximadamente, un 80% de los procesos catalíticos comerciales se basan en la catálisis heterogénea. La importancia de la catálisis por sólidos es enorme, pues el 90% de la producción de todos los procesos catalíticos se basa en reacciones catalizadas por sólidos.⁹

1.3.1 Componentes de un catalizador heterogéneo

Aunque algunos catalizadores se usan en estado másico y puro (solo el agente activo), la gran mayoría de ellos están formados por varios componentes, entre los cuales los más importantes son:

Agente activo: Es propriadamente la sustancia catalítica y la que produce la aceleración en la reacción química. Los agentes catalíticos pueden ser conductores metálicos, aislantes y semiconductores. Los agentes activos depositados sobre la superficie de un soporte son por lo general metales y semiconductores, mientras que los catalizadores no conductores se usan comúnmente no soportados. Los siguientes metales, óxido y sulfuros son algunos ejemplos de fases activas: renio (Re), osmio (Os), iridio (Ir), paladio (Pd), platino (Pt), rutenio (Ru), rodio (Rh), Hierro (Fe), Níquel (Ni), óxido de molibdeno (MoO_3), óxido de cobre (CuO), sulfuro de molibdeno (MoS_2), sulfuro de níquel (NiS).

Soporte: Es una sustancia, que generalmente es muy poco activa en la reacción y presenta una gran área superficial específica y porosidad, esta porosidad tiene como objetivo principal extender el área del agente activo, además de aumentar la superficie activa del catalizador. El soporte puede tener otras características, entre las cuales cabe destacar las siguientes: mejorar la estabilidad del catalizador evitando la unión o sinterización de los sitios activos por efecto de la temperatura elevada; facilitar la transferencia de calor en reacciones fuertemente exotérmicas (oxidaciones), evitando así la acumulación de calor y la elevación de la temperatura en el interior de pastillas porosas que ponen en peligro la estabilidad del catalizador; mejorar las características mecánicas del sistema catalítico. Entre los soportes más comúnmente utilizados se encuentran los óxidos metálicos,

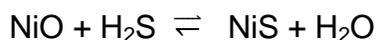
como óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3), óxido de silicio o sílice (SiO_2), óxido de titanio o titania (TiO_2), así como los silicoaluminatos o las zeolitas y el carbón activado. Estos, soportes utilizados en catálisis poseen en su interior cavidades que reciben el nombre de poros. Estos poros se clasifican de acuerdo a su tamaño en macroporos (diámetro superior a 50 nm), microporos (diámetro inferior a 2 nm) y mesoporos (poros de diámetro intermedio).

Promotor: Es una sustancia química que se agrega al catalizador con el objeto de mejorar las propiedades catalíticas del mismo. Dichas sustancias son poco activas, pero adicionadas a un agente activo aumentan significativamente su actividad, selectividad o resistencia a la desactivación, como ejemplos se tienen óxidos metálicos como el BaO, MgO, La_2O_3 , CeO_2 , y metales de transición como Ni y Co.¹⁰

1.3.2 Catalizadores heterogéneos en HDS

Los catalizadores más comunes en la HDS son sulfuros de metales de transición como, sulfuro de molibdeno (MoS_2), sulfuro de níquel (NiS), así como el sulfuro de tungsteno (WS_2) soportados en γ -alúmina. Los catalizadores más utilizados en HDS pueden contener entre 8 y 18% de estos metales, siendo el 12 % el porcentaje óptimo cuando se considera a la γ - Al_2O_3 como soporte.²

Las reacciones de activación de catalizadores heterogéneos en HDS son:



En HDS los catalizadores heterogéneos más utilizados son los que contienen sulfuros de metales de transición (SMT) como fase activa. Sin embargo entre ellos presentan diferencias significativas debido a diferentes factores, entre ellos a su posición en la tabla periódica y su densidad electrónica. Estudios teóricos y

experimentales muestran que el principio de Sabatier permite ordenar a los SMT por su energía de interacción entre el átomo de azufre y el metal de transición de la fase activa, de modo que los metales de transición más activos siempre serán los que presenten una energía óptima.^{11,12} Como se observa en la Figura 1.3, obtenida por Chianelli a partir de datos experimentales, para la conversión del dibenzotiofeno (DBT), el sulfuro de rutenio (RuS_2) es el más activo, pero este metal es muy costoso, lo que implica cuestionar su uso como catalizador en HDS. La energía óptima de estos catalizadores a base de SMT se obtiene a través de una curva de volcán, generada a partir de modelos computacionales, donde los catalizadores de mayor actividad son para los metales de las familias 8 y 9 y principalmente los metales de transición de los períodos 5 y 6 de la tabla periódica. El alto costo de los metales como rutenio (Ru) y rodio (Rh) lleva a buscar combinaciones de SMT con otros metales que generen una conversión de DBT más alta, a través de catalizadores de SMT de más bajo costo. Entre ellos se encuentran los catalizadores a base de sulfuro de molibdeno (MoS_2), usando como promotor níquel y cobalto, que forma una fase activa de sulfuro de níquel y molibdeno (NiMoS) y sulfuro de cobalto y molibdeno (CoMoS) correspondientes. Un estudio realizado por Pecorano y otros,¹³ muestra una correlación casi lineal entre los SMT y el porcentaje de carácter *d* de los orbitales del metal de transición, que relaciona la participación de éstos orbitales *d* junto con los orbitales *p* de azufre para formar enlaces metal de transición-azufre, es decir la formación del SMT correspondiente.¹⁴

En el proceso de HDT se utilizan catalizadores heterogéneos que deben cumplir ciertos criterios como actividad, selectividad, estabilidad, resistencia mecánica entre otras. Los catalizadores más utilizados en este proceso por lo general son sulfuros de molibdeno (MoS_2) o tungsteno (WS_2), promovidos por (Co) o (Ni) y soportados en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Estos catalizadores en general, presentan un buen desempeño en la eliminación de compuestos organoazufrados como el tiofeno, dibenzotiofeno (DBT), 4,6-Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) y sus derivados.¹⁰

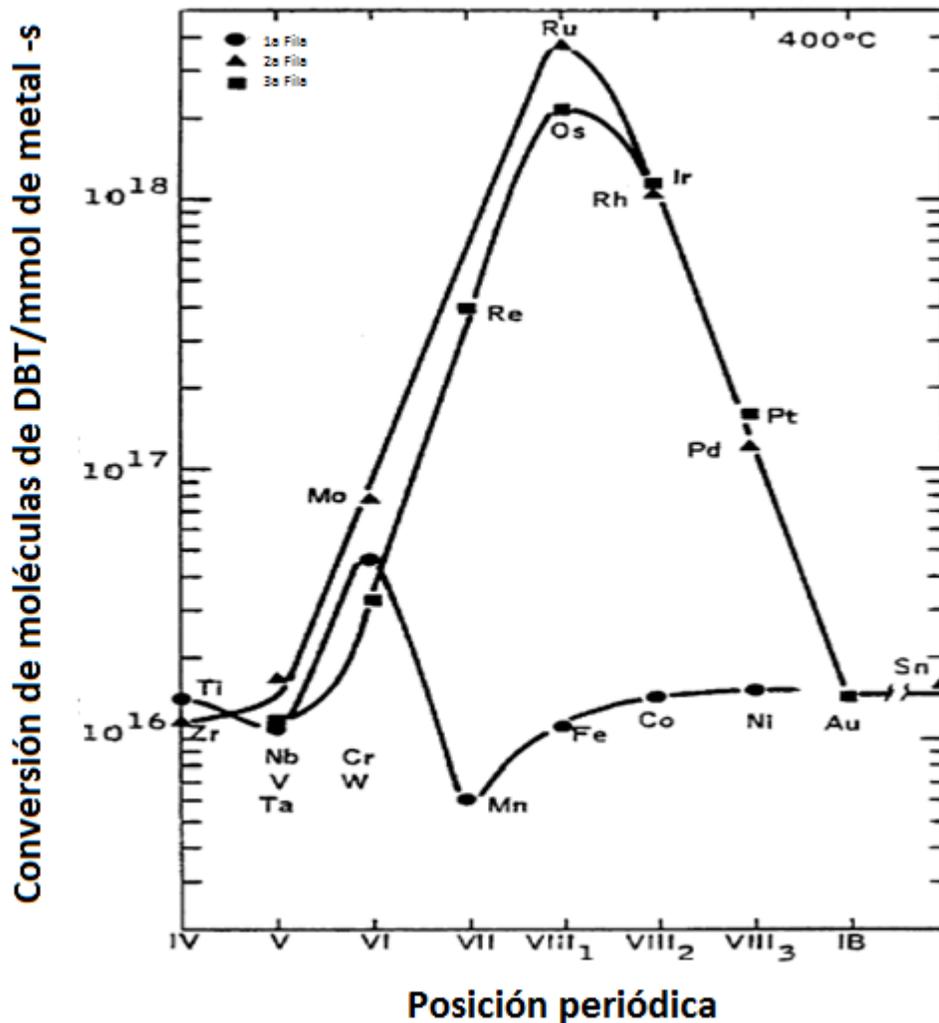


Figura 1.3 Curva de volcán que correlaciona la conversión de DBT con los catalizadores a base de sulfuros de metales de transición¹³

1.3.3 Diferentes óxidos metálicos usados como soporte para HDS

A menudo la mayoría de los catalizadores para hidrodeshulfuración contienen alúmina como soporte. La alúmina normalmente tiene un área superficial del orden de 2 a $3 \times 10^5 \text{ m}^2/\text{Kg}$, un volumen de poro de cerca de $5 \times 10^{-4} \text{ m}^3/\text{Kg}$ y un promedio de diámetro de poro de 10 nm . De los diversos tipos de alúmina disponible, la $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$ es la que generalmente se utiliza; por lo tanto, el estudio de

la naturaleza química de este soporte es importante para la química de superficie en la hidrodesulfuración. Las alúminas son preparadas por la precipitación de hidróxidos de aluminio por la mezcla de soluciones y sales de un compuesto de aluminio (sulfatos, nitritos y ocasionalmente cloruros).² No obstante también se utilizan como soporte otros óxidos metálicos, por ejemplo, el óxido de titanio (TiO_2), óxido de silicio (SiO_2), óxido de zirconio (ZrO_2) y mezclas de estos óxidos como, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, etc.^{10,15} La Figura 1.4, muestra un esquema general sobre la composición de los catalizadores de HDS para el DBT y sus derivados, conocidos como compuestos refractarios que son muy difíciles de hidrodesulfurar.

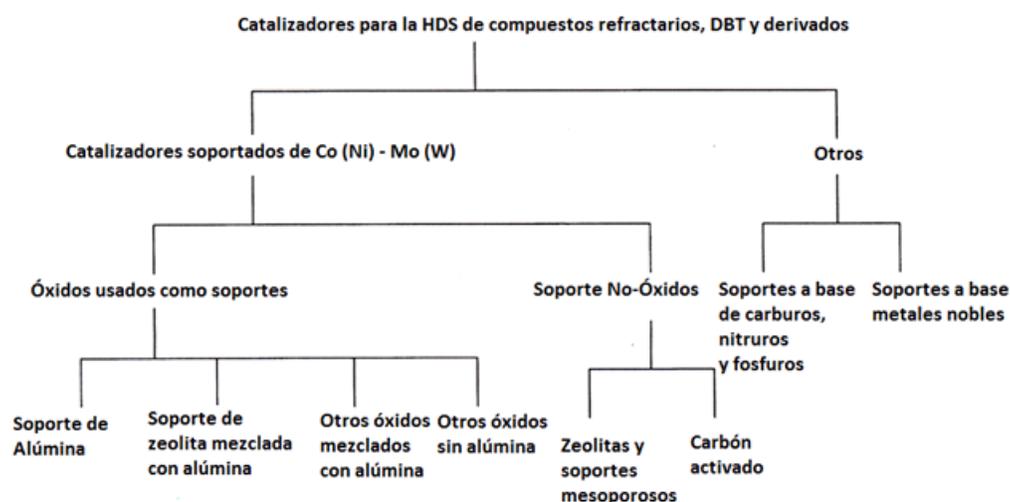


Figura 1.4 Esquema general de catalizadores de HDS para compuestos refractarios como DBT y sus derivados

1.3.4 Modelos de soporte de catalizadores para HDS, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2

La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el soporte más utilizado para HDS, por lo que se han planteado diversos modelos. La estructura cristalográfica más adecuada de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasta cierto punto está en discusión, pero se sabe que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtiene de una transición metaestable de la alúmina obtenida por la calcinación de polvos de bohemita $\gamma\text{-AlOOH}$ a 700K y que es una estructura de espinela con defectos.^{16,17,18} A partir de estudios teóricos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se sabe que está

constituida del 25% de los átomos de aluminio en simetría tetraédrica y 75% de átomos de aluminio octaédricos.¹⁹

Algunos catalizadores no transforman en su totalidad los compuestos que son refractarios y que contienen azufre tales como dibenzotiofeno y el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno, los cuales se encuentran en los combustibles, esto ha tenido como consecuencia que aún hoy en día se sigan investigando otros materiales para su uso más eficiente como catalizadores, entre los cuales destacan catalizadores NiMoS soportados en óxido de titanio, los cuales han mostrado una actividad catalítica superior comparada con los soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en reacciones de HDS, no obstante, este soporte no es utilizado comercialmente debido a su baja estabilidad térmica.¹⁵ Sin embargo, su estudio resulta importante por lo que se han generado algunos modelos de soporte de catalizador a base de TiO_2 tanto en su polimorfo rútilo como anatasa.

En la Figura 1.5, se muestran las estructuras de los modelos de bulto para soportes de catalizador de HDS. La celda unitaria de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en su estructura contiene 16 átomos de aluminio y 24 átomos de oxígeno, con una fórmula mínima de $\text{Al}_{16}\text{O}_{24}$, conservándose la estequiometría de Al_2O_3 , mientras que la celda unitaria del polimorfo de anatasa contiene en su estructura 4 átomos de titanio y ocho átomos de oxígeno, el cual también conserva su estequiometría de TiO_2 .^{20,21}

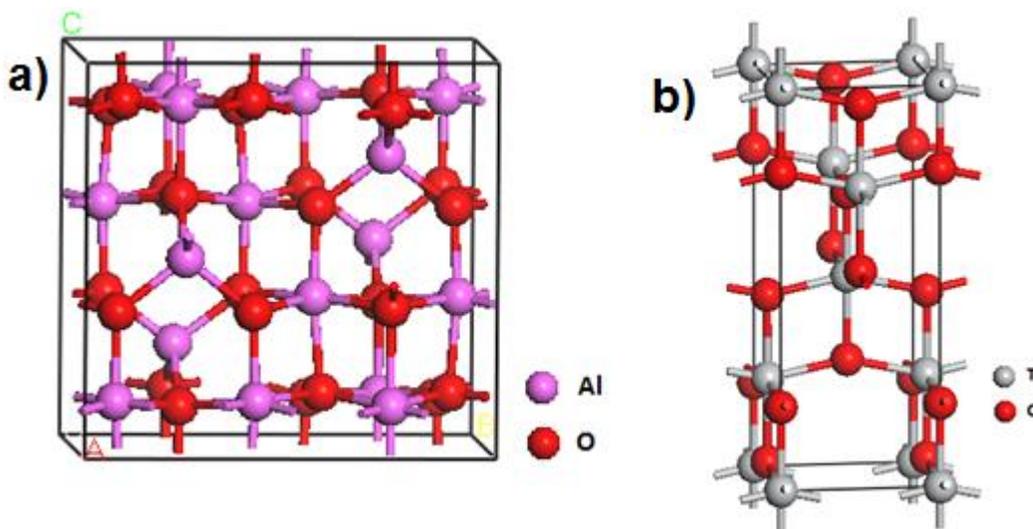


Figura 1.5 Modelos de estructura de bulto de dos soportes diferentes para catalizadores de HDS: **a)** Celda unitaria de la estructura de bulto de la γ - Al_2O_3 ; **b)** Celda unitaria del óxido de titanio TiO_2 en su polimorfo de anatasa

1.3.5 Modelo de fase activa de catalizadores para HDS (MoS_2 , CoMoS , NiMoS)

Los catalizadores industriales para HDS normalmente se obtienen a partir de MoS_2 utilizando como promotor Ni o Co, soportado sobre γ - Al_2O_3 , los cuales están preparados en un estado oxidado y son convertidos a un estado sulfurado antes de su uso, por lo que la fase activa de catalizadores de esta naturaleza existen como cúmulos de MoS_2 . El MoS_2 tiene una estructura formada por tres capas, una de molibdeno Mo situada entre dos capas de azufre, donde los sitios activos están localizados en los bordes de las superficies de los cristalitos de MoS_2 .²² Se han utilizado diferentes modelos atómicos para describir la estructura de los catalizadores de MoS_2 , basados en previas caracterizaciones experimentales. La Figura 1.6, muestra una estructura hexagonal de MoS_2 que consiste de una hoja con tres capas, de S-Mo-S, propuesta por Kasztelan y colaboradores.²³

Estudios teóricos predicen que la forma hexagonal es estable bajo ciertas condiciones de trabajo, mientras que la forma triangular es estable a una alta presión parcial de sulfuro de hidrógeno.²²

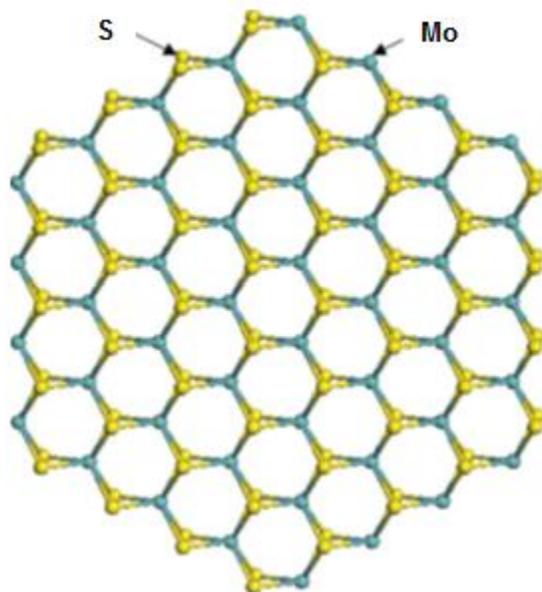


Figura 1.6 Modelo hexagonal de un cristalito de MoS_2 , donde están expuestos el Mo y el S de los bordes

La incorporación de Co o Ni a la estructura de MoS_2 puede incrementar significativamente su actividad catalítica para reacciones de hidrotratamiento, razón por la cual se han propuesto diversos modelos de fases activa CoMoS, algunos de las propuestos por Byskov y colaboradores son las que se muestran en la Figura 1.7 ^{24,25}

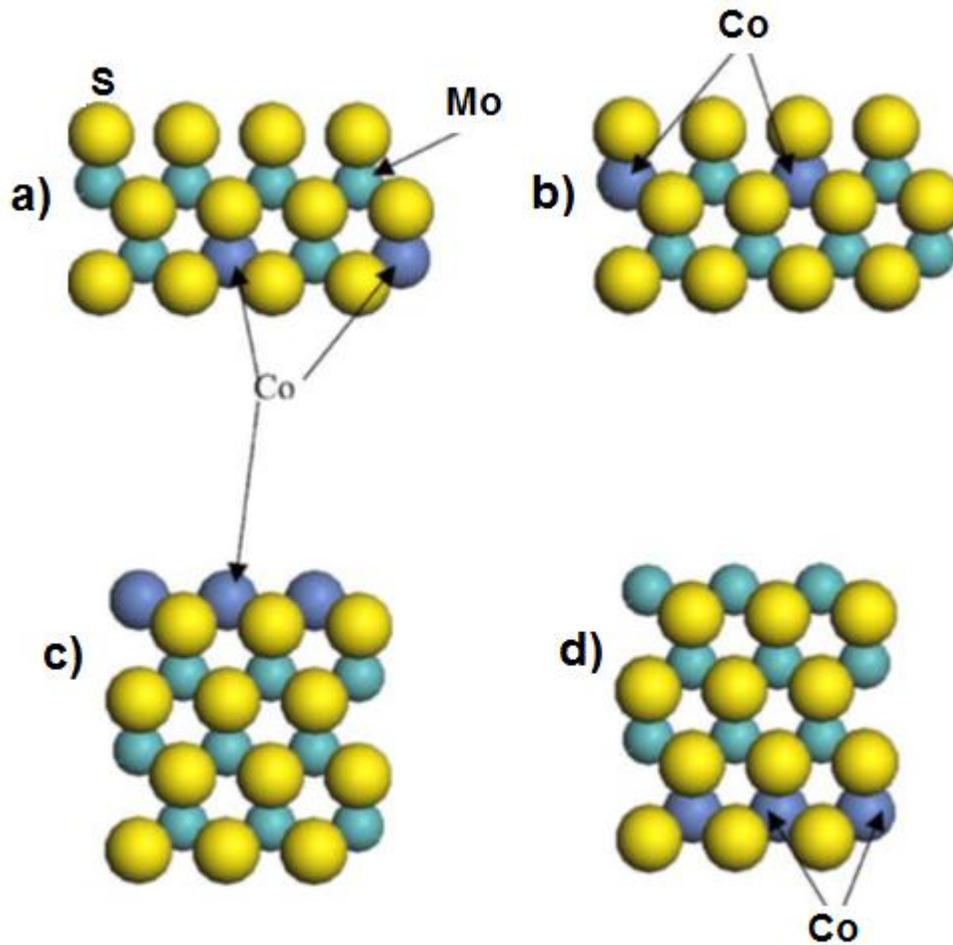


Figura 1.7 Modelo de la fase activa CoMoS con átomos de Co en diferentes posiciones: **a)** Dos átomos de Mo son substituidos por átomos de Co en la parte inferior de los bordes de S; **b)** Dos átomos de Mo son substituidos por átomos de Co en la parte superior de los bordes de S; **c)** Tres átomos de Mo son substituidos por átomos de Co en el borde superior de Mo; **d)** Tres átomos de Mo son substituidos por átomos de cobalto en el borde inferior de Mo

También se han propuesto estructuras para el modelo de NiMoS, como las que se muestran en la Figura 1.8 ²⁶

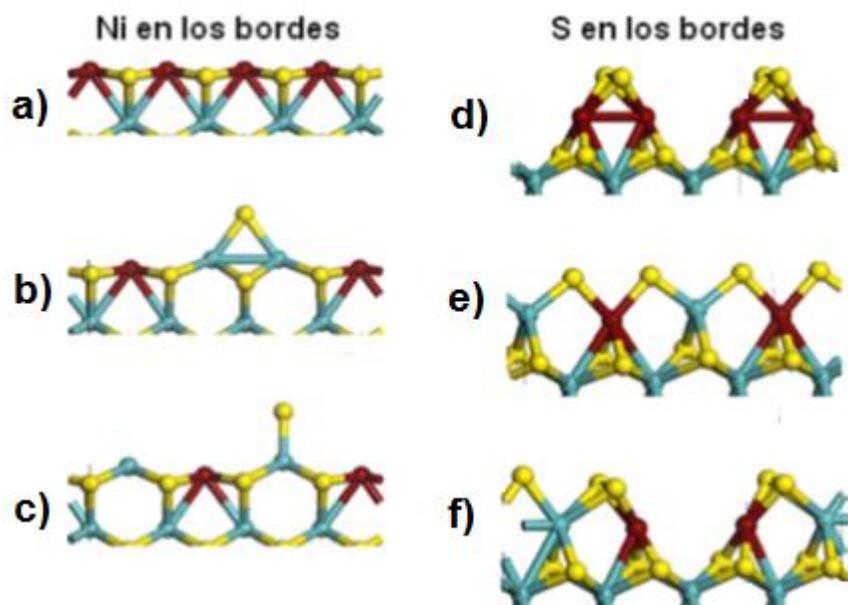


Figura 1.8 Estructuras de la fase NiMoS, con diferente contenido de Ni como promotor. **a)** 100% Ni – 0% S; **b)** 50% Ni – 12.5% S; **c)** 50% Ni – 12.5 % S; **d)** 100% Ni – 50% S; **e)** 50% Ni – 50% S; **f)** 50% Ni – 62.5% S. El color amarillo representa a los átomos de azufre, el verde a los átomos de Mo y el color rojo a los átomos de Ni

1.3.6 Efecto de las propiedades del soporte sobre la fase activa del catalizador de HDS

La actividad catalítica y selectividad de los catalizadores de $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dependen de la microestructura de los cúmulos de MoS_2 ; así como de la orientación que tengan estos sobre las superficies del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Además, las propiedades superficiales de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte son factores importantes en el control de la funcionalidad de catalizadores a base de MoS_2 soportados.

Así en el proceso de oxidación, la dispersión de átomos de Mo, la cantidad de oxígeno que interactúa con átomos de Mo o la relación O_{Mo}/Mo , así como la contribución de Mo (VI) aumenta en el siguiente orden: (111)- < (100)- < (110)- de los catalizadores de MoO_x soportados en la superficies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este orden

indica que la diferencia de la disposición de oxígeno en la superficie entre los tres planos cristalinos, afectan significativamente el número y la calidad de los enlaces Mo-O-Al y la disposición de los átomos de Mo en la red cristalina, dando lugar a diferencias en la dispersión de Mo y los estados de oxidación de los átomos de Mo. La Figura 1.9, muestra el proceso de oxidación y sulfuración de los catalizadores de MoOx. En el proceso de sulfuración de los catalizadores de MoOx, tanto la relación S/Mo como la contribución de Mo (IV) se incrementan con la temperatura de sulfuración, mientras que la relación de O_{Mo}/Mo disminuye. A alta temperatura de sulfuración (por arriba de 573 K), tanto la relación S/Mo como la contribución de Mo (IV) disminuye en el siguiente orden de los catalizadores: (110)- > (100)- ≥ (111)-. Este orden indica que las diferencias en el número y calidad de los enlaces Mo-O-Al y la red de los átomos de Mo en el proceso de oxidación entre los tres planos cristalográficos se refleja en las diferencias en el mecanismo de sulfuración de MoO_x, para cada plano cristalográfico.

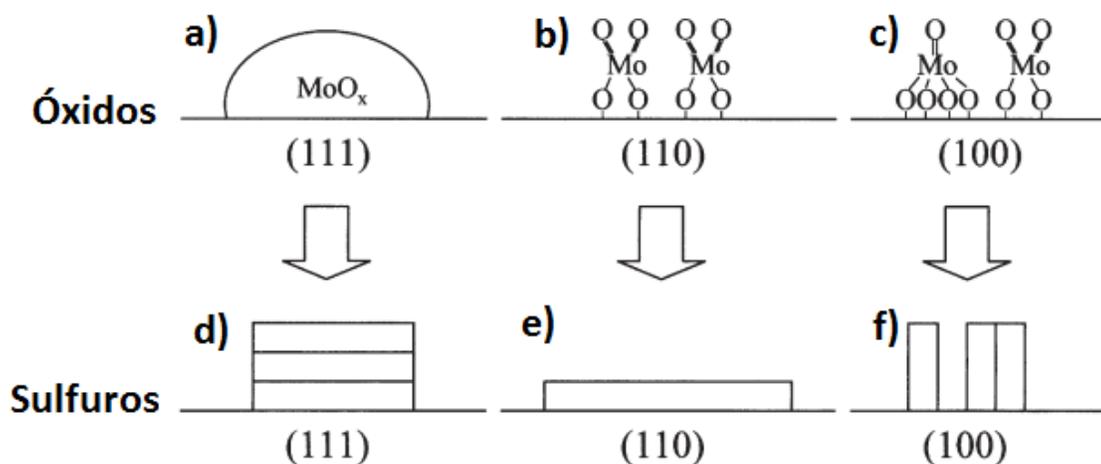


Figura 1.9 Esquema de oxidación y sulfuración de los catalizadores de MoOx sobre el soporte γ -Al₂O₃

El tamaño y la orientación de los cúmulos de MoS₂ después de la sulfuración a alta temperatura se ven afectadas por la orientación de la superficie de los soportes de γ -Al₂O₃. Este efecto se puede explicar por la presencia de átomos en

la interface de Mo en la superficie del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ durante el proceso de oxidación. Los resultados antes descritos fueron reportados por Sakashita y colaboradores^{27,28,29} y nos indican que existe posibilidad de controlar la microestructura de cúmulos de MoS_2 mediante la orientación de la fase activa, MoS_2 sobre la superficie del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La baja dispersión de MoOx sobre la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece un gran apilamiento de los cúmulos de MoS_2 sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a través de una interacción paralela (Figura 1.9a y Figura 1.9d); una dispersión regular del MoOx sobre la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece más fácilmente la sulfuración de este catalizador comparado con las superficies (111)- y (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en este caso también mediante una interacción paralela. Como resultado se forma un gran cúmulo de MoS_2 sobre la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (Figura 1.9b y Figura 1.9e); mientras que cuando el MoOx es altamente disperso en la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es muy difícil de sulfurar y como resultado se forman pequeños cúmulos de MoS_2 sobre la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (Figura 1.9c y Figura 1.9f).

Como se puede observar en estos sistemas (Figura 1.9), el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ juega un papel muy importante, por lo tanto se hace necesario una descripción adecuada del mismo. Se sabe que el óxido de aluminio o alúmina (Al_2O_3), exhibe una serie de polimorfismos estructurales, algunos polimorfos con estructuras cristalográficas bien definidos mientras que otros aún causan controversia. El óxido de aluminio más estable termodinámicamente, es la α -Alúmina (corundo), pero existen una gran variedad de formas metaestables de alúminas, tales como la gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), la delta ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$), la eta ($\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$), la teta ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$), la kapa ($\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$), la $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ y la chi ($\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$).^{30,31,32}

Entre las estructuras más conocidas y estudiadas de la alúmina, están: la κ -Alúmina que tiene una estructura cristalina ortorrómbica ($Pna21$) con planos compactos de oxígeno apilados en una secuencia ABAB a lo largo del eje c,

donde 1/4 de los iones de aluminio ocupan posiciones intersticiales tetraédricas (T_d) y 3/4 ocupan posiciones intersticiales octaédricas (O_h). Los iones de Al coordinados tetraédricamente (Al_{T_d}) forman líneas en zigzag a lo largo del plano (100)- en la estructura como se puede ver en la Figura 1.10 (Capa A), pero también hay vacancias en la estructura a lo largo del plano (100)-, como puede observarse en la Figura 1.10 (Capa B)

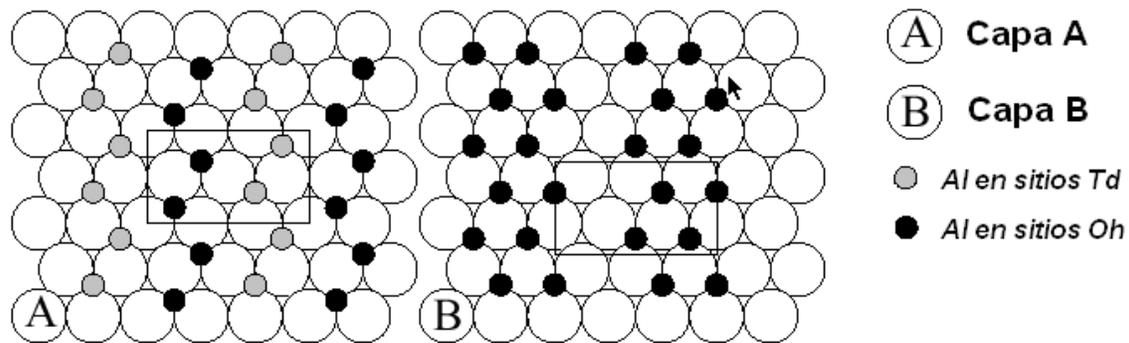


Figura 1.10 Diagrama esquemático que muestra las dos primeras capas de la estructura ortorrómbica de la κ -Alúmina.

Otra estructura de alúmina ampliamente conocida y estudiada es la γ -Alúmina que presenta una estructura cúbica tipo espinela con defectos y un grupo espacial $Fd\bar{3}m$ que cristaliza en una estructura cúbica centrada en las caras (fcc), en un apilamiento de planos de oxígeno ABCABC. . . Frecuentemente esta estructura se describe como una estructura cúbica tipo espinela con defectos y con vacancias en una parte donde están localizados únicamente posiciones catiónicas de aluminio, ver Figura 1.11

Cada celda unitaria contiene 32 átomos de oxígeno y $64/3$ iones de aluminio para formar una estructura no estequiométrica. Los iones de aluminio ocupan posiciones tanto octaédricas y tetraédricas (Al_{O_h} y Al_{T_d}), pero la ocupación parcial relativa en cada posición es aún motivo de controversia.

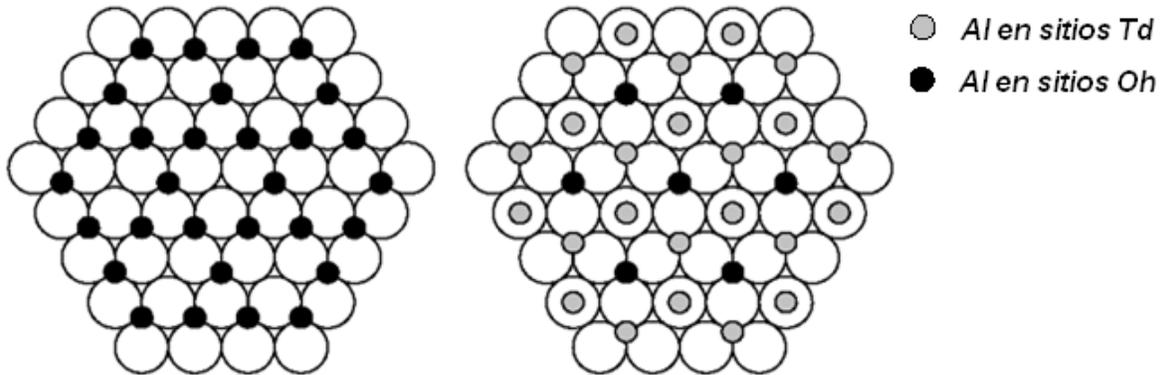


Figura 1.11 Diagrama esquemático que muestra las dos primeras capas de la estructura cúbica centrada en la cara (*fcc*) de la γ -Alúmina

Se conoce que la α -Alúmina es la estructura más estable termodinámicamente de las alúminas. La α -Alúmina presenta una estructura trigonal ($R\text{-}3c$) que se describe generalmente como un apilamiento de planos de oxígeno ABAB a lo largo de la dirección c con iones de aluminio en $2/3$ de las posiciones intersticiales en los sitios octaédricos (Al_{Oh}), como se muestra en la Figura 1.12³⁰

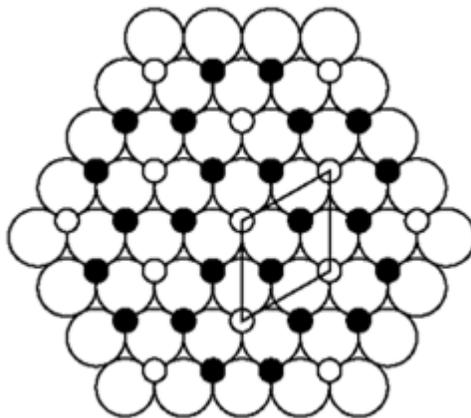


Figura 1.12 Diagrama esquemático que muestra la primera capa de la estructura trigonal de la α -alúmina

1.4 Planteamiento del problema y justificación

La γ - Al_2O_3 es una forma cristalográfica del óxido de aluminio que se obtiene a partir de la bohemita. Este sólido presenta diferentes estructuras cristalográficas de transición antes de alcanzar la formación de la α -Alúmina o corundo que es la fase cristalográfica más estable termodinámicamente de las alúminas. Este material presenta una estructura porosa a escala nanométrica que la hace útil para una gran variedad de procesos industriales, como catalizador, como soporte de catalizadores, como abrasivos, como recubrimientos térmicos y composites para la industria aeroespacial.^{33,34} La γ - Al_2O_3 tiene un bajo grado de cristalinidad y hoy en día su estructura cristalográfica no se conoce muy bien. Estudios de difracción de Rayos-X establecen que la γ - Al_2O_3 presenta una estructura cúbica tipo espinela con defectos con un grupo espacial $Fd\bar{3}m$,^{35,36} aunque recientemente también se ha reportado que la γ - Al_2O_3 puede presentar una estructura tetragonal, la cual se considera como una contracción de una estructura cúbica con un grupo espacial $P21/m$ o un grupo espacial $I4_1/amd$.^{19,37} En su estructura de bulto la γ - Al_2O_3 es un aislante, pero para que la γ - Al_2O_3 funcione de manera adecuada como catalizador o como soporte de catalizadores, debe tener un gap electrónico de carácter semiconductor entre 2 y 4 eV, el cual se obtiene cuando se generan diferentes superficies, como la (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 .

Por otra parte, la presencia de una distorsión tetragonal en la γ - Al_2O_3 se relaciona con el origen del material precursor y la forma de preparación de la alúmina. El valor experimental reportado para la distorsión tetragonal en la γ - Al_2O_3 está dentro del rango de 0.963 a 0.987.³⁴ Los aniones O^{2-} forman una red cúbica compacta (inherente a su precursor, la bohemita), mientras que los cationes Al^{3+} ocupan sitios intersticiales en ambos tipos tetraédricos (Al_{Td}) y octaédricos (Al_{Oh}), conduciendo a una fracción desocupada en sitios intersticiales disponibles en la estructura tipo espinela. En la estructura tipo espinela, los sitios intersticiales ocupados por los cationes Al^{3+} están restringidos a las posiciones de Wyckoff, $8a$ (tetraédrico) y $16d$ (octaédrico). Sin embargo, para satisfacer la estequiometría de

la alúmina se pueden generar algunas vacancias de Al^{3+} . Este es el origen de la histórica fórmula química para la celda cúbica convencional de la alúmina, $(\square)_{2(2/3)}\text{Al}_{21(1/3)}\text{O}_{32}$, donde (\square) representa las vacancias en los sitios de la estructura tipo espinela. La distribución de vacancias continua siendo motivo de grandes controversias. Algunos estudios indican que las vacancias se encuentran en sitios puramente tetraédricos (Td), otros que en sitios exclusivamente octaédricos (Oh), y algunos establecen que las vacancias se encuentran en diferentes proporciones en ambos sitios, Td y Oh .³⁸

Modelos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ recientes a partir de la dispersión de neutrones colocan a los cationes de Al^{3+} en sitios no-espinela, en las posiciones $32e$ y $16c$ en el grupo espacial $Fd\bar{3}m$, en la posición $8c$ en el grupo espacial $I4_1/amd$ y en la posición $2e$ en el grupo espacial $P21/m$.^{19,34,36,39} En estos modelos los sitios disponibles superan en número a la cantidad de cationes necesarios para ajustarse a la estequiometría de la alúmina. Por lo tanto, se introducen factores de ocupación fraccional de los sitios disponibles como parámetros de ajuste. Los factores de ocupación fraccional implican que la estructura no es estrictamente periódica, debido a que cada celda convencional ocupa un conjunto diferente de sitios disponibles, el promedio de las cuales es una estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ refinada por el método de Rietveld. Otra posibilidad es que tanto el grupo espacial $I4_1/amd$ como el $P21/m$ tengan menor simetría que el grupo espacial $Fd\bar{3}m$, de modo que la multiplicidad de los sitios de Wyckoff sea más pequeño y los factores de ocupación del sitio sea un número entero igual a uno. En los últimos años, este tipo de estructura ha sido obtenida por métodos teóricos *ab initio*.^{40,41,42, 43,44} La principal dificultad con las estructuras obtenidas experimentalmente es el número fraccional de $21(1/3)$ correspondientes a los cationes de átomos de aluminio en la celda convencional de la estructura tipo espinela. Con el fin de obtener una celda unitaria con un número de átomos enteros, se necesita una celda unitaria que contenga 160 átomos, formada por 96 átomos de oxígeno, 64 átomos de aluminio y 8 vacancias para cationes restantes en la celda unitaria. El gran número de configuraciones de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que se genera ha obstaculizado el uso de métodos de

primeros principios y las pequeñas diferencias en energía entre las diferentes configuraciones han hecho poco confiable el uso de métodos de campos de fuerza (métodos clásicos) que hasta el momento han proporcionado resultados un poco contradictorios.^{45,46,47}

Una alternativa elegante consiste en la siguiente transformación de la estructura libre de vacancias. Considere una celda unitaria primitiva, que tiene la fórmula estequiométrica de Al_6O_8 (la celda unitaria convencional contiene cuatro puntos en la red). Tomando cualquier celda unitaria que contiene tres puntos en la red y eliminando dos cationes de átomos de aluminio, se obtiene una celda unitaria con una fórmula estequiométrica de $\text{Al}_{16}\text{O}_{24}$ y sitios con vacancias de una estructura tipo espinela. Estas celdas tienen la estequiometría requerida de 2:3 con un número entero de átomos. Cabe señalar que después de establecer las vacancias, tanto el grupo espacial $I4_1/amd$ como el $P21/m$ tienen una menor simetría que el $Fd\bar{3}m$. El número de combinaciones no equivalentes de los sitios vacantes resulta ser 14,³⁸ lo que genera un número de configuraciones bastante pequeño, el cual puede ser tratado por cálculos *ab initio*. Recientemente, estudios realizados con cálculos a primeros principios,^{38,40-42} han conducido a estructuras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ teóricas, cuyo análisis detallado permiten establecer donde se encuentran las posiciones de las vacancias correspondientes. A la fecha, la mayoría de los estudios teóricos realizados con cálculos *ab initio*, establecen que las estructuras de mínima energía sólo contienen vacancias en sitios de aluminios octaédricos (Al_{Oh}), en posiciones que están más alejadas una de otra.

Por otra parte, la formación de las diferentes fases cristalográficas de la alúmina se lleva a cabo por medio de una serie de estructuras de transición que se forman a través hidróxidos y oxi-hidróxidos de aluminio deshidratados, como se muestran en la Figura 1.13. La secuencia de formación de la alúmina por deshidratación de la bohemita ($\gamma\text{-AlOOH}$) es particularmente la más conocida e interesante.^{21,48,49,50}

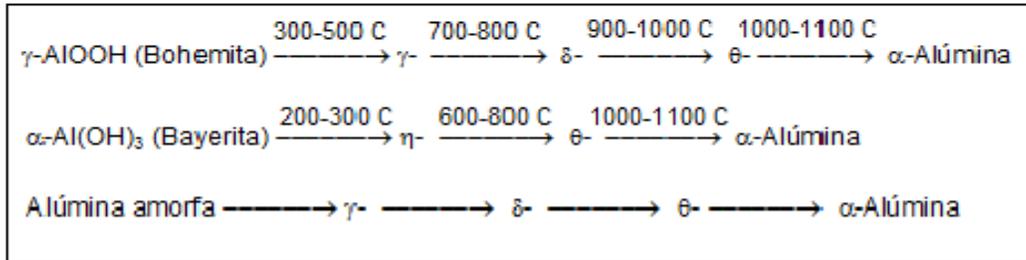
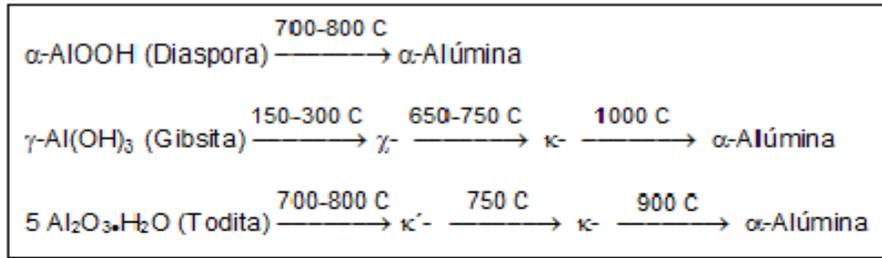


Figura 1.13 Esquema de preparación de diferentes estructuras metaestables de la alúmina y secuencia de transformación a la fase termodinámicamente más estable de la α -Alúmina

La Figura 1.14 muestra un estudio de difracción de Rayos-X (DRX) del proceso de deshidratación de la bohemita desde temperatura ambiente hasta 900 °C para la formación de diferentes formas metaestables de alúmina, donde se puede observar que la obtención de γ -Al₂O₃ se obtiene después de 600 °C, la formación de la δ -Al₂O₃ se lleva a cabo a 700 °C, mientras que la obtención de δ/θ -Al₂O₃ se alcanza a 900 °C.²¹

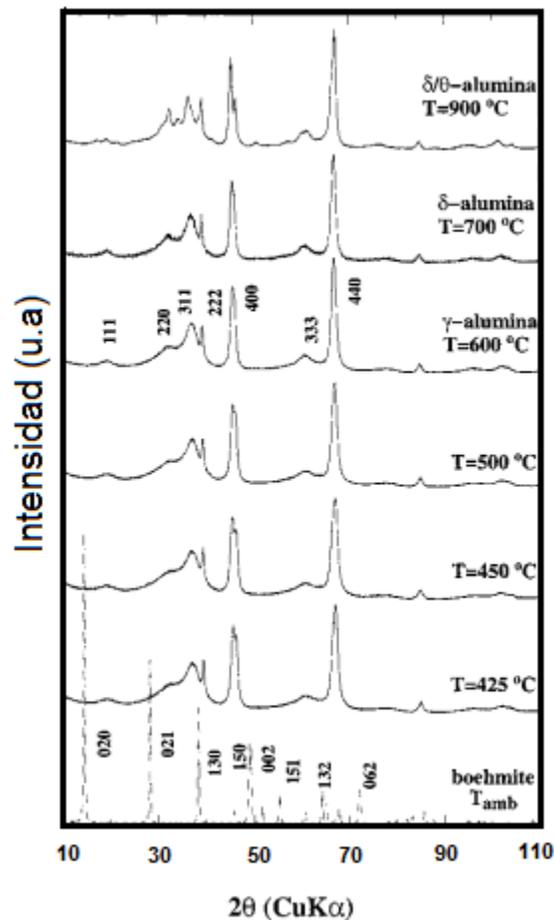
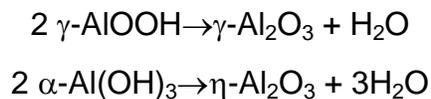


Figura 1.14 Estudio de DRX en la preparación de diferentes fases metaestables de alúmina a partir de la bohemita (γ - AlOOH)

La γ -alúmina producida a partir de bohemita (γ - AlOOH) genera un material de gran importancia tecnológica: la γ - Al_2O_3 (y en cierta medida, la δ - y la θ - Al_2O_3) se utiliza como soporte de catalizadores por su alta área superficial. La γ - Al_2O_3 también se puede usar como catalizador para la refinación del petróleo. A lo largo de los años, se ha invertido una gran cantidad de esfuerzo en la comprensión sobre las transiciones que sufre la alúmina para generar diferentes fases cristalográficas de la alúmina. Como se ha establecido anteriormente, el óxido de aluminio presenta diferentes formas cristalinas, así se tiene que la α - Al_2O_3 o corundo cristaliza en un estructura hexagonal (*hcp*); la γ - Al_2O_3 presenta una estructura cúbica centrada en la cara (*fcc*) tipo espinela; la κ - Al_2O_3 es ortorrómbica; la χ - Al_2O_3 es cúbica

centrada en la cara (*fcc*), etc. Aunque las estructuras cristalinas de la mayoría de los polimorfos de alúmina son claramente diferentes, los espaciamentos interplanares *d* de determinados planos cristalográficos en los polimorfos más comunes (como la fase γ -, θ -, δ - y α - Al_2O_3) son bastante parecidos. Debido a la estrecha similitud en los espaciamentos cristalográficos *d* entre estos polimorfos, la identificación de una fase determinada durante la transformación de la alúmina policristalina puede ser muchas veces errónea o equivocada. Además, la mayoría de estos polimorfos coexisten durante la transición de las diferentes fases policristalinas.⁵⁰

Con base al esquema de preparación de la alúmina (Figura 1.13 y Figura 1.14), la manera más utilizada para obtener a la γ - Al_2O_3 es a partir de la calcinación entre 300 – 600 °C de la bohemita (γ - AlOOH), mientras que para obtener la η - Al_2O_3 es a partir de la calcinación entre 200 y 300 °C de la bayerita, α - $\text{Al}(\text{OH})_3$:



Estas dos formas metaestables de la alúmina, la γ - Al_2O_3 y la η - Al_2O_3 presentan los mismos parámetros de red como se muestra en la Tabla 1.2, por lo que muchas veces se usan de manera indistinta. En esta Tabla 1.2 también se muestra los parámetros de red para otras fases metaestables de alúmina, como la θ - Al_2O_3 y α - Al_2O_3 .^{49,51,52}

Tabla 1.2 Parámetros de red de celda unitaria de algunas fases metaestables de la alúmina

Fase	Parámetros de red	Grupo espacial	Cationes/Celda Unitaria
γ -Al ₂ O ₃	$a=b=c=7.906 \text{ \AA}$	$Fd\bar{3}m$	64/3
	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Cúbica	
η -Al ₂ O ₃	$a=b=c=7.906 \text{ \AA}$	$Fd\bar{3}m$	64/3
	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Cúbica	
θ -Al ₂ O ₃	$a=11.854 \text{ \AA}$	$C12/m$	8, 16, 64
	$b=2.909 \text{ \AA}$	Monoclínica	
	$c=5.622 \text{ \AA}$		
	$\alpha=\gamma=90^\circ$		
	$\beta=103.83^\circ$		
α -Al ₂ O ₃	$a=b=4.754 \text{ \AA}$	Trigonal/romboédrica	1, o 6
	$c=12.99 \text{ \AA}$		
	$\alpha=\beta=90^\circ$		
	$\gamma=120^\circ$		

Debido a la amplia aplicación industrial de la γ -alúmina (γ -Al₂O₃), específicamente en el proceso de refinación del petróleo como soporte de catalizadores o como catalizador, un conocimiento más profundo sobre las propiedades electrónicas, texturales y estructurales, así como la interacción entre los componentes activos del catalizador y la γ -Alúmina es muy necesario, para entender la implicación de la γ -Al₂O₃ como soporte de catalizadores.^{53,54} La γ -Al₂O₃ tradicionalmente se describe como una estructura de espinela con defectos derivada del MgAl₂O₄ cuya

estructura es tipo espinela, pero hoy en día la estructura de esta fase cristalográfica, aún es motivo de controversia.¹⁶⁻¹⁸ No obstante, hay todavía muchas cuestiones abiertas con respecto a la formación, estructura e incluso respecto a la estequiometría de γ -alúmina. Las estructuras de transición de las alúminas, la γ -alúmina, δ -alúmina y θ -alúmina todas presentan una estructura cristalina cúbica centrada en la cara (*fcc*) en un arreglo de aniones de oxígenos con cationes de aluminio que ocupan una porción de los intersticios octaédricos y tetraédricos disponibles, como se describe en la primera parte de este capítulo. Esto es lo que distingue a éstas fases metaestables de aquellas que se basan en un arreglo hexagonal compacto (*hcp*) de aniones de oxígeno, tales como κ -alúmina, χ -alúmina y la forma más estable termodinámicamente, la α -alúmina. La estructura cristalina de la γ - Al_2O_3 y δ - Al_2O_3 han sido objeto de grandes debates durante el último medio siglo. La γ -alúmina y la δ -alúmina (junto con la η -alúmina) generalmente presentan una estructura cúbica tipo espinela. La estructura cúbica, tipo espinela con un grupo espacial $Fd\bar{3}m$, denotada generalmente como AB_2O_4 presentan una estructura *fcc* de iones de oxígeno y cationes que ocupan intersticios tetraédricos (T_d) y octaédricos (O_h), con una posición de Wyckoff $8a$ y $16d$ respectivamente, (Figura 1.15a). También hay intersticios tetraédricos ($8b$ y $48f$) y octaédricos ($16c$) desocupados en la subred de oxígeno, Figura 1.15b⁴⁸

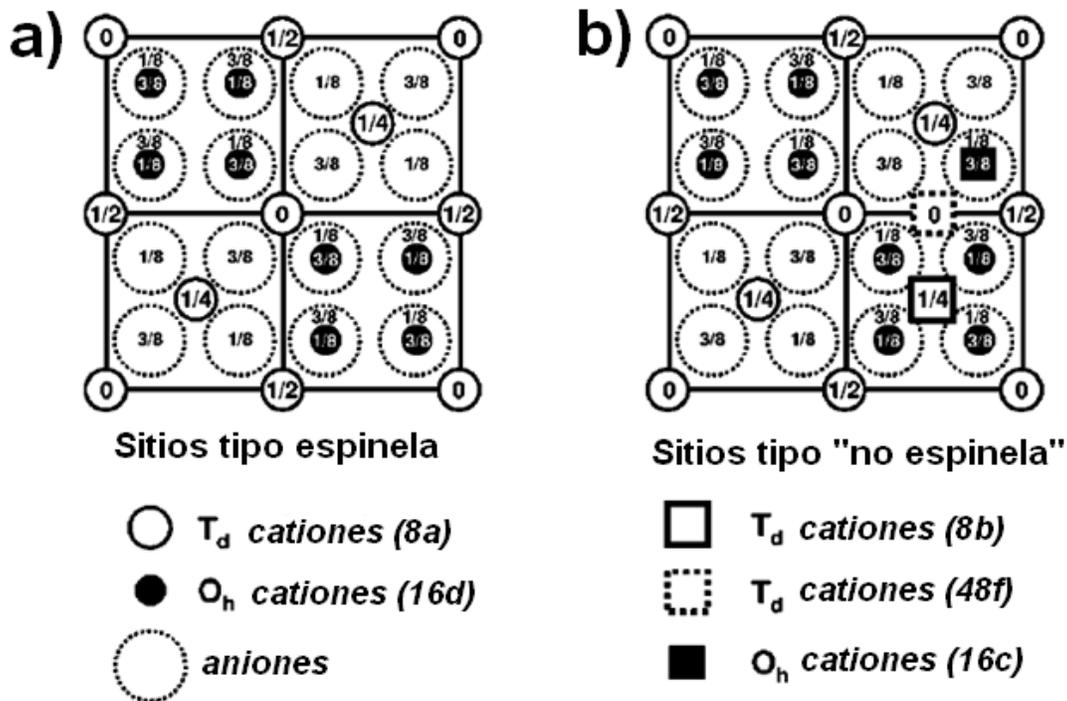


Figura 1.15 Ilustración de sitios atómicos en la estructura de espinela, mostrados en una proyección (001). La coordenada z está fuera del plano de la página: a) Sitios completamente ocupados en una espinela normal; b) Sitios que representan intersticios tipo "no espinela"

Por otra parte, la hidrodesulfuración de compuestos azufrados sobre catalizadores a base de MoS_2 es un proceso cada vez más importante, que es utilizado en las refinerías de petróleo de todo el mundo.⁵⁵ Los catalizadores de MoS_2 soportados en $\gamma-Al_2O_3$ han sido muy estudiados, no obstante hoy en día se continúan realizando estudios al respecto, debido a que aún hay cuestiones experimentales por aclarar, tal como lo establecen Sakashita et al.²⁷⁻²⁹

1.5 Objetivo general

Con base a lo expuesto anteriormente, sobre la controversia de tener una estructura adecuada de $\gamma-Al_2O_3$ con carácter electrónico tipo semiconductor, así como para entender las propiedades electrónicas, texturales y estructurales de

este material para ser usado como soporte de catalizadores a base de MoS_2 , el objetivo general de este trabajo de tesis es:

- Estudiar a nivel fundamental la estructura electrónica de un modelo de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en su estructura de bulto y en sus diferentes superficies, mediante teoría de funcionales de la densidad (TFD), determinando sus propiedades fisicoquímicas, electrónicas y otros índices de reactividad química para entender su implicación como soporte de catalizadores a base de MoS_2 .

1.6 Objetivos particulares

Para cumplir con el objetivo general se plantean los siguientes objetivos particulares:

- Generar y obtener un modelo de bulto adecuado de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
- Generar y obtener las superficies (100)-, (110)- y (111)- de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a partir del modelo de bulto.
- Generar y obtener un modelo adecuado del catalizador MoS_2 .
- Optimizar la estructura de bulto y las superficies (100)-, (110)-, (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para obtener una estructura de mínima energía.
- Optimizar la estructura del modelo de MoS_2 para obtener una estructura de mínima energía.
- Optimizar la interacción soporte-catalizador para obtener una estructura de mínima energía.

Para todos los modelos considerados en este trabajo, los cálculos de estructura electrónica se realizarán con el programa DMol³ del Materials Studio, a excepción del modelo de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que solo para efectos de comparación también se usará el programa CASTEP.

Una vez obtenida la estructura de mínima energía por medio de la optimización de la geometría de los modelos antes descritos considerando todos los electrones, se determinaran las propiedades fisicoquímicas por medio de la energía total, la energía HOMO, la energía LUMO, el gap HOMO-LUMO, de la densidad de estados electrónicos (DOS), las funciones de Fukui, f^+ (nucleofílica), f^- (electrofílica), análisis de población de Mulliken y Hirshfeld, así como mapas de densidad electrónica de carga, con el fin de conocer la implicación de la γ -Al₂O₃ como soporte de catalizadores de hidrodesulfuración.

Esto último es de gran importancia debido a que con este tipo de estudio, entenderemos porque se usa la γ -Al₂O₃ como soporte de catalizadores, así como la preferencia por algunas superficies de la γ -Al₂O₃ para que se lleve a cabo la sulfuración sobre cada una de las superficies y lograr una sulfuración adecuada del catalizador MoS₂, como lo propone Sakashita et al.,²⁷⁻²⁹ de acuerdo a lo establecido anteriormente en la Figura 1.9

1.7 Hipótesis

Una modificación breve de los parámetros de red de la celda unitaria cúbica tipo espinela de la estructura de bulto de γ -Al₂O₃ experimental con carácter aislante y un grupo espacial $Fd\bar{3}m$ es suficiente para obtener una estructura de la γ -Al₂O₃ con un grupo espacial $P21/m$ de menor simetría con el cual se pueden generar superficies de γ -Al₂O₃ con carácter semiconductor. Este estudio nos permitirá conocer la estructura electrónica de éste material y su implicación como soporte de catalizadores de HDS.

Capítulo 2 . Química Computacional

La química computacional nos permite obtener una descripción adecuada de la geometría molecular, la estructura electrónica y la energía de un sistema químico de interés, así como sus propiedades moleculares.⁵⁶ Para ello es necesario emplear un nivel de teoría o método apropiado para la descripción razonable del sistema molecular en cuestión.

En este capítulo se describe de manera general las bases teóricas de los métodos de estructura electrónica sin pretender entrar en detalle ni en la demostración completa de los teoremas en que se soporta la química cuántica. En este caso solo enumeramos los principales aspectos de la teoría utilizada en este trabajo de tesis.

2.1 Ecuación de Schrödinger independiente del tiempo

La química cuántica a partir de la aplicación de los principios de la mecánica cuántica, intenta explicar el comportamiento y las propiedades de los fenómenos químicos en áreas tan importantes como la catálisis, la ciencia de materiales y la electroquímica, entre otras. Todos los fenómenos que se desarrollan en éstas áreas normalmente son muy complejos e implican interacciones difíciles de describir. La mecánica cuántica no relativista postula que la energía total de un sistema, E , se puede obtener a partir de la función de onda asociada al sistema, Ψ , por medio de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$\hat{H}\psi(\vec{r}) = E\psi(\vec{r}) \quad (2.1)$$

A partir de la de la resolución de la ecuación de Schrödinger se pueden obtener la energía total de un sistema molecular y otras propiedades. En esta ecuación, E es la energía del sistema, ψ es una función de onda multi-electrónica y \hat{H} es el operador Hamiltoniano. La solución exacta de la ecuación (2.1), solo se puede obtener para sistemas pequeños de uno y dos electrones, como el átomo de

hidrógeno, el átomo de helio y la molécula de hidrógeno H_2 . En contraste, para sistemas de interés en las áreas antes mencionadas, que se caracterizan por su gran tamaño y su complejidad, ha sido necesario emplear métodos aproximados de la química cuántica. Afortunadamente, hoy en día, el desarrollo del mundo informático ha permitido contar con herramientas computacionales cada vez más potentes, tanto en el poder y velocidad de procesamiento como en la capacidad de almacenamiento, con los cuales, se puede proporcionar soluciones de manera más precisa a problemas más complicados.

Los diferentes métodos que ofrece la mecánica cuántica se agrupan en dos grandes grupos: *i*) métodos semi-empíricos y *ii*) métodos *ab initio* Hartree-Fock (HF) y post-Hartree-Fock (post-HF).^{57,58} Los primeros no tienen correlación electrónica, mientras que los métodos post-HF sí presentan correlación electrónica, entre estos se encuentran los métodos de interacción de configuraciones (CI),^{59,60,61} y los métodos basados en la teoría de perturbaciones Moller-Plesset de orden n (MP^n).⁶² En una categoría aparte, pero situada entre los dos grandes métodos antes mencionados, se encuentran los métodos basados en la teoría de funcionales de la densidad (TFD) que calculan la energía de los sistemas moleculares de estudio teniendo como variable básica a la densidad electrónica ρ , expresándola como un funcional de la densidad.^{63,64}

Por otra parte, los métodos semi-empíricos se ajustan a algunos parámetros moleculares, distancias y ángulos de enlace, para obtener soluciones más adecuadas a la ecuación de Schrödinger. Mientras que los métodos por HF, se basan en las ecuaciones de Hartree-Fock. Como los métodos teóricos antes mencionados han sido convenientemente explicados en la literatura especializada y en las publicaciones referidas anteriormente, a continuación solo se presenta una breve descripción sobre la teoría empleada en este trabajo para el tratamiento de los sistemas de estudio.^{65,66,67,68,69} Los métodos empleados en este trabajo son los basados en la teoría de funcionales de la densidad (TFD), los cuales a continuación se describen brevemente.

2.2 Teoría de funcionales de la densidad (TFD)

Esta teoría se basa en la idea de que a partir de la densidad electrónica ρ , es posible obtener la energía de un sistema de manera que no es necesario conocer la forma de la función de onda. La idea de expresar la energía de un sistema electrónico en términos de la densidad electrónica ρ , ha estado presente desde los primeros planteamientos de la mecánica cuántica, empleada principalmente en el estudio de la física del estado sólido, en los trabajos de Thomas, Fermi, Dirac y Wigner. La teoría de Fermi y Dirac, en la década de los treinta, expresa a la energía electrostática y a la energía cinética como función de la densidad electrónica.⁶⁸ El método Hartree-Fock-Slater o método χ_a surge de un trabajo de Slater, en el cual el autor propone representar el potencial de intercambio y correlación por medio de una función proporcional a la densidad electrónica elevada a la potencia $\frac{1}{3}$.⁶⁹ En 1964 Hohenberg y Khon⁶³ mostraron que la energía del estado fundamental de un sistema de N electrones interactuantes está determinado por la densidad electrónica ρ del estado fundamental mediante la aplicación de los siguientes dos teoremas.

Teorema 1. A la densidad electrónica del estado fundamental de un sistema no degenerado de varios electrones, le corresponde un potencial externo o un múltiplo suyo. A partir de este teorema se deriva que la energía del estado fundamental del sistema puede ser obtenida a partir de la densidad electrónica ρ del estado fundamental. Es decir, la energía $E=\rho(\vec{r})$ puede escribirse como un funcional de la densidad de carga electrónica $\rho(\vec{r})$, que es a su vez, una función de la posición \vec{r} de cada partícula del sistema.

Teorema 2. Existe un funcional $E_{el}[\rho(\vec{r})]$ que toma su valor mínimo (la energía del estado fundamental) para la densidad de carga electrónica correcta $n(\vec{r}) = \rho(\vec{r})$ de entre toda la densidad de carga $n(\vec{r})$ correspondiente a un sistema de N electrones en un potencial externo V_{ext} .

La implementación práctica de estos teoremas fue posible por los planteamientos de Khon y Sham ⁶⁴ quienes propusieron en el año de 1965 expresar la energía de un sistema de partículas interactuantes en términos de un sistema de partículas independientes, por medio de un funcional único $E_{el}[\rho(\vec{r})]$, que tiene la forma de:

$$E_{el}[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \int dr V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r}) + \frac{e^2}{2} \iint dr dr' \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + E_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.2)$$

donde, $T_s[\rho(\vec{r})]$ es la energía cinética del sistema considerándolo como partículas independientes, V_{ext} es el potencial externo al que están sujetos los electrones, el tercer término corresponde a la repulsión Coulómbica entre cada par electrónico (uno en la posición \vec{r} y otro en \vec{r}') y $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ es la energía de intercambio y correlación cuya forma exacta todavía es desconocida. Por ese motivo, se pueden emplear funcionales modelo dentro de alguna aproximación para expresar el funcional de intercambio y correlación.

En la aproximación de la densidad local (LDA),⁶⁵ los efectos de intercambio y correlación dependen localmente de la densidad, es decir están determinados por la densidad electrónica en cada punto, el funcional de intercambio y correlación están expresados en la siguiente ecuación (2.3). Con estos métodos se obtienen valores de geometría y frecuencias de vibración cercanos a los datos experimentales, sin embargo esta aproximación no describe correctamente la termoquímica de los sistemas, como la energía de adsorción y la energía de cohesión.^{70,71}

$$E_{xc}^{LDA} = \int d\vec{r} \rho(\vec{r}) \mathcal{E}_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (2.3)$$

En la expresión anterior, el funcional de intercambio y correlación se expresa como la suma de los términos de intercambio y correlación. Para expresar el término de intercambio han surgido varias propuestas, como la establecida por Dirac que tiene la forma que se describe en la ecuación (2.3), pero no se conoce la expresión analítica del término de correlación, por lo que se utilizan expresiones analíticas aproximadas y ajustadas a valores obtenidos con cálculos de Monte Carlo.^{72,73}

$$\mathcal{E}_{xc} \left[\rho \left(\vec{r} \right) \right] = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \rho \left(\vec{r} \right)^{1/3} \quad (2.4)$$

Otra aproximación consiste en incluir los gradientes de la densidad en la descripción de los efectos de intercambio y correlación obteniéndose de ésta forma el valor de la densidad en cada punto y su variación alrededor de éste. Con esta aproximación de gradiente generalizado (GGA),⁷² se obtienen buenos resultados de geometrías de equilibrio, frecuencias de vibración y densidades electrónicas, aunque las energías de adsorción obtenidas con esta aproximación están muy sobreestimadas.^{74,75} La expresión de los términos de intercambio y correlación, dentro de esta aproximación, se muestra en la siguiente ecuación (2.5) donde cada funcional propuesto tiene una forma específica con algunos parámetros ajustados con el fin de describir adecuadamente las propiedades del funcional universal de intercambio y correlación.

$$\mathbf{E}_{xc} = \left[\rho \left(\vec{r} \right) \right] = \int f \left[\rho \left(\vec{r} \right) \nabla \rho \left(\vec{r} \right) \right] d \vec{r} \quad (2.5)$$

Cualquier funcional de intercambio se puede combinar con cualquier funcional de correlación. Por ejemplo, la denotación BLYP define un cálculo con funcionales de la densidad, realizado con el funcional de intercambio de Becke y el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr.^{76,77}

Por último, también se han propuesto funcionales híbridos que combinan términos locales y no locales, como el funcional híbrido de intercambio y correlación B3LYP,

que se muestra en la siguiente ecuación (2.6).⁷⁸ Este funcional combina el intercambio de Hartree-Fock, con el funcional de intercambio propuesto por Becke, el funcional de correlación propuesto por Vosko, Wilk y Nusair y el funcional de correlación propuesto por Lee, Yang y Parr⁷⁷ que incluyen términos locales y no locales.^{74,76} A. Becke determinó las constantes A , B y C ajustándolas a propiedades termoquímicas de un conjunto de moléculas. El funcional B3LYP proporciona una buena representación de las propiedades termoquímicas de compuestos de origen orgánico con átomos de C, O, S, N, H, así como, de elementos de metales de transición, a pesar de que estos últimos no se consideraron en el ajuste.⁷⁶⁻⁷⁸

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - A - B) E_{xc}^{LDA} + A E_x^{HF} + B E_x^{B88} + C E_c^{LYP} + (1 - C) E_c^{vwn} \quad (2.6)$$

En este trabajo de tesis para la determinación de la energía total, la brecha o gap HOMO-LUMO, la energía de estabilidad, la energía electrónica de adsorción y de demás propiedades electrónicas del bulto y las superficie de la γ -Al₂O₃, así como del catalizador MoS₂/ γ -Al₂O₃, hemos utilizado el funcional local Perdew-Wang (P91) implementado en el código DMol³.^{79,80,81}

En la teoría Kohn-Sham para el estado electrónico fundamental, solamente se necesita aproximar el funcional de densidad de espín $E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]$ para la energía de intercambio- correlación. El funcional obtenido $\delta E_{xc} / \delta n_{\sigma}(r)$ juega el papel de espín-dependiente del cambio del potencial de correlación en los cálculos de orbitales moleculares auto-consistentes que se parecen a los cálculos obtenidos con la teoría de Hartree-Fock. La aproximación densidad de espín local (LSD), se obtiene por;

$$E_{xc}^{LSD}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r n(r) \varepsilon_{xc}(n(r), \xi(r)) \quad (2.7)$$

donde, $\varepsilon_{xc}(n, \xi)$ es la energía de intercambio-correlación por partícula en un gas de electrones con densidad uniforme $n = n_{\uparrow}, n_{\downarrow}$ y la polarización de espín es $\xi = (n_{\uparrow}, n_{\downarrow})/n$. La ecuación (2.7) ha tenido un notable éxito, pero también tiene algunas deficiencias conocidas. Por ejemplo, el funcional LSD exagera las energías de cohesión o energía de adsorción electrónica y de enlace y predice un estado fundamental erróneo para el átomo de hierro (estructura FCC, no magnético), aunque el cálculo de estructura electrónica sea más o menos adecuado.

La aproximación LSD es el primer término de una expansión asintótica de Taylor en el gradiente de la densidad. Sin embargo, el segundo término en la aproximación del gradiente de expansión (GEA) definido por,

$$E_{xc}^{GEA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r n \varepsilon_{xc}(n, \xi) + \int d^3 r C_{xc(n, \xi)} |\nabla n|^2 / n^{4/3}, \quad (2.8)$$

no proporciona ninguna mejora sistemática. No obstante el éxito del funcional LSD, se debe a que las densidades reales no varían lentamente en todo el espacio. En principio, la ecuación (2.8) también debería involucrar el término $\nabla \xi$, pero para simplificar esta dependencia relativamente poco importante, en esta ecuación se ha eliminado.

La aproximación de gradiente generalizado (GGA) definida por,

$$E_{xc}^{GGA}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = \int d^3 r f(n, \xi, |\nabla n|) \quad (2.9)$$

proporciona una medida sencilla pero potencialmente muy precisa más allá de aproximaciones locales. Esta aproximación inicia a partir de la expansión de gradiente a primeros principios para la energía de intercambio-correlación

alrededor del electrón, a continuación truncamos o cortamos la expansión para obtener propiedades exactas, que no lo hace el funcional GEA. El funcional resultante para el intercambio (con los puntos de corte realizados en el espacio real) y de correlación (con el corte realizado en el espacio del vector de onda) mejora considerablemente las propiedades calculadas de átomos, moléculas y sólidos.

2.3 Funciones de base por orbitales moleculares

Una función de base, es la descripción matemática de los orbitales moleculares de un sistema que se combinan para aproximarse a la función de onda electrónica y que se utiliza para realizar cálculos teóricos.⁸² El tamaño de la base es importante para obtener una descripción más precisa de los orbitales. Las bases moleculares se forman a través de una combinación lineal de funciones atómicas gaussianas para formar orbitales. Los programas de cálculo *ab initio* de estructura electrónica, como Gaussian 09 o GAMESS, proporcionan un conjunto de bases pre-definidas, que se clasifican de acuerdo al número y tipo de funciones que contiene.^{83,84} Las funciones bases asignan un grupo de funciones matemáticas a cada átomo dentro de una molécula para aproximar a sus orbitales.

2.4 Funciones de base con polarización

Las funciones de base polarizadas añaden funciones *d* a los átomos de carbono, funciones *f* a los metales de transición, y funciones *p* a los átomos de hidrógeno. Esto se indica con la notación de la base 6-31G (*d*) o bien 6-31G*, lo cual significa que se han agregado funciones *d* a los átomos pesados, mientras que una función 3-21G (*d, p*) o 3.21G** añade funciones *p* a los átomos de hidrógeno además de funciones *d* a los átomos pesados (cualquier átomo diferente al hidrógeno). El mismo caso se presenta para una función 6-31G (*d, p*) o 6-31G**. Las funciones de base están centradas en los núcleos de los átomos, lo cual restringe su

flexibilidad para describir distribuciones electrónicas entre ellos; la inclusión de polarización contribuye a disminuir este problema y permite una descripción más adecuada del enlace en muchos sistemas de interés.⁸²

2.5 Funciones de base que usan pseudopotenciales (core potencial)

Las semejanzas de comportamiento químico observadas entre algunos de los átomos de la tabla periódica tienen lugar debido a que los electrones de valencia determinan la mayoría de las propiedades químicas de las moléculas. Los electrones de core son afectados ligeramente por el ambiente químico y actúan como protección contra el núcleo. Por lo que proveen un campo efectivo para los electrones de valencia. Los potenciales efectivos de core (ecp) remplazan a los electrones de core en cierto tipo de cálculos de estructura electrónica.⁸²

2.6 Funciones de base numéricas

En las funciones de base numéricas, la densidad electrónica está expandida sobre bases numéricas tipo doble-zeta. Este tipo de bases están implementadas en el programa DMol³, con el cual se hicieron los cálculos de estructura electrónica, en este trabajo de tesis.⁸⁵ Existen varios tipos de bases numéricas, entre ellas están: *i*) las bases mínimas (min), que utilizan un orbital atómico por cada orbital ocupado en el átomo libre; *ii*) las bases numéricas dobles (DN) que usan aproximadamente 2 orbitales atómicos por cada orbital ocupado en el átomo libre; *iii*) las bases numéricas DND, las cuales son bases numéricas dobles más funciones *d*, donde no se usan funciones *p* para el átomo de hidrógeno; y *iv*) las bases numéricas dobles con polarización (DNP), las cuales son funciones numéricas dobles con un momento angular mayor que el momento angular del orbital más alto ocupado del átomo libre, en este caso las funciones de polarización sobre el H es $2p$, sobre el C es $3d$ y sobre el Fe es $4p$.

Las bases numéricas dobles tipo DND son comparables con las bases Gaussianas por orbitales moleculares 6-31G* y las bases numéricas dobles más polarización son comparables a las funciones Gaussianas por orbitales moleculares 6-31G**. Sin embargo, las bases numéricas dobles con polarización son más adecuadas que las funciones Gaussianas, para sistemas de gran tamaño, como los sistemas estudiados en este trabajo de tesis.

2.7 Determinación de propiedades electrónicas

Las propiedades electrónicas de los átomos, moléculas y sólidos están directamente relacionadas con su estructura electrónica y en particular con la energía del gap o brecha entre la banda de valencia y la banda de conducción.⁸⁶ El valor del gap de un material se relaciona con la energía más baja permitida y con el ancho de banda resultante del traslape entre los orbitales HOMO-LUMO, en otras palabras, la diferencia de energía del orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y la energía del orbital molecular más bajo desocupado (LUMO), como se muestran en la Figura 2.1⁸⁷

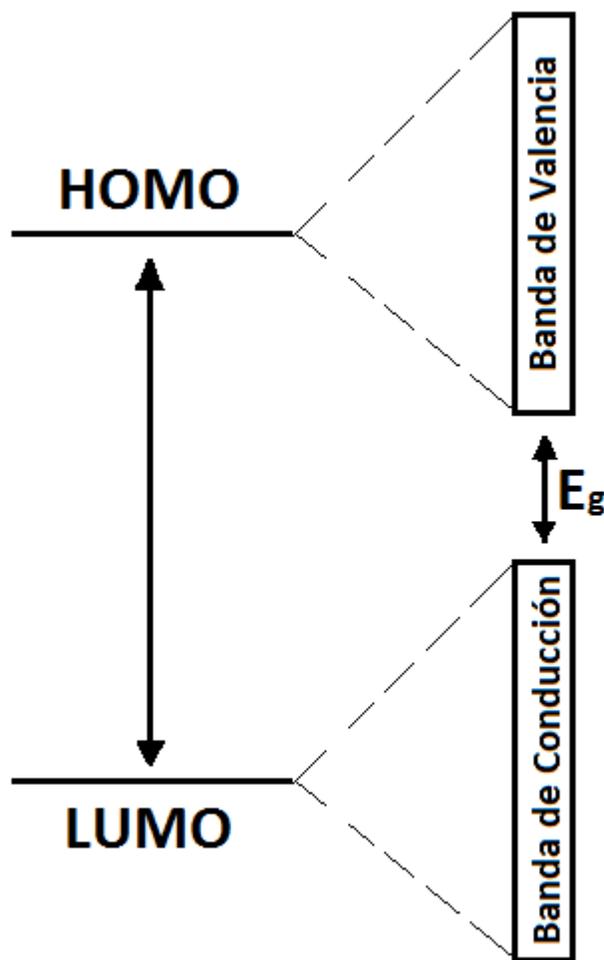


Figura 2.1 Diferencia entre los niveles HOMO-LUMO finitos y la brecha de sistemas infinitos

2.7.1 Energías del gap (E_g)

Experimentalmente, el valor de la energía del gap o brecha se puede obtener a partir de los espectros de adsorción o emisión electrónica o considerando la diferencia de potencial redox en experimentos de voltamperometría cíclica ⁸⁸ En ambos casos, los valores de la energía de la brecha es proporcional a la diferencia de energía entre los orbitales moleculares el más alto ocupado y el más bajo desocupado, $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$.

Desde el punto de vista teórico, se pueden obtener las energías de excitación a través de tres diferentes métodos. El primero y tal vez el más obvio, es calcular la energía del estado basal y del estado excitado, y obtener la diferencia de energía correspondiente. Para estados excitados que no pueden ser descritos por funciones de onda con un solo determinante, los efectos de correlación dinámica y no-dinámica son muy importantes. Para obtener valores razonables de energías de correlación,^{89,90} es necesario utilizar funciones de onda altamente correlacionadas^{91,92} Para estudiar un conjunto amplio de sistemas moleculares de gran tamaño y establecer correlaciones con propiedades de interés, este tipo de cálculos de gran nivel no son una herramienta práctica debido a la cantidad de tiempo de cómputo y memoria requeridos.

El segundo método es calcular la energía de excitación como la diferencia entre el potencial de ionización (I) y la afinidad electrónica (A)⁹³ En términos de física del estado sólido, los I y las A se consideran como energías de cuasipartículas. Estas energías se pueden calcular con una gran precisión usando funcionales de Green, pero este camino es extremadamente demandante a nivel computacional^{94,95} En sistemas finitos, los I y las A se obtienen con gran precisión como diferencias de energía entre el catión o el anión y el sistema en estado neutro.

El tercer método se basa en estimar la energía de excitación como la diferencia de la energía entre el orbital molecular más alto ocupado (HOMO) y el orbital molecular más bajo desocupado (LUMO)⁹² Esta aproximación se conoce como “la aproximación de orbital congelado”, ya que los orbitales del estado basal o fundamental se utilizan para estimar la energía del estado excitado. Este criterio es el que usamos para determinar la energía $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ de los sistemas estudiados en esta tesis.

2.7.2 Teorema de Koopmans

Los orbitales moleculares (OM) canónicos permiten la interpretación física de los multiplicadores de Lagranje. Si se considera la energía de un sistema con un electrón que ha sido removido del orbital número k y se asume que los OM son idénticos para los dos sistemas, por lo que la energía se puede escribir como:

$$E_N = \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn} \quad (2.10)$$

$$E_{N-1}^k = \sum_{i=1}^{N-1} h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=1}^{N-1} (J_{ij} - K_{ij}) + V_{nn}$$

Restando los valores de las dos energías totales, se llega a la expresión:

$$E_N - E_{N-1}^k = h_k + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (J_{kj} - K_{kj}) \quad (2.11)$$

Las dos últimas sumas son idénticas y la diferencia de energía se convierte en:

$$E_N - E_{N-1}^k = h_k + \sum_{i=1}^N (J_{ki} - K_{ki}) = \varepsilon_k \quad (2.12)$$

que de acuerdo con la ecuación (2.10) es exactamente la energía orbital ε_k .

En el contexto de la aproximación de “orbitales moleculares congelados”, la energía de ionización o potencial de ionización (I), es la energía orbital HOMO con signo negativo, lo cual es conocido como el teorema de Koopmans.^{65,96} De manera similar la afinidad electrónica (A) es la energía del orbital LUMO con signo negativo.

$$-\varepsilon_{HOMO} = I \quad (2.13)$$

$$-\varepsilon_{LUMO} = A \quad (2.14)$$

2.8 Análisis de población

No hay un procedimiento único para asociar el número de electrones correspondientes a cada átomo dentro de una molécula. Existen diversas técnicas de análisis de población que intentan asignar la carga electrónica de cada átomo que constituye una molécula. Razón por la cual existen diferentes análisis de población. A continuación describiremos dos de métodos de análisis de carga más conocidos.

2.8.1 Análisis de población por el método de Mulliken

El procedimiento más empleado es el análisis de población de Mulliken,⁹⁷ el cual parte de la definición de la densidad de carga, como se muestra en la ecuación (2.15) y el número total de electrones N de una función de onda mono-determinantal, descrita en la ecuación (2.16).

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \Phi_{\mu}(\vec{r}) \Phi_{\nu}^*(\vec{r}) \quad (2.15)$$

$$N = 2 \sum_i^{N/2} \int d\vec{r} \left| \Psi_i(\vec{r}) \right|^2 \quad (2.16)$$

donde, $P_{\mu\nu}$ es la matriz de ocupación que distribuye el número total de electrones en orbitales moleculares Ψ_i doblemente ocupados, estos orbitales moleculares se expanden en función de orbitales atómicos Φ_{μ} , para obtener:

$$N = \sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = \sum_{\mu} (PS)_{\mu\mu} = tr PS \quad (2.17)$$

donde, $P_{\mu\nu}$ es la matriz de ocupación y S es la matriz de traslape o solapamiento y $(P_{\mu\nu})$ se puede interpretar como el número de electrones asociados al orbital atómico Φ_{μ} . De esta manera, al asumir que las funciones de base están centradas en un núcleo atómico, el número de electrones asociados al átomo A será la suma de la ecuación (2.17) sobre todas las funciones de base centradas en ese átomo: por lo tanto la carga asociada a cada átomo q_A , se calcula de la siguiente manera:

$$q_A = Z_A - \sum_{\mu \in A} (PS)_{\mu\mu} \quad (2.18)$$

donde, Z_A es la carga del núcleo atómico de A y el índice de la sumatoria indica que se suman todas las funciones de base centradas en A . Este análisis de población se caracteriza por su simplicidad, pero tiene el inconveniente de depender del tamaño de la función de base utilizada.

2.8.2 Análisis de población por el método de Hirshfeld

La carga particionada de Hirshfeld se define con relación a la deformación de la densidad.⁹⁸ Esta es la diferencia entre la densidad de carga molecular y la densidad de carga atómica sin relajación.

$$\rho_d(r) = \rho(r) - \sum_{\alpha} \rho(r - R_{\alpha}) \quad (2.19)$$

donde, $\rho(r)$ es la densidad de carga molecular y $\rho(r - R_{\alpha})$ es la densidad de carga del átomo libre α situado en la coordenada R_{α} . Utilizando la deformación de densidad, se obtienen las cargas atómicas efectivas, los dipolos, así como los cuadropolos del sistema en estudio, de acuerdo a las siguientes ecuaciones.⁹⁹

$$q(\alpha) = \int \rho_d(r) W_\alpha(r) d^3r \quad (2.20)$$

$$\mu_x(\alpha) = \int \rho_d(r) W_\alpha(r) (x - x_\alpha) d^3r \quad (2.21)$$

$$\mu_{xy}(\alpha) = \int \rho_d(r) W_\alpha(r) (x - x_\alpha) (y - y_\alpha) d^3r \quad (2.22)$$

Donde la función peso $W_\alpha(r)$ se define como la fracción de la densidad atómica del átomo α en la coordenada r :

$$W_\alpha(r) = \rho_\alpha(r - R_\alpha) [\sum_\beta \rho_\beta(r - R_\beta)]^{-1} \quad (2.23)$$

2.9 Funciones de Fukui (FF)

Los índices de reactividad, potencial químico, dureza y blandura química, se han utilizado por un gran número de investigadores para evaluar a priori la reactividad química de las especies a partir de sus propiedades electrónicas intrínsecas. Uno de los métodos más eficaces y más conocidos para estos fines son la teoría orbitales frontera o funciones de Fukui (FF).⁶⁷ Este método se basa en la densidad de carga. Este índice de reactividad, es una forma cualitativa de medir y mostrar la reactividad de una región en específico de una molécula, donde puede sufrir un ataque nucleofílico o electrofílico.

Las FF específicamente miden la sensibilidad de la densidad de carga $\rho(r)$, con respecto a la pérdida o ganancia de electrones a través de las expresiones:

$$f^+(r) = \frac{1}{\Delta N} [\rho_{N+\Delta}(r) - \rho_N(r)] \quad (2.24)$$

$$f^-(r) = \frac{1}{\Delta N} [\rho_N(r) - \rho_{N+\Delta}(r)]$$

La expresión f_k^+ mide el cambio en la densidad cuando la molécula gana electrones y, por lo tanto, corresponde a la reactividad con respecto al ataque nucleófilo. A la inversa, la f_k^- corresponde a la reactividad con respecto al ataque electrófilo (pérdida de electrones). La FF para el ataque por un radical $f^0(r)$, es simplemente el promedio de los dos anteriores.

Predicciones más cuantitativas se pueden obtener a partir de las FF para un átomo k:

$$f_k^- = q_k - q_k^{\text{cación}} \quad (2.25)$$

$$f_k^+ = q_k^{\text{anión}} - q_k$$

En este caso, la q_k es la carga centrada en cada átomo que se calcula de alguna manera razonable, como por ejemplo a partir de un análisis de población Mulliken o de un procedimiento de integración numérica, como un análisis de carga de Hirshfeld.

2.10 Orden de enlace de Mayer

Los químicos consideran a las moléculas como un conjunto de átomos unidos por enlaces químicos, mientras que los físicos tratan a las moléculas como sistemas de electrones y núcleos. Pero sin duda alguna, que la idea de G. N. Lewis, de definir al enlace químico como la unión de dos átomos compartiendo al menos un par de electrones, representa el vínculo fundamental entre estas dos descripciones completamente diferentes. La multiplicidad de un enlace químico, también conocido como "orden de enlace", es una cantidad de gran importancia en la química práctica. Obviamente, si se quiere discutir que son y cómo se forman las moléculas, a partir de la mecánica cuántica (química cuántica),

entonces uno tiene que encontrar una contraparte en la química cuántica de este concepto químico fundamental.

Con base a la teoría de orbitales moleculares, el orden de enlace para una molécula diatómica, se define como una relación entre el número de electrones de enlace menos el número de electrones de no enlace, dividido entre dos átomos que definen un enlace químico. No obstante, esta definición no se puede considerar una cantidad química cuántica en un sentido estricto, ya que no se calcula directamente a partir de la función de onda como sería, por ejemplo, un valor esperado de un operador.

Para conectar los resultados de los cálculos *ab initio* con el concepto químico de orden de enlace en una molécula formado por dos o más átomos, conectados por enlaces sencillos, dobles, etc., y con los pares de electrones formando estos enlaces, se define una matriz densidad o como a veces se denomina una matriz carga-densidad o matriz carga-orden de enlace. Si ϕ es un orbital molecular y $C_{i\mu}$ son los coeficientes de expansión de auto-consistencia (SFC), entonces la matriz densidad se puede escribir como:

$$P_{i\mu} = \sum_i C_{i\mu} C_{i\nu} \quad (2.26)$$

Para una molécula diatómica AB , el orden de enlace *ab initio* de Mayer se define como:

$$B_{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{PS})_{\mu\nu} (\mathbf{PS})_{\nu\mu} \quad (2.27)$$

donde, B_{AB} es el orden de enlace entre dos átomos AB , \mathbf{P} es la matriz densidad o matriz de ocupación y \mathbf{S} la matriz de traslape o solapamiento.¹⁰⁰ En términos de espín-orbitales espaciales, la ecuación anterior se puede re-escribir como:

$$B_{AB} = 2 \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} [(\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^\alpha \mathbf{S})_{\nu\mu} + (\mathbf{P}^\beta \mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{P}^\beta \mathbf{S})_{\nu\mu}] \quad (2.28)$$

Aquí \mathbf{P}^α y \mathbf{P}^β son las matrices de densidad para cada orbital ocupado con espines α y β , respectivamente. Tienen la expresión habitual en términos de los coeficientes de los orbitales ocupados:

$$\mathbf{P}_{\mu\nu}^\alpha = \sum_{i=1}^{n_\alpha} C_{\mu i}^\alpha C_{\nu i}^{\alpha*}; \mathbf{P}_{\mu\nu}^\beta = \sum_{i=1}^{n_\beta} C_{\mu i}^\beta C_{\nu i}^{\beta*} \quad (2.29)$$

Para sistemas de capa cerrada, $\mathbf{P}^\alpha = \mathbf{P}^\beta$, la definición (2.28) se reduce a:

$$B_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} (\mathbf{D}\mathbf{S})_{\mu\nu} (\mathbf{D}\mathbf{S})_{\nu\mu} \quad (2.30)$$

donde $\mathbf{D} = \mathbf{P}^\alpha + \mathbf{P}^\beta$.

El orden de enlace de Mayer genera valores cercanos a los valores típicos de enlace sencillo u orden uno, enlace doble u orden dos y triple enlace u orden tres y en algunas ocasiones valores de orden de enlace fraccionarios. En este trabajo de tesis el orden de enlace de Mayer fue calculado con el código computacional DMol³, después de la optimización de geometría de los sistemas estudiados.

2.11 Dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer (DMBO)

La dinámica molecular (DM) involucra la integración gradual de las ecuaciones de movimiento de Newton a partir de un determinado punto de partida. Es el método más natural para realizar cálculos de mecánica estadística en equilibrio a través de una simulación. La energía total en dinámica molecular bajo el esquema de la teoría de funcionales de la densidad (TFD) se implementa esencialmente de la

misma manera que en los métodos convencionales aplicando campos de fuerza (force field). La diferencia principal es que las fuerzas atómicas se derivan a partir de la solución de las ecuaciones de la TFD en lugar de los potenciales empíricos de interacciones interatómicas utilizados en mecánica clásica. Los electrones se mantienen en la superficie de potencial Born-Oppenheimer por medio de la optimización de la estructura electrónica después de cada paso de la simulación por DM. Un efecto secundario de esto es que la evaluación de la fuerza y la energía a partir de cálculos a primeros principios son siempre la parte más costosa del cálculo de dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer o DMBO. Como resultado, la eficacia de cada etapa de la DM no tiene impacto en la velocidad del cálculo.

La DMBO en el código computacional DMol³ se basa sobre el algoritmo de velocidad de Verlet para la integración de las ecuaciones de movimiento de Newton. El algoritmo Yoshida-Suzuki implementado en el código DMol³ realiza la integración numérica multi-etapas de calidad variable, dependiendo de la elección de los parámetros de interpolación.^{101,102,103}

2.11.1 Ensamblés

La integración de las ecuaciones de movimiento de Newton permite explorar la superficie de energía potencial constante de un sistema. Sin embargo, los fenómenos más naturales se producen bajo condiciones en las que está expuesto el sistema a la presión externa y al intercambio de calor con el medio ambiente. Bajo estas condiciones, la energía total del sistema no se conserva y se requiere otra forma de dinámica molecular. Hay varios métodos disponibles para controlar la temperatura. Dependiendo de variables de estado que se tengan, por ejemplo, la energía E , la entalpía H , (es decir, $E + PV$), el número de partículas N , la presión P , el estrés, S , la temperatura T y el volumen V , se mantienen constantes, por lo que se pueden generar diferentes ensambles estadísticos. Una variedad de

propiedades estructurales, de energía y de dinámica, se pueden calcular a partir del promedio o fluctuaciones de estas cantidades sobre el ensamble generado.

En la literatura, ambos ensambles los isotérmicos (donde se intercambia calor con un baño de temperatura para mantener una temperatura constante) y los adiabáticos (donde no se produce intercambio de calor) están disponibles. Entre ellos, tenemos los ensambles:

- Energía constante, volumen constante (NVE)
- Temperatura constante, volumen constante (NVT)

2.11.2 Ensamble NVE

El ensamble NVE, también conocido como conjunto microcanónico, se obtiene resolviendo las ecuaciones estándar de Newton sin ningún control de temperatura y presión. La energía se conserva cuando se genera este ensamble adiabático. Sin embargo, debido a errores de redondeo y de truncamiento durante el proceso de integración, siempre hay ligeras fluctuaciones en la energía.

Las condiciones verdaderas de energía constante (es decir, sin control de la temperatura) no se recomiendan para la fase de equilibrio de la simulación porque, sin el flujo de la energía facilitado por el control de temperatura, la temperatura deseada no se puede alcanzar.

2.11.3 Ensamble NVT

El termostato Nosé,¹⁰⁴ genera una dinámica determinista, con la temperatura controlada por una coordenada ficticia adicional, s , sumada a la función de Lagrange del sistema. El termostato emplea un bucle de realimentación entre la energía cinética instantánea y la temperatura requerida. La tasa de regeneración es determinada por el parámetro de la masa, Q . Este parámetro se debe elegir de

modo que la frecuencia de oscilación natural de la coordenada Nosé esté cercana a la frecuencia característica del sistema real.

El parámetro de masa Q está relacionado con el tiempo de relajación del termostato por medio de la siguiente ecuación:

$$Q = g(k_B T / \tau^2) \quad (2.31)$$

donde, g es el número de grados de libertad (por lo general $3N - 3$, donde N es el número de átomos), k_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura del termostato, y τ es el tiempo de relajación.

Una mejora en el termostato estándar Nosé (o termostato de Hoover) es el método de la cadena Nosé-Hoover.¹⁰⁵ En este método, las fluctuaciones de la energía cinética de la variable del termostato están controladas por acoplamiento a otra variable de otro termostato. Las fluctuaciones de la energía cinética del termostato están, a su vez, controladas por el acoplamiento a un tercer termostato, y así sucesivamente, para formar una cadena de n termostatos. Este nuevo acoplamiento (mecanismo de "cadena" Nosé-Hoover o termostatización) conduce a un método canónico dinámico más general.

En este trabajo de tesis usamos el ensamble NVE para la adsorción de moléculas de agua sobre las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Capítulo 3 . Metodología Teórica

En el presente capítulo se describe la metodología empleada para la construcción del modelo de bulto de la γ -Al₂O₃, así como de las diferentes superficies, la (100)-, (110)-, y (111)- de la γ -Al₂O₃. También se describe la construcción del modelo de catalizador a base de MoS₂ y los modelos de interacción MoS₂/ γ -Al₂O₃ donde la fase activa es el MoS₂ y el soporte es la γ -Al₂O₃.

Una vez obtenidos los modelos de bulto y los modelos de superficies de la γ -Al₂O₃, así como el modelo de MoS₂ y los modelos de interacción MoS₂/ γ -Al₂O₃ mediante un proceso de optimización de geometría con cálculos de estructura electrónica con teoría de funcionales de la densidad, se obtendrá una estructura de mínima energía de cada uno de los modelos antes descritos para determinar propiedades energéticas, electrónicas y de reactividad de la γ -Al₂O₃ y del catalizador MoS₂/ γ -Al₂O₃, para lo cual se determinaran diferentes índices de reactividad, como el gap HOMO-LUMO, la densidad de estados (DOS), las funciones de Fukui, f^+ (nucleofílica), f^- (electrofílica), análisis de población de Mulliken y Hirshfeld, así como mapas de densidad electrónica de carga, lo que nos ayudará entender la implicación de la alúmina como soporte de catalizadores.

3.1 Origen del modelo de γ -Al₂O₃

Existen diferentes modelos de γ -Alúmina reportados experimentalmente en bases de datos cristalográficos.^{106,107,108} Cabe señalar, que en la base de datos del programa Materials Studio de Accelrys utilizado en este trabajo, se reporta únicamente la estructura de la α -alúmina (α -Al₂O₃) o corundo, que es la estructura más estable termodinámicamente de todas las diferentes fases cristalográficas de las alúminas.⁸¹ Esto nos llevó a buscar en la literatura información sobre estructuras de otras fases cristalográficas de alúminas en varias bases cristalográficas y en particular de la γ -Al₂O₃ que es la fase cristalográfica de la

alúmina que estudiamos en este trabajo de tesis, para ser usado como soporte de catalizadores de hidrodesulfuración a base de MoS_2 . La Figura 3.1, muestra dos estructuras de γ -Alúmina encontradas en la literatura. La Figura 3.1a, muestra la γ - Al_2O_3 reportada en la base cristalográfica de la American Mineralogist Crystal Structure Database (ACSD), mientras que la Figura 3.1b presenta la estructura de γ - Al_2O_3 reportada por X. Krokidis et al.²¹ La γ - Al_2O_3 obtenida de la ACSD presenta un formula mínima de $\text{Al}_{24}\text{O}_{32}$ que dividida entre 8 unidades de Al_2O_3 genera una estructura no estequiométrica de Al_3O_4 , mientras que la γ - Al_2O_3 obtenida de por X. Krokidis et al., presenta una formula mínima de $\text{Al}_{16}\text{O}_{24}$ que al dividirla entre 8 unidades de Al_2O_3 se obtiene una estructura estequiométrica de Al_2O_3 , ambas estructuras corresponden a la γ - Al_2O_3 , la diferencia entre ellas es el contenido de átomos de aluminios octaédricos (Al_{Oh}) y átomos de aluminios tetraédricos (Al_{Td}). Otras propiedades de estas estructuras de γ - Al_2O_3 se muestran en la Tabla 3.1 Para efectos de comparación en esta Tabla 3.1, también se incluyen propiedades y parámetros de celda de la red cristalina de la η - Al_2O_3 , debido a que los parámetros de celda de la γ - Al_2O_3 son muy parecidos a los de la η - Al_2O_3 , de acuerdo a lo establecido en el Capítulo 1 y reportado por I. Levin et al.¹⁰⁹ La η - Al_2O_3 presenta una formula mínima de $\text{Al}_{24}\text{O}_{32}$ similar a la γ - Al_2O_3 de la base cristalográfica de la ACSD, con una formula mínima no estequiométrica de Al_3O_4 .

Tabla 3.1 Propiedades y parámetros de celda de red cristalina de los modelos de γ -Al₂O₃ y su comparación con las propiedades de celda de la η -Al₂O₃ experimental.

Propiedades	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃	η -Al ₂ O ₃
	ACSD	Krokidis	Krokidis	Experimental
	Experimental	Experimental	Calculada ^a	
Vol. Cel. (Å ³ / unidad Al ₂ O ₃)	66.04	46.39 ^b	47.40	61.76
Densidad (g/cm ³)	3.644			3.897
% Al _{Td}	33.33	21, 25, 30 ^c	25	33.33
Parámetro de celda (a, b, c) (Å) ^c	a=b=c=8.0843 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	a=7.96 b=7.96 c=7.81 ^b	a=7.90 b=7.93 c=8.07	a=b=c=7.9056 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
Grupo espacial	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , Cúbica	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , Cúbica	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , Cúbica	<i>Fd</i> $\bar{3}$ <i>m</i> , Cúbica
Distorsión tetragonal (c/a) ^c	1.0	0.98	1.02	1.0
Módulo de Bulto (GPa)		162 ± 14 ^d	171	
Gap	Sin brecha	8.7 ^e	4.9 ^a	7.9 ^f
Electrónico (eV)	Metálico	Aislante	Aislante	Aislante

^a Referencia 19

^b S. J. Wilson. *J. Solid. State Chem.* **1979**, 30, 247-255

^c C. Pecharromás, I. Sobrados, J. E. Iglesias, T. González –Carreño, J. Sanz. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 6160; M. H. Lee, C. F. Cheng, V. Heine, J. Klinowski. *Chem. Phys. Lett.* **1997**, 265, 673

^d Parámetros de red referidos a una estructura de espinela ideal (para MgAl₂O₄ a=b=c= 8.08 Å)

^e M. R. Gallas, G. J. Piermarini. *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, 77, 2917

^f Referencia 127

^f Calculado por métodos de TFD

Experimentalmente se conoce que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una estructura cúbica tipo espinela con defectos y un grupo espacial $Fd\bar{3}m$, con un porcentaje de Al_{Td} entre 21 y 30 %. La estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la Figura 3.1a tiene un 33 % de Al_{Td} , mientras que la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ desplegada en la Figura 3.1b presenta un 25% de Al_{Td} . Con base a los valores mostrados en la Tabla 3.1, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ACSD presenta un volumen de celda mayor, un % mayor de Al_{Td} y no presenta distorsión tetragonal c/a , mientras que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Krokidis et al., presenta un menor volumen de celda, un menor % Al_{Td} y una distorsión tetragonal c/a considerable. La distorsión c/a es muy importante porque nos indica que la estructura cubica con parámetros de celda $a=b=c$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, de la estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una estructura cúbica con defectos. Con base a lo expuesto anteriormente, se observó que ambas estructuras ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ACSD y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de Krokidis et al.) en su estructura de bulto en una celda cúbica convencional, de acuerdo a su brecha o gap electrónico presentan diferentes características electrónicas, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ACSD presenta un carácter metálico y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de X. Krokidis et al., presenta un carácter aislante. Para que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ funcione de manera adecuada como catalizador o como soporte de catalizadores, debe tener una brecha de carácter semiconductor entre 2 y 4 eV. Como se puede observar de la Tabla 3.1, ninguna de las estructuras de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ consideradas muestran un carácter electrónico adecuado, salvo la de X. Krokidis et al., que tiende ser un semiconductor por el gap electrónico que presenta de 4.9 eV.

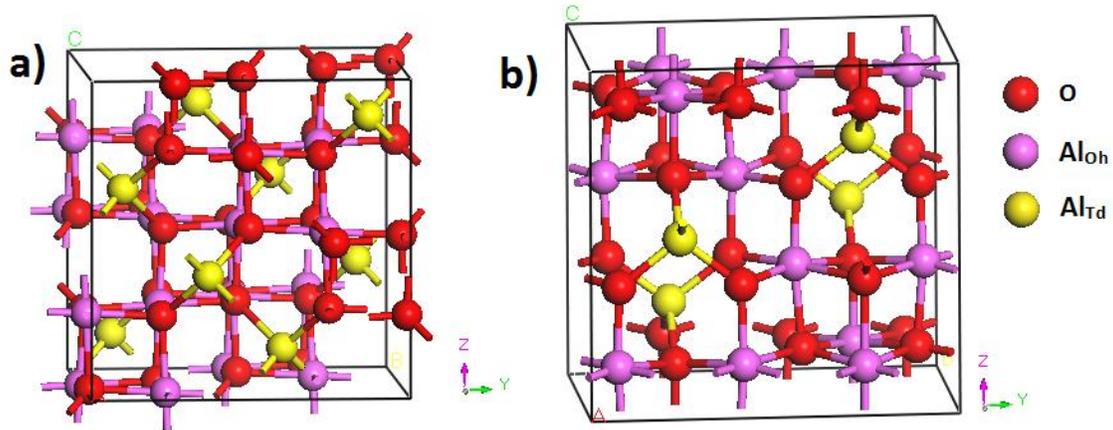


Figura 3.1 Dos diferentes modelos de γ -Alúmina reportados experimentalmente: **a)** Modelo de γ -Al₂O₃ de la ACSD; **b)** Modelo de γ -Al₂O₃ por X. Krokidis et al

Debido a la controversia que aún existe sobre el modelo de γ -Al₂O₃, en este trabajo de tesis partimos del modelo de bulto de γ -Al₂O₃ propuesto por X. Krokidis et al., ya que es el modelo que cumple con el porcentaje (25 %) de Al_{Td} necesarios para describir un modelo más adecuado de γ -Al₂O₃ con carácter aislante. Con base a los datos mostrados en la Tabla 3.1, vemos que los modelos de alúmina, γ -Al₂O₃ de la ACSD y η -Al₂O₃ presentan un 33.3 % de Al_{Td} que es mayor al requerido para describir adecuadamente a la γ -Al₂O₃. Como ya se estableció anteriormente en la Tabla 3.1, vemos que estos dos modelos de γ -Al₂O₃ de la ACSD y η -Al₂O₃ en su estructura de bulto en una celda unitaria convencional cúbica presentan un carácter metálico y aislante respectivamente.

El modelo de γ -Al₂O₃ propuesto por X. Krokidis et al., se obtiene a partir de la unión de dos estructuras de bohemita. La celda unitaria convencional experimental de la bohemita se muestra en la Figura 3.2a. Los parámetros de celda de la bohemita son $a=2.868$ Å, $b=12.232$ Å, $c=3.695$ Å, con un volumen de celda de 129.643 Å³. Cada estructura de bohemita contiene 4 átomos de hidrógeno, en diferentes posiciones no definidas, ver Figura 3.2a. La presencia de átomos de hidrógeno en la estructura de la bohemita, hace que su estructura esté hidroxilada. Cuando se unen dos estructuras de bohemita en una supercelda se tienen un total

8 átomos de hidrógeno, ver Figura 3.2b. En esta Figura 3.2b se muestra la transferencia de dos átomos de hidrógeno (transf.) de una unidad de bohemita hacia otra unidad de bohemita para formar dos moléculas de agua. Después de formarse las dos moléculas de agua, hay un re-arreglo en la estructura generando vacancias y los oxígenos restantes se unen a los aluminios más cercanos Al_{Oh} , que al re-acomodarse se transforman en Al_{Td} . La Figura 3.2c, que no es más que la Figura 3.2b pero girada 90° muestra una estructura que presenta ocho átomos de hidrógeno, cuatro se encuentran dentro de la celda unitaria, mientras que los otros cuatro átomos de hidrógeno en la Figura 3.2c parece que están fuera, pero en realidad también están dentro de la celda unitaria debido a que el sistema es periódico y se repite en todas direcciones. Al crecer la celda unitaria en dos unidades en las direcciones A y B se obtiene una estructura con un total de cuatro átomos de Al_{Td} y 12 Al_{Oh} con lo cual se obtiene la estructura de $\gamma-Al_2O_3$ que se muestra en la Figura 3.1b. Esta estructura de $\gamma-Al_2O_3$ presenta un grupo espacial $P21/m$ con parámetros de celda de red cristalina de $a=5.587 \text{ \AA}$, $b=8.413 \text{ \AA}$, $c=8.068 \text{ \AA}$ con $\alpha=\gamma=90^\circ$ y $\beta=90.59^\circ$ que son diferentes a los parámetros de celda de red cristalina de la estructura de $\gamma-Al_2O_3$ de la ACSD y de la $\eta-Al_2O_3$ reportadas experimentalmente en la Tabla 3.1 y Figura 3.1b, pero que se ajusta al contenido de Al_{Td} suficiente para describir una estructura adecuada de $\gamma-Al_2O_3$ experimental.

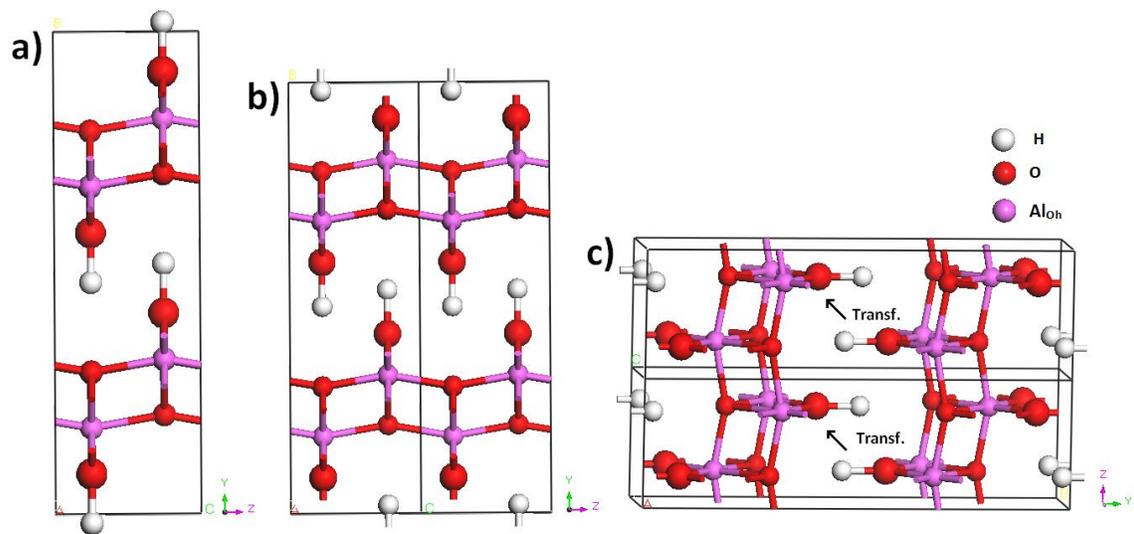


Figura 3.2 Estructura de bohemita experimental y obtención del modelo de γ - Al_2O_3 ; **a)** Celda unitaria convencional de la bohemita; **b)** Unión de dos unidades de bohemita; **c)** Transferencia de átomos de hidrógeno para formar moléculas de agua.

3.2 Construcción del modelo de bulto de la γ - Al_2O_3

En la sección anterior, planteamos el origen del modelo γ - Al_2O_3 más adecuado a partir del modelo de X. Krokidis et al. Como se estableció anteriormente, para este modelo de γ - Al_2O_3 el grupo espacial es $P21/m$ y los parámetros de celda son $a=5.587 \text{ \AA}$, $b=8.413 \text{ \AA}$, $c=8.068 \text{ \AA}$ y $\alpha=\gamma=90^\circ$ y $\beta=90.59^\circ$.

Par los cálculos de estructura electrónica, construimos el modelo de bulto de la γ - Al_2O_3 con el programa Materials Studio. La construcción de este modelo se inicia con el modelo tridimensional atomístico (3D Atomistic), posteriormente con el módulo Build (construcción), y las opciones Crystal (cristal) y Build Crystal (construcción de cristal) se construye el modelo cristalino considerando el grupo espacial requerido, en este caso el grupo espacial $P21/m$ con lo que se genera una celda monoclinica convencional. A partir de aquí, con la opción Build, se adicionan los átomos mediante la opción (Add Atom), y además se definen los átomos correspondientes, así como sus posiciones atómicas, a , b , c que son

equivalentes a las posiciones cartesianas x , y , z , asociadas a la posiciones de Wykkof.¹⁶ Para el modelo de γ - Al_2O_3 que hemos construido, se adicionan un total de seis átomos de Al y ocho átomos de O con sus respectivas posiciones atómicas. Una vez, concluida la adición de todos los átomos se genera el modelo de γ - Al_2O_3 , como el que se muestra en la Figura 3.1b. Finalmente se cambia de nombre al modelo 3D Atomistic, por el nombre que define al modelo de la γ -Alúmina. Las posiciones de Wykkof y las posiciones cartesianas de los átomos para el modelo de γ - Al_2O_3 que hemos construido en este trabajo de tesis, se muestran en la Tabla 3.2. El modelo de γ - Al_2O_3 generado que se muestra en la Figura 3.1b, presenta un total de 16 átomos de aluminio y 24 átomos de oxígeno, conservándose una estructura estequiometria de Al_2O_3 , con un 25% de Al_{Td} y el resto de Al_{Oh} .

Tabla 3.2 Posiciones de Wykkof y cartesianas de los átomos para el modelo de γ - Al_2O_3

Átomo	Posición de Wykkof	X	Y	Z
Al	2e	0.377	0.750	0.126
Al	2e	0.868	0.250	0.498
Al	2e	0.875	0.750	0.125
Al	2e	0.615	0.750	0.745
Al	4f	0.367	0.075	0.612
Al	4f	0.116	0.579	0.862
O	2e	0.881	0.750	0.874
O	2e	0.614	0.250	0.640
O	2e	0.364	0.750	0.889
O	2e	0.132	0.250	0.627
O	4f	0.889	0.406	0.899
O	4f	0.605	0.917	0.614
O	4f	0.357	0.406	0.853
O	4f	0.138	0.916	0.637

3.3 Construcción de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3

A partir del modelo de bulto de la γ - Al_2O_3 construido, se cortan tres diferentes superficies con índices de Miller (100)-, (110)- y (111)-, debido a que estudios experimentales establecen que en los planos con las orientaciones antes descritas se puede llevar a cabo una mejor sulfuración del catalizador MoS_2 y una mejor actividad catalítica en catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) a base sulfuro de molibdeno soportados en γ -Alúmina, $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.²⁷⁻²⁹

La construcción de los modelos de superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ también se realizó con el programa Materials Studio, con la opción de Surfaces (superficies). A partir del modelo optimizado o sin optimizar de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con la opción Build y la opción Surfaces, se construye la superficie deseada cortando con la opción Cleave Surface (corte de superficie) en los índices de Miller adecuados con la opción corte de plano, Cleave plane (hkl). Para la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se corta en el plano o índice de Miller, $x=1$, $y=0$ y $z=0$; para la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se corta en el plano $x=1$, $y=1$ y $z=0$ y para superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se corta en el plano $x=1$, $y=1$ y $z=1$. Posteriormente, se elige el número de capas con la opción Thickness; con un Thickness=1 se genera una superficie con una sola capa; con un Thickness=2 se genera una superficie con dos capas; con un Thickness=3 genera una superficie con tres capas y así sucesivamente. Al finalizar con la opción Cleave se corta y se obtiene la superficie en el plano x , y , z , con el número de capas deseado de cada superficie. En nuestro caso construimos las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una, dos y tres capas. Después con las opciones Build, Crystals y Vacuum Orientation, se genera un vacío en la orientación del eje C y con la opción Crystal Thickness, se define el número de capas de las superficies. Con un mínimo de 10 Å se genera un vacío y un tamaño de celda del cristal 14.34 Å. Los parámetros de celda de cada superficie inicial y final se presentaran en la sección de resultados.

Finalmente, a cada modelo de superficie con la opción Display Style (Estilo) y Lattice (red) se incrementó en 4 veces la celda unitaria en los ejes A y B , manteniendo fijo el valor del eje C , para crear una supercelda de $4 \times 4 \times 1$ y posteriormente incrementar el eje C a 30 Å, con lo que se genera una superficie con un total de 160 átomos, 64 átomos de aluminio y 96 átomos de oxígeno. Este tamaño de celda es suficiente para el mejor acomodo de la fase activa sobre el soporte, y que al repetirse de manera periódica no haya interacción alguna entre las celdas unitarias vecinas. Además, con este tamaño de supercelda se favorece la interacción entre el soporte y la fase activa del catalizador. Como en el caso

anterior, los parámetros de red cristalina de la supercelda se mostraran en la sección de resultados.

3.4 Modelos de reactividad o sitios reactivos de la γ - Al_2O_3

Como lo establecimos anteriormente, la γ - Al_2O_3 presenta en su estructura átomos de aluminios tetraédricos y octaédricos Al_{Td} y Al_{Oh} , con diferentes números de coordinación desde tres, cuatro, cinco y seis, Al_{III} , Al_{IV} , Al_V , Al_{VI} , pero en todos los caso el átomo de aluminio presenta un estado de oxidación de 3, Al^{3+} . Los modelos de reactividad o sitios más reactivos de la γ - Al_2O_3 se basan en los modelos de Knözinger y Busca.^{110,111,112} El modelo de Knözinger se basa en diferentes números de grupos OH que rodean a un átomo de Al de la alúmina, mientras que el modelo de Busca se basa en diferentes números o sitios de reactividad y vacancias del catión de Al^{3+} impuestos en la estructura de espinela de la alúmina estequiométrica, tal como se muestra Figura 3.3

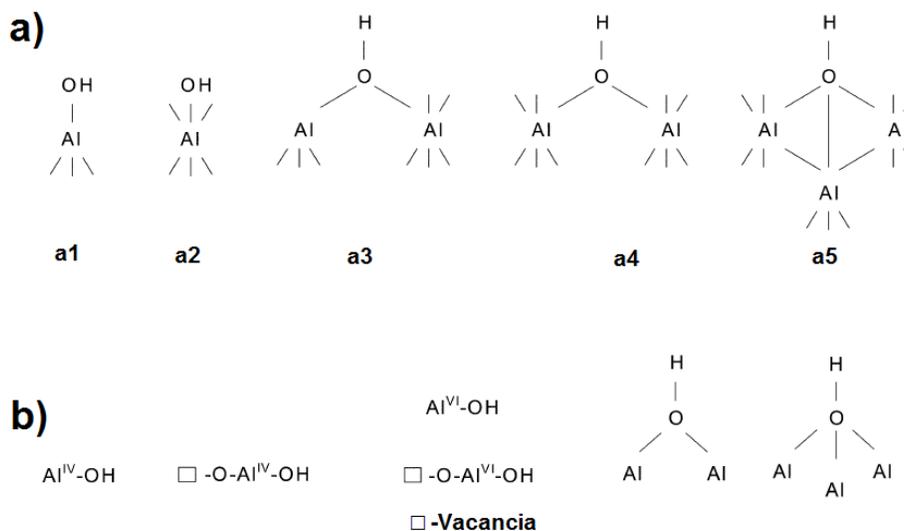


Figura 3.3 Diferentes modelos o sitios reactivos de la γ - Al_2O_3 : **a)** Cinco sitios reactivos de la γ - Al_2O_3 , donde al Al^{3+} presenta números de coordinación cuatro (a1) y seis (a2-a5); **b)** Posibles estructuras de γ - Al_2O_3 con vacancias

A temperatura ambiente, la alúmina adsorbe agua como moléculas disociadas y sin disociar unidas por enlaces fuertes a través de puentes hidrógeno. A temperaturas más altas, los grupos hidroxilo se forman en la superficie de la alúmina y con un aumento de la temperatura, son eliminadas gradualmente como H₂O. Sin embargo, incluso de 800 a 1000°C y en condiciones de vacío o presión, cierta cantidad de agua aún permanece adsorbidas en la superficie la alúmina.
113,114,115,116

Los dos principales parámetros que determinan las propiedades catalíticas de alúmina son la acidez y basicidad. Brönsted, define a la acidez-basicidad como la capacidad de abstracción y aceptación de protones. Mientras que Lewis define a la acidez-basicidad como la capacidad de aceptación y abstracción de electrones.¹¹⁷ La quimisorción de agua en la superficie de alúmina se considera como una reacción entre iones de Al³⁺, un receptor de un par de electrones (ácido de Lewis) y el ion hidroxilo OH⁻ un donador de electrones (base de Lewis), como se muestra en la Figura 3.4

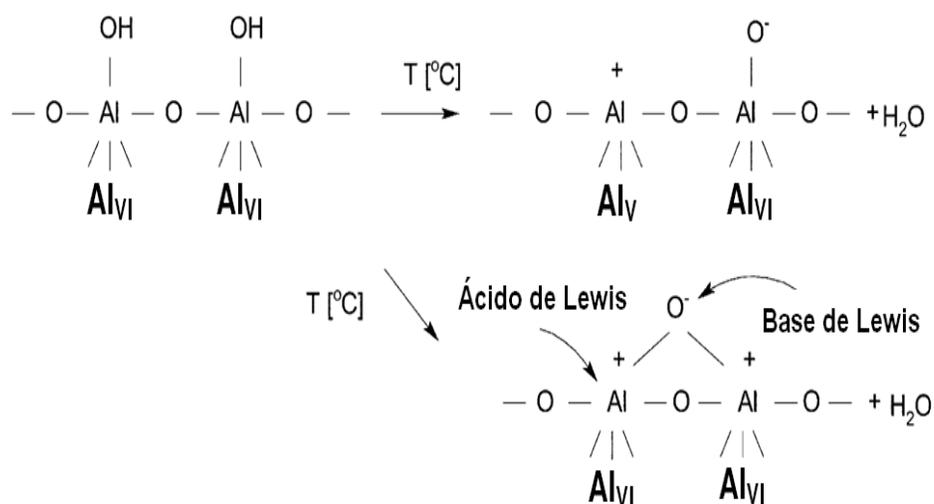


Figura 3.4 Posible mecanismo de adsorción y desorción de agua en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Los grupos hidroxilo formados en la superficie de alúmina se comportan como sitios ácidos de Brönsted. Sin embargo, la deshidroxilación de dos iones OH^- vecinos en la superficie de la alúmina provoca la formación de un fuerte puente de oxígeno generando un sitio ácido de Lewis. Ambos sitios de Brönsted y sitios de Lewis se cree que son los centros catalíticos de alúmina.¹¹⁸

3.5 Construcción del modelo de la fase activa MoS_2

Para la fase activa de sulfuro de molibdeno MoS_2 , la estructura correspondiente se obtuvo de la base de datos del programa Materials Studio, a partir del módulo de estructuras de catalizadores heterogéneos. La celda unitaria convencional de dicho modelo se muestra en la Figura 3.5a y contiene un total de nueve átomos, tres átomos de molibdeno y seis átomos de azufre Mo_3S_6 , conservándose una estructura estequiométrica de MoS_2 con un sistema cristalino trigonal y un grupo espacial $R3M$ con parámetros de celda $a=b=3.166 \text{ \AA}$ y $c=18.410 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$ y un volumen de celda de 159.811 \AA^3 . A esta celda unitaria con la opción Display Style (Estilo) y Lattice (red) se incrementó en seis veces el tamaño del parámetro A y B , manteniendo el tamaño del parámetro C en uno, con lo que se obtiene los siguientes parámetros de red $a=b=18.996 \text{ \AA}$ y $c=18.410 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$ y un volumen de celda de 5753.20 \AA^3 . Posteriormente con la opción Build (construcción) y la opción Symmetry (simetría) se genera una supercelda con la opción Supercell, con lo que se genera un sistema con un total de 324 átomos, 108 átomos de molibdeno y 216 átomos de azufre, con tres hojas finitas de sulfuro de molibdeno como se muestra en la Figura 3.5b. Al crear la supercelda, se modifica el sistema cristalino trigonal original de $R3M$ a un sistema cristalino triclinico y una celda unitaria primitiva $P1$.

Para la construcción del modelo de MoS_2 , en la Figura 3.5b se muestran tres hojas finitas de sulfuro de molibdeno de las cuales se cortan dos hojas dejando una hoja finita con un total 108 átomos, 36 átomos de molibdeno y 72 átomos de azufre, como se muestra en la Figura 3.5c. A partir de esta hoja finita de MoS_2 , que

presenta un carácter semiconductor con un gap electrónico de 1.8 eV,¹¹⁹ se corta una estructura hexagonal para obtener un cúmulo de MoS₂ como agente activo de catalizador heterogéneo, ver Figura 3.5d. En la Figura 3.5 desde el inciso b) hasta el e) prevalece el sistema cristalino triclinico con una celda unitaria primitiva *P1*. En la Figura 3.5e se muestra al cúmulo de MoS₂ dentro de la caja o celda unitaria con una vista frontal donde el eje *z* esta fuera del plano. En la Figura 3.5f se muestra la estructura hexagonal del cúmulo MoS₂ tridimensional. El modelo hexagonal de MoS₂ presenta dos bordes, por donde puede interaccionar el sulfuro de molibdeno: un borde ($\bar{1}010$) que termina en S y un borde ($10\bar{1}0$) con terminación en Mo. Con estos bordes ($\bar{1}010$) y ($10\bar{1}0$) se generan dos modos de interacción entre la fase activa del catalizador MoS₂ y el soporte γ -Al₂O₃, los cuales de definirán más adelante.^{120,121}

Para construir el modelo de interacción entre fase activa del catalizador y el soporte, el cúmulo de MoS₂ se confino en una celda que representa a un sistema cristalino triclinico ligeramente modificado, cuyos parámetros de celda son $a=16.826 \text{ \AA}$, $b= 16.136 \text{ \AA}$, $c= 30.00 \text{ \AA}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ (Figuras 3.5d y Figura 3.5e). Es decir se disminuyó ligeramente los parámetros de celda *a* y *b* y se incrementó el parámetro de celda *c*, también se modificó el ángulo $\gamma=120^\circ$ a 90° . Esto es con el fin de crear un vacío en la celda que permita acomodarse de mejor manera la fase activa durante el proceso de optimización de geometría. Cabe mencionar que la especificación de los sistemas cristalinos en todos los casos se basa de acuerdo a lo establecido por el programa Materials Studio.

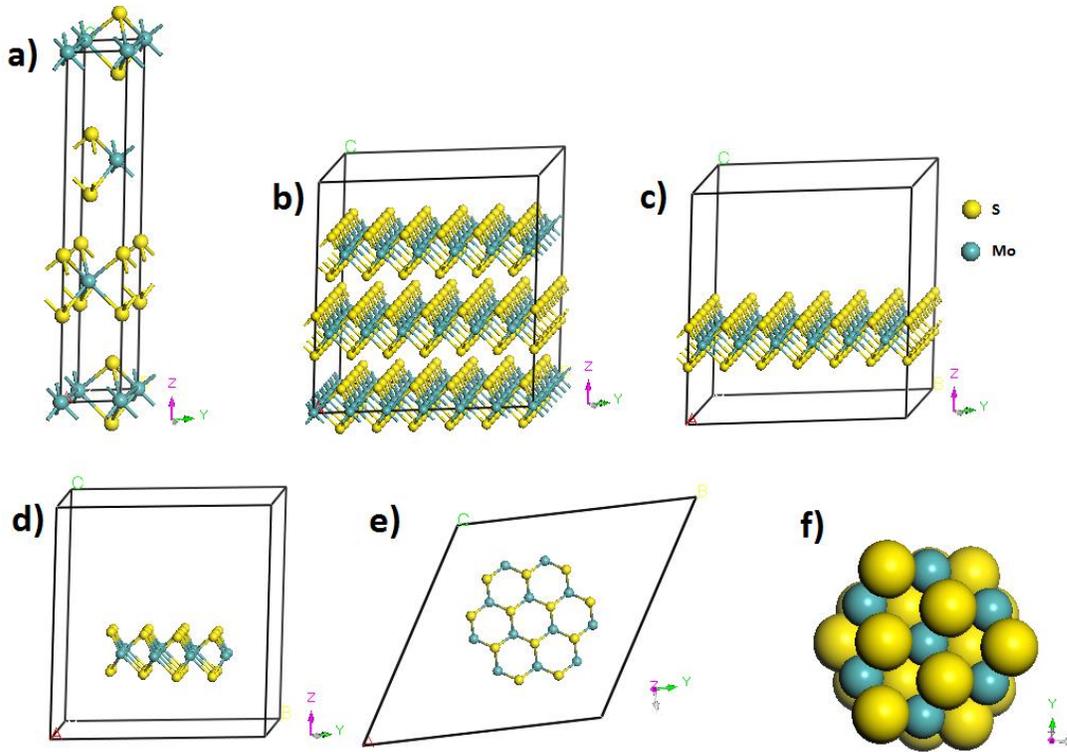


Figura 3.5 Construcción de la fase activa de MoS₂: **a)** Celda unitaria de sulfuro de molibdeno (Mo₃S₆) con estequiometría MoS₂; **b)** Supercelda 6x6x1 con Mo₁₀₈S₂₁₆ a través de tres hojas de MoS₂; **c)** Una sola hoja finita de MoS₂ con Mo₃₆S₇₂, vista de frente; **d)** Estructura hexagonal de un cúmulo de MoS₂ obtenida de la hoja finita de Mo₁₂S₂₄, vista de frente; **e)** Estructura hexagonal de un cúmulo de MoS₂ vista de arriba, donde el eje z esta fuera del plano; **f)** Estructura hexagonal de un cúmulo de MoS₂ tridimensional, fuera de la celda o caja

3.6 Construcción del modelo de interacción de la fase activa MoS₂ y el soporte γ -Al₂O₃

Para la construcción de los modelos de interacción MoS₂/ γ -Al₂O₃ partimos de la supercelda 4x4x1 de la superficie (100)- de la Al₂O₃, a la que se le adiciona el cúmulo de MoS₂ con una estructura de Mo₁₂S₂₄, a una distancia de aproximadamente 5 Å. El tamaño de la caja de modelación de 4x4x1 es lo

suficientemente grande para dar cabida al cúmulo de MoS_2 . Con base a la literatura, hay dos modos de interacción posibles del sistema $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; *i*) la interacción del MoS_2 a través del borde de molibdeno ($10\bar{1}0$) con la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, que nombraremos como interacción perpendicular o vertical y *ii*) la interacción del MoS_2 a través del borde de azufre ($\bar{1}010$) con la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual denominaremos como interacción horizontal o paralela.^{120,121} Para las demás interacciones de MoS_2 con las superficies (110)- y (111) de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se sigue el mismo procedimiento, por lo que por cada superficie se generan dos modos de interacción, con lo que se obtiene un total de seis modos de interacción, dos interacciones (una vertical y una horizontal) por cada superficie estudiada, (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

3.7 Cálculos de estructura electrónica con TFD

Una vez construidos todos los modelos de estudio, el modelo de bulto, los modelos de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, los modelos de reactividad o sitios reactivos de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el modelo de fase activa MoS_2 y los modelos de interacción $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se realizaron cálculos de estructura electrónica con teoría de funcionales de la densidad (TFD) mediante un proceso de optimización de geometría, seguido de un estudio de adsorción-desorción de moléculas de agua sobre las diferentes superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con dinámica molecular Born-Oppenheimer DMBO y optimización de geometría con cálculos de estructura electrónica con TFD. Posteriormente se hizo un estudio detallado de la fase activa y finalmente un estudio de interacción soporte-fase activa, a través de optimizaciones de geometría con teoría de funcionales de la densidad. Todos los cálculos de estructura electrónica y (DMBO), se realizaron con el programa DMol³ del programa Material Studio.^{81,85,122}

Para el estudio del soporte se partió de la estructura de bulto de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de X. Krokidis et al. , la cual mediante cálculos de estructura electrónica se optimizó su geometría para obtener una estructura de mínima energía en la superficie de

energía potencial. El proceso de optimización de geometría permite localizar puntos estacionarios a lo largo de superficie de energía potencial, en puntos donde la primera derivada de la función es cero. En la optimización de geometría de los reactivos y productos se buscan puntos estacionarios de mínima energía que se caracterizan por tener su segunda derivada mayor que cero, es decir tienen signo positivo, por lo que todas las frecuencias de vibración son reales, mientras que en el estado de transición la segunda derivada es negativa o menor que cero, por lo que presenta una frecuencia de vibración imaginaria con signo negativo.⁶⁶ Las condiciones del mejor cálculo de optimización de geometría realizado para el bulto, así como para las superficies de γ -Al₂O₃ con una, dos, tres capas, la fase activa de MoS₂ y los modelos de interacción MoS₂/ γ -Al₂O₃, se describen a continuación.

Para los cálculos de estructura electrónica, se ha considerado una polarización de espín restringido y carga cero, dado que se trata de un sistema neutro y de capa cerrada. También se ha considerado una base numérica doblemente polarizada (DNP) debido a que la división de valencia permite cambiar el tamaño de los orbitales pero no su forma, entonces las bases con polarización evitan esta limitación al adicionar orbitales con mayor momento angular respecto al requerido para la descripción del estado basal de cada átomo del sistema.⁵⁶ En los cálculos de estructura electrónica se consideraron a todos los electrones y se trabajó con una aproximación de gradiente generalizado (GGA), un funcional Perdew 91⁸⁰ y octopolos (se consideran 2ⁿ cargas donde $n=3$).¹²³ Se trabajó con una malla de integración fina y una ocupación Fermi para eliminar la sobrepoblación de estados electrónicos en el nivel de Fermi. Todos los cálculos de estructura electrónica se realizaron con el programa DMol³ del Materials Studio sin optimizar la celda unitaria.^{81,85,122}

Con la optimización de la estructura se obtienen la energía total del sistema y las energías de orbitales moleculares (OM), la del orbital más alto ocupado (HOMO), la del orbital más bajo desocupado (LUMO), así como el gap HOMO-LUMO y la densidad de estados (DOS). Se sabe que la relación energía – orbital (con un

número de orden k) nos indica el número de estados por unidad de energía (dk/dE)¹²⁴ Esta relación conocida como densidad de estados nos proporciona información sobre la distribución de los electrones en los niveles ocupados y desocupados (HOMO-LUMO), con lo que se obtiene la brecha o gap electrónico que nos indica si el material presenta un carácter aislante, conductor, semiconductor o metálico. La intensidad de la señal se refiere a la cantidad de electrones con una energía dada.

Con el fin de conocer más acerca de la reactividad de la γ - Al_2O_3 se determinaron otros índices de reactividad como, análisis de población de Mulliken, análisis de población de Hirshfeld, las funciones de Fukui, f^+ (nucleofílica), f^- (electrofílica), así como mapas de densidad electrónica de carga, de la γ - Al_2O_3 .

Para los modelos de superficie (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 con una, dos o tres capas de γ - Al_2O_3 y para el modelo de MoS_2 se utilizaron la misma metodología de cálculo de estructura electrónica. Debido a que el número de átomos se incrementa considerablemente para las superficies de γ - Al_2O_3 en una supercelda de $4 \times 4 \times 1$ y para los modelos interacción MoS_2/γ - Al_2O_3 los cálculos de estructura electrónica se realizaron únicamente con la ocupación thermal, dado que con la ocupación Fermi los cálculos se hacen demasiado lentos y el gasto computacional es enorme, además en algunos casos no se llega a una convergencia completa. La Tabla 3.3 muestra un resumen de las condiciones de cálculo de los modelos estudiados en este trabajo de tesis.

Por otra parte, para confirmar que la estructura optimizada del modelo de γ - Al_2O_3 sea un modelo adecuado, se hizo una simulación de los parámetros de difracción de Rayos-X con la opción Reflex que está integrada en el Materials Studio. Con el fin de garantizar que la estructura de bulto de la γ - Al_2O_3 considerada en este trabajo de tesis sea la adecuada y reproduzca la brecha o gap electrónico HOMO-LUMO reportado en la literatura, hemos optimizado la estructura y la celda unitaria del modelo de bulto de la γ - Al_2O_3 con el programa CASTEP ¹²⁵ El algoritmo computacional del programa CASTEP si permite optimizar la celda unitaria de

manera adecuada. No obstante, que para las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no se hizo la optimización de la estructura ni de la celda, debido a que el programa CASTEP no es muy eficiente para optimizar celdas con un vacío determinado en las superficies en estado sólido.

Tabla 3.3 Condiciones de cálculo para cada estructura estudiada

Estructura estudiada	Bulto de γ-Al_2O_3	Superficies con diferente número de capas	Fase activa del catalizador (Cúmulo de MoS_2)	Superficies agrandadas 4 veces en una Supercelda	Catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
Condiciones del cálculo de optimización de geometría					
Polarización de spin	Restringido	Restringido	Restringido	Restringido	Restringido
Carga	0	0	0	0	0
Base	Dnp	Dnp	Dnp	Dnp	Dnp
Tipo de cálculo	Todos los electrones	Todos los electrones	Todos los electrones	Todos los electrones	Todos los electrones
Funcional	Gga (P91)	Gga (P91)	Gga (P91)	Gga (P91)	Gga (P91)
Multipolo eléctrico	Octopolo	Octopolo	Octopolo	Octopolo	Octopolo
Malla de integración	Fina	Fina	Fina	Fina	Fina
Ocupación	Fermi	Fermi	Thermal(0.0050)	Thermal(0.0050)	Thermal(0.0050)

3.8 Cálculos de dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer (DMBO) del sistema γ -Al₂O₃ con agua

Con el fin de conocer la reactividad las superficies (100)-, (110)- y (111) de la γ -Al₂O₃ frente a especies donadoras de electrones, se realizó un estudio con dinámica molecular Bohr-Oppenheimer (DMBO), por medio de la adsorción-desorción de moléculas de agua en las diferentes superficies de la γ -Al₂O₃. Para este estudio se adicionaron entre diez y doce moléculas de agua en cada una de las superficies de la γ -Al₂O₃. El cálculo de DMBO, inicialmente se hizo congelando los átomos de la superficie y relajando las moléculas de agua. Para la DMBO se consideró 1000 pasos de simulación a 300 K con el ensamble NVT y un termostato Nose-Hoover (NH).^{104-105,126} Después de la DMBO algunas moléculas de agua quedan muy alejadas de la superficie (las cuales se eliminan de la misma) y otras tienden a adsorberse en la superficie, estabilizándola. A la estructura obtenida con DMBO con diferentes moléculas de agua en la superficie se le hace un cálculo de estructura electrónica con TFD con la superficie congelada y las moléculas de agua relajadas, posteriormente se hace otro cálculo de estructura electrónica pero ahora relajando todo el sistema con N -moléculas de agua y la superficie de γ -Al₂O₃ y finalmente se realizan cálculos TFD con un mejor nivel de teoría. Para estudiar la adsorción-desorción de las moléculas de agua, se realizaron cálculos de estructura electrónica eliminando una a una de las moléculas de agua hasta dejar a la superficie de γ -Al₂O₃ completamente deshidratada o deshidroxilada.

Las condiciones de los cálculos de DMBO son las siguientes: se consideró un funcional local PWC,⁸⁰ una base numérica doble dn, se consideraron pseudopotenciales (ecp), una malla de integración gruesa y una ocupación Fermi, además de un termostato Nose-Hoover.^{104-105,126} Los parámetros de celda considerados en las celdas de simulación en la DMBO son, $a=8.413 \text{ \AA}$ $b=8.068 \text{ \AA}$ $c=19.0 \text{ \AA}$ y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ para la superficie (100)-; $a=8.068 \text{ \AA}$ $b=10.0992 \text{ \AA}$ $c=14.4943$

Å y $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=90.3264^\circ$ para la superficie (110)- y $a=10.0992$ Å $b=9.8608$ Å
 $c=14.0106$ Å y $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=71.4517^\circ$ para la superficie (111)-.

Capítulo 4 . Resultados y Discusión

A continuación se presentan los resultados obtenidos en este trabajo de tesis sobre la optimización de geometría, energías y propiedades electrónicas, para el modelo de bulto de la γ - Al_2O_3 , así como de las superficies (100)- (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 . Además se incluyen los resultados para el modelo del cúmulo de MoS_2 y los modelos de interacción de MoS_2/γ - Al_2O_3 . En algunos casos los resultados teóricos obtenidos concuerdan bien con datos experimentales, reportados en la literatura.

4.1 Optimización de la geometría del modelo de la γ - Al_2O_3

En la Figura 4.1 se muestra la estructura optimizada del modelo de bulto de γ - Al_2O_3 . Esta estructura presenta un total de 40 átomos, 16 átomos de Al y 24 átomos de O, para generar una estructura de $\text{Al}_{16}\text{O}_{24}$, conservándose una estequiometría de Al_2O_3 . En este modelo, cuatro átomos de Al presentan una geometría tetraédrica (Al_{Td}) y doce átomos de Al muestran una geometría octaédrica (Al_{Oh}). En este modelo, el porcentaje de Al_{Td} se encuentra dentro del rango establecido por algunos estudios experimentales de 21 a 30%.¹⁹ La γ - Al_2O_3 en su estructura de bulto presenta un carácter de aislante, con un gap electrónico de 8.7 eV, como lo establece B. Ealet et al.,¹²⁷ en un estudio sobre estructura electrónica y cristalográfica de γ - Al_2O_3 .

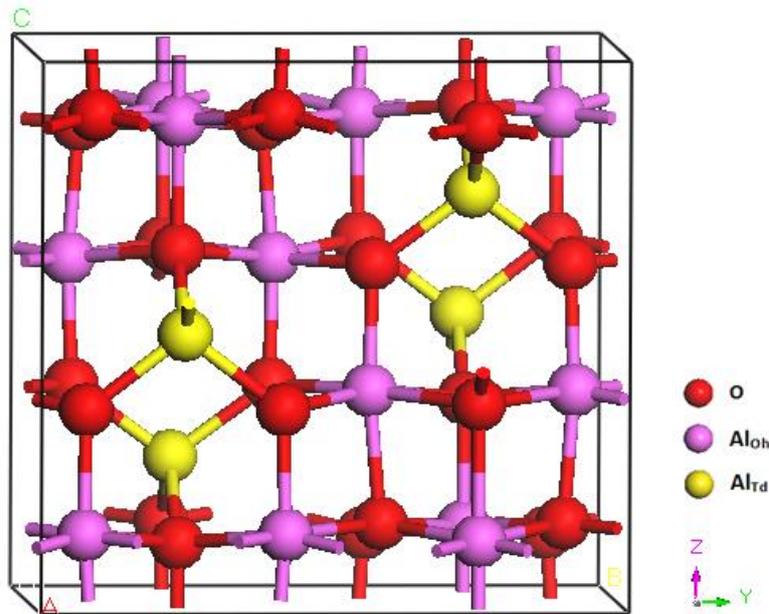


Figura 4.1 Celda unitaria de la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la optimización de geometría. En color amarillo se muestran los átomos de Al_{Td} , mientras que en color magenta los Al_{Oh} y en color rojo los átomos de oxígeno

La Tabla 4.1 muestra algunas de las propiedades experimentales de la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ comparada con los resultados obtenidos en este trabajo mediante cálculos de estructura electrónica con dos códigos computacionales, DMol³ y CASTEP, que se basan en teoría de funcionales de la densidad.^{85,125}

Tabla 4.1 Tabla comparativa de propiedades del bulto de γ -Al₂O₃ experimental y calculado.

Propiedad	^a Experimental	^b Calculado	Este trabajo	Este trabajo
			DMol ³	CASTEP
Vol. Celda (Å ³ /unidad de Al ₂ O ₃)	46.39	47.40	47.40	47.58
% de Al _{Td}	21-30	25	25	25
Parámetros de celda	$a=7.96$	$a=7.90$	$a=5.587$	$a=5.596$
$a, b, c,$	$b=7.96$	$b=7.93$	$b=8.413$	$b=8.423$
en (Å)	$c=7.81$	$c=8.07$	$c=8.068$	$c=8.075$
	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\gamma=90^\circ$	$\alpha=\gamma=90^\circ$
			$\beta=90.52^\circ$	$\beta=90.52^\circ$
Gap electrónico, en (eV)	8.7	4.9	5.44	4.69

^a S. J. Wilson. *J. Solid State Chem.* **1979**, 30, 247

^b Referencia 19

Se sabe que la optimización de celda es importante, pero de acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, para fines prácticos, la optimización o no optimización de celda unitaria no cambia considerablemente los parámetros de celda. Esto debido a que el código computacional del programa DMol³ optimiza bien la geometría de la estructura de la γ -Al₂O₃ pero no optimiza la celda unitaria en la que está contenida la γ -Al₂O₃, mientras que el programa CASTEP optimiza bien tanto la estructura como la celda unitaria. En ambos casos, los parámetros de celda iniciales y finales son similares o muy parecidos. Cabe señalar que la estructura de γ -Al₂O₃ en ambos programas, DMol³ y CASTEP, se basa en un modelo de bulto con un celda unitaria monoclinica primitiva con un

grupo espacial $P21/m$, el cual al reconstruir la celda unitaria convencional se obtiene una celda unitaria con un grupo espacial $F\bar{d}3m$, con parámetros de celda $a=7.90 \text{ \AA}$, $b=7.93 \text{ \AA}$, $c=8.07 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ parecidos a los parámetros de celda unitaria convencional de la estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ experimental de $a=7.96 \text{ \AA}$, $b=7.96 \text{ \AA}$, $c=7.81 \text{ \AA}$ reportada, por S. J. Wilson. *J. Solid State Chem.* **1979**, 30, 247 y de $a=7.94 \text{ \AA}$, $b=7.94 \text{ \AA}$, $c=7.86 \text{ \AA}$ reportada por X. Krokidis, *et al.*²¹

Por otra parte, la geometría optimizada de la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra una gran variación entre los enlaces de Al-O, Al-Al y los enlaces inter-planares O-Al-O. Para efectos de comparación con los resultados obtenidos en este trabajo hemos incluido en la Tabla 4.2 parámetros de red, distancias de enlace Al-O y distancias de enlace inter-planares O-Al-O de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ que es la estructura de la alúmina más estable termodinámicamente y que por la brecha de 6.5 eV que presenta, también se comporta como un material aislante.^{46,128}

Tabla 4.2 Comparación entre la densidad, parámetros de red, distancias de enlace y % de átomos de aluminio de la α - Al_2O_3 y γ - Al_2O_3 .

Polimorfo	α - Al_2O_3		γ - Al_2O_3		γ - Al_2O_3	
	^{a,b} Exp.	Teor.	^c Exp.	^d Teor.	Este Trabajo DMol ³	Este Trabajo CASTEP
Densidad (g/cm^3)	3.98	3.88	3.60	3.61	3.57	3.56
A	4.76	4.80	7.94	7.90	5.59	5.60
B	4.76	4.80	7.94	7.93	8.41	8.42
C	12.99	13.11	7.86	8.07	8.07	8.07
Enlace inter-planar más corto O-Al-O (Å)	2.52	2.55	2.66	2.53	2.62	2.61
Enlace más corto Al-Al (Å)	2.65	2.68	1.71	2.67	2.77	2.77
Enlace más corto Al-O (Å)	1.85	1.87	1.70	1.75	1.77	1.77
Enlace inter-planar promedio O-Al-O (Å)			^d 2.80		2.79	2.79
Enlace promedio $\text{Al}_{\text{OH}}\text{-O}$ (Å)					1.93	1.94
Enlace promedio $\text{Al}_{\text{Td}}\text{-O}$ (Å)					1.80	1.79
Enlace Promedio Al-O (Å)	1.91	1.93	1.86	1.90	1.90	1.90
Al_{IV} (%)	0		25		25	25
Al_{V} (%)	0		0		0	0
Al_{VI} (%)	100		75		75	75

^a R. E. Newnham, Y. M. de Haan, Z. q. *Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **1962**, 117, 235

^b Referencia 16

^c Referencia 21

^d Referencia 130

Como se puede observar en la Tabla 4.2 las distancias promedio de enlace aluminio octaédrico con oxígeno, $Al_{Oh}-O$, después de la optimización de geometría es de 1.93 Å con el programa DMol³ y de 1.94 Å con el programa CASTEP, mientras que las distancias promedio de enlace aluminio tetraédrico con oxígeno, $Al_{Td}-O$, es de 1.80 Å y 1.79 Å con los mismos programas de cálculo y concuerdan con valores reportados por G. Gutiérrez et al. *Phys. Rev. B.* **2001**, 65, 012101. La distancia promedio del enlace Al-O de 1.90 Å y las distancias promedio inter-planar O-Al-O de 2.79 Å obtenidos teóricamente en este trabajo con los programas, DMol³ y CASTEP, concuerdan muy bien con las distancias de enlace inter-planares reportadas experimentalmente.^{36,129,130} En la distancia promedio Al-O de 1.90 Å predomina la distancia del $Al_{Oh}-O$ debido a que el Al_{Oh} está en mayor porcentaje. Para mayores detalles de la geometría obtenida de la $\gamma-Al_2O_3$, ver Anexo I (distancias de enlace).

4.2 Estructura electrónica y densidad de estados (DOS) de la estructura de bulto de la $\gamma-Al_2O_3$

Con base a la teoría de bandas, entre las bandas hay intervalos de energía en los cuales no hay estados electrónicos “permitidos”; cada uno de estos intervalos es una “banda de energía prohibida” o *gap*. Para fines de la catálisis y de la mayoría de las propiedades químicas y físicas de los sólidos, las bandas que limitan el *gap* de interés son la banda de valencia (BV) de menor energía y la banda de conducción (BC) de mayor energía. Ambas bandas surgen del traslape de los niveles atómicos de los electrones de valencia y según su grado de ocupación, contienen niveles ocupados más altos y niveles desocupados más bajos, es decir el orbital HOMO y el orbital LUMO, respectivamente.

La Tabla 4.3 despliega los resultados de energía total, la energía HOMO, la energía LUMO y el *gap* HOMO-LUMO (Δ_{H-L}) de la estructura de $\gamma-Al_2O_3$ después de la optimización de geometría. La brecha o el *gap* electrónico Δ_{H-L} obtenido indica que la estructura de bulto de la $\gamma-Al_2O_3$ es un aislante, no obstante que la brecha después del cálculo de estructura electrónica se cierra

a 5.44 eV con el código computacional DMol³ y a 4.69 eV con el código computacional CASTEP, comparándolo con el valor experimental de 8.7 eV del bulto de la γ -Al₂O₃, reportado en la Tabla 4.3

Tabla 4.3 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap electrónico Δ_{H-L} o brecha de la γ -Al₂O₃ calculado teóricamente y su comparación con el gap experimental de la γ -Al₂O₃.

Energía Total (Ha)	Energía HOMO (eV)	Energía LUMO (eV)	Δ_{H-L} (eV)
-5688.412561	-7.591	-2.151	5.44 DMol ³
			4.69 CASTEP
Gap experimental			8.7

Como se puede observar en la Tabla 4.3, el valor de la energía orbital HOMO es más negativa (más profunda) que el valor de la energía LUMO, alcanzándose con ello un gap Δ_{H-L} de 5.44 eV. Este gap Δ_{H-L} de 5.44 eV es el mismo valor que se obtiene a través de la densidad de estados electrónicos (DOS), con el código computacional DMol³.

Para efectos de comparación, la Figura 4.2 muestra un análisis de espectroscopia foto-electrónica de Rayos-X (XPS) de la γ -Al₂O₃ la cual muestra una BV superior cerca del nivel de Fermi y una BV inferior muy alejada del nivel de Fermi, así como su comparación con la densidad de estados (DOS) obtenida teóricamente con los dos programas de cálculo empleados en este trabajo, DMol³ y CASTEP. Como se puede observar en la Figura 4.2a, experimentalmente con la XPS se obtiene una BV inferior que presenta un máximo a 20.3 eV y que está constituida por estados electrónicos de los orbitales 2s del átomo de O, también se obtiene una BV superior que presenta dos máximos a 7.4 eV y 2.4 eV en el rango de 0 a 10 eV, siendo el cero el límite máximo de la BV que corresponde al nivel de Fermi. Estos dos máximos en la BV superior o cercana al nivel de Fermi están constituidos principalmente por estados electrónicos en los orbitales 2p de enlace y orbitales 2p de no enlace del átomo de O, respectivamente. Estas BV obtenidas con XPS concuerdan bien con las alcanzadas con la DOS teórica, solo que desplazadas

ligeramente hacia el nivel de Fermi. En la Figura 4.2a vemos que en la XPS experimental, la BV superior cercana al nivel de Fermi presenta dos picos de regular tamaño, que en este caso se atribuye a la contribución por estados electrónicos de los orbitales $2p$ de enlace y los orbitales $2p$ de no enlace del O, pero también se puede atribuir a la contribución por estados electrónicos de los orbitales $2p$ de enlace y $2p$ de no enlace del átomo de Al con geometría octaédrica y tetraédrica, Al_{Oh} y Al_{Td} , en donde el ión Al^{3+} puede presentar diferente número de coordinación, tres, cuatro, cinco y seis, Al_{III} , Al_{IV} , Al_V y Al_{VI} . La altura relativa de los dos picos de la BV varía dependiendo de la coordinación del átomo de Al con el átomo de O en la red de $\gamma-Al_2O_3$. Como las intensidades (altura de los picos), son casi las mismas se puede establecer también que la contribución de los estados electrónicos de los átomos de Al_{Oh} y Al_{Td} es casi la misma. La separación de estos picos está entre 5 eV de acuerdo a B. Ealet et al.,¹²⁷ y de 3.3 eV de acuerdo a lo reportado por B. R. Strohmeier.¹³¹

Los resultados teóricos obtenidos con los dos programas de cálculo, DMol³ y CASTEP muestran las mismas BV solo que desplazadas ligeramente hacia el nivel de Fermi. Así, vemos que en la Figura 4.2b y en la Figura 4.2c donde se muestran las brechas obtenidas de 4.69 eV y 5.44 eV, se observa una BV inferior a 17.5 eV donde contribuyen principalmente los estados electrónicos de los orbitales $2s$ del átomo de O y otras dos BV superior a 6.3 eV y 2.5 eV en donde contribuyen los estados electrónicos de los orbitales $2p$ de enlace y no enlace del átomo de O. Las brechas de 4.69 eV y 5.44 eV obtenidas con ambos programas de cálculo están muy cercanas a la reportada por M. Digne et al.,¹⁹ de 4.9 eV. Cabe señalar que los valores de brecha obtenidos en este trabajo, también están muy cercanos a los obtenidos S. -D. Mo et al.⁴⁶ mientras que contrastan con los resultados obtenido por G. Gutiérrez et al.^{38,132132} quienes encuentran valores menores entre 3.50 eV y 3.9 eV, cuyos valores están en el límite de un semiconductor y un aislante.

Tanto los resultados experimentales como los teóricos coinciden en que en la BV cercana al nivel de Fermi, la contribución de los estados electrónicos de los orbitales $2p$ es mayor, con respecto a la contribución de los estados electrónicos de los orbitales $2s$. El que la contribución de los orbitales $2p$ sea

mayor, tiene gran importancia debido a que los electrones que se encuentran en el orbital $2p$, son los que se promueven hacia la banda de conducción y en efecto se observa que en la BC los estados electrónicos de los orbitales que más contribuyen son los estados electrónicos de los orbitales $2p$ del átomo de Al que aceptan los electrones $2p$ de los átomos de O. Cabe señalar que en la Figura 4.2c también se observa una pequeña contribución de los estados electrónicos de los orbitales $3d$ del átomo de Al tanto en la BV inferior como en la BV superior, pero siempre menor a las contribuciones de los estados electrónicos de los orbitales $2s$ y $2p$ del átomo de O y del átomo de Al. La contribución de los estados electrónicos de los orbitales $3d$ ya había sido reportada anteriormente en cálculos de DOS de γ - Al_2O_3 por S. -D. Mo et al.⁴⁶

Por otra parte, en la Figura 4.2b y en la Figura 4.2c, la DOS muestra que la BV cercana al nivel de Fermi presenta cuatro picos en total, entre 0 y 7.5 eV, que contrasta con lo observado experimentalmente por XPS que solo muestra dos picos entre 0 y 12.5 eV. En la Figura 4.2b y en la Figura 4.2c los cuatro picos presentan diferente tamaño, dos picos pequeños de igual tamaño, un pico en forma de un pequeño hombro y un pico de mayor tamaño y muy simétrico. Los dos primeros picos que experimentalmente se asignan a la contribución de los estados electrónicos de los orbitales $2p$ de enlace y $2p$ de no enlace del átomo de oxígeno, también se puede atribuir a la contribución de los estados electrónicos de los orbitales $2p$ de enlace y $2p$ de no enlace del átomo de Al con diferente número de coordinación, tres y cuatro, Al_{III} , Al_{IV} , el tercer pico en forma de hombro también se puede atribuir a la contribución de los estados electrónicos de los orbitales $2p$ de enlace y $2p$ de no enlace átomo de Al con número de coordinación cinco, Al_{V} , y el cuarto pico de mayor tamaño y muy simétrico se puede atribuir a la contribución de los estados electrónicos de los orbitales $2p$ de enlace y $2p$ de no enlace del átomo de Al con número de coordinación seis, Al_{VI} , de acuerdo a lo establecido en el trabajo de caracterización experimental por XPS reportado por L. Lizárraga et al.¹³³ No obstante la gran variación en el número de coordinación del átomo de Al, en la estructura de la γ - Al_2O_3 prevalece la geometría de octaédrica y tetraédrica de los átomos de aluminio, Al_{Oh} y Al_{Td} .

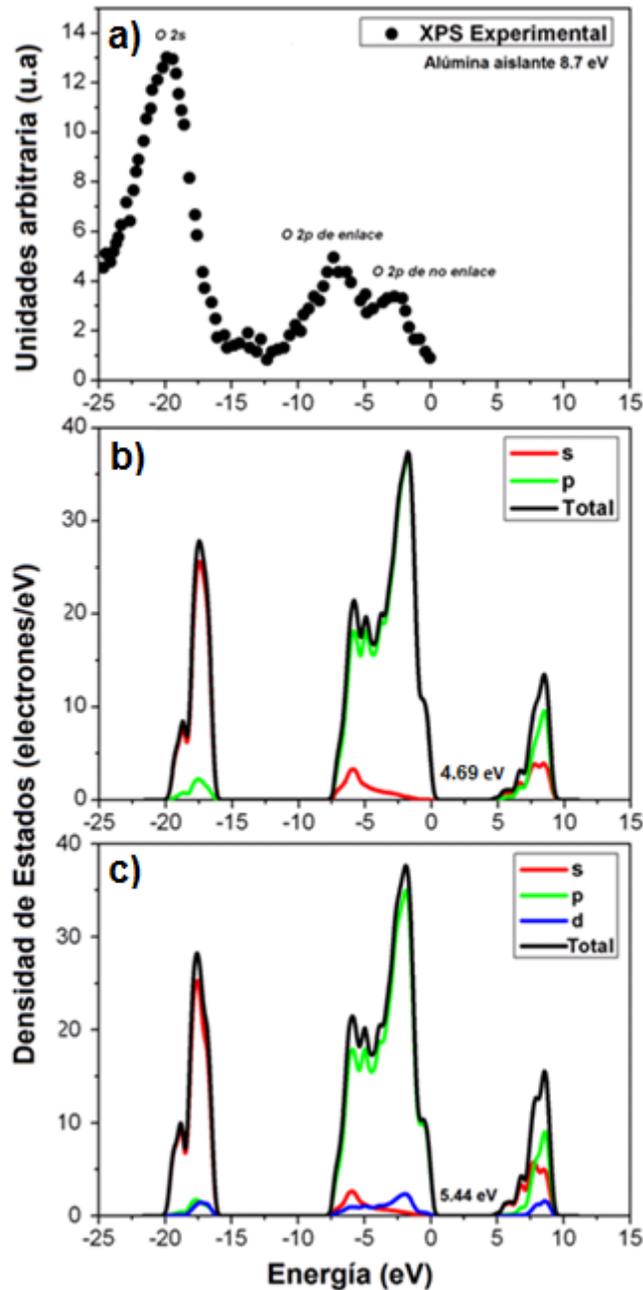


Figura 4.2 XPS experimental y DOS obtenido teóricamente; a) XPS experimental; b) DOS obtenida por CASTEP; c) DOS obtenida por DMol³

Por otra parte, la Figura 4.3 muestra la DOS de la γ -Al₂O₃ obtenida únicamente con el programa DMol³. Por la diferencia entre la BV superior y la BC que se muestran en la Figura 4.3, podemos establecer que corresponden a un óxido de aluminio con carácter de aislante, pero con una brecha más cerrada que la experimental, reportada por B. Ealet et al.¹²⁷ El gap electrónico obtenido de

5.44 eV es mayor al de 4.90 eV reportado previamente por Digné et al. ¹⁹ y más cercano al valor experimental de 8.7 eV, sin embargo es bien sabido que los métodos de teoría de funcionales de la densidad subestiman el gap electrónico.

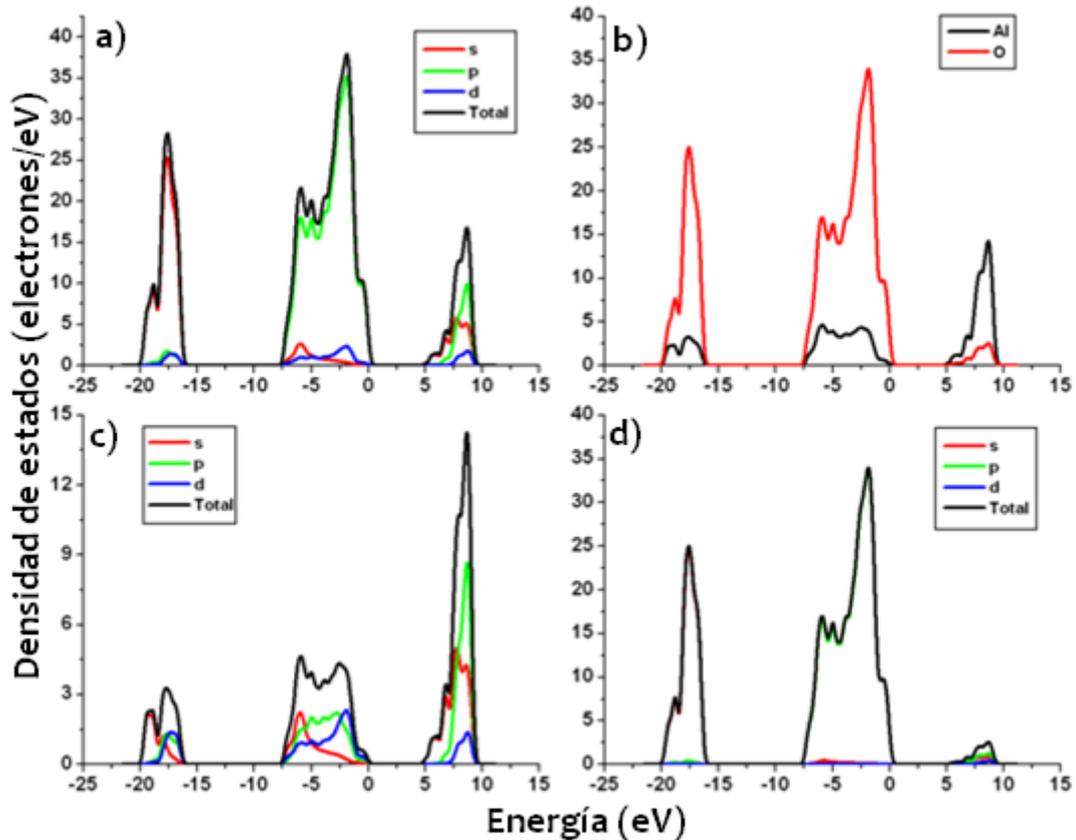


Figura 4.3 Densidad de estados para el bulto de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **a)** DOS total para el bulto; **b)** DOS total por átomo de Al y O; **c)** DOS total por átomos de aluminio; **d)** DOS total por átomos de oxígeno

La densidad de estados muestra que la banda de valencia más alta está compuesta principalmente por orbitales $2p$ de enlace y $2p$ de no enlace del átomo de oxígeno, mientras que la banda de valencia más baja está compuesta principalmente de orbitales $2s$ de oxígeno, sin embargo, la contribución de átomos de aluminio no puede ser despreciada por los estados ocupados de la banda de valencia más alta. En la Figura 4.3 se muestra la contribución de estados electrónicos $3d$, lo cual se atribuye a la metodología de cálculo con el programa DMol³ puesto que se utilizaron funciones de base

numéricas con doble polarización (DNP), ya que la contribución más importante en cuanto a la polarización se debe a la primer componente, en donde para los átomos de hidrógeno se consideran orbitales p y para los átomos pesados orbitales d . Con base a los resultados obtenidos de optimización de geometría y de la densidad de estados de la estructura de bulto de la γ - Al_2O_3 , se puede establecer que la γ - Al_2O_3 presenta un carácter iónico cuya ionicidad se incrementa desde la γ - Al_2O_3 a la α - Al_2O_3 , de acuerdo a B. Ealet et al.¹²⁷ El valor obtenido del gap electrónico con los programas de cálculo DMol³ y CASTEP nos indica que la γ - Al_2O_3 es un sólido cristalino con cierto grado de amorficidad y de carácter aislante, que para poder transferir sus electrones de la banda de valencia a la banda de conducción es necesario vencer una barrera de 8.7 eV de acuerdo al valor del gap experimental y de 4.69 eV y 5.44 eV con base a los resultados obtenidos teóricamente con los códigos computacionales DMol³ y CASTEP.

Para fines prácticos, en el resto de este trabajo de tesis se trabajó únicamente con el programa DMol³, donde se optimiza bien la estructura de la γ - Al_2O_3 pero no se optimiza la celda unitaria, no obstante los parámetros de celda obtenidos finalmente son muy cercanos a los valores experimentales y donde el porcentaje de átomos Al_{Td} concuerda con las mediciones de NMR.¹³⁴

4.3 Difracción de rayos X experimental y simulada de la γ - Al_2O_3

En la Figura 4.4 se muestra la comparación de la Difracción de Rayos-X (DRX) experimental, teórica y simulada con el método Reflex del programa Materials Studio. Se realizó la simulación del patrón DRX con el objetivo de caracterizar la estructura del modelo de bulto de γ - Al_2O_3 y checar que el modelo de γ - Al_2O_3 empleado en este estudio sea el más adecuado.

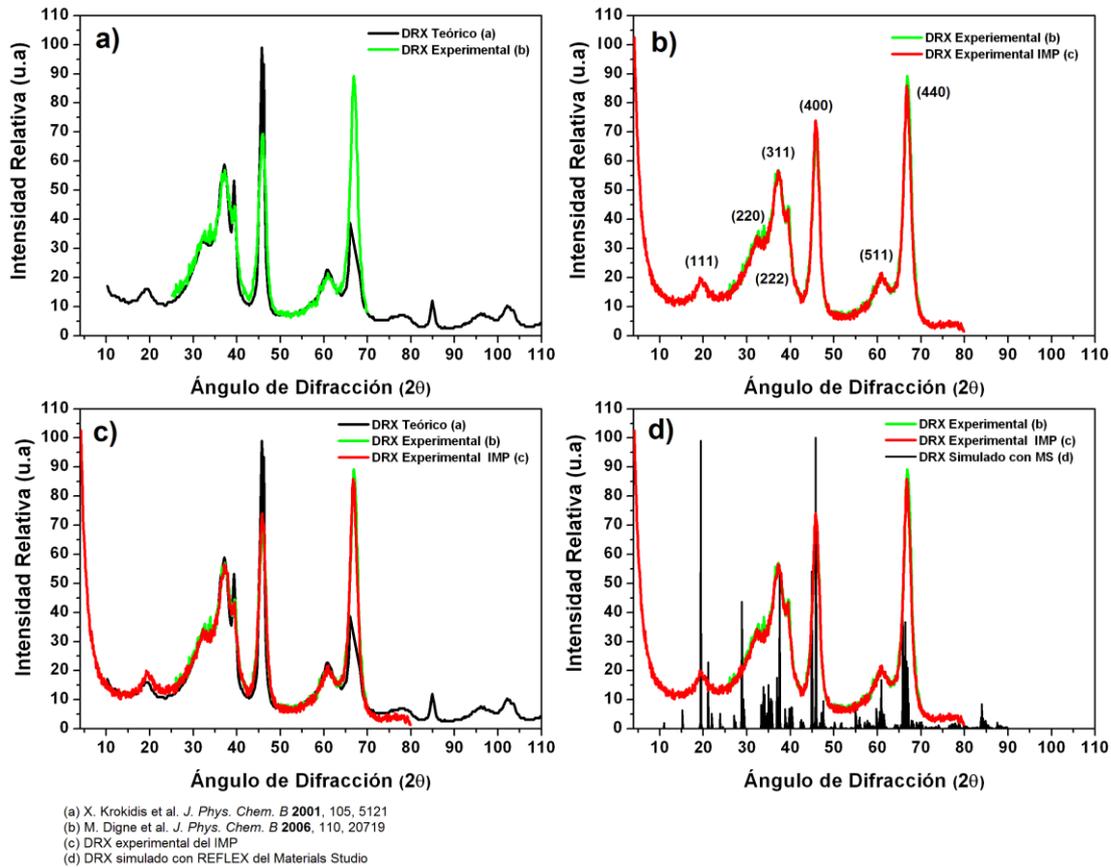


Figura 4.4 Patrones de DRX experimental y simulado para la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **a)** DRX de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ teórico y experimental reportado en la literatura; **b)** DRX de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ experimental reportado y medido en el IMP; **c)** DRX de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ teórico, experimental y medido en el IMP; **d)** DRX de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ experimental reportado, medido en el IMP y simulado con el código REFLEX en este trabajo

La Figura 4.4 muestra el difractograma de Rayos-X experimental, que para efectos de comparación también muestra el patrón de DRX teórico y el patrón de DRX simulado de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la Figura 4.4a y en la Figura 4.4b, la DRX experimental y la DRX teórica presentan siete patrones de DRX correspondientes a los planos cristalográficos en (400) a $2\theta=45.86^\circ$, en (440) a $2\theta=67.03^\circ$, en (111) a $2\theta=19.45^\circ$, en (220) a $2\theta=31.94^\circ$, (311) a $2\theta=37.60^\circ$, en (222) a $2\theta=39.49^\circ$ y en (511) a $2\theta=60.90^\circ$. Los dos patrones de DRX localizados en los planos cristalográficos (400) y (440) son dos picos bien definidos y simétricos que indican la cristalinidad de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los patrones de

DRX restantes en los planos cristalográficos (111), (220), (311), (222) y (511) indican que la estructura de la γ -Al₂O₃ también presenta un cierto grado de amorficidad. En el patrón de DRX obtenido en el IMP en la Figura 4.4b, se consideró una celda unitaria convencional de $a=b=c=7.9$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ con un grupo espacial $Fd\bar{3}m$. La DRX experimental reportada y la DRX medida en el IMP se realizaron entre $2\theta=0^\circ$ hasta $2\theta=80^\circ$ y ambos difractogramas presentan los mismos patrones de difracción de rayos-X, mientras que la teórica reportada se midió de $2\theta=0^\circ$ hasta $2\theta=110^\circ$, como se muestra en la Figura 4.4a. En la Figura 4.4c se muestra el patrón de DRX experimental reportado y experimental medido en el IMP, todos presentan los mismos patrones de DRX. La Figura 4.4d muestra el patrón de DRX de la γ -Al₂O₃ experimental reportado, el medido en el IMP y el patrón de DRX simulado en este trabajo, los cuales presentan los mismos patrones de DRX, solo que en el simulado no se observa el patrón de DRX en (222) a $2\theta=39.49^\circ$ y además el patrón de difracción DRX simulado presenta una gran cristalinidad, atribuida a las condiciones de simulación del código computacional REFLEX del Materials Studio, que considera una estructura de γ -Al₂O₃ completamente cristalina. El análisis detallado de los patrones de DRX antes descrito de la γ -Al₂O₃ muestra que la DRX experimental, la DRX teórica y la DRX simulada, siguen el mismo patrón de DRX. Con base a los resultados obtenidos de los patrones de DRX teórico, experimental y simulado, podemos establecer que la estructura de bulto de la γ -Al₂O₃ considerada en este estudio es adecuada.

4.4 Optimización de geometría de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃

Como lo habíamos establecido anteriormente la estructura de bulto de la γ -Al₂O₃ es un aislante que para poder transferir sus electrones de la banda de valencia (BV) a la banda de conducción (BC) es necesario vencer una barrera de 8.7 eV, lo cual indica que su reactividad es muy baja. Para generar una estructura de γ -Al₂O₃ más reactiva es necesario cerrar el gap electrónico de 8.7 eV, para lo cual se cortaron superficies en diferentes planos cristalográficos

(*hkl*) a partir de la estructura de bulto, generando superficies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con carácter semiconductor. Se construyeron las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una, dos y tres capas y se optimizaron estas estructuras mediante cálculos de estructura electrónica con TFD. En la Tabla 4.4 se muestran los valores de los parámetros de celda antes y después de la optimización de geometría, con el programa DMol³.

Tabla 4.4 Parámetros de celda, grupo espacial y sistema cristalino de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃ con una, dos y tres capas antes y después de la optimización de geometría.

Superficie	1 Capa (Al ₁₆ O ₂₄)		2 Capas (Al ₃₂ O ₄₈)		3 Capas (Al ₄₈ O ₇₂)		
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después	
(100)-	$a(\text{Å})$	8.413	8.413	8.413	8.413	8.413	8.413
	$b(\text{Å})$	8.068	8.068	8.068	8.068	8.068	8.068
	$c(\text{Å})$	14.338	14.338	19.925	19.930	25.512	25.512
	α	90°	90°	90°	90°	90°	90°
	β	90°	90°	90°	90°	90°	90°
	γ	90°	90°	90°	90°	90°	90°
	Grupo espacial	P1	P1	P1	P1	P1	P1
	Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
(110)-	$a(\text{Å})$	8.068	8.068	8.068	8.068	8.068	8.068
	$b(\text{Å})$	10.099	10.099	10.099	10.099	10.099	10.099
	$c(\text{Å})$	14.494	14.494	19.148	19.148	23.802	23.802
	α	90°	90°	90°	90°	90°	90°
	β	90°	90°	90°	90°	90°	90°
	γ	90.326°	90.326°	90.326°	90.326°	90.326°	90.326°
	Grupo espacial	P1	P1	P1	P1	P1	P1
	Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico
(111)-	$a(\text{Å})$	10.099	10.099	10.099	10.099	10.099	10.099
	$b(\text{Å})$	9.861	9.861	9.861	9.861	9.861	9.861
	$c(\text{Å})$	14.011	14.011	18.027	18.027	22.043	22.043
	α	90°	90°	90°	90°	90°	90°
	β	90°	90°	90°	90°	90°	90°
	γ	71.452°	71.452°	71.452°	71.452°	71.452°	71.452°
	Grupo espacial	P1	P1	P1	P1	P1	P1
	Sistema cristalino	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico	Triclínico

Como se puede observar en la Tabla 4.4 los parámetros de celda, el sistema cristalino y el grupo espacial permanecen iguales antes y después del proceso de optimización, debido a que la celda unitaria no se optimiza con el código computacional DMol³, lo que sí se optimizan son las estructuras de las diferentes superficies de la γ -Al₂O₃. Al optimizar la estructura hay un re-arreglo importante en las distancias de enlaces Al-O, Al-Al y en las distancias interplanares O-Al-O, así como en el número de coordinación de los átomos de Al en la estructura de la γ -Al₂O₃. El número de átomos de Al y O se incrementa conforme se va aumentando el número de capas. Como se observa en la Tabla anterior, en las superficies con una capa; (100) _1, (110) _1, (111) _1 de la γ -Al₂O₃ se tiene un total de 40 átomos, 16 átomos de Al y 24 átomos de O, en las superficies con dos capas; (100) _2, (110) _2, (111) _2 de la γ -Al₂O₃ se tiene un total de 80 átomos, 32 átomos de Al y 48 átomos de O, mientras que en las superficies con tres capas; (100) _3, (110) _3, (111) _3 de la γ -Al₂O₃ se tiene un total de 120 átomos, 48 átomos de Al y 72 átomos de O, manteniéndose la estequiometría de la γ -Al₂O₃. La geometría optimizada de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃ con una capa presenta una gran variación en la distancia de enlace, Al-O, Al-Al y en las distancias inter-planares O-Al-O, ver Anexo I y Anexo II (coordenadas de las estructura de bulto y superficies).

Por otra parte, para efectos de comparación la Tabla 4.5 muestra, la densidad, los parámetros de red, las distancias de enlace y el % de átomos de Al con diferente coordinación en las superficies con una capa de la γ -Al₂O₃, en comparación a la estructura de bulto de la γ -Al₂O₃.

Tabla 4.5 Densidad, parámetros de red, distancias de enlace y % de átomos de aluminio de las diferentes superficies de γ -Al₂O₃ estudiadas, comparada con el modelo de bulto de la γ -Al₂O₃.

Parámetros	Bulto	(100)-	(110)-	(111)-
Densidad (g/cm ³)	3.57	1.39	1.15	1.02
<i>a</i> (Å)	5.59	8.41	8.07	10.10
<i>b</i> (Å)	8.41	8.07	10.10	9.86
<i>c</i> (Å)	8.07	14.34	14.49	14.01
Enlace inter-planar más corto O-Al-O (Å)	2.62	2.57	2.50	2.51
Enlace promedio inter-planar O-Al-O (Å)	2.79	2.80	2.61	2.81
Enlace más corto Al-Al (Å)	2.77	2.76	2.64	2.65
Enlace más corto Al-O (Å)	1.77	1.71	1.72	1.73
Enlace promedio Al _{III} -O (Å)		1.76		
Enlace promedio Al _{Td} -O (Å)	1.80	1.82	1.84	1.83
Enlace promedio Al _V -O (Å)		1.88	1.90	1.86
Enlace promedio Al _{Oh} -O (Å)	1.93			
Enlace Promedio Al-O (Å)	1.90	1.82	1.89	1.84
Al _{III} (%)	0	25	0	0
Al _{IV} (%)	25	50	12.5	62.50
Al _V (%)	0	25	87.5	37.50
Al _{VI} (%)	75	0	0	0

La Tabla 4.5, muestra que la densidad en cada una de las superficies disminuye con respecto a la densidad de la estructura de bulto de la γ -Al₂O₃. Esto se debe al hecho de que al crear un vacío en la celda unitaria de cada una de las superficies el volumen aumenta, pero la masa es la misma, por lo que la densidad tiende a disminuir. La disminución de la densidad tiene implicaciones en las longitudes de enlace; como se observa en la Tabla 4.5, la distancia de enlace inter-planar más corto de O-Al-O, así como las distancias de enlace más corto Al-Al y Al-O en las superficies (100)-, (110)-, y (111)- de la

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una capa disminuyen con respecto a las distancias de enlace del bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El enlace promedio $Al_{Td}\text{-O}$ de las superficies (100)-, (110)-, y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una capa aumenta con respecto a la distancia promedio $Al_{Td}\text{-O}$ de la estructura de bulto. No se puede comparar el enlace promedio de $Al_{Oh}\text{-O}$ porque este enlace solo se presenta en la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mas no para las superficies (100)-, (110)-, y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una sola capa.

Estrictamente hablando, en el bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ solo se presentan átomos de Al octaédricos y tetraédricos, Al_{Oh} y Al_{Td} , es decir, átomos de Al coordinados con seis y cuatro ligantes, Al_{VI} y Al_{IV} , pero al hacer los cortes de las superficies (100)-, (110)-, y (111)- a partir del bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se crean diferentes números de coordinación en los átomos de Al, tales como átomos de Al con coordinación tres, cuatro y cinco, Al_{III} , Al_{IV} y Al_V , ver Figura 4.5. Razón por la cual, en la Tabla 4.5 aparece una distancia promedio de enlace de $Al_{III}\text{-O}$ únicamente para la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y distancias de enlace $Al_V\text{-O}$ para las tres superficies (100)-, (110)-, y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cabe señalar que en las superficies (100)-, (110)-, y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ prevalecen distancias de enlace $Al_{Td}\text{-O}$ y desaparece la distancia $Al_{Oh}\text{-O}$, esto es una consecuencia del corte de esta superficie de la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

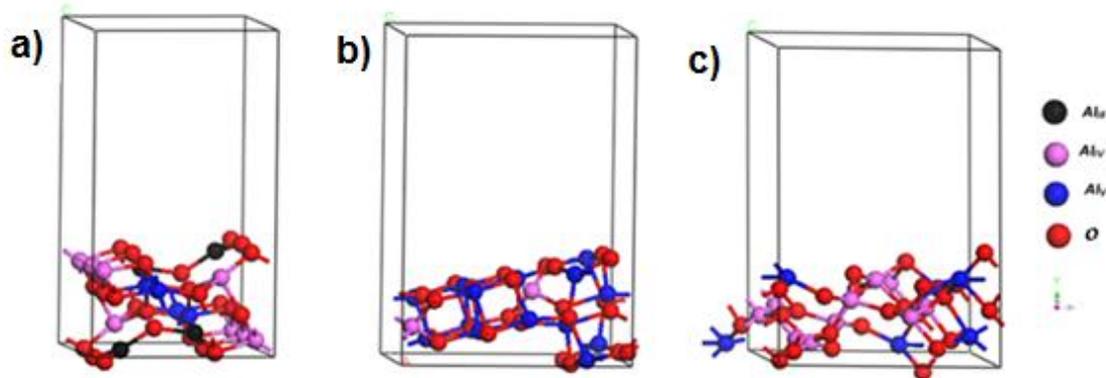


Figura 4.5 Diferentes superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostrando en color negro los átomos de aluminio con coordinación tres, en color magenta los átomos de aluminio con coordinación cuatro, en color azul los átomos de aluminio con coordinación cinco y en rojo los átomos de oxígeno: **a)** Superficie (100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** Superficie (110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **c)** Superficie (111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

El porcentaje de átomos de Al con diferente número de coordinación en las diferentes superficies (100)-, (110)-, y (111)- de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ también presentan una gran variación. Partiendo, del hecho de que en la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ experimental están presentes dos tipos de átomos de Al, Al_{Oh} y Al_{Td} , en un 75% y 25% aproximadamente, mientras que en las diferentes superficies (100)-, (110)-, y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ varía el número de coordinación y también el porcentaje de aluminio. En la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observan átomos de Al de coordinación tres, cuatro y cinco, Al_{III} , Al_{IV} y Al_V , con 25%, 50% y 25% respectivamente, con distancias de enlace Al-O entre 1.71 Å y 1.81 Å, 1.72 Å y 1.87 Å y 1.82 Å y 1.95 Å respectivamente. En la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumenta el % de los átomos de Al con coordinación cuatro, Al_{IV} , y se generan átomos de Al con coordinación tres y cinco, Al_{III} y Al_V , con el mismo %, pero desaparecen los átomos de Al con coordinación seis, Al_{VI} . La superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta átomos de Al con coordinación cuatro, Al_{IV} y átomos de Al con coordinación cinco, Al_V , con un porcentaje de 12.5% y 87.5%, respectivamente, cuyas distancias de enlace Al-O están entre 1.79 Å y 1.86 Å y entre 1.72 Å y 2.06 Å, respectivamente. Como en el caso anterior, pero a diferencia de que disminuye el % de los átomos de Al con coordinación cuatro, Al_{IV} , desaparecen los átomos de aluminio con coordinación seis, Al_{VI} .

Mientras que la estructura de la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta átomos de Al con coordinación cuatro y cinco, Al_{IV} y Al_V , pero con un porcentaje de 62.50% y 37.50% respectivamente, cuyas distancias de enlace Al-O se encuentra entre 1.74 Å y 2.07 Å para el caso de Al_{IV} y de 1.73 Å y 2.06 Å para los Al_V . Una vez más, en la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ aumenta el % de átomos de Al con coordinación cuatro, Al_{IV} y desaparecen los átomos de Al con coordinación seis, Al_{VI} .

La gran variación en el número de coordinación de átomos de Al, así como el diferente porcentaje de aluminio con diferente coordinación en las distintas superficies (100)-, (110)-, y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, indican que la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una gran reactividad química, atribuida a la acidez-basicidad de este material de acuerdo al modelo de Knözinger y Busca.^{110, 111, 112}

Respecto a la optimización de geometría de las diferentes superficies (100)-, (110)-, y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con dos y tres capas, ver Figura 4.6 y Figura 4.7, se observa que los átomos de Al presentan una mayor variación en el número de coordinación e incluso se presentan átomos de Al con número de coordinación seis, Al_{VI} , como en la estructura de bulto. La geometría optimizada de la superficie (100)- muestra átomos de Al y O expuestos de manera similar a la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una sola capa. En el caso de la superficie (110)- la coordinación de los átomos de Al expuestos es la misma con una, dos y tres capas, sin embargo a partir de dos capas, se regenera el número de coordinación de seis para los átomos de Al, recuperando los sitios octaédricos, Al_{Oh} que se perdieron al hacer el corte de esta superficie a partir de la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La geometría optimizada de la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, muestra una estructura un poco diferente con dos y tres capas respecto a la de una sola capa, pero en términos generales los átomos de Al y O expuestos en todas las superficies, son muy parecidos. Cabe señalar, que para las tres superficies estudiadas con más de una capa, se recuperan los sitios octaédricos, Al_{Oh} , que se perdieron al hacer el corte de esta superficie a partir de la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Con respecto a las distancias de enlace, de manera general podemos decir que la distancia de enlace Al-O ya sean con Al_{Oh} o Al_{Td} los resultados concuerdan con los reportados por A. Ionescu et al.¹³⁵ a excepción de la distancia $Al_{Oh}-O$ en la superficie (110)-, donde esa distancia $Al_{Oh}-O$ calculada en este trabajo, es un poco mayor.

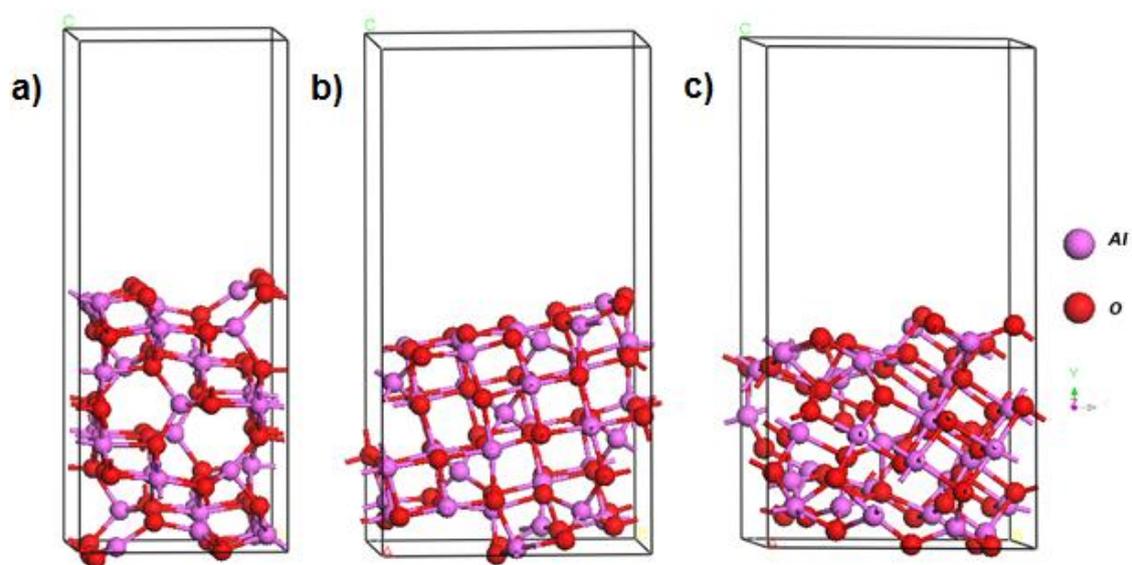


Figura 4.6 Diferentes superficies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ optimizadas, cada una con dos capas de óxido de aluminio: **a)** Superficie (100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** Superficie (110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **c)** Superficie (111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

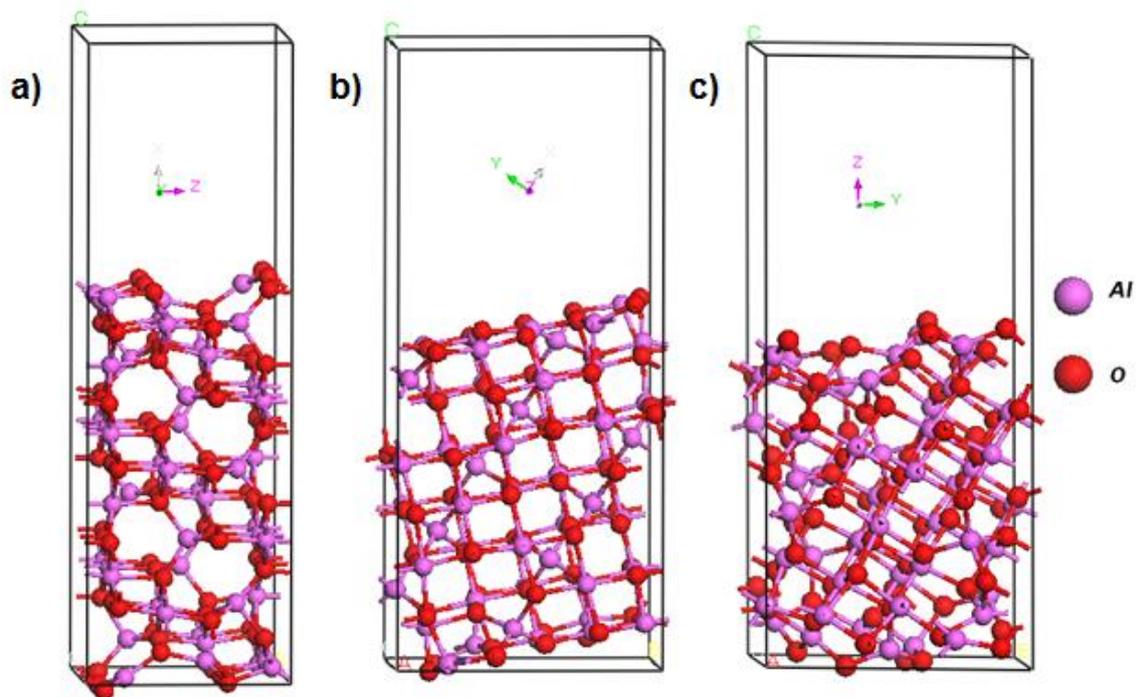


Figura 4.7 Diferentes superficies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ optimizadas, cada una con tres capas de óxido de aluminio: **a)** Superficie (100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** Superficie (110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **c)** Superficie (111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.5 Determinación del gap HOMO-LUMO y la DOS de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de energía después de la optimización de geometría para cada una de las superficies estudiadas con una, dos y tres capas.

Tabla 4.6 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap Δ_{H-L} de las superficies con una, dos y tres capas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Superficie_# de capas	E_{TOTAL} (Ha)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Δ_{H-L} (eV)
(100)_1	-5687.805575	-7.209	-3.188	4.201
(110)_1	-5687.812822	-6.854	-3.450	3.450
(111)_1	-5687.869550	-7.229	-3.211	4.018
(100)_2	-11376.154465	-6.903	-3.558	3.345
(110)_2	-11376.302928	-7.104	-2.931	4.173
(111)_2	-11376.026234	-7.309	-3.336	3.943
(100)_3	-17064.566644	-7.130	-3.175	3.955
(110)_3	-17064.712026	-7.110	-2.843	4.267
(111)_3	-17064.439100	-7.114	-3.171	3.943

El gap electrónico HOMO-LUMO de las superficies (100)-, (110)-, y (111)- con respecto al bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es menor entre 1.2 eV y 2.1 eV, como se muestra en la Tabla 4.6. En esta tabla, también se observa que todas las superficies con una, dos o tres capas presentan un gap electrónico HOMO-LUMO característico de un material semiconductor, debido a que el gap electrónico es menor con respecto a la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como todas las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudiadas, muestran un gap electrónico menor al del bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se decidió trabajar con las superficies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con una sola capa, puesto que el número de átomos es menor y además se sabe que la actividad catalítica se lleva a cabo en la capa de átomos más expuesta del soporte, por lo que para fines prácticos en este trabajo de tesis se consideró suficiente llevar a cabo nuestro estudio con una sola capa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tal como en el caso del bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el gap electrónico HOMO-LUMO lo relacionamos con la DOS, los cuales se presentan en la Figura 4.8, en la Figura 4.9 y en la Figura 4.10, donde se muestra un gap electrónico HOMO-LUMO de 4.20 eV para la superficie (100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, de 3.45 eV para superficie (110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de 4.02 eV para la superficie (111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cabe señalar, que

esta diferencia HOMO-LUMO, es equivalente a la diferencia entre la BV y la BC.

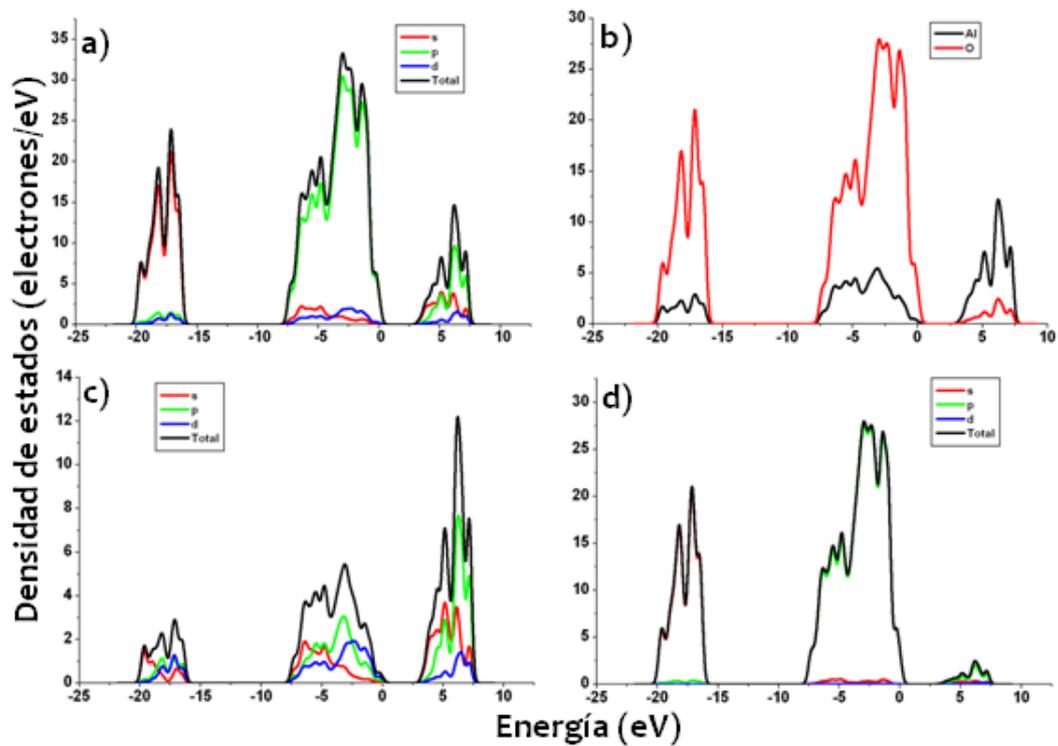


Figura 4.8 Densidad de estados para la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 con una capa: **a)** DOS total de la superficie (100)-; **b)** DOS total por átomos de la superficie (100)-; **c)** DOS total para los átomos de Al; **d)** DOS total para los átomos de O

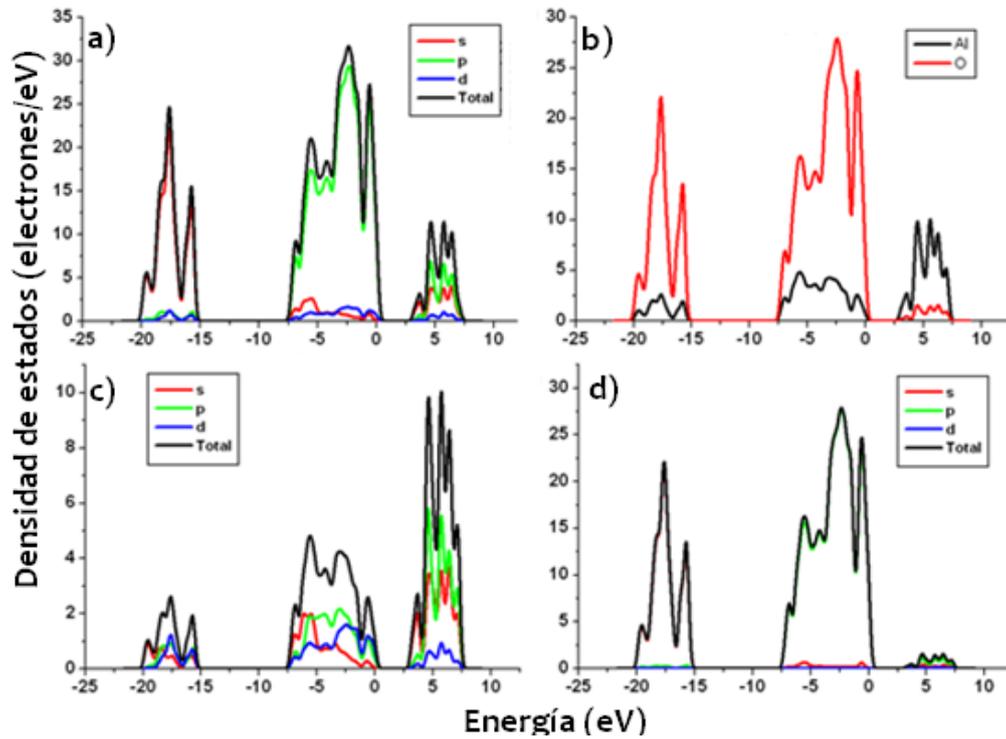


Figura 4.9 Densidad de estados para la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una capa: **a)** DOS total para la superficie (110)-; **b)** DOS total por átomos de la superficie; **c)** DOS total por átomos de Al; **d)** DOS total por átomos de O

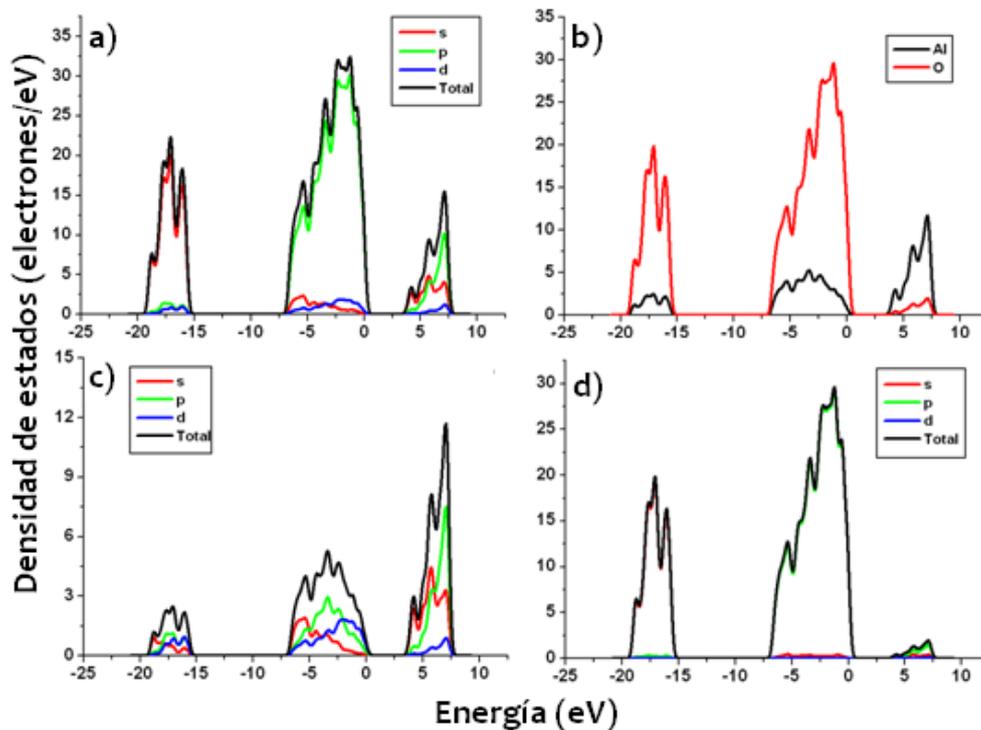


Figura 4.10 Densidad de estados para la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una capa: **a)** DOS total de la superficie (111)-; **b)** DOS total por átomos de la superficie; **c)** DOS total para los átomos de Al; **d)** DOS total para los átomos de O

Al igual que en el bulto, en las tres superficies estudiadas, la BV superior presenta una mayor contribución debida a los estados electrónicos $2p$ del átomo de O y en la BC la mayor contribución es atribuida a los estados electrónicos $2p$ de los átomos de Al. En todas las superficies estudiadas, se mantiene el carácter iónico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Como se puede observar, en la Tabla 4.6 las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudiadas en este trabajo de tesis, muestran una disminución del gap electrónico, con respecto al bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El gap electrónico alcanzado entre 3.35 eV y 4.27 eV, nos indica que las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presentan un carácter más de semiconductor o conductor, contrastando con el gap electrónico de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que es un aislante.

La disminución del gap electrónico, se debe a la aparición de niveles energéticos en la región de la banda prohibida, lo que hace que el gap de la γ - Al_2O_3 de 8.7 eV para el bulto disminuya a valores más pequeños entre 3.35 eV y 4.27 eV para las superficies de la γ - Al_2O_3 ; entonces las superficies de la γ - Al_2O_3 estudiadas en este trabajo de tesis no pueden ser consideradas como aislantes, más bien como nuevas fases con diferentes propiedades que se caracterizan por la disminución de la ionicidad en los sitios de oxígeno de la red de γ - Al_2O_3 . Esto tiene una implicación muy importante en el comportamiento de la γ - Al_2O_3 , debido a que el enlace iónico entre los átomos de Al y O, depende en gran medida de las cargas electrónicas de los átomos de O y Al, así como las de su entorno, de tal manera que la diferencia entre las cargas de átomos de aluminio y oxígeno en las superficies son menores que en la estructura de bulto de γ - Al_2O_3 .

La disminución del gap electrónico, induce a un desplazamiento en la posición del nivel de Fermi que puede ser correlacionada con la capacidad de la superficie para donar o aceptar electrones.^{136,137} Se ha observado que una disminución del gap electrónico en el nivel Fermi, presenta un aumento en la capacidad de las superficies para donar o aceptar electrones. En las superficies de γ - Al_2O_3 , la disminución del gap electrónico se puede asociar a un aumento en el comportamiento básico en la superficie, el cual puede tener implicaciones importantes en la química de superficies o en la catálisis^{137,138,139} Una vez más, se confirma el comportamiento ácido-base de las diferentes superficies de la γ - Al_2O_3 .

4.6 Análisis por orbitales moleculares HOMO y LUMO de las superficies de la γ - Al_2O_3

Con base a nuestros resultados de orbitales moleculares HOMO-LUMO de las superficies de γ - Al_2O_3 , podemos entender la reactividad ácido-base de la γ - Al_2O_3 a través de un probable ataque nucleofílico o electrofílico que pueden llevarse a cabo sobre las diferentes superficies de la γ - Al_2O_3 . Además, como lo

hemos establecido anteriormente el índice de reactividad HOMO-LUMO, donación o aceptación de electrones, en catálisis heterogénea puede ayudar a entender la reactividad y selectividad en las reacciones químicas que se puedan llevar a cabo entre los óxidos metálicos que actúan como soportes y catalizadores heterogéneos.

En las Figuras 4.11, 4.12 y 4.13 se muestran las gráficas del orbital HOMO en color azul y el orbital LUMO en color amarillo, de cada superficie de la γ -Al₂O₃, que hemos estudiado en este trabajo de tesis.

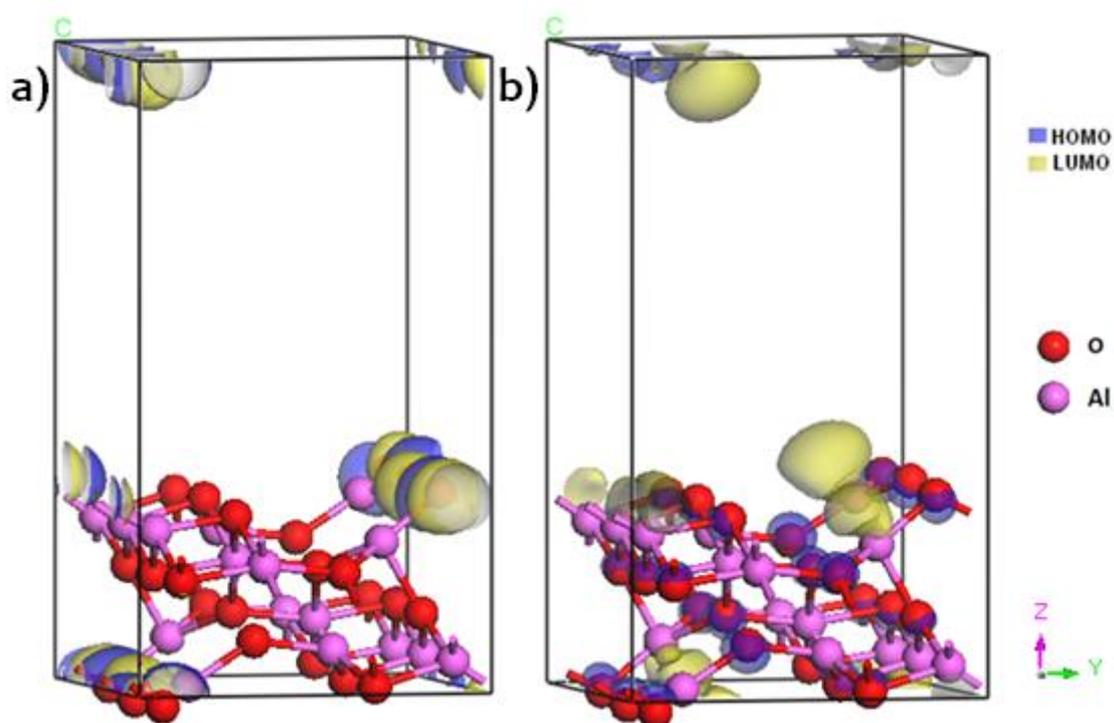


Figura 4.11 Análisis por orbitales moleculares HOMO y LUMO para la superficie (100)- con una capa de la γ -Al₂O₃: **a)** Orbital HOMO; **b)** Orbital LUMO

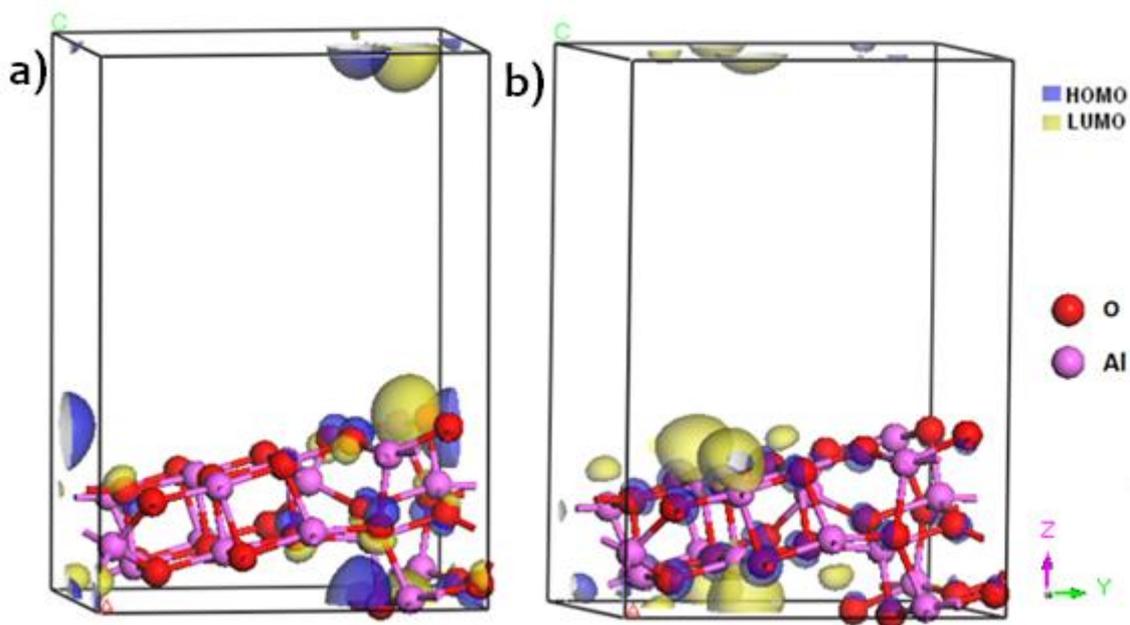


Figura 4.12 Análisis por orbitales moleculares HOMO y LUMO para la superficie (110)- con una capa de la γ -Al₂O₃: **a)** Orbital HOMO; **b)** Orbital LUMO

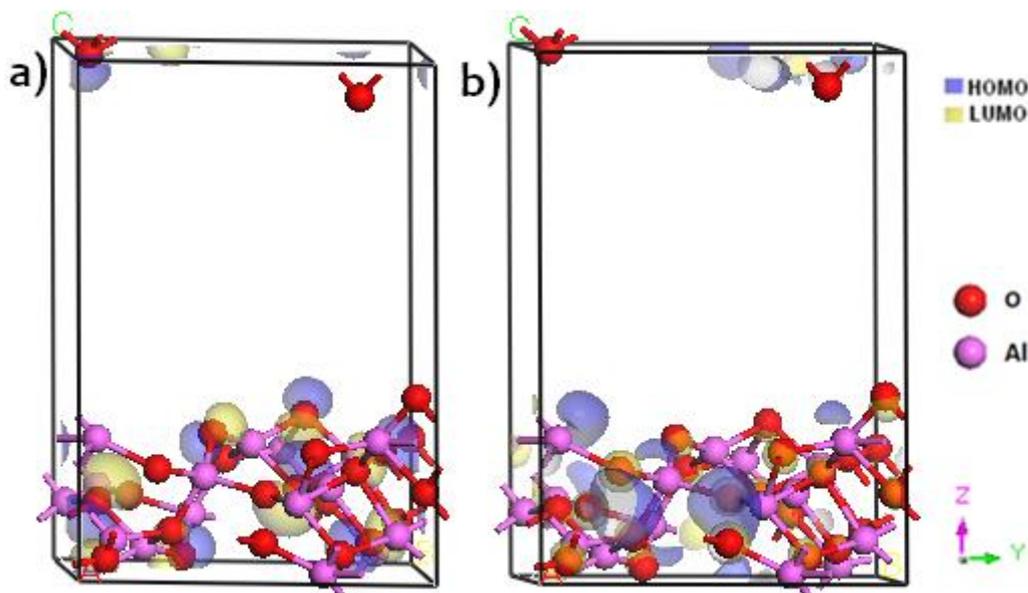


Figura 4.13 Análisis por orbitales moleculares HOMO y LUMO para la superficie (111)- con una capa de la γ -Al₂O₃: **a)** Orbital HOMO; **b)** Orbital LUMO

El análisis por orbitales moleculares HOMO y LUMO de cada una de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃ muestran un comportamiento característico. Así, en la superficie (100)- de la γ -Al₂O₃ el orbital HOMO está

desplegado principalmente en los átomos de O más expuestos, mientras que el LUMO está mayormente desplegado sobre un átomo de Al con coordinación tres y un átomo de Al con coordinación de cuatro, Al_{III} y Al_{IV} , mientras que en la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 , el orbital HOMO está desplegado en los átomos de O más expuestos y el LUMO en los átomos de Al con coordinación cinco, Al_V , internos, externos y expuestos en la superficie. Esto contrasta, con el análisis por orbitales moleculares HOMO y LUMO de la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 , donde el orbital HOMO está desplegado sobre los átomos de oxígeno. En esta superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 , en el análisis del orbital LUMO predomina el orbital HOMO en los átomos de Al con coordinación cuatro y cinco, Al_{IV} y Al_V , internos y expuestos en la superficie. Esto último, es una consecuencia del corte de la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 .

La reactividad HOMO-LUMO de la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 muestra que al estar el orbital LUMO mayormente desplegado en un átomo de Al con coordinación tres, Al_{III} , es factible que esta superficie sufra un ataque nucleofílico sobre este átomo y con ello se recupera la geometría tetraédrica del átomo de Al, Al_{Td} . Este comportamiento nos indica que la superficie puede presentar un carácter básico, mientras que la reactividad HOMO-LUMO de la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 muestra que el orbital LUMO se encuentra mayormente desplegado en los átomos de aluminio más expuestos, con coordinación cinco, Al_V , lo que también puede favorecer un ataque nucleofílico sobre este átomo de Al_V , con lo cual la estructura final de este átomo de Al_V recupera su geometría octaédrica, Al_{Oh} . Si la estructura de la superficie se llega a romper, es factible que el átomo de Al, se mantenga con una coordinación de cinco, Al_V , penta-coordinada aún después de un ataque nucleofílico.

Como se estableció anteriormente, la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 contrasta con las superficies (100)-, y (110)- de la γ - Al_2O_3 . En este caso, la reactividad HOMO-LUMO también presenta un comportamiento diferente ya que el orbital HOMO se muestra sobre los átomos de oxígeno internos y externos sin un predominio claro del orbital HOMO o del orbital LUMO. Mientras que en el análisis LUMO, el orbital HOMO se encuentra sobre los átomos de aluminio internos y externos, expuestos y no expuestos. En esta superficie, los átomos de Al presentan números de coordinación cuatro y cinco, Al_{IV} y Al_V , y están

expuestos de manera interna en la superficie, mientras que los átomos de O también están expuestos de manera interna en la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como el orbital HOMO se encuentra sobre los átomos de aluminio internos y externos expuestos de igual manera, sobre esta superficie es probable que se pueda llevar a cabo ambos ataques, nucleofílico o electrofílico.

4.7 Análisis poblacional de cargas en el bulto y en las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Se realizó un análisis poblacional de las superficies (100)-, (110)- y (111) de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con dos métodos implementados en el código computacional DMol³, el análisis de cargas por Mulliken y el análisis de cargas por Hirshfeld para entender las cargas de los átomos de Al y O. Las bases y conceptos teóricos sobre el análisis poblacional fueron establecidos en el Capítulo 2.

4.7.1 Análisis poblacional por Mulliken

El análisis poblacional por Mulliken para la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, muestra que ésta estructura presenta un carácter iónico de acuerdo a los valores de cargas atómicas que presentan los átomos de Al y O involucrados. Así, la carga promedio del átomo de Al con coordinación cuatro o tetraédrico, Al_{Td} , es de 1.453 e, la carga promedio del Al con coordinación seis, Al_{Oh} , es de 1.568 e, mientras que la carga promedio del átomo de O coordinado a un Al_{Td} o a un átomo de Al_{Oh} , es de -1.026 e. El valor de carga del átomo de Al_{Td} siempre es menor que el valor de carga del átomo de Al_{Oh} . Numéricamente los valores obtenidos para las cargas de los átomos de Al_{Td} y Al_{Oh} son un poco mayores a los obtenidos anteriormente por H. P. Pinto et al.,⁴² pero la tendencia es muy parecida. La carga promedio muy positiva de los átomos de Al_{Td} y Al_{Oh} y la carga muy negativa del átomo de O, nos indica que la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es iónica. Los valores de carga para los átomos de Al_{Oh} y Al_{Td} de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son menores que los valores de carga atómica de Al_{Oh} de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de Al_{Td} de la $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ reportado anteriormente por S. -D. Mo et al.¹⁴⁰

Por otra parte, el análisis poblacional por Mulliken muestra que en las tres superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudiadas en este trabajo de tesis, todos los átomos de Al presentan un valor numérico de carga positiva muy variable de acuerdo al número de coordinación que presenta el átomo de Al, mientras que en los átomos de oxígeno también presentan un valor numérico de carga negativa variable, de acuerdo a la posición que guarden los átomos de oxígeno, los cuales pueden ser internos formando enlaces -Al-O-Al- o externos formando enlaces terminales -Al-O en la red de la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El análisis poblacional de carga atómica por Mulliken, muestra que en la superficie (100)- de la Al_2O_3 , el átomo de Al presenta diferente número de coordinación, tal como Al_{III} , Al_{IV} y Al_{V} y que entre mayor sea el número de coordinación en el átomo de Al, mayor es la carga atómica que presenta, pero el valor numérico de las cargas en los átomos de Al y O en las superficies siempre es menor que en los átomos de Al y O de la estructura de bulto. En la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el átomo de Al presenta números de coordinación de cuatro y cinco, Al_{IV} , Al_{V} , es decir el átomo de Al presenta una geometría tetraédrica y una estructura penta-coordinada, ambos átomos de Al_{IV} y Al_{V} , muestran un valor de carga muy positiva. Finalmente, en la superficie (111)-de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el átomo de Al también presenta diferentes números de coordinación de cuatro y cinco, Al_{IV} y Al_{V} , es decir presentan una geometría tetraédrica y una estructura penta-coordinada, donde el valor de carga atómica en ambos átomos de Al, también es muy positiva, ver Anexo III (cargas de todos los átomos).

La carga atómica promedio de Mulliken en los átomos de Al_{III} , Al_{IV} , y Al_{V} , de la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es de 1.198 e, 1.256 e y 1.553 e, respectivamente, mientras que las cargas atómicas promedio de los átomos de O más expuestos y no planos son de -0.835 e y las cargas promedio de los átomos de O planos y menos expuestos son de -0.961 e. La carga atómica promedio de los átomos de Al_{IV} y Al_{V} de la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es de 1.520 e y 1.297 e, mientras que la carga atómica promedio de los átomos de O menos sustituidos y más expuestos es de -0.821 e y la carga atómica promedio de los átomos de O más sustituidos y menos expuestos son de -0.927 e.

Finalmente, la carga atómica promedio de los átomos de Al_{IV} y Al_V para la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 , es de 1.337 e y 1.272 e, mientras que la carga atómica promedio de los átomos de O más expuestos con diferente sustitución es de -0.841 e y la carga atómica promedio de los átomos de O menos expuestos con diferente sustitución es de -0.924 e.

Como se puede observar, de acuerdo a los resultados obtenidos de cargas atómicas por Mulliken, el corte de las diferentes superficies (100)-, (110)- y (111)- a partir de la estructura de bulto de la γ - Al_2O_3 , genera estructuras con diferentes número de coordinación pero todas contribuyen a los sitios ácidos de Lewis, tetraédricos y octaédricos, Al_{Td} y Al_{Oh} , distribuidos a lo largo de todas la superficies de γ - Al_2O_3 , de acuerdo a lo establecido por P. D. Majors et al.¹⁴¹

4.7.2 Análisis poblacional por Hirshfeld

El análisis poblacional de Hirshfeld, muestra que en la estructura de bulto de la γ - Al_2O_3 , los átomos de Al_{Td} y Al_{Oh} presentan una carga atómica positiva de 0.443 e y 0.552 e respectivamente y los átomos de O un carga atómica negativa de -0.313 e, que numéricamente es casi la mitad de las cargas atómicas obtenidas por el método de Mulliken. Esto es una consecuencia de la deformación de la densidad, la cual se obtiene por la diferencia entre la densidad de carga molecular y la densidad de carga atómica sin relajación.

En el análisis poblacional de Hirshfeld, al igual que con el análisis poblacional de Mulliken, todas las superficies de la γ - Al_2O_3 estudiadas muestran que los átomos de Al presentan una carga atómica muy positiva y los átomos de O una carga atómica muy negativa, aunque numéricamente son muy diferentes, así, las cargas atómicas en los átomos de Al y O de acuerdo al método de Hirshfeld se obtienen valores de cargas atómicas menores, casi la mitad del valor de carga atómica de Mulliken. Cabe señalar, que los valores numéricos de cargas atómicas positivas o negativas obtenidas ente trabajo de tesis, siempre son menores a la unidad, ver Anexo III.

La carga atómicas promedio de Hirshfeld en los átomos Al_{III} , Al_{IV} y Al_V para la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 es de 0.543 e, 0.512 e y 0.426 e, respectivamente, mientras que la carga atómica promedio de los átomos de O más expuestos y no planos es de -0.353 e y la carga atómica promedio de los átomos de O planos y menos expuestos es de -0.291 e. La carga atómica promedio de los átomos de Al_{IV} y Al_V de la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 es de 0.544 e y 0.504 e respectivamente, mientras que la carga atómica promedio de los átomos de O menos sustituidos y más expuestos es de -0.382 e y la carga atómica promedio de los átomos de O más sustituidos y menos expuestos es de -0.309 e. Finalmente, la carga promedio para los átomos de Al_{IV} y Al_V de la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 es de 0.511 e y 0.522 e, respectivamente, mientras que la carga atómica promedio de los átomos de O más expuestos con diferente sustitución es de -0.363 e y la carga atómica promedio de los átomos de O menos expuestos con diferente sustitución es de -0.316 e. Estos valores numéricos de cargas atómicas positivas y negativas en los átomos de Al y O, muestran que tanto la estructura de bulto, como las diferentes estructuras de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 pueden actuar como un donador de carga a especies que pueden aceptar carga electrónica como moléculas de H_2O o cúmulos de metales de transición azufrados como el MoS_2 . Las cargas atómicas de Hirshfeld obtenidas para la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 en este estudio, se encuentran entre los valores de cargas atómicas obtenida por et J. Li et al.,¹⁴² en un estudio entre la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 con estructura tipo espinela y no-espinela con un cúmulo metálico de Níquel.

Ambos análisis de cargas atómicas de Mulliken y de Hirshfeld, muestran una gran diferencia entre las cargas atómicas positivas de los átomos de Al y las cargas atómicas negativas de los átomos de O, lo que nos confirma el carácter iónico de la γ - Al_2O_3 . Las cargas atómicas de Mulliken obtenidas en este trabajo muestran una tendencia similar a valores de carga de γ - Al_2O_3 reportados anteriormente por H. P. Pinto et al.⁴²

4.8 Índices de reactividad a partir de las funciones de Fukui

Un criterio más para conocer la reactividad de las superficies (100)-, (110)-, y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es el índice de reactividad de las funciones de Fukui, cuyos conceptos básicos ya fueron definidos en el Capítulo 2. Este índice de reactividad, se obtiene a través de cargas de Mulliken o Hirshfeld. En este trabajo de tesis se obtuvieron ambos índices, pero para fines prácticos solo presentamos el índice de reactividad por funciones de Fukui a través de las cargas de Mulliken, mediante un análisis gráfico. Las funciones gráficas de Fukui obtenidas en este trabajo, muestran claramente que las superficies (100)- y (110)- pueden sufrir un ataque nucleofílico, debido a que en éstas superficies la función de Fukui f^+ y f^- , están bien localizadas y en mayor proporción como se observa gráficamente, mientras que para la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las funciones de Fukui f^+ y f^- gráficamente no muestran quien predomina, estando presentes en la misma proporción ambas funciones.

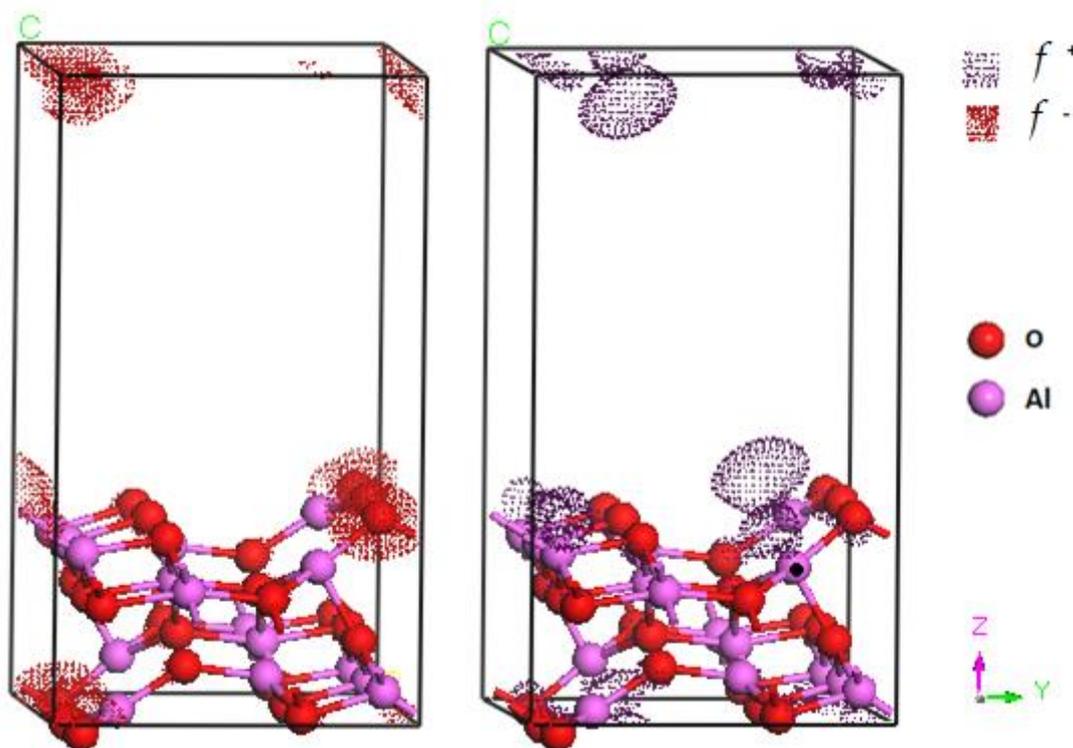


Figura 4.14 Isosuperficie de las funciones de reactividad de Fukui para la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El valor de la isosuperficie es: para la f^- de 0.021 y para la f^+ de 0.007

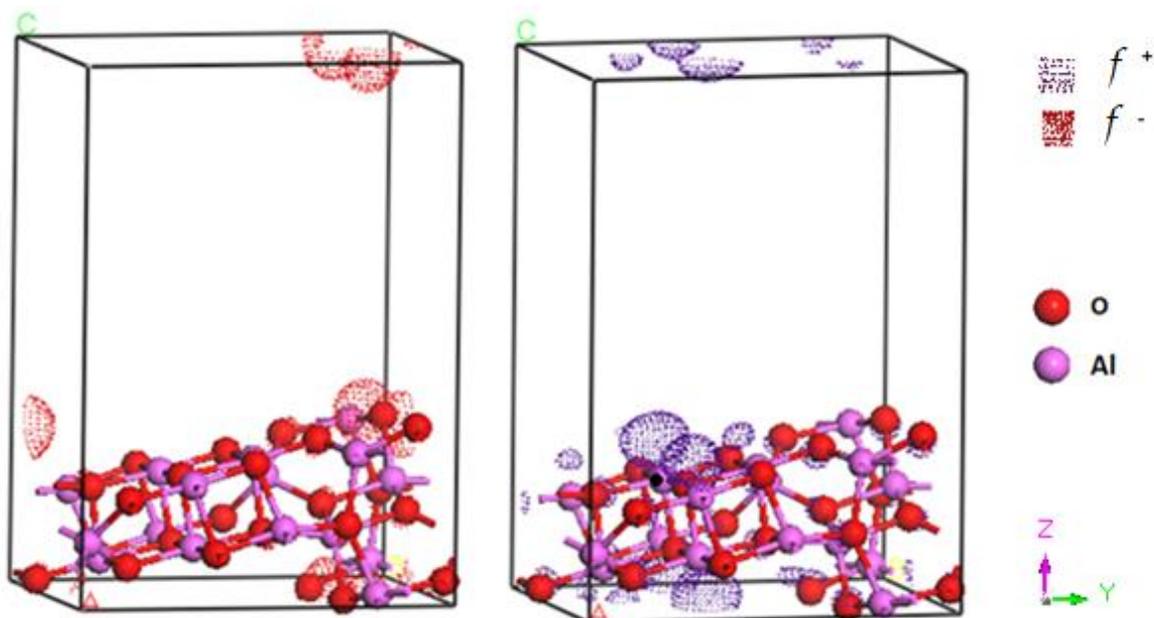


Figura 4.15 Isosuperficie de las funciones de reactividad de Fukui para la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El valor de la isosuperficie es: para la f^- de 0.008 y para la f^+ de 0.008

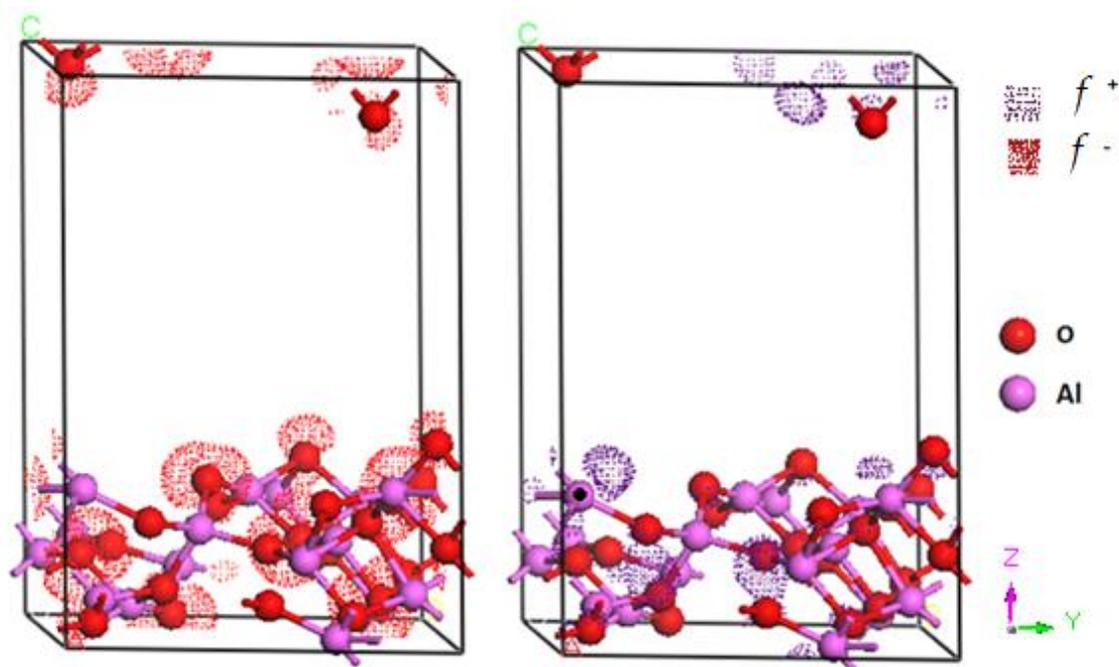


Figura 4.16 Isosuperficie de las funciones de reactividad de Fukui para la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El valor de la isosuperficie es: para f^- de 0.009 y para f^+ de 0.008

Las Figuras 4.14, 4.15 y 4.16 muestran gráficamente las funciones de reactividad de Fukui. En color morado se despliega la función susceptible a un ataque nucleofílico (f^+) y en color rojo la función susceptible a un ataque electrofílico (f^-). Como se puede observar en la Figura 4.14, la función de Fukui f^+ , de la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ coincide con el orbital LUMO de la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde habíamos establecido que se llevaría a cabo un ataque nucleofílico. En la Figura 4.15 se muestra la función de Fukui f^+ , de la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ donde también es probable que esta superficie pueda sufrir un ataque nucleofílico, como ya lo habíamos establecido de acuerdo con el orbital LUMO de la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Mientras que en la Figura 4.16 para la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las funciones de Fukui f^+ y f^- gráficamente muestran la misma proporción, ya que ninguna de ellas predomina, por lo que esta superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, puede sufrir tanto un ataque nucleofílico (f^+), como un ataque electrofílico (f^-) de manera indistinta, como lo habíamos establecido previamente en el análisis de reactividad por HOMO-LUMO.

4.9 Análisis de densidad de carga electrónica en la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La densidad de carga electrónica, también se puede usar como índice de reactividad debido a que nos proporciona información adecuada de cómo está distribuida la carga electrónica en los átomos de las moléculas o superficies en estudio. En este trabajo, hemos determinado de manera gráfica la densidad de carga por medio de mapas de densidad de carga electrónica, calculando el potencial electrostático de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Así, la Figura 4.17 muestra el mapa de densidad de carga de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudiadas en este trabajo de tesis.

A continuación se describe un análisis más detallado de la densidad de carga. La Figura 4.17a, muestra la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en una vista de arriba abajo, mientras que la Figura 4.17b muestra el mapa de densidad de carga electrónica para los átomos de Al y O, con una densidad de carga variable. El color naranja intenso indica una distribución de carga mayor y a

medida que la intensidad del color naranja va disminuyendo, la densidad de carga también disminuye. Así, en la Figura 4.17b, la mayor densidad de carga está localizada sobre los átomos de O, no obstante que en algunos átomos de Al se encuentra desplegada cierta densidad de carga, llegando incluso a tener un átomo de Al sin nada de densidad de carga o una densidad de carga muy deslocalizada. En esta vista de arriba a abajo se observa solo un átomo de Al sin densidad de carga, aunque tal vez haya más de un átomo de Al sin densidad de carga en toda la superficie (100)- de la γ -Al₂O₃. En la Figura 4.17c, se muestra a la superficie (100)- de la γ -Al₂O₃ en un caja, con el mapa de densidad de carga cortando a los átomos de Al y O más expuestos, donde también se muestra la densidad de carga localizada sobre los átomos de O y muy deslocalizada en los átomos de Al, lo que confirma el planteamiento anterior de que hay más de un átomo de Al con densidad de carga muy deslocalizada.

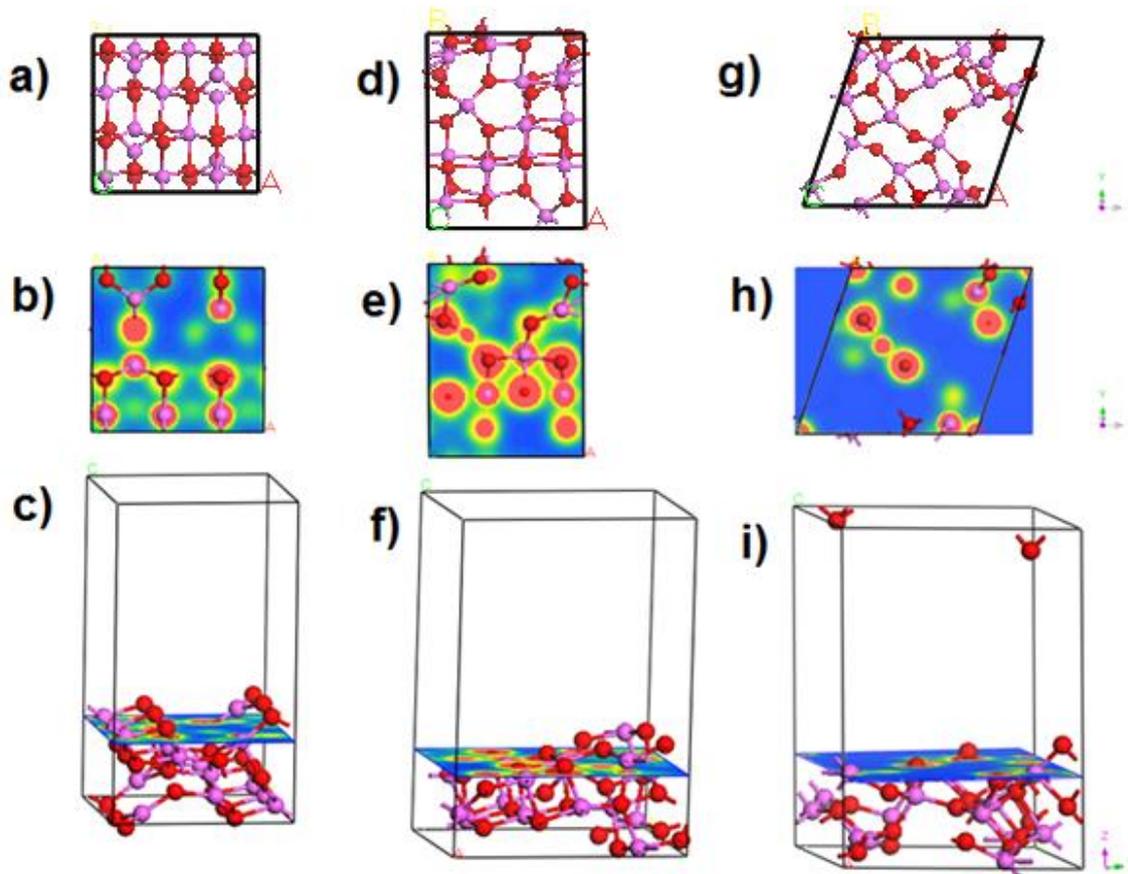


Figura 4.17 Mapa densidad electrónica de carga de las superficies de la γ - Al_2O_3 : **a)** Superficie (100)- vista de arriba; **b)** Superficie (100)- vista de arriba mostrando la densidad de carga sobre átomos de Al y átomos de O; **c)** Superficie (100)- en una caja vista de frente donde el mapa de densidad corta a los átomos de Al y O; **d)** Superficie (110)- vista de arriba; **e)** Superficie (110)- vista de arriba mostrando la densidad de carga sobre átomos de Al y átomos de O; **f)** Superficie (110)- en una caja vista de frente donde el mapa de densidad corta a los átomos de Al y O; **g)** Superficie (111)- vista de arriba; **h)** Superficie (111)- vista de arriba mostrando la densidad de carga sobre átomos de Al y átomos de O; **i)** Superficie (111)- en una caja vista de frente donde el mapa de densidad corta a los átomos de Al y O

La Figura 4.17d despliega la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 en una vista de arriba a abajo y en la Figura 4.17e se muestra el mapa de densidad de carga electrónica sobre los átomos de Al y O, donde la mayor densidad de carga está localizada sobre los átomos de O, no obstante que en algunos átomos de Al se

encuentra desplegada cierta densidad de carga, tal y como se observó en la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En esta Figura 4.17e también se observa solo un átomo de Al sin nada de densidad de carga o una densidad de carga muy deslocalizada. La Figura 4.17f, muestra la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un caja, con el mapa de densidad de carga cortando a los átomos de Al y O, en la cual se observa que la densidad de carga está muy localizada sobre los átomos de O y muy deslocalizada en más de uno de los átomos de Al, sobre todo los más expuestos en la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Finalmente, la Figura 4.17g muestra la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en una vista de arriba abajo y en la Figura 4.17h se despliega el mapa de densidad de carga electrónica sobre los átomos de Al y O. Pero, contrastando con las superficies, (100)-, y (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ la densidad de carga está localizada sobre ambos átomos de O y Al de manera muy parecida. En este caso, no se observa la presencia de átomos de Al con densidad de carga deslocalizada. En esta Figura 4.17i, se muestra la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en un caja, con el mapa de densidad de carga cortando a los átomos de Al y O, en la cual se observa que la densidad de carga está localizada de manera similar sobre los átomos de O y Al. Los resultados obtenidos para la densidad de carga electrónica, están en común acuerdo con lo reportado en la literatura.^{140,143,144}

4.10 Orden de enlace de Mayer de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

El orden de enlace de Mayer también ya fue definido en el Capítulo 2. En esta sección describiremos el orden de enlace obtenido para el bulto y las superficies (100)-, (110) y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ver Anexo IV (orden de enlace de todos los átomos).

4.10.1 Orden de enlace de Mayer de la estructura de bulto de la

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

El orden de enlace de la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, muestra una gran variación de valores de acuerdo al número de coordinación cuatro o seis del átomo de Al, Al_{IV} y Al_{VI} . Para los átomos de Al_{VI} que se encuentran en la capa más externa y por lo tanto no están saturados y los seis átomos de O que los rodean, presentan un orden de enlace que va de 0.29 a 0.50, mientras que para los átomos de Al_{VI} más internos y por lo tanto saturados y los seis átomos de O que los rodean, presentan un de orden de enlace entre 0.29 y 0.42 Para los átomos de Al_{IV} no saturados y los cuatro átomos de O que lo rodean presentan valores de orden de enlace de 0.48 a 0.69, mientras que para los Al_{Td} saturados y los cuatro átomos de oxígeno que los rodean los valores de orden de enlace se encuentran entre 0.45 y 0.70 Para los átomos de Al_{IV} y Al_{VI} y los seis y cuatro átomos de O que los rodean, presentan un orden de enlace que va de 0.29 a 0.70, es decir un valor más cercano a la unidad, lo que nos indica que el orden de enlace, para la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es uno o que presenta un enlace sencillo entre el átomo de Al y el átomo de O, -Al-O-. El orden de enlace es adimensional, debido a que se define como una relación entre el número de electrones de enlace menos el número de electrones de no enlace, dividido entre dos, que corresponden a los átomos que definen un enlace químico.

4.10.2 Orden de enlace de Mayer de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

El orden de enlace para las superficies (100)-, (110)-, y (111)- de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, también presenta un amplio rango de valores. Cabe señalar, que en el análisis de orden de enlace se observan algunos átomos de Al con coordinación diferente, pero a través de un análisis detallado del orden de enlace se aclara que ya desde los cortes de las superficies con una capa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ existen átomos de Al con coordinación seis, Al_{VI} , en las tres superficies estudiadas. Así,

para la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 , los átomos de Al con coordinación seis, Al_{VI} , junto con los átomos de O que los rodean presentan un orden de enlace que va de 0.20 a 0.67; en este caso no se observan átomos de Al con coordinación cinco, Al_{V} . Para esta superficie, los átomos de Al con coordinación cuatro, Al_{IV} , con los átomos de O que los rodean despliegan un orden de enlace de 0.46 a 0.98, mientras que los átomos de Al con coordinación tres, Al_{III} , con los átomos de O que los rodean presentan un orden de enlace que va de 0.74 a 0.99; mientras que los átomos de Al con los átomos de O que los rodean que presentan orden de enlace más cercano a la unidad, son los átomos de Al_{III} , y Al_{IV} , lo que nos indica que el orden de enlace, para la estructura de la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 , es uno o que presenta un enlace sencillo entre el átomo de Al y el átomo de O, -Al-O-.

Para la superficie (110)- de γ - Al_2O_3 , los átomos de Al con coordinación seis, Al_{VI} , con los átomos de O que los rodean presentan un orden de enlace que va de 0.14 a 0.76, los átomos de Al con coordinación cinco, Al_{V} , con los átomos de O que los rodean muestran un orden de enlace va de 0.35 a 0.88 y los átomos de Al con coordinación cuatro, Al_{IV} , con los átomos de O que los rodean despliegan un orden de enlace que va de 0.40 a 1.08. En este caso, los átomos de Al con los átomos de O que los rodean cuyo orden de enlace es más cercano a la unidad son los Al_{IV} más expuestos con un valor máximo de 1.08, esto nos indica que el orden de enlace, para la estructura de la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 , es uno o que presenta un enlace sencillo entre el átomo de Al y el átomo de O, -Al-O-.

Finalmente, para la superficie (111)- de γ - Al_2O_3 , los átomos de Al con coordinación seis, Al_{VI} , con los átomos de O que los rodean presentan un orden de enlace que va de 0.19 a 0.66, los átomos de Al con coordinación cinco, Al_{V} , con los átomos de O que los rodean muestran un orden de enlace va de 0.17 a 0.74 y los átomos de Al con coordinación cuatro, Al_{IV} , con los átomos de O que los rodean despliegan un orden de enlace que va de 0.43 a 0.99. En este caso, los átomos de Al con los átomos de O que los rodean cuyos ordenes de enlace son los más cercanos a la unidad son los Al_{IV} más expuestos y muestran un orden de enlace máximo de 0.99, por lo que el orden de enlace, para la

estructura de la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es uno o que presenta un enlace sencillo entre el átomo de Al y el átomo de O, -Al-O-.

Con los resultados de orden de enlace de Mayer obtenidos en este trabajo de tesis, vemos que la estructura de bulto y las superficies (100)-, (110)-, y (111)- de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, muestran un orden de enlace de uno y que entre más expuestos y menos coordinados se encuentren los átomos de Al el valor del orden de enlace será más cercano a la unidad, lo que indica que la interacción entre el Al y el O es a través de un enlace sencillo. El orden de enlace obtenido en este trabajo de tesis para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, son parecidos al orden de enlace para la $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, que también presenta átomos de Al tetraédricos y octaédricos, Al_{Td} y Al_{Oh} , como lo reporta S. -D. Mo et al.¹⁴⁰

4.11 Optimización de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una y dos moléculas de agua

En este trabajo de tesis, se realizó un estudio sistemático de reactividad de cada una de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, adicionando una y dos moléculas de agua a cada superficie. La Figura 4.18 y la Figura 4.19 muestran las geometrías optimizadas de los sistemas estudiados. Como se estableció anteriormente, en una primera etapa se adicionó una y dos moléculas de H_2O de manera dirigida a los átomos de Al_{III} , Al_{IV} y Al_V , que son los centros activos que presentan mayor reactividad de acuerdo al análisis por orbitales moleculares, HOMO-LUMO, funciones de Fukui y mapas de densidad de carga electrónica, de cada una de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

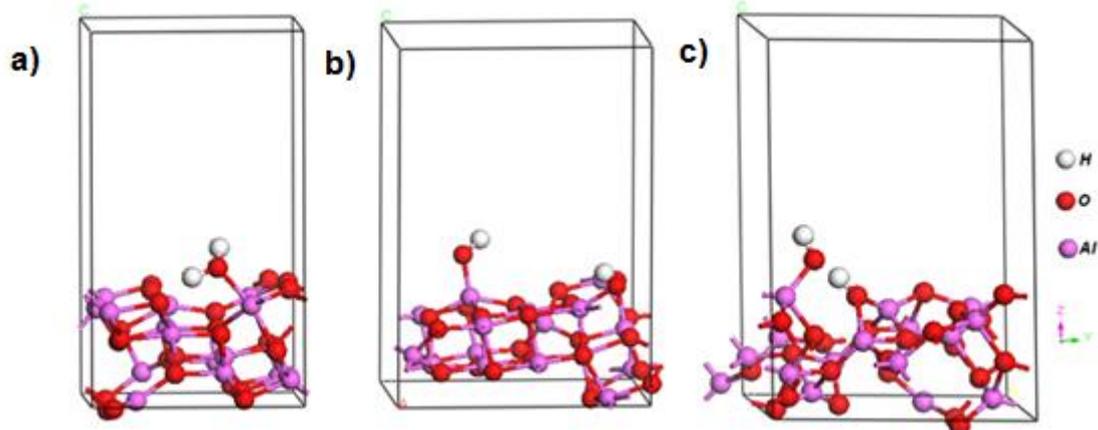


Figura 4.18 Geometría optimizada de la adsorción de una molécula de agua con las superficies con una capa: **a)** Superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** Superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **c)** Superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

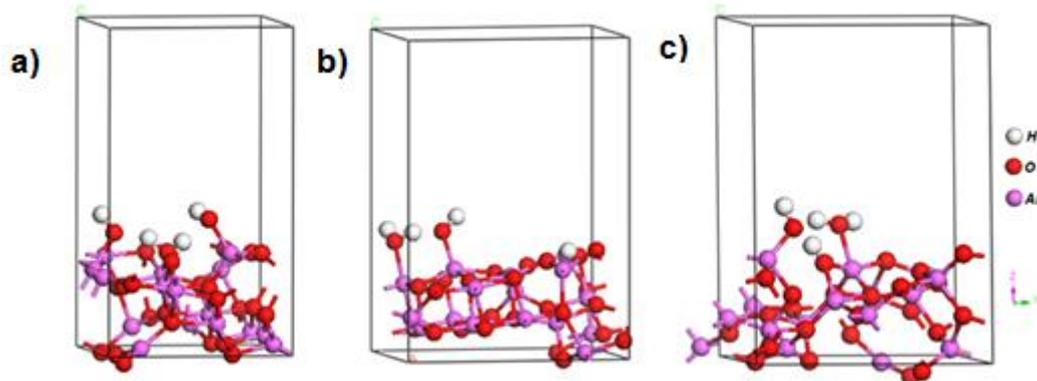


Figura 4.19 Geometría optimizada de la adsorción de dos moléculas de agua con las superficies con una sola capa: **a)** Superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** Superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **c)** Superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La Figura 4.18a, muestra la adición de una molécula de agua a la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La adición de la molécula a la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se inició a una distancia de 2.05 Å sobre un átomo de Al_{IV} expuesto en la superficie, después de la optimización de geometría la molécula de agua se enlaza a un átomo de Al_{IV} a una distancia de enlace, Al-O de 1.93 Å, donde el átomo de Al después de la adición de una molécula de agua presenta una coordinación de cinco, Al_V . Como la distancia de enlace de 1.93 Å, es muy cercana o parecida a la distancia de enlace promedio Al-O del bulto, se puede

establecer que hay una quimisorción entre la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y una molécula de agua. Como se puede observar en la Figura 4.18a, la molécula de agua adsorbida mantiene su estructura, es decir el agua se adsorbe a través de una interacción $\text{Al}_{\text{IV}}\text{-OH}_2$, como molécula neutra, entre el Al_{IV} y el O del agua, mientras que el átomo de O del agua a su vez interacciona con dos átomos de H, con una distancia de enlace O-H de 0.97 Å y otra de 1.05 Å. El que las distancias O-H sean diferentes y más grandes que la distancia experimental O-H del agua de 0.958 Å,⁶⁶ se debe a que la interacción $\text{Al}_{\text{IV}}\text{-OH}_2$ se favorece por medio de la formación de un ión tipo hidronio, solo que en vez de presentar tres átomos de H, hay un átomo de Al_{IV} y dos átomos de H enlazados al átomo de O. Los resultados obtenidos, concuerdan con los reportados de A. Ionescu et al.¹³⁵ La adición de la segunda molécula de agua a la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se inicia a una distancia de 1.90 Å sobre un átomo de Al con coordinación cinco, Al_{V} , expuesto en la superficie. La adición de la segunda molécula de agua sobre el Al_{V} , genera una disgregación de la molécula de agua en OH^- y H^+ , donde el OH^- se adsorbe sobre el Al_{V} , mientras que el H^+ se adsorbe sobre un átomo de O de la superficie, mediante una interacción puenteada $-\text{Al-O(H)-Al}-$, al mismo tiempo que la primera molécula de agua adsorbida sobre el átomo de Al_{IV} sufre una disgregación de un H^+ el cual también interacciona con un átomo de O de la superficie de forma puenteada, $-\text{Al-O(H)-Al}-$, quedando el OH^- adsorbido sobre el Al_{IV} que después de la optimización de geometría cambia su coordinación a Al_{III} , pero ahora a una distancia de enlace de 1.75 Å. Esas interacciones puenteadas generan una gran estabilidad de la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual queda parcialmente hidroxilada, como se observa en la Figura 4.19a, es decir después de la adición de la segunda molécula de agua, se favorece una interacción doble Al-OH , indicativo de que el agua se adiciona a la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en forma disociada. Como se observa en la Figura 4.19a, la estructura final muestra una distancia promedio de Al-O de 2.04 Å de las interacciones $-\text{Al-O(H)-Al}-$ y una distancia de enlace promedio O-H de 0.99 Å. En este caso, no obstante que la distancia de Al-O es mayor a la distancia promedio Al-O del bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, también es factible que se lleve a cabo una quimisorción, debido a que las interacciones puenteadas, $-\text{Al-O(H)-Al}-$ le dan una gran estabilidad a este sistema.

Por otra parte, para la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 la adición de la primer molécula de agua se inició a una distancia de 2.21 Å de un átomo de Al con número de coordinación cinco, Al_V . En este caso, la adición de la primera molécula de agua genera una disgregación de la molécula de agua en iones OH^- y H^+ , lo que hace que la primera molécula de agua se adicione como OH^- al átomo de Al_V , y el protón H^+ se adicione a un átomo de O expuesto en la superficie. Después del proceso de optimización de geometría, la distancia de enlace Al-OH es de 1.73 Å, y la superficie sufre un reacomodo de sus átomos, ya que el Al_V donde se adicionó el OH^- ahora se transforma en Al_{IV} , ver Figura 4.18b. En este caso, la distancia del enlace Al-OH es de 1.73 Å la cual se encuentra dentro del rango de la distancia de enlace promedio Al-O del bulto de γ - Al_2O_3 , lo que nos indica que se lleva a cabo una quimisorción. La distancia de enlace entre el átomo de O de la superficie y el átomo de hidrógeno disgregado de la molécula de agua, es de 0.98 Å, la cual es ligeramente mayor a la distancia de enlace experimental de O-H del agua de 0.958 Å⁶⁶ La adición de la segunda molécula de agua a la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 se inició a 2.5 Å sobre un átomo de Al con coordinación cinco, Al_V , más expuesto. Después de la optimización de la geometría, la molécula de agua se adsorbe a través de la interacción $\text{Al}_V\text{-OH}_2$. En este caso, la estructura de la molécula de agua no sufre ninguna disgregación y queda adsorbida completamente sobre el átomo de Al_V , que ahora se transforma a Al_{VI} recuperando la geometría octaédrica del átomo de Al, Al_{Oh} . El enlace de $\text{Al}_V\text{-OH}_2$ es muy fuerte y estable debido a que se favorece una interacción tipo ión hidronio, solo que en vez de tres átomos de H, el O esta interactuando con dos átomos de H y un átomo de Al_V . La interacción de la primer molécula de agua no se modifica, queda adsorbida como OH^- sobre un átomo de Al_V y el H^+ disgregado queda adsorbido sobre un átomo de O de la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 , como se muestra en la Figura 4.19b. La distancia de enlace $\text{Al}_V\text{-OH}_2$ para la segunda molécula de agua adsorbida es de 1.98 Å, la cual se encuentra dentro de la distancia de enlace promedio Al-O del bulto de γ - Al_2O_3 , por lo que también se considera que se lleva a cabo una quimisorción, de acuerdo a lo establecido por A. Ionescu et al.¹³⁵

Finalmente, para la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 , la adición de la primera molécula de agua se inició a 1.99 Å sobre un átomo de Al con coordinación Al_{IV} , solo que en este caso, una vez más la molécula de agua se disgrega desde el principio, por lo que se adsorbe como OH^- sobre el átomo de Al_{IV} formando un enlace muy fuerte a una distancia de enlace $\text{Al}_{IV}\text{-O}$ de 1.74 Å, donde el átomo de Al, queda con coordinación cuatro Al_{IV} , mientras que el protón disgregado se adiciona a un átomo de O de la superficie que esta puenteado de forma -Al-O-Al- , pero al adicionarse el H^+ se favorece una interacción tipo hidronio, como -Al-O(H)-Al- , donde el átomo de O interacciona con dos átomos de Al y un átomo de H. La distancia promedio de enlace de Al-O es de 1.90 Å, mientras que la distancia de enlace O-H es de 0.97 Å. En toda la superficie hay un gran reacomodo de los átomos de Al, O, H en la γ - Al_2O_3 hidroxilada, por lo que tal vez en esta superficie se pueden formar huecos o vacancias que le confieren mayor estabilidad a la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 mediante interacciones tipo hidronio. En este caso la distancia de enlace Al-O de 1.74 Å se encuentra dentro de la distancia promedio Al-O del bulto de γ - Al_2O_3 , por lo que se puede establecer que la adsorción de una molécula de agua con la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 , también se puede llevar a cabo por medio de una quimisorción. En este caso, la distancia de enlace O-H es de 0.97 Å, muy parecida a la distancia experimental O-H del agua de 0.958 Å.⁶⁶ La adición de la segunda molécula de agua a la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 , se inició a una distancia Al-O de 3.62 Å sobre átomo de Al con coordinación Al_{IV} más expuesto, el cual se transforma a un átomo de Al con número de coordinación cinco Al_V . En este caso, la molécula de agua se adsorbe a una distancia de enlace Al-O de 2.01 Å, donde la molécula de agua se adsorbe completamente manteniendo su estructura, mediante una interacción -Al-OH_2 estabilizada por una interacción tipo hidronio, donde el átomo de O esta enlazado con un átomo de Al con coordinación cinco Al_V y dos átomos de H de la molécula de agua. Cabe señalar que la primer molécula de agua adsorbida se mantiene con la interacción Al-O y la interacción puenteada -Al-O(H)-Al- . Si bien es cierto que la distancia de enlace de 2.01 Å, es un poco mayor a la distancia de enlace promedio Al-O del bulto de γ - Al_2O_3 antes descrita, también se puede establecer que la adsorción de la segunda molécula de agua sobre la superficie (111)- de

la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se lleva a cabo a través de una quimisorción, debido que la interacciones puenteadas -Al-O(H)-Al- y -Al-OH_2 , le dan una gran estabilidad a este sistema. La distancia de enlace O-H entre el H^+ y el átomo de O de la superficie es de 0.98 Å a través de una interacción puenteadada -Al-O(H)-Al- , en este caso, la distancia promedio de enlace O-H de la interacción -Al-OH_2 es de 0.98 Å, todas estas distancias de enlace difieren un poco de la distancia de enlace experimental O-H del agua de 0.958 Å.⁶⁶

En resumen, podemos establecer que la optimización de geometría de las diferentes superficies, la (100)-, la (110)- y la (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una o dos moléculas de agua adsorbidas, presentan distancias de enlace Al-O, muy parecidas o cercanas a las distancias de enlace promedio Al-O del bulbo de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que favorece una quimisorción, de acuerdo a lo establecido por A. Ionescu et al.,¹³⁵ y M.Digne et al.,¹⁴⁵ en su estudio de acidez y basicidad de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

4.12 Energía total, energía HOMO energía LUMO y gap electrónico $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una y dos moléculas de agua

Los resultados de la energía y propiedades electrónicas de interacción entre las diferentes superficies (100)-, (110)-, (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se muestran en la Tabla 4.7

Tal como se muestra en la Tabla 4.7, la energía total de las superficies se ve modificada por la adición de una o dos moléculas de agua. La adición de moléculas de agua a las superficie (100)-, (110)-, (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presentan un gap electrónico variable. La diferencia de energía entre el orbital HOMO y el orbital LUMO disminuyen cuando se agrega una molécula de agua, mientras que aumentan cuando se adicionan dos moléculas de agua y casi alcanzan el valor de gap HOMO-LUMO de las superficies solas, esto nos habla de la diferente reactividad que presentan las superficies (100)-, (110)-, (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cuando están hidroxiladas. No obstante, el gap electrónico $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ no se ve modificado en gran proporción, más bien se mantiene con un

valor entre 3.4 eV y 4.3 eV, que nos indica que las superficies hidroxiladas mantienen un carácter de semiconductor.

Tabla 4.7 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap Δ_{H-L} de las superficies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ solas con una capa de óxido de aluminio, así como con una y dos moléculas de agua adsorbidas

Superficie_ # de moléculas de agua	E_{TOTAL} (Ha)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Δ_{H-L} (eV)
(100)	-5687.805575	-7.209	-3.188	4.021
(100)_1	-5764.351402	-6.810	-2.930	3.880
(100)_2	-5840.893039	-7.189	-2.865	4.324
(110)	-5687.812822	-6.854	-3.404	3.450
(110)_1	-5764.355701	-6.437	-3.056	3.381
(110)_2	-5840.866069	-6.609	-2.828	3.781
(111)	-5687.869550	-7.229	-3.211	4.018
(111)_1	-5764.447072	-6.863	-2.878	3.985
(111)_2	-5840.924283	-6.657	-2.652	4.005

4.13 Energía de adsorción de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una y dos moléculas de agua

Debido a que la optimización de geometría de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una y dos moléculas de agua, muestra que la distancia de enlace Al-O es del orden de la distancia de enlace promedio Al-O del bulto de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo que muestra que en todos los casos se favorece una quimisorción, determinamos el valor de la energía de adsorción o quimisorción (E_{ads}), de estos sistemas, que nos indica la estabilidad y la energía con que están adsorbidas las moléculas de agua en las superficies (100)-, (110)- y (111)- de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La energía de adsorción, se determinó mediante la expresión:

$$E_{ads} = E_{(Superficie + Agua)} - E_{(Superficie)} - E_{(H_2O sola)}$$

donde;

$E_{(Superficie+Agua)}$: Energía total del sistema, Superficie (100)⁻ ó (110)⁻ ó (111)⁻ de la $\gamma-Al_2O_3 + H_2O$

$E_{(Superficie)}$: Energía total del sistema, Superficie (100)⁻ ó (110)⁻ ó (111)⁻ de la $\gamma-Al_2O_3$

$E_{(H_2O sola)}$: Energía total únicamente de la molécula de agua

La Tabla 4.8 muestra los resultados de la energía de adsorción, E_{ads} , de los sistemas, superficie + nH_2O , estudiados en este trabajo de tesis. Como se puede ver en la Tabla 4.8, la adición de una molécula de agua a la superficie (100)- de la $\gamma-Al_2O_3$ presenta una energía de adsorción de -68.20 Kcal/mol o -285.30 KJ/mol, mientras que la adición de dos moléculas de agua muestra una energía de adsorción de -133.77 Kcal/mol o -559.60 KJ/mol. Por otra parte, la adición de una molécula de agua a la superficie (110)- de la $\gamma-Al_2O_3$ muestra una energía de adsorción de -66.35 Kcal/mol o -277.56 KJ/mol, mientras que la adición de una segunda molécula de agua a la superficie (110)- de la $\gamma-Al_2O_3$ presenta una energía de -112.30 Kcal/mol o -469.78 KJ/mol. Como puede observarse no hay mucha diferencia en las E_{ads} entre las superficies (100)- y (110)- de la $\gamma-Al_2O_3$ con una y dos moléculas de agua, ya que la primera adición de agua es de ~ 70 Kcal/mol y la segunda adición es menos del doble de la primera adición, es decir de ~ 120 Kcal/mol.

En donde sí hay una diferencia mayor es en la adición de una y dos moléculas de agua sobre la superficie (111)- de la $\gamma-Al_2O_3$, ya que la adición de la primera molécula de agua es de -88.09 Kcal/mol o -368.50 KJ/mol y la adición de la segunda molécula de agua es -113.23 Kcal/mol o -473.68 KJ/mol. En esta superficie, la energía de adsorción es mayor que en las otras dos superficies, la (100)- y la (110)- de la $\gamma-Al_2O_3$. Con los resultados de energía de adsorción obtenidos, una vez más, queda demostrado que cada superficie de la $\gamma-Al_2O_3$

presenta una reactividad diferente. Estos valores de E_{ads} muy negativos, indican que la adición de una o dos moléculas de agua a las diferentes superficies (100)-, (110)-, y (111)- de la γ - Al_2O_3 , se lleva a cabo a través de una quimisorción, como ya lo había planteado A. Ionescu et al.¹³⁵ y M. Digne et al.¹⁴⁵

Tabla 4.8 Energía de adsorción de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 con una y dos moléculas de H_2O

Superficie	E_{TOTAL} Superficie (Ha)	Superficie · nH_2O (Ha)	E_{TOTAL} Superficie · nH_2O (Ha)	E_{ads} (Kcal/mol)	E_{ads} (KJ/mol)
(100)-	-5687.805575	(100)- $Al_{16}O_{24} \cdot H_2O$	-5764.351402	-68.20	-285.30
		(100)- $Al_{16}O_{24} \cdot 2H_2O$	-5840.893039	-133.77	-559.60
(110)-	-5687.812822	(110)- $Al_{16}O_{24} \cdot H_2O$	-5764.355701	-66.35	-277.56
		(110)- $Al_{16}O_{24} \cdot 2H_2O$	-5840.866069	-112.30	-469.78
(111)-	-5687.86955	(111)- $Al_{16}O_{24} \cdot H_2O$	-5764.447072	-88.09	-368.50
		(111)- $Al_{16}O_{24} \cdot 2H_2O$	-5840.924283	-113.23	-473.68
Agua sola	-76.437141				

4.14 Gap HOMO-LUMO y la DOS de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 con una molécula de agua adsorbida

Como se estableció anteriormente, la diferencia HOMO-LUMO, es equivalente a la diferencia entre la BV y la BC, con la que se puede definir el gap electrónico Δ_{H-L} o brecha electrónica y se relaciona estrechamente con la DOS. Con el objetivo de entender cómo se modifica el gap electrónico Δ_{H-L} de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 , cuando se adsorbe una molécula de agua, hemos estudiado la DOS de las diferentes superficies de la γ - Al_2O_3 con una molécula de agua adsorbida. Para efectos de comparación, hemos incluido en la Figura 4.20, en la Figura 4.21 y en la Figura 4.22 la DOS

para las superficies solas y las superficies con una molécula de agua adsorbida. En términos generales y con base a las figuras antes mencionadas y a la Tabla 4.7 se puede observar que cuando adicionamos una molécula de agua, el gap electrónico Δ_{H-L} o la brecha, disminuye ligeramente de 4.02 eV a 3.88 eV para la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que para la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el gap electrónico disminuye de 3.45 eV a 3.38 eV y para la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la brecha disminuye de 4.02 eV a 3.99 eV, es decir en todos los casos el gap electrónico disminuye muy poco, del orden 0.1 eV, esto indica que se mantiene el carácter semiconductor de todas las superficies.

Analizando la DOS de cada una de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con una molécula de agua adsorbida, en las Figuras 4.20b, 4.21b y 4.22b vemos que hay algunas diferencias, que a continuación describimos. Para la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observa que las BV cercana y lejana al nivel de Fermi, así como la BC presentan casi la misma forma, salvo por la aparición de un pequeño pico adicional a 8.8 eV junto a la BV cercana al nivel de Fermi, donde se observa la contribución de los estados electrónicos *s* y *p* de la molécula de agua. En la BV lejana al nivel de Fermi los estados electrónicos que más contribuyen son de los estados electrónicos *s*, mientras que en la BV cercana al nivel de Fermi los estados electrónicos que más contribuyen son los *p*. Cabe señalar, que en la BC la contribución de los estados electrónicos *s* aumenta ligeramente y la contribución de los estados electrónicos *p* disminuye ligeramente. En la BV cercana al nivel de Fermi, gráficamente se observa una distribución equitativa, de acuerdo a la magnitud de los dos picos, de igual tamaño, asignados a los átomos de Al con coordinación menor, Al_{III} y Al_{IV} , mientras que el pico asignado al átomo de Al_V su contribución aumenta y el pico asignado al átomo de Al_{VI} su contribución también aumenta, esto es una consecuencia del cambio de coordinación que sufren los átomos de Al en la superficie al adsorberse una molécula de H_2O neutra, a través de una interacción $-\text{Al}-\text{OH}_2$ y también a la naturaleza misma de la superficie ya que esta se corta del bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde están presentes átomos de Al_{IV} y Al_{VI} . La asignación de los picos en la DOS es con base a lo reportado por R. Lizárraga et al.¹³³

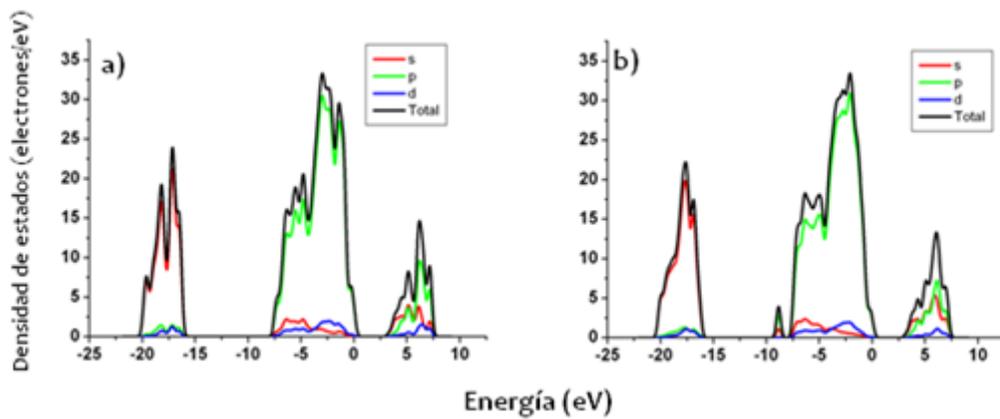


Figura 4.20 DOS total para la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 : **a)** Superficie sola; **b)** Superficie con una molécula de agua adsorbida

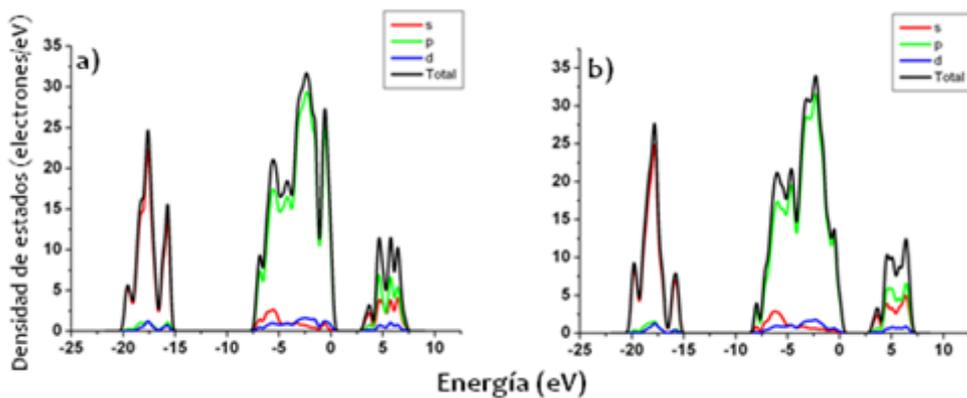


Figura 4.21 DOS total para la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 : **a)** Superficie sola; **b)** Superficie con una molécula de agua adsorbida

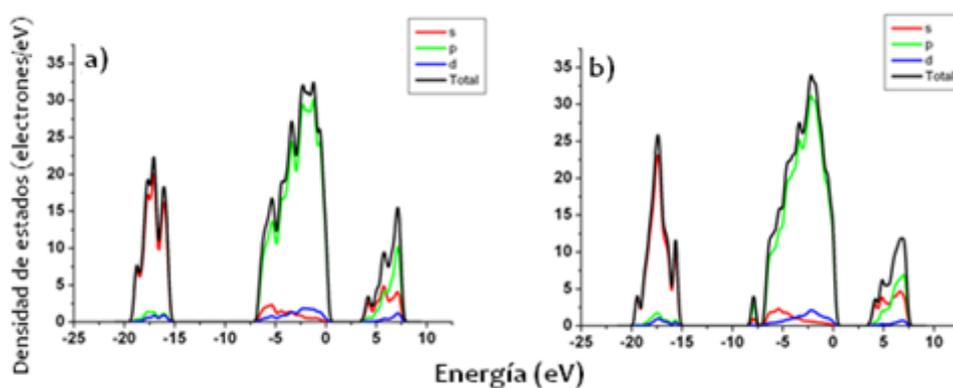


Figura 4.22 DOS total para la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 : **a)** Superficie sola; **b)** Superficie con una molécula de agua adsorbida

La DOS de la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 con una molécula de agua adsorbida, se muestra en la Figura 4.21b, donde se observa que también hay algunas diferencias significativas, como en la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 . En la Figura 4.21b, se observa que las BV cercana y lejana al nivel de Fermi, así como la BC presentan formas diferentes, con respecto a la Figura 4.21a que muestra la DOS de la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 sin adsorción de agua. En este caso, en la BV cercana al nivel de Fermi aparece un pico adicional a 8.04 eV, pero contenida en la BV, este pico no está separado de la BV cercana al nivel de Fermi y se le puede asignar a la contribución de estados electrónicos de la molécula de agua en su forma disgregada. La BV superior muestra que los estados electrónicos que más contribuyen son los estados electrónicos p , mientras que en la BV lejana al nivel de Fermi los estados electrónicos que más contribuyen son estados electrónicos s . Similarmente al caso anterior, en la BC la contribución de los estados electrónicos s aumenta y la de los estados electrónicos p disminuye ligeramente. En la BV cercana al nivel de Fermi, en los dos siguientes picos consecutivos al pico asignado a la molécula de agua disgregada, se muestra la contribución de estados electrónicos de los átomos de aluminio Al_{Td} . El siguiente pico que muestra una especie de hombro se asigna a la contribución de estados electrónicos de los átomos de aluminio Al_V , mientras que el último pico asignado a la contribución de estados electrónicos de los átomos de aluminio Al_{Oh} disminuye con respecto a la DOS de la superficie sin agua, debido a la disminución de estados electrónicos p por la presencia de un ion OH^- adsorbido sobre un átomo de Al cuya coordinación después de la adsorción es de Al_V . En este caso, la modificación en la intensidad de los picos del átomo de Al, lo atribuimos al cambio de coordinación que sufren los átomos de Al en la superficie al adsorberse una molécula de H_2O en forma disgregada en OH^- y H^+ . El OH^- se adsorbe sobre un átomo de Al y el H^+ sobre un átomo de O de la superficie. La asignación de los picos en la DOS es con base a lo reportado por R. Lizárraga et al.¹³³

Para finalizar este análisis de la DOS, la Figura 4.22b muestra la DOS de la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 con una molécula de agua adsorbida, en donde se puede observar que hay algunas diferencias, como en la superficies (100)- y (110)- de la γ - Al_2O_3 . En la Figura 4.22b, se observa que las BV cercana y lejana

al nivel de Fermi, así como la BC presentan formas muy diferentes. En este caso, en la BV cercana al nivel de Fermi aparece un pequeño pico adicional a 8.3 eV, que también está separado de la BV como en la superficie (100)- de la γ -Al₂O₃. En este pequeño pico se observa la contribución de los estados electrónicos *s* y *p* de la molécula de agua, mientras que el pico mayor de la BV cercana al nivel de Fermi también se observa la contribución de los estados electrónicos *p* de manera considerable. En la BC, la contribución de los estados electrónicos *s* y *p* disminuye. En la BV cercana al nivel de Fermi, debido al gran cambio en la contribución de estados electrónicos de los átomos de Al con diferente coordinación al adsorberse una molécula de agua, los picos asignados a los átomos de Al con coordinación tres, Al_{III}, prácticamente desaparecen, mientras que los siguientes dos picos asignados a las contribuciones de los estados electrónicos de los átomos de Al_{IV} y Al_V aumentan con respecto a la superficie sin molécula de agua adsorbida. En este caso, la modificación en la intensidad de los picos y contribución de los átomos de Al, se atribuye al cambio de coordinación que sufren los átomos de Al en la superficie al adsorberse la molécula de H₂O en forma disgregada en OH⁻ y H⁺. En esta superficie, el ión OH⁻ se adsorbe sobre un átomo de Al mientras que el ión H⁺ sobre un átomo de O. Cabe señalar, que este O de la superficie está puenteado entre dos átomos de Al, favoreciéndose una interacción tipo -Al-O(H)-Al-, antes descrita. Una vez más, la asignación de los picos en la DOS es con base a lo reportado por R. Lizárraga et al.¹³³

Con los resultados de la DOS obtenidos para las superficies con una molécula de H₂O adsorbidas, se confirma una vez más que cada superficie (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃, presenta una reactividad diferente.

4.15 Adsorción y desorción de moléculas de agua en las superficies

(100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃

Como se ha establecido anteriormente, las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃ presentan una reactividad diferente frente a una o dos moléculas de agua. Experimentalmente se sabe que la reactividad de la γ -Al₂O₃ se debe a

que su superficie está altamente hidroxilada, existiendo hoy en día controversia sobre el grado de hidroxilación óptimo de las superficies de la γ -Alúmina,¹⁴⁶ es decir cuántos grupos OH^- pueden recubrir completamente la superficie de la γ - Al_2O_3 , por lo que en una segunda etapa de este trabajo de tesis se adicionaron n -moléculas de agua ($n\text{H}_2\text{O}$) de manera aleatoria, es decir, no dirigida, sobre cada una de las superficies de la γ - Al_2O_3 .

4.16 DMBO de la adsorción de moléculas de $n\text{H}_2\text{O}$ en las superficies

(100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3

Parte de este estudio se realizó con cálculos de dinámica molecular cuántica Born-Oppenheimer (DMBO). En este caso, se hizo un estudio sistemático sobre la hidroxilación-deshidroxilación de cada superficie de la γ - Al_2O_3 . Para la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 se adicionaron diez moléculas de agua, es decir $n=10$, para (110)- de la γ - Al_2O_3 se adicionaron doce moléculas de agua, es decir $n=12$ y para la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 se adicionaron 10 moléculas de agua, es decir $n=10$. La optimización de geometría con DMBO muestra que no todas las moléculas de aguas con $n=10$ o $n=12$ se adsorben completamente. Cabe señalar, que en este caso la optimización de geometría es parcial, ya que solo se optimizó el número aguas adicionadas, más no la superficie de la γ - Al_2O_3 .

En la Figura 4.23, vemos que en todas las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 , se adsorben solamente 3 moléculas de agua, $n=3$. La distancia de interacción Al-OH, entre las moléculas de agua y la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 es de 1.84 Å, para la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 la distancia de interacción Al-OH es de 1.78 Å, mientras que en la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 la distancia de interacción Al-OH es de 1.73 Å. Tal como se observa en la Figura 4.23 hay algunas moléculas de agua que bien podrían adsorberse, pero están a distancias ligeramente mayores a las descritas.

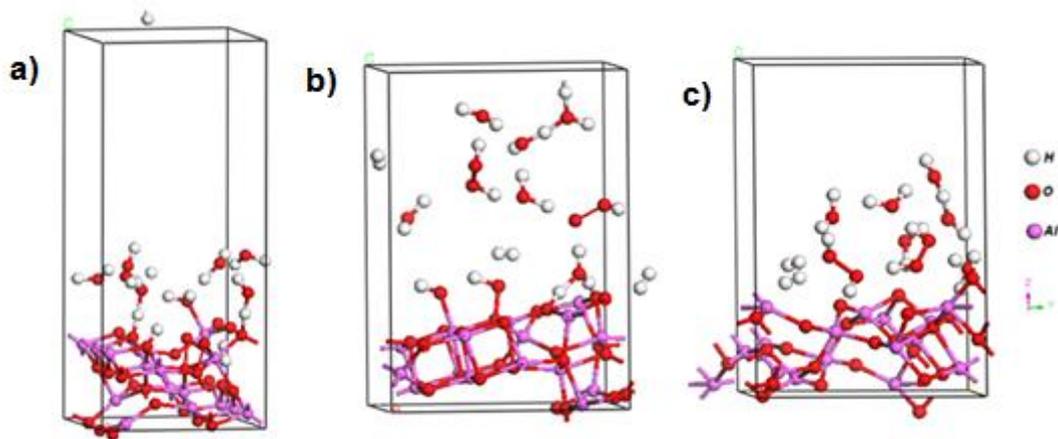


Figura 4.23 Geometrías optimizadas de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con diez y doce moléculas de agua: **a)** Superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** Superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **c)** Superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Por otra parte, el gap electrónico en estos sistemas es un poco mayor, así para la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con $n=10$ y tres moléculas de agua adsorbidas es de 4.14 eV, para la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con $n=12$ y tres moléculas de agua adsorbidas el gap electrónico de la superficie es de 4.49 eV, y para la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con $n=10$ y tres moléculas de agua adsorbidas el gap electrónico de la superficie es de 5.42 eV. Es decir el gap electrónico para los tres sistemas estudiados con DMBO tiende a presentar un carácter tipo aislante, cuando se adsorben más de dos moléculas de agua.

4.17 Adsorción de $n\text{H}_2\text{O}$ en las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con cálculos de estructura electrónica

Para conocer cuántas moléculas de agua se pueden adsorber de manera más efectiva, para cada una de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se realizaron cálculos de estructura electrónica, donde se optimiza todo el sistema, es decir, se optimiza completamente el sistema formado por cada una de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con $n\text{H}_2\text{O}$, donde $n=5$ para la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $n=4$ para la superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $n=5$ para la superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para la optimización de estas estructuras, se consideraron los siguientes

parámetros de celda de cada superficie: para la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 , $a=8.413 \text{ \AA}$, $b=8.068 \text{ \AA}$, $c=19 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=\gamma= 90^\circ$; para la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 , $a=8.068 \text{ \AA}$, $b= 10.099 \text{ \AA}$, $c= 19 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, y $\gamma=90.33^\circ$ y para la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 , $a= 10.099 \text{ \AA}$, $b=9.861 \text{ \AA}$, $c= 19 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=71.45^\circ$. En cada una de las superficies estudiadas se aumentó el parámetro de red c a 19 \AA , para generar un vacío suficiente y con ello darle a las moléculas de agua mayor libertad para moverse y adsorberse sobre las superficies de la γ - Al_2O_3 . Las demás moléculas de agua, cinco, ocho y cinco, respectivamente, se eliminaron debido a que se encontraban muy alejadas de la superficie de la γ - Al_2O_3 .

La Figura 4.24 muestra la estructura optimizada para estos sistemas. En este caso, se observa que para la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 se adsorben cinco moléculas de agua, para la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 se adsorben cuatro moléculas de agua y para la para la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 se adsorben cinco moléculas de agua.

La Tabla 4.9 y la Figura 4.24 muestran los resultados obtenidos después de la optimización de geometría con cálculos de estructura electrónica. Los resultados de energía de acuerdo a la Tabla 4.9 muestran que la energía del orbital HOMO es la que más se modifica, mientras que la energía del orbital LUMO casi no presenta variación. En este caso, el gap electrónico se encuentra dentro del rango de un sistema entre aislante y semiconductor, de 4.48 eV para la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 , de 3.29 eV para la superficie (110)- de γ - Al_2O_3 y de 3.81 eV para la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 .

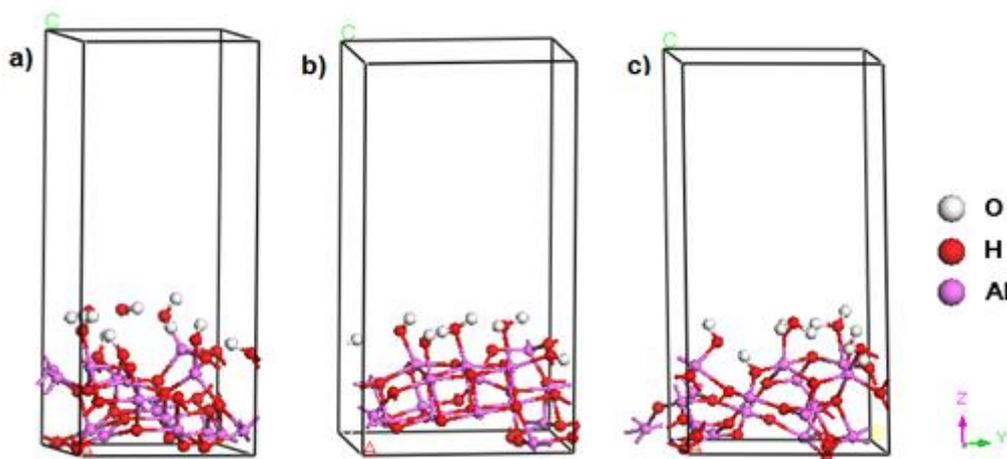


Figura 4.24 Geometría optimizada con cálculos de estructura electrónica de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con $n\text{H}_2\text{O}$: **a)** Superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con cinco moléculas de agua; **b)** Superficie (110)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con cuatro moléculas de agua; **c)** Superficie (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con cinco moléculas de agua

Tabla 4.9 Energía total, energía del HOMO, energía del LUMO y energía del gap $\Delta_{\text{H-L}}$ para las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la optimización de geometría con cálculos de estructura electrónica.

Superficie	E_{TOTAL} (Ha)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta_{\text{H-L}}$ (eV)	$n\text{H}_2\text{O}$
(100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-6070.330738	-7.029	-2.550	4.479	5
(110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5993.822526	-5.797	-2.507	3.290	4
(111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-6070.309131	-6.572	-2.764	3.808	5

La Figura 4.24a muestra la optimización de geometría de la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 con cinco moléculas de agua, que se adsorbieron como iones OH^- sobre átomos de Al con coordinación tres y cuatro, Al_{III} , y Al_{IV} , generando en algunos casos un cambio de coordinación a cuatro y cinco, Al_{IV} y Al_{V} . La adsorción de los OH en la superficie se lleva a cabo a una distancia Al-O entre 1.75 Å y 1.83 Å, mostrándose mayor distancia de enlace en el átomo de aluminio con mayor coordinación. Los protones correspondientes se adsorben sobre los átomos de O más expuestos de la superficie de la γ - Al_2O_3 a distancias de enlace O-H dentro del rango de valores de 1.0 Å y 1.07 Å. Las distancias de enlace Al-O están dentro del rango de la distancia inter-planar Al-O del bulto de la γ - Al_2O_3 , por lo que se puede decir que en este caso se puede llevar a cabo una quimisorción, mientras que las distancias de enlace O-H son ligeramente mayores a la distancia experimental de agua, antes descrita. La adsorción de las moléculas en este caso se lleva a cabo de manera disociada, similar a la adsorción de dos moléculas de agua, discutido anteriormente. Esto nos lleva a establecer que cuando se adsorben dos o más moléculas de agua, esto se lleva a cabo de manera disociada.

La Figura 4.24b muestra la optimización de geometría de la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 con cuatro moléculas de agua. En este caso la adsorción de moléculas de agua sobre la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 se lleva a cabo mediante la adsorción de dos moléculas de agua neutras sobre átomos de Al_{IV} y Al_{V} , que se convierten en átomos de aluminio con coordinación seis u octaédrico Al_{Oh} y la adsorción de dos moléculas de agua en forma disociada como iones OH^- , cada uno sobre un Al_{V} , que se convierten a átomos de Al_{V} y Al_{VI} , mientras que los dos iones H^+ se adsorben sobre átomos de O expuestos de la superficie de la γ - Al_2O_3 . Las distancias Al-O de las aguas adsorbidas como iones OH^- es de entre 1.77 Å y 1.83 Å siendo mayor la distancia entre más coordinado se encuentre el átomo de Al, mientras que para la adición de las moléculas de agua neutras la distancia Al-O es de entre 1.98 Å y 2.10 Å. En este caso, se observa que cuando la adsorción se lleva a cabo como moléculas neutras o como moléculas de agua disociadas, las distancias de enlace Al-O son mayores que la distancia inter-planar Al-O del bulto de la γ - Al_2O_3 , mientras que las distancias de enlace O-H se encuentran en un rango de 0.97 Å y 1.07

Å. En este caso la distancia O-H está dentro del rango de la distancia experimental de agua, antes discutida.

Finalmente la Figura 4.24c muestra la adsorción de cinco moléculas de agua sobre la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 . En este sistema se adsorbieron cuatro moléculas de agua y una molécula de agua está estabilizando al sistema a través de un puente de hidrógeno a una distancia de enlace de 1.83 Å. La adsorción de las cuatro moléculas de agua, se lleva a cabo mediante la adsorción de una molécula neutra y tres moléculas de agua de manera disociada. La adsorción de la molécula de agua neutra es sobre un átomo de Al_{IV} , el cual no se modifica su coordinación porque en la red de γ - Al_2O_3 se rompe la secuenciación del enlace $-\text{Al}-\text{O}-\text{Al}-$. La adición de los iones OH^- es sobre átomos de Al_{IV} que, que cambian su coordinación a Al_V . La distancia promedio de OH sobre un átomo de aluminio Al-O es de 1.83 Å y la distancia de la adición de molécula neutra sobre un átomo de Al, $\text{Al}-\text{OH}_2$ es de 1.99 Å. La distancia de enlace O-H está dentro del rango de 0.97 Å y 1.07 Å y son similares a la distancia experimental de agua, antes descrita. Como puede observarse, en este caso también las distancias de enlace Al-O son cercanas o similares a la distancia de enlace inter-planar Al-O del bulto de la γ - Al_2O_3 , por lo que también se puede establecer que hay quimisorción o una adsorción muy fuerte.

Con base a los resultados antes descritos, se puede establecer que la adición de moléculas de agua, puede hidroxilar fácilmente a todas las superficies de la γ - Al_2O_3 estudiadas en este trabajo de tesis, donde en la mayoría de los casos, las aguas se adsorben como iones OH^- sobre los átomos de Al expuestos y en algunos casos como agua neutra. A partir de las distancias de enlace Al-O entre el agua y las superficies de γ - Al_2O_3 se puede establecer que cuando la adición del agua se realiza en átomos de Al que sí cambian su geometría son las superficies que más fácilmente se deshidrataran debido a que presenta una mayor distancia de enlace, Al-O. Esta distancia enlace, Al-O, es mayor entre más coordinado se encuentre el átomo de Al sobre el que se adsorbe la molécula de agua.

4.18 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap electrónico $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con n moléculas de agua

La Tabla 4.10 muestra la energía total, la energía HOMO, la energía LUMO y el gap electrónico $\Delta_{\text{H-L}}$ para las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con $n\text{H}_2\text{O}$ adsorbidas después de la optimización de geometría con estructura electrónica. Como puede observarse la energía del orbital LUMO casi no cambia, la que cambia un poco es la energía de orbital HOMO, mientras que el gap electrónico $\Delta_{\text{H-L}}$, para la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se abre un poco hacia un valor característico de un material aislante, sobre todo cuando se quedan adsorbidas más de dos moléculas de agua, ya que cuando solo hay una molécula de agua adsorbida su gap electrónico $\Delta_{\text{H-L}}$ disminuye a un valor de 2.80 eV característico de un semiconductor. Para las superficies (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el gap electrónico $\Delta_{\text{H-L}}$ se mantiene dentro del rango de valores de un semiconductor, sin importar el número de aguas que se adsorben, esto muestra que las superficies hidroxiladas muestran también una reactividad diferente.

Tabla 4.10 Energía total, energía del HOMO, energía del LUMO y energía del gap Δ_{H-L} para las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de la optimización de geometría con cálculos de estructura electrónica eliminando una a una las moléculas de agua.

Superficie	E_{TOTAL} (Ha)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Δ_{H-L} (eV)	$n\text{H}_2\text{O}$
(100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-6070.330738	-7.029	-2.550	4.479	5
(100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5993.924417	-7.287	-2.338	4.949	4
(100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5917.450991	-7.039	-2.453	4.586	3
(100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5840.909853	-7.251	-2.669	4.582	2
(100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5764.337765	-6.424	-3.628	2.796	1
(110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-6070.335061	-5.520	-2.445	3.075	5
(110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5993.822526	-5.797	-2.507	3.290	4
(110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5917.351111	-6.009	-2.652	3.357	3
(110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5840.852994	-6.319	-2.895	3.424	2
(110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5764.371339	-6.230	-3.000	3.230	1
(111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-6070.309131	-6.572	-2.764	3.808	5
(111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5993.848509	-6.443	-2.636	3.807	4
(111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5917.376962	-6.757	-2.890	3.867	3
(111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5840.857857	-6.622	-3.005	3.617	2
(111)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	-5764.331756	-6.582	-3.314	3.268	1

Por otra parte, como puede observarse en la Figura 4.25, después de la adsorción de tres moléculas, el gap electrónico Δ_{H-L} casi no cambia, se mantiene constante, pero siempre a un valor de gap electrónico menor que 5 eV, para todas las superficies. Con los resultados obtenidos, podemos establecer que a partir de la adsorción de tres moléculas de agua se pueden alcanzar el mayor recubrimiento de hidroxilación de las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ya que con esta cantidad de moléculas de agua aún prevalece un carácter semiconductor en todas las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudiadas

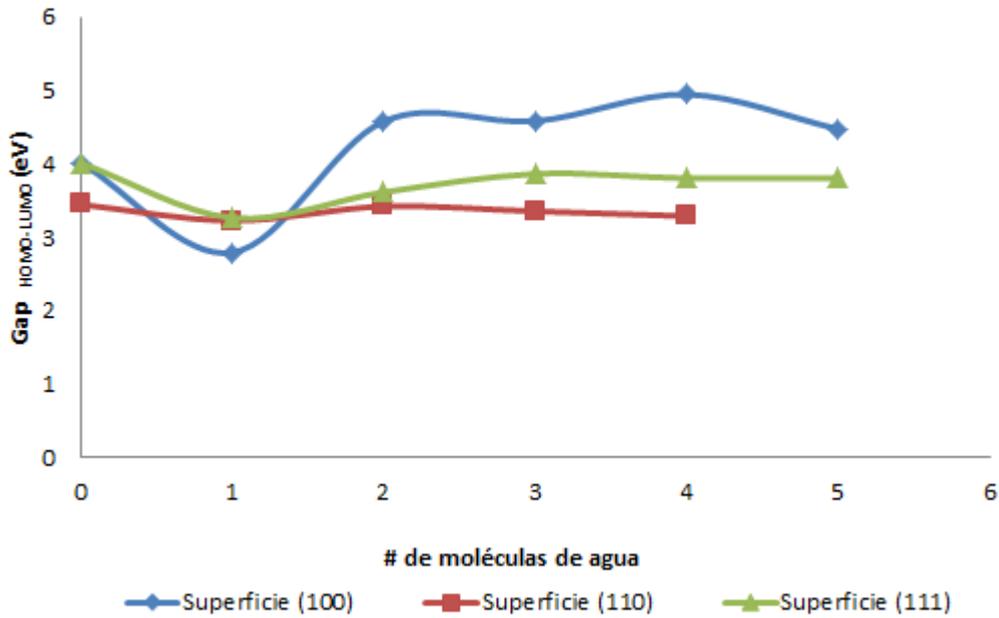


Figura 4.25 Gap electrónico HOMO-LUMO con respecto al número de moléculas de agua adsorbidas

4.19 Energía de adsorción-desorción de moléculas de nH_2O en las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma-Al_2O_3$

Con base a los resultados anteriores donde se mostró que cada una de las superficies de la $\gamma-Al_2O_3$ se encuentra hidroxilada de manera diferente, también hemos calculado la energía de adsorción-desorción.

Para conocer la energía de adsorción-desorción, se realizó un estudio detallado de adsorción-desorción de los grupos OH^- o de hidratación-deshidratación de las superficies de la $\gamma-Al_2O_3$, mediante la siguiente expresión:

$$\Delta E_{Sistema} = [E_{Total\ de\ la\ Superficie} + nH_2O - E_{Total\ del\ la\ superficie\ sola}]$$

$$\Delta E_{des-hidroxilación\ ó\ des-hidratación} = [\Delta E_{Sistema} - E_{Total\ de\ nH_2O}]$$

donde:

$$\Delta E_{Sistema} = \text{Diferencia de energía del sistema}$$

$$E_{Total\ de\ la\ superficie + nH_2O} = \text{Energía total de la superficie} + nH_2O$$

$E_{Total\ de\ la\ superficie\ sola} = Energía\ total\ de\ la\ superficie\ sola$

$\Delta E_{des-hidroxiación\ ó\ des-hidratación}$

= Diferencia de energía entre el sistema y la superficie con n moléculas de agua

$E_{Total\ de\ n\ H_2O} = Energía\ total\ de\ n\ H_2O$

Las energías totales se obtienen de la optimización de las estructuras con cálculos de estructura electrónica. Para calcular la diferencia de energía del sistema $\Delta E_{des-hidroxiación}$ o $\Delta E_{des-hidratación}$ se fue eliminando una a una las moléculas de las nH_2O adsorbidas hasta dejar a la superficie de $\gamma-Al_2O_3$ completamente deshidratada o deshidroxilada. En la Tabla 4.11 se muestran los resultados obtenidos de las energías de adsorción-desorción de los sistemas estudiados, mientras que la Figura 4.26 muestra la diferencia de energía de des-hidroxiación con respecto al número de moléculas de agua que se fueron eliminando de la superficie de la $\gamma-Al_2O_3$.

Como se observa en la Tabla 4.11 y Figura 4.26, en términos generales para des-hidroxiar a la superficie (100)- de la $\gamma-Al_2O_3$ se gasta mayor energía, con respecto a las superficies (110)- y (111)- de la $\gamma-Al_2O_3$. Para la superficie (100)- de la $\gamma-Al_2O_3$ eliminar una molécula de agua cuesta -56.5 kcal/mol, mientras que para eliminar las cuatro moléculas de agua se necesita -232.2 Kcal/mol. Eliminar una molécula de agua de la superficie (110)- de la $\gamma-Al_2O_3$ cuesta -75.3 kcal/mol, mientras que para eliminar las cuatro moléculas de agua adsorbidas se requieren -163.2 kcal/mol. Para la superficie (111)- de la $\gamma-Al_2O_3$, eliminar una molécula de agua cuesta -12.6 kcal/mol, mientras que para eliminar las cuatro moléculas de agua adsorbidas se requieren -144.33 kcal/mol. Esto indica claramente, que la adsorción de agua en la superficies (100)- de la $\gamma-Al_2O_3$ es más fuerte y para eliminar o des-hidroxiar esta superficie se requiere mayor energía, mientras que para las superficies (110)- y (111)- de la $\gamma-Al_2O_3$, las moléculas de agua también están adsorbidas pero para des-hidroxiar a estas superficies se requiere menos energía.

Por otra parte, la Figura 4.26 muestra el comportamiento antes descrito de la des-hidroxiación de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma-Al_2O_3$, donde

se observa claramente que la adsorción de las moléculas de agua en la superficie (100)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es más fuerte, porque la diferencia de energía de adsorción es más profunda con respecto a las superficies (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Todos los análisis de reactividad antes descritos, orbital HOMO, orbital LUMO, densidad de carga, funciones de Fukui, densidad de estados, nos permiten entender la implicación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como catalizador y como soporte de catalizadores con características muy particulares, ya que se puede comportar como ácido o como base de Lewis, dependiendo del ambiente que le rodea.¹⁴⁶ Esto nos ayudará a entender cómo se lleva a cabo la interacción entre la fase activa de MoS_2 y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la preparación del catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, con lo cual se cumplen los objetivos de este trabajo de tesis.

Tabla 4.11 Energía total y energía de hidroxilación-deshidroxilación de las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃ con n H₂O.

Superficie	E _{TOTAL} , (Ha)	Superficie •nH ₂ O	E _{TOTAL} , (Ha)	ΔE _{Sistema} , (Ha)	ΔE _{de-hidro} , (Ha)	ΔE _{de-hidro} , (eV)	ΔE _{de-hidro} , (kcal/mol)	ΔE _{de-hidro} , (kJ/mol)
(100_1) Al ₁₆ O ₂₄	-5687.805575	(100)- Al ₁₆ O ₂₄ .H ₂ O	-5764.337765	-76.532190	-0.09	-2.45	-56.48	-236.31
		(100)- Al ₁₆ O ₂₄ .2H ₂ O	-5840.909853	-153.104278	-0.23	-6.26	-144.33	-603.88
		(100)- Al ₁₆ O ₂₄ .3H ₂ O	-5917.450991	-229.645416	-0.33	-8.98	-207.08	-866.42
		(100)- Al ₁₆ O ₂₄ .4H ₂ O	-5993.924417	-306.118842	-0.37	-10.07	-232.18	-971.44
		(100)- Al ₁₆ O ₂₄ .5H ₂ O	-6070.330738	-382.525163	-0.34	-9.25	-213.35	-892.66
(110_1) Al ₁₆ O ₂₄	-5687.812822	(110)- Al ₁₆ O ₂₄ .H ₂ O	-5764.371339	-76.558517	-0.12	-3.27	-75.3	-315.06
		(110)- Al ₁₆ O ₂₄ .2H ₂ O	-5840.852994	-153.040172	-0.17	-4.63	-106.68	-446.35
		(110)- Al ₁₆ O ₂₄ .3H ₂ O	-5917.351111	-229.538290	-0.23	-6.26	-144.33	-603.88
		(110)- Al ₁₆ O ₂₄ .4H ₂ O	-5993.822526	-306.009704	-0.26	-7.08	-163.15	-682.62
(111_1) Al ₁₆ O ₂₄	-5687.869550	(111)- Al ₁₆ O ₂₄ .H ₂ O	-5764.331756	-76.462206	-0.02	-0.54	-12.55	-52.510
		(111)- Al ₁₆ O ₂₄ .2H ₂ O	-5840.857857	-152.988306	-0.11	-2.99	-69.03	-288.82
		(111)- Al ₁₆ O ₂₄ .3H ₂ O	-5917.376962	-229.507411	-0.20	-5.44	-125.5	-525.09
		(111)- Al ₁₆ O ₂₄ .4H ₂ O	-5993.848509	-305.978958	-0.23	-6.26	-144.33	-603.88
		(111)- Al ₁₆ O ₂₄ .5H ₂ O	-6070.309131	-382.439581	-0.25	-6.8	-156.88	-656.39

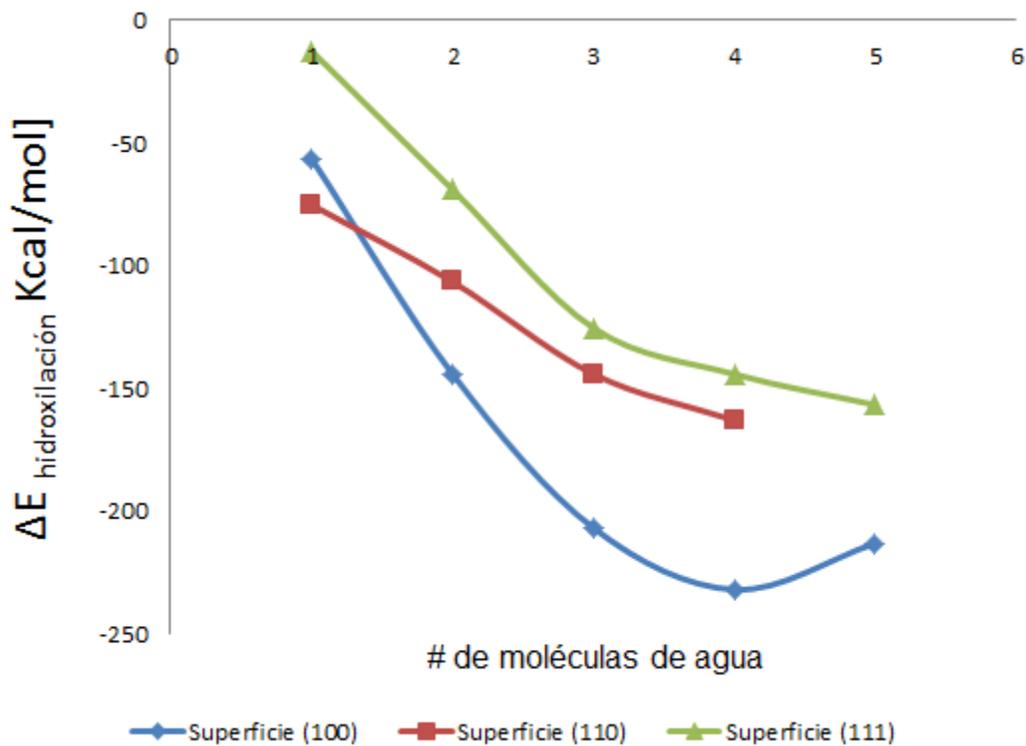


Figura 4.26 Diferencia de energía de des-hidroxiación con respecto al número de moléculas de agua que se fue eliminando de la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

4.20 Interacción de la fase activa de MoS_2 con las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Con el objetivo de entender cómo se forma el catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se hizo un estudio de interacción entre la fase activa del catalizador MoS_2 y las diferentes superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por medio de cálculos de estructura electrónica. Para estos cálculos, hemos tomado como base todo lo realizado anteriormente, con las celdas unitarias pequeñas de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Para un mejor acomodo de la fase activa sobre el soporte de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, hemos incrementado la celda unitaria en cuatro veces en los ejes A y B , mientras que en el C , lo incrementamos a 30 \AA , para crear una supercelda de longitud de $16.826 \text{ \AA} \times 16.136 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$, con ángulos $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ para las superficies (100)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (110)- $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, mientras que para la

superficie (111)- γ - Al_2O_3 los ángulos $\alpha=\beta=90^\circ$ son iguales, pero el ángulo γ se modifica ligeramente, $\gamma=71.5^\circ$.

En este caso, todos los sistemas estudiados contienen un total de 196 átomos, con 12 átomos de Mo, 24 átomos de S, 64 átomos de Al y 96 átomos de O. La estructura electrónica del MoS_2 y la de MoS_2 promovido por Ni y Co,^{147,148,149,150} así como la estructura y reactividad de la γ - Al_2O_3 ,¹⁴⁶ ya ha sido reportada previamente, mientras que la interacción de MoS_2 con la γ - Al_2O_3 y TiO_2 a nivel de estructura electrónica, ha sido estudiada por P. Raybaud.¹⁵¹

En este trabajo de tesis, hemos estudiado la interacción de la fase activa de MoS_2 con las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 que se han establecido como las superficies donde la sulfuración de la fase activa de MoS_2 es mejor o más favorecida de acuerdo a Sakashita et al.²⁷⁻²⁹ En este trabajo, se estudiaron dos modelos de interacción, la interacción horizontal y la interacción vertical, entre la fase activa de MoS_2 y las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3 . Las estructuras no optimizadas y optimizadas se muestran en la Figura 4.27 y Figura 4.28, respectivamente.

4.21 Optimización de geometría de MoS_2 con las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ - Al_2O_3

La Figura 4.27 muestra los modos de interacción horizontal y vertical inicial del sistema $\text{MoS}_2/(\text{100})\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; para los otros sistemas, la estructura inicial es similar solo que considerando la demás superficies (110)- y (111) de la γ - Al_2O_3 ; mientras que las Figuras 4.28 y 4.29 muestran los modos de interacción $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ horizontal y vertical optimizados de los sistemas estudiados en este trabajo de tesis. Como se observa en estas figuras, después del proceso de optimización de la interacción $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la superficie (100)- de la γ - Al_2O_3 casi no se deforma, mientras que las superficies (110)- y la (111)- de la γ - Al_2O_3 sufren una modificación importante. La fase activa de MoS_2 , en ambos modos de interacción,

de manera general tampoco se deforma, salvo en la región de interacción con el soporte.

En la Figura 4.28, se muestra la interacción horizontal entre el MoS_2 con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual se lleva a cabo a través de interacciones entre el átomo de S de la fase activa de MoS_2 y el átomo de Al con coordinación tres y cinco, Al_{III} y Al_{V} , de la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, así como de interacciones Mo-O, no obstante que solo estén expuestos los átomos de S. El átomo de Al_{III} , cuando interacciona con el átomo de S recupera la geometría tetraédrica, Al_{IV} , que se observa en el bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

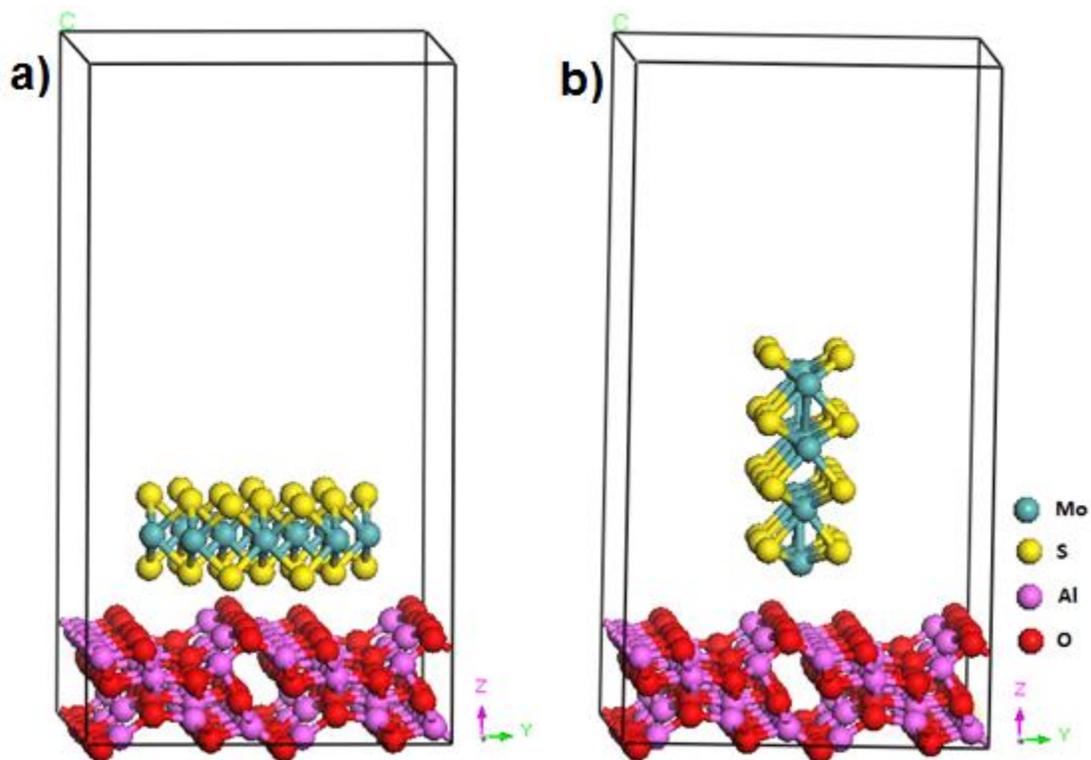


Figura 4.27 Modelos de interacción del catalizador $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ inicial: **a)** Modelo de interacción horizontal o paralela a través del borde $(\bar{1}010)$ de azufre del MoS_2 con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** Modelo de interacción vertical o perpendicular a través del borde de molibdeno $(10\bar{1}0)$ del MoS_2 con la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

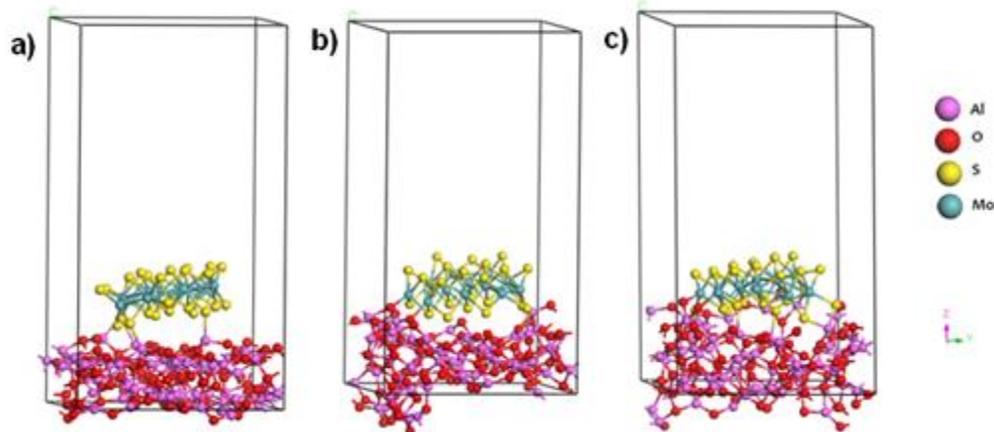


Figura 4.28 Estructura optimizada del modo de interacción horizontal de la fase activa de MoS_2 con las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: **a)** $\text{MoS}_2/(\text{100})\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **b)** $\text{MoS}_2/(\text{110})\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; **c)** $\text{MoS}_2/(\text{111})\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La Figura 4.28a muestra la interacción entre el MoS_2 a través del borde $(\bar{1}010)$ de azufre y la superficie $(100)\text{-}$ de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde se observa que hay cuatro interacciones -Al-S , dos puenteadas -Al-S-Al y dos directas -Al-S- . En este caso, la interacción es sobre Al_{III} , que después de la interacción recupera su geometría tetraédrica de Al_{IV} . La distancia de enlace Al-S en la interacción puenteadada es de 2.40 \AA y 2.47 \AA , mientras que las interacciones directas -Al-S es de 2.34 \AA y 2.35 \AA . Conforme se forma la interacción -Al-S- , la distancia de la fase activa -Mo-S- se va alargando de 2.40 \AA a 2.47 \AA , mientras que la distancia promedio -Al-O de la superficie se mantiene en 1.79 \AA , muy cercana al valor de la distancia interplanar Al-O del bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En la Figura 4.28b se muestra la interacción entre el MoS_2 y la superficie $(110)\text{-}$ de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual se lleva a cabo mediante cuatro interacciones, dos interacciones directas Al-S , donde las distancias de enlace son de 2.28 \AA y 2.36 \AA y dos interacciones directas de Mo-O , con distancias de enlace de 2.00 \AA y 2.14 \AA . Conforme se forma la interacción -Al-S- , la distancia -Mo-S- se va alargando de 2.47 \AA a 2.49 \AA . Como en el caso anterior, la interacción Al-S se lleva a cabo sobre el Al_{III} , que después de la interacción recupera su geometría tetraédrica de Al_{IV} . En este caso la distancia promedio -Al-

O de la superficie es de 1.83 Å, se encuentra dentro del rango de la distancia promedio inter-planar Al-O del bulto de la γ -Al₂O₃. En la Figura 4.28c se muestra la interacción entre el MoS₂ y la superficie (111)- de la γ -Al₂O₃, la cual se lleva a cabo mediante seis interacciones Al-S, algunas interacciones directas Al-S, además de cuatro interacciones directas Mo-O. Las distancias de enlace Al-S- van de 2.21 Å a 2.44 Å. Las distancias de enlace de Mo-O van de 1.84 Å y 2.16 Å. Estas distancias de enlace tan cortas entre el Mo de la fase activa y el O de la superficie, junto con las distancias Al-S de 2.21 Å y 2.28 Å, hace que esta interacción entre la fase activa-soporte sea muy fuerte. Conforme se forma la interacción -Al-S-, la distancia -Mo-S- se va alargando de 2.41 Å a 2.48 Å. En este caso, la interacción Al-S se lleva a cabo sobre el Al_{IV}, el cual después de la interacción muestra una coordinación de Al_V, para las interacciones -(Mo)₂-S-Al-, mientras que en las interacciones -Mo-S-Al el átomo de Al recupera su geometría tetraédrica, Al_{IV}. En este caso la distancia promedio -Al-O de la superficie es de 1.87 Å, y se encuentra dentro del rango promedio inter-planar Al-O del bulto. Cabe señalar, que las interacciones Mo-O presentes en las interacciones horizontales de las superficies (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃, se generan debido a la deformación que presentan estas superficies, mas no porque los átomos de Mo estén expuestos; mientras que en la superficie (100)- de la γ -Al₂O₃, no hay tal deformación, por lo tanto no se presenta la interacción Mo-O. De manera general podemos establecer, que en el modo de interacción horizontal, la interacción entre el MoS₂ y las superficies (100)-, (110)- y (111)-, es través de interacciones directas, múltiples y puenteadas, razón por la cual este modo de interacción presenta una gran estabilidad. La distancias de interacción Mo-O entre la fase activa y el soporte obtenida en este trabajo, se encuentra dentro del valor e experimental de 1.68 Å a 2.28 Å.^{152,153}

En la Figura 4.29, se presenta la interacción vertical entre el MoS₂ con la γ -Al₂O₃, la cual se lleva a cabo a través de la interacción entre el átomo de Mo de la fase activa de MoS₂ y el átomo de O expuesto de la superficie, así como de interacciones entre el S del MoS₂ y el átomo de Al con coordinación cuatro y cinco,

Al_{IV} y Al_V de la γ - Al_2O_3 . En esta interacción los átomos expuestos, preferentemente son los átomos de Mo de la fase activa.

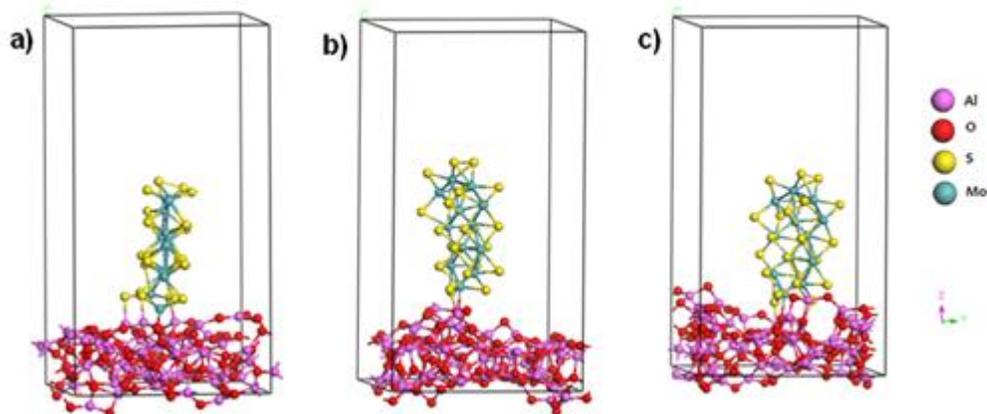


Figura 4.29 Estructura optimizada del modo de interacción vertical de la fase activa de MoS_2 con las superficies de la γ -Alúmina: **a)** $MoS_2/(100)\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3$; **b)** $MoS_2/(110)\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3$; **c)** $MoS_2/(111)\text{-}\gamma\text{-}Al_2O_3$

La Figura 4.29a muestra la interacción vertical a través del borde de molibdeno ($10\bar{1}0$) entre el MoS_2 y la superficie (100)- de la $\gamma\text{-}Al_2O_3$, en la que se observa que hay dos interacciones puenteadas Mo-O y tres interacciones Al-S. Las distancias de enlace Mo-O son de 1.98 Å y 2.07 Å, mientras que las distancias de enlace Al-S son de 2.25 Å, 2.38 Å y 2.44 Å, respectivamente. En esta interacción vertical, las interacciones Mo-O son puenteadas y como se puede observar en esta figura, la fase activa de MoS_2 casi no pierde su forma estructural, mientras que la superficie de $\gamma\text{-}Al_2O_3$ se deforma ligeramente. Para la interacción Mo-O, la distancia de enlace de 1.98 Å y 2.07 Å se encuentra dentro del valor experimental de 1.68 Å a 2.28 Å.¹⁵²⁻¹⁵³ Por otro lado, en las tres interacciones Al-S, el átomo de Al_{IV} cuando interacciona con el átomo de S permanece como Al_{IV} debido a que la red de -Al-O-Al , se rompe. A medida que se va formando la interacción Mo-O, la distancia de enlace Mo-S se va alargando con un valor promedio entre 2.30 Å y 2.44 Å y la distancia de enlace Al-O va disminuyendo a valores menores de 1.96

Å. Esta distancia Al-O es mayor a la distancia inter-planar Al-O del bulto y de la superficie de la γ -Al₂O₃.

En la Figura 4.29b se muestra la interacción vertical entre el MoS₂ y la superficie (110)- de la γ -Al₂O₃, que se lleva a cabo mediante dos interacciones directas, una de Mo-O y otra de Al-S. En este caso, la distancia de enlace Mo-O es de 2.11 Å y la distancia de enlace Al-S- es de 2.24 Å. La interacción Al-S se lleva a cabo sobre el Al_{IV}, que después de la interacción adquiere una coordinación cuatro, Al_{IV}. Al formarse la interacción Mo-O, la distancia de enlace Al-S se alarga a 2.51 Å y la distancia Al-O se mantiene en 1.80 Å. En este caso, la distancia de enlace Al-O de la superficie es igual a la distancia promedio inter-planar Al-O del bulto de la γ -Al₂O₃ y cercana al valor promedio de Al-O de la superficie (110)- de la γ -Al₂O₃.

En la Figura 4.29c se muestra la interacción vertical entre el MoS₂ y la superficie (111)- de la γ -Al₂O₃. Como se observa, esta interacción se lleva a cabo mediante, cuatros interacciones directas, una interacción Mo-O y tres interacciones Al-S. La distancia de enlace Mo-O es de 2.18 Å y las distancia de enlace Al-S son de 2.26 Å, 2.41 Å y 2.42 Å. Conforme se forma la interacción Mo-O, la distancia de enlace Mo-S se va alargando de 2.48 Å a 2.54 Å, mientras que la distancia de enlace Al-O se encuentra entre 1.79 Å y 1.92 Å. Esta distancia de enlace es muy cercana a la distancia promedio inter-planar Al-O del bulto y la superficie (111)- de la γ -Al₂O₃.

Los valores de distancia de enlace obtenidos en este trabajo de tesis, se encuentran dentro de los valores reportados en la sulfuración del catalizador de MoO₃ sobre alúmina en un rango de temperatura de 298 K a 523 K, donde la distancia de enlace Mo-O va de 1.76 Å a 2.0 Å, la distancia de enlace Mo-S va de 2.39 Å a 2.46 Å y la distancia de enlace Al-O es de 1.92 Å.¹⁵⁴ Debido a que las distancias de enlace se encuentran entre el rango de valores para la sulfuración de catalizador de MoO₃/ γ -Al₂O₃, entonces la interacción del catalizador MoS₂/ γ -Al₂O₃ se lleva a cabo por medio de una quimisorción, como se confirma con las energías de adsorción obtenidas y que se describen más adelante.

4.22 Análisis poblacional de cargas de Mulliken de la interacción de MoS₂ con las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃

Los resultados obtenidos del análisis poblacional mediante cargas de Mulliken en la interacción de MoS₂ con las diferentes superficies de la γ -Al₂O₃, muestra que los átomos de S y Mo ganan carga, el átomo de Al pierde carga ligeramente y el átomo de O también gana carga. Así, en la interacción horizontal de MoS₂/(100)- γ -Al₂O₃, el S antes de la interacción de manera general presenta -0.259 e y después de la interacción presenta una mayor carga de -0.366 e, 0.580 e y -0.679 e, respectivamente, mientras que el átomo de Al_{IV} que presenta de manera global una carga de 1.327 e antes de la interacción, pierde ligeramente carga después de interactuar con el MoS₂ y ahora presenta cargas que van de 1.211 e a 1.327 e. En la interacción vertical de MoS₂/(100)- γ -Al₂O₃, el átomo de S de manera general presenta cargas de -0.287 e, -0.305 e, -0.321 e, antes de la interacción y después de la interacción presenta una mayor carga de -0.415 e, -0.429 e y -0.442 e, respectivamente; el átomo de Al_{IV} presenta una carga de 1.327 e antes de la interacción y pierde ligeramente carga después de interactuar con el MoS₂ y ahora presenta cargas de 1.195 e, 1.203 e y 1.240 e, respectivamente; el átomo de Mo antes de la interacción presenta una carga de 0.595 e y después de la interacción presenta una carga de 0.884 e y el átomo de O antes de la interacción presenta una carga de -0.769 e y después de la interacción muestra una carga de -0.915 e. Algo parecido sucede en las demás interacciones de MoS₂/(110)- γ -Al₂O₃, MoS₂/(111)- γ -Al₂O₃, horizontal y vertical. Es decir, los átomos de S y Mo ganan carga, el átomo de Al pierde carga y el átomo de O también gana carga.

4.23 Energía total, energía HOMO, energía LUMO y gap electrónico $\Delta_{\text{HOMO-LUMO}}$ de los modos de interacción de MoS₂ y las superficies de la γ -Al₂O₃

La Tabla 4.12 muestra la energía total, la energía HOMO, la energía LUMO y el gap electrónico correspondiente para los diferentes modos de interacción entre la

fase activa de MoS₂ y las superficies de la γ -Al₂O₃. Como se puede observar, para el modo de interacción horizontal de las superficies (100)- y (111)- de la γ -Al₂O₃, la energía total de estos sistemas son parecidas, no así para la interacción del MoS₂ con la superficie (110)- de la γ -Al₂O₃ que es más negativa. La energía HOMO y la energía LUMO de estos sistemas son muy cercanas o parecidas, por lo que la diferencia o gap electrónico Δ_{H-L} es muy estrecha comparada con el gap electrónico Δ_{H-L} obtenido para las superficies de la γ -Al₂O₃ solas.

Tabla 4.12 Energía total, energía del HOMO, energía del LUMO y energía del gap Δ_{H-L} de los diferentes modos de interacción entre la fase activa de MoS₂ y las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃ después de la optimización de geometría con cálculos de estructura electrónica

Sistema	E_{TOTAL} (Ha)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	Δ_{H-L} (eV)
<i>Modo de interacción horizontal</i>				
MoS ₂ /(100) γ -Al ₂ O ₃	-80045.816034	-5.232	-4.955	0.277
MoS ₂ /(110) γ -Al ₂ O ₃	-80046.020848	-4.996	-4.733	0.263
MoS ₂ /(111) γ -Al ₂ O ₃	-80045.917742	-5.232	-5.151	0.081
<i>Modo de interacción vertical</i>				
MoS ₂ /(100) γ -Al ₂ O ₃	-80045.882883	-5.377	-5.218	0.159
MoS ₂ /(110) γ -Al ₂ O ₃	-80045.932651	-5.174	-5.030	0.144
MoS ₂ /(111) γ -Al ₂ O ₃	-80045.881099	-5.168	-5.003	0.165

Cabe señalar, que el gap electrónico Δ_{H-L} de la fase activa de MoS₂ modelado en este trabajo como un cumulo de Mo₁₂S₂₄, es pequeño de 0.27 eV, que contrasta con el valor del bulto de MoS₂ de 1.58 eV, mientras que el valor del gap electrónico de una hoja finita de MoS₂ es de 1.78 eV y también contrasta con el valor experimental de MoS₂ de 1.80 eV reportado por K.F. Mak et al.^{155,156} El valor de gap electrónico pequeño, obtenido para el MoS₂ de 0.27 eV, es un poco mayor

al reportado por C. Zuriaga-Monroy et al.¹⁵⁷ En un estudio reciente sobre cúmulos de MoS₂ promovidos con Ni, nuestro grupo de trabajo ha reportado valores de gap electrónico pequeños, menores a 0.6 eV, atribuidos a los efectos inducidos por el corte de la hoja finita de MoS₂¹⁵⁸

Como se puede observar en la Tabla 4.12, cuando se lleva a cabo la interacción horizontal entre la fase activa de MoS₂ y las superficies de la γ -Al₂O₃, el gap electrónico Δ_{H-L} presenta una gran variación que va de 0.08 eV para la interacción del MoS₂ con la superficie (111)- de γ -Al₂O₃ hasta 0.28 eV para interacción del MoS₂ con la superficie (100)- de γ -Al₂O₃, mientras que para la interacción del MoS₂ con la superficie (110)- de γ -Al₂O₃, la brecha o gap electrónico Δ_{H-L} se mantiene en 0.26 eV. Para la interacción vertical entre la fase activa de MoS₂ y las superficies de la γ -Al₂O₃, el gap electrónico Δ_{H-L} no muestra variación ya que se mantiene casi constante; así para la interacción del MoS₂ con la superficie (100)- de γ -Al₂O₃ el gap electrónico es de 0.16 eV, para la interacción del MoS₂ con la superficie (110)- de γ -Al₂O₃ el gap electrónico es de 0.14 eV, mientras que para la interacción del MoS₂ con la superficie (111)- de γ -Al₂O₃ el gap electrónico es de 0.17 eV, es decir, hay una mínima diferencia entre cada una de las interacciones del MoS₂ con las superficies de la γ -Al₂O₃. Esta pequeña diferencia del gap electrónico Δ_{H-L} entre la BV y la BC de la fase activa de MoS₂ con las diferentes superficies de la γ -Al₂O₃, en el modo de interacción vertical, puede favorecer una gran transferencia de electrones, lo que promueve un mecanismo de donación-retrodonación entre la fase activa del MoS₂ y las diferentes superficies de la γ -Al₂O₃, como se ha reportado en la literatura.¹⁵⁹ Esto último concuerda con el análisis de carga por Mulliken de MoS₂/ γ -Al₂O₃, es decir los átomos de S y Mo ganan carga, el átomo de Al pierde carga ligeramente y el átomo de O también gana carga.

4.24 Energía de adsorción de los diferentes modos de interacción de MoS₂ y las superficies de la γ -Al₂O₃

La Tabla 4.13 muestra la energía de adsorción de los diferentes modos de interacción entre la fase activa de MoS₂ y las diferentes superficies de la γ -Al₂O₃ obtenida a partir de la optimización de geometría de los diferentes sistemas, por medio de cálculos de estructura electrónica.

Como se puede observar en la Tabla 4.13 la energía de adsorción para el modo de interacción horizontal muestra una gran diferencia de más de -40 kcal/mol, entre cada uno de los sistemas estudiados, siendo la interacción horizontal de MoS₂/(100) γ -Al₂O₃ la más estable. El orden de estabilidad de acuerdo a la energía de adsorción calculada es: MoS₂/(100)- γ -Al₂O₃>MoS₂/(110)- γ -Al₂O₃>MoS₂/(111)- γ -Al₂O₃. Con base al valor de energías de adsorción calculadas, todas las interacciones Al-S y Mo-O directas, múltiples y puenteadas, entre el MoS₂ y superficies de la γ -Al₂O₃ pueden ser favorecidas.

Para el modo de interacción vertical, se observa que hay una gran diferencia entre la energía de adsorción de los sistema MoS₂/(100)- γ -Al₂O₃ y MoS₂/(110)- γ -Al₂O₃ del orden de -149 kcal/mol, mientras que la diferencia de energía de adsorción entre los sistema MoS₂/(110)- γ -Al₂O₃ y MoS₂/(111)- γ -Al₂O₃ es de solo -6 kcal/mol. El orden de estabilidad de acuerdo a la energía de adsorción calculada para el modo de interacción vertical es: MoS₂/(100)- γ -Al₂O₃>MoS₂/(110)- γ -Al₂O₃≈MoS₂/(111)- γ -Al₂O₃. Esto último indica que en el modo de interacción vertical, las interacciones de MoS₂/(110)- γ -Al₂O₃ y MoS₂/(111)- γ -Al₂O₃ pueden ser muy favorecidas. Como en el caso anterior, en este modo de interacción, de acuerdo a las energías de adsorción obtenidas teóricamente, todas las interacciones Al-S y Mo-O directas, múltiples y puenteadas, entre el MoS₂ y superficies de la γ -Al₂O₃ pueden ser favorecidas.

Con base a los resultados obtenidos, podemos establecer que ambas interacciones horizontal y vertical son muy favorecidas. Como se puede observar

en la Tabla 4.13, la energía de adsorción de la fase activa y las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra que las interacciones horizontales son las más favorecidas energéticamente. Cabe señalar, que energéticamente la interacción más favorecida es la interacción vertical $\text{MoS}_2/(\text{100})\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, donde se observan claramente tres interacciones Al-S y dos Mo-O, cuyas distancias de enlace son relativamente cortas, lo que hace que la interacción entre la fase activa y el soporte sea muy fuerte, generando una energía de adsorción más profunda, de -429.04 Kcal/mol, mientras que la siguiente interacción más favorecida es la $\text{MoS}_2/(\text{100})\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ horizontal con valor de energía de adsorción de -386.73 Kcal/mol. El hecho de que ambas interacciones sean muy favorecidas, se atribuye que presentan varias interacciones. El modo de interacción vertical presenta cinco interacciones en total, dos interacciones puenteadas Mo-O y tres interacciones Al-S, mientras que el modo de interacción horizontal presenta cuatro interacciones, Al-S, dos puenteadas -Al-S-Al y dos directas -Al-S. Entre más interacciones se presenten, se obtiene mayor energía de adsorción, tal como se muestra en el trabajo teórico de adsorción recientemente publicado por D. Valencia et al.¹⁶⁰

Para terminar, podemos establecer que si bien es cierto que con este trabajo de tesis no alcanzamos a explicar exactamente cómo se lleva a cabo la sulfuración del catalizador de MoS_2 sobre las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sí lo hacemos parcialmente, debido a que hay una fuerte interacción entre la fase activa de MoS_2 y el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo a las distancia de enlace y a las energía de adsorción obtenidas con cálculos de estructura electrónica. Cabe señalar, que se ha establecido que la sulfuración de los catalizadores para HDS se lleva a cabo a través de un mecanismo de intercambio de oxígeno-azufre, O-S, seguido por un proceso de reducción de Mo-S. Por lo que, para entender el proceso de sulfuración del catalizador MoO_3 sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tal vez sea necesario llevar a cabo una serie de interacciones de muchos cúmulos pequeños de MoS_2 sobre las superficies del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y dar un seguimiento puntual de cuanto se va dispersando el MoS_2 en las superficies del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A mayor

dispersión del catalizador de HDS mayor sulfuración y mejor actividad catalítica. Pero, esto último está fuera del alcance de esta tesis.

Tabla 4.13 Energía total y energía de adsorción para los diferentes modos de interacción entre la fase activa de MoS₂ y las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃, con cálculos de estructura electrónica.

Catalizador	E_{TOTAL} (Superficie+ Fase Activa)	E_{TOTAL} (Superficie)	E_{TOTAL} (Fase Activa)	E_{Ads} (Ha)	E_{Ads} (kcal/mol)
<i>Modo de interacción horizontal</i>					
MoS ₂ /(100) γ -Al ₂ O ₃	-80045.816034	-22751.266718	-57293.933029	-0.62	-386.73
MoS ₂ /(110) γ -Al ₂ O ₃	-80046.026327	-22751.554199	-57293.933029	-0.54	-338.29
MoS ₂ /(111) γ -Al ₂ O ₃	-80045.917742	-22751.512413	-57293.933029	-0.47	-296.38
<i>Modo de interacción vertical</i>					
MoS ₂ /(100) γ -Al ₂ O ₃	-80045.882883	-22751.266718	-57293.932460	-0.68	-429.04
MoS ₂ /(110) γ -Al ₂ O ₃	-80045.932651	-22751.554199	-57293.932460	-0.45	-279.87
MoS ₂ /(111) γ -Al ₂ O ₃	-80045.881099	-22751.512413	-57293.932460	-0.44	-273.74

Capítulo 5 . Conclusiones

Con el objetivo de entender la implicación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte en la preparación de catalizadores de hidrodesulfuración a base de MoS_2 ; hemos realizado un trabajo de modelación aplicando teoría de funcionales de la densidad (TFD), un método de la química cuántica ampliamente utilizado para estudiar sistemas complejos de muchos átomos y electrones. Los resultados obtenidos de energía y de diferentes índices de reactividad de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, en su estructura de bulto y en las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ optimizada nos ayudan a entender la implicación de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el sistema catalítico antes mencionado.

Además, con base a los resultados obtenidos de estructura electrónica podemos establecer que la hipótesis planteada de que modificando ligeramente los parámetros de red de la celda unitaria cúbica tipo espinela de la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ experimental con carácter de aislante y un grupo espacial $Fd\bar{3}m$ es suficiente para obtener una estructura de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con un grupo espacial $P21/m$ de menor simetría, con el cual, se pueden generar superficies de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con carácter semiconductor.

Mientras que el resultado obtenido de la simulación del difractograma de rayos-X de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por medio del módulo REFLEX del Materials Studio nos permite establecer que la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ estudiada en este trabajo de tesis es adecuada.

Por otra parte, los resultados obtenidos de la estructura electrónica muestran que el bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es un aislante con un gap de 5.44 eV obtenido con el código computacional DMol³ y de 4.69 eV alcanzado con el programa CASTEP. Estos valores son parecidos a los reportados en la literatura por M. Digne et al., de 4.9 eV quienes usaron el código computacional VASP (Viena Ab Initio Software Package) y difieren un poco de lo obtenidos por Gutiérrez *et al.*, quienes obtiene un gap electrónico de 3.50 eV y de 3.9 eV, debido a que estos autores parten de

una estructura de bulto de la γ -Al₂O₃ diferente. Todos los valores de gap electrónicos antes descrito contrastan del valor experimental 8.7 eV reportado por B. Ealet *et al.* Esta discrepancia la atribuimos a los métodos de cálculo, ya que es bien conocido que los métodos de TFD subestiman el gap electrónico.

Por otra parte, los resultados obtenidos de cálculos con TDF, muestran que las diferentes superficies (100)-, (110)- y (111)- de la γ -Al₂O₃ presentan un gap electrónico menor al del bulto de la γ -Al₂O₃, lo que nos indica claramente que las superficies estudiadas presentan un carácter semiconductor. Para la (100)- γ -Al₂O₃ se obtiene un gap de 4.20 eV, para la (110)- γ -Al₂O₃ se obtiene un gap de 3.45 eV y para la (111)- γ -Al₂O₃ se alcanza un gap de 4.02 eV. Todos estos valores de gap electrónico son menores al de la estructura de bulto de la γ -Al₂O₃, tanto teórico como experimental.

La disminución del gap electrónico, se debe a la aparición de niveles energéticos en la región de la banda prohibida, lo que hace que el gap de la γ -Al₂O₃ de 8.7 eV para el bulto disminuya a valores más pequeños entre 3.4 eV y 4.3 eV para las superficies de la γ -Al₂O₃. El carácter semiconductor de las superficies puede favorecer la transferencia de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. Esto tiene una implicación muy importante en el comportamiento de la γ -Al₂O₃, debido a que el enlace iónico entre los átomos de Al y O, dependen en gran medida de las cargas electrónicas de los átomos de O y Al, así como las de su entorno, de tal manera que la diferencia entre las cargas de átomos de aluminio y oxígeno en las superficies son menores que en la estructura de bulto de γ -Al₂O₃.

La disminución del gap electrónico, induce a un desplazamiento en la posición del nivel de Fermi que puede ser correlacionada con la capacidad de la superficie para donar o aceptar electrones. Se ha observado que una disminución del gap electrónico en el nivel Fermi, presenta un aumento en la capacidad de las superficies para donar o aceptar electrones. En las superficies de γ -Al₂O₃, la disminución del gap electrónico se puede asociar a un aumento en el comportamiento básico en la superficie, el cual puede tener implicaciones

importantes en el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y en la preparación de catalizadores de hidrodesulfuración a base de MoS_2 .

La geometría optimizada de la estructura de bulto y de las diferentes superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra distancias de enlace parecidas, aunque las distancias de enlace de las superficies son ligeramente menores a la del bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. La distancia promedio de enlace Al-O en el bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es de 1.90 Å, mientras que para las superficies (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentan distancia de enlace de 1.82 Å, 1.89 Å y 1.84 Å, respectivamente. Esto se debe al efecto del corte de las superficies, ya que cuando se optimizan hay un re-arreglo estructural muy importante. La disminución de las distancias de enlace en las diferentes superficies indica que el enlace Al-O es más fuerte que en la estructura de bulto. Lo que indica que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una gran reactividad química.

Con base a los resultados obtenidos podemos establecer que en la estructura de bulto de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el átomo de Al presenta dos tipos de coordinación, cuatro y seis, Al_{IV} , Al_{VI} , donde el átomo de Al muestra un estado de oxidación de tres, Al^{3+} . En las superficie (100)-, (110)- y (111)- de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el átomo de Al presenta diferentes sitios reactivos, de acuerdo a la coordinación que presenta, pero siempre manteniendo su estado de oxidación de tres, Al^{3+} . Los números de coordinación del átomo de Al son tres, cuatro y cinco, Al_{III} , Al_{IV} y Al_{V} . Tanto en la estructura de bulto como en las diferentes superficies, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta un carácter anfótero, ácido-base. Aunque en las superficies (100)- y (110)- predomina el carácter básico, mientras que en la superficie (111)-, puede estar presente un carácter anfótero ácido-base. La presencia de diferentes números de coordinación del átomo de Al indica que la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es presenta gran reactividad.

El análisis por orbitales HOMO-LUMO, muestra la reactividad ácido-base de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, a través de un probable ataque nucleofílico o electrofílico que pueden llevarse a cabo sobre las diferentes superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este índice de reactividad HOMO-LUMO, en catálisis heterogénea puede ayudar a entender la reactividad y selectividad en las reacciones químicas que se puedan llevar a cabo entre los óxidos metálicos que actúan como soportes y catalizadores

heterogéneos. Los resultados de este análisis, muestran que la superficie (100)- y la superficie (110)- de la γ - Al_2O_3 muestran que el orbital LUMO se encuentra mayormente desplegado en los átomos de aluminio más expuestos, con coordinación cinco, Al_V , que puede favorecer un ataque nucleofílico; mientras que en la superficie (111)- de la γ - Al_2O_3 donde el HOMO y el LUMO están desplegados de igual manera, se pueden favorecer ambos ataques nucleofílico y electrofílico. Esto también se confirma con los índices de reactividad de Fukui.

Por otra parte, los resultados del análisis población de carga, así como los gráficos de la densidad de carga electrónica, muestran que tanto la estructura de bulto como las diferentes superficies de la γ - Al_2O_3 presentan un carácter iónico, con un orden de enlace de uno o enlace sencillo -Al-O-.

Con base a los resultados anteriores, se establece que en las superficies de la γ - Al_2O_3 se puede favorecer la adición de n -moléculas de H_2O . Los resultados muestran que la adición de n -moléculas de H_2O a las superficies de γ - Al_2O_3 con una sola capa presenta una gran energía de estabilización que se atribuye a la fuerte interacción de las moléculas de agua a las diferentes superficies a través de una interacción Al-OH₂ ya sea como agua disociada o sin disociar y a la formación de enlace puentes tipo hidronio Al-O(H)-Al. La energía de adsorción respectiva para una y dos moléculas de agua dirigidas obtenida para la superficie (100)- es de -68.20 Kcal/mol y de -133.77 Kcal/mol; para la superficie (110)- es de -66.35 Kcal/mol y de -112.30 Kcal/mol; mientras que para la superficie (111)- es de -88.09 Kcal/mol y de -113.23 Kcal/mol. La adición de moléculas no modifica el carácter semiconductor de la γ - Al_2O_3 .

En las superficies de γ - Al_2O_3 así como hay adsorción también se puede llevar a cabo una desorción de moléculas de agua. Los resultados de energía de desorción muestran que la superficie (100)- presenta valores que van desde -56.48 Kcal/mol hasta -232.18 Kcal/mol; la superficie (110)- presenta valores que van de -75.30 Kcal/mol hasta -163.15 Kcal/mol; mientras que para la superficie

(111)- presenta valores de energía de desorción que van de -12.55 hasta -144.33 Kcal/mol, desorbiendo una y cuatro moléculas de agua, respectivamente.

Por otra parte, con base a los resultados de estructura electrónica obtenidos para la interacción $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ podremos concluir que: energéticamente todas las interacciones estudiadas $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ horizontales y verticales son favorecidas, ya que muestran energías de adsorción muy estables y distancias de enlace S-Al y Mo-O típicas de una quimisorción. La energía de adsorción del sistema $\text{MoS}_2/(100)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la interacción horizontal es de -386.73 Kcal/mol, mientras que para la interacción vertical es de -429.04 Kcal/mol; la energía de adsorción del sistema $\text{MoS}_2/(110)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la interacción horizontal es de -338.29 Kcal/mol, mientras que para la interacción vertical es de -279.87 Kcal/mol y la energía de adsorción del sistema $\text{MoS}_2/(111)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la interacción horizontal es de -296.38 Kcal/mol, mientras que para la interacción vertical es de -273.74 Kcal/mol. Los valores de energía de adsorción obtenidos en este trabajo de tesis se pueden atribuir al gran cantidad de enlaces Al-S, Mo-O que se forman en las diferentes interacciones horizontal y vertical del sistema $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por el valor de energía de adsorción se establece que todas las interacciones $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son posibles.

El gap electrónico de los sistemas $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ disminuye, lo que indica que presenta un carácter metálico, lo que favorece el comportamiento catalítico de estos sistemas. La disminución del gap electrónico del sistema $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se atribuye al cúmulo de $\text{Mo}_{12}\text{S}_{24}$ considerado en este estudio que también presenta un gap electrónico pequeño de 0.27 eV que contrasta con el modelo de bulo experimental de MoS_2 que presenta un gap de 1.80 eV. En la interacción horizontal de $\text{MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el gap electrónico va de 0.081 eV a 0.277 eV, mientras que en la interacción vertical el gap electrónico obtenido va de 0.144 eV a 0.165 eV. Esta pequeña diferencia del gap electrónico $\Delta_{\text{H-L}}$ entre la BV y la BC de la fase activa de MoS_2 con las diferentes superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, puede favorecer una gran transferencia de electrones, lo que promueve un mecanismo de donación-

retrodonación entre la fase activa del MoS_2 y las diferentes superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

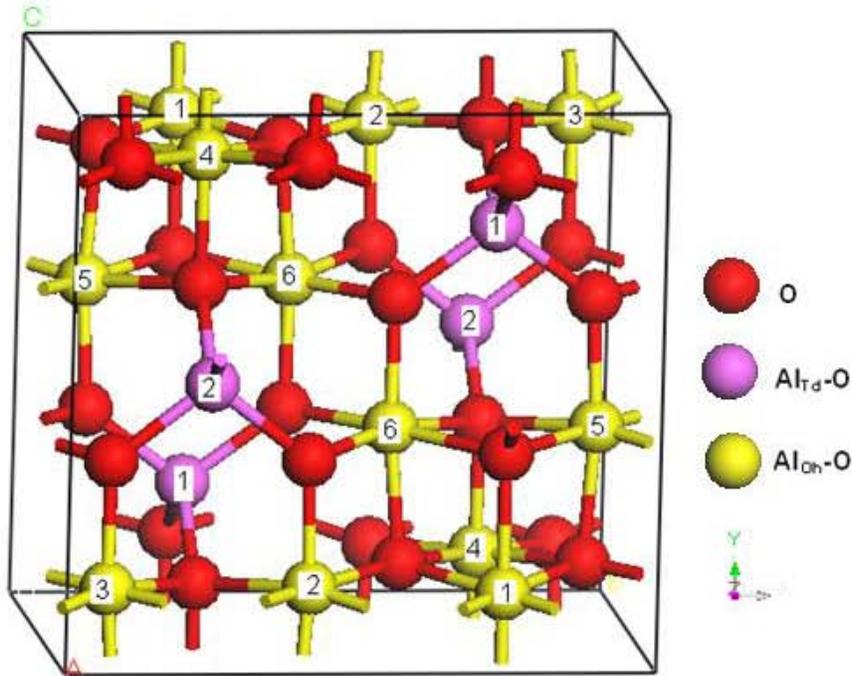
Para concluir finalmente, podemos establecer que si bien es cierto que con este trabajo de tesis no alcanzamos a explicar exactamente cómo se lleva a cabo la sulfuración del catalizador de MoS_2 sobre las superficies de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sí podemos hacerlo parcialmente debido a que hay una fuerte interacción entre la fase activa de MoS_2 y el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de acuerdo a las distancia de enlace y a las energía de adsorción obtenidas con cálculos de estructura electrónica.

Cabe señalar, que se ha establecido en la literatura que la sulfuración de los catalizadores para HDS se lleva a cabo a través de un mecanismo de intercambio de oxígeno-azufre, O-S, seguido por un proceso de reducción de Mo-S. Por lo que, para entender el proceso de sulfuración del catalizador MoO_3 sobre el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, tal vez sea necesario llevar a cabo una serie de interacciones de muchos cúmulos pequeños de MoS_2 sobre las superficies del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y dar un seguimiento puntual de cuanto se va dispersando el MoS_2 en las superficies del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. A mayor dispersión del catalizador de HDS mayor sulfuración y mejor actividad catalítica. Pero, esto último está fuera del alcance de esta tesis.

Capítulo 6 . ANEXO I

DISTANCIAS DE ENLACE (Å) PARA LAS DIFERENTES ESTRUCTURAS ESTUDIADAS DE LA γ -ALÚMINA

Bulto

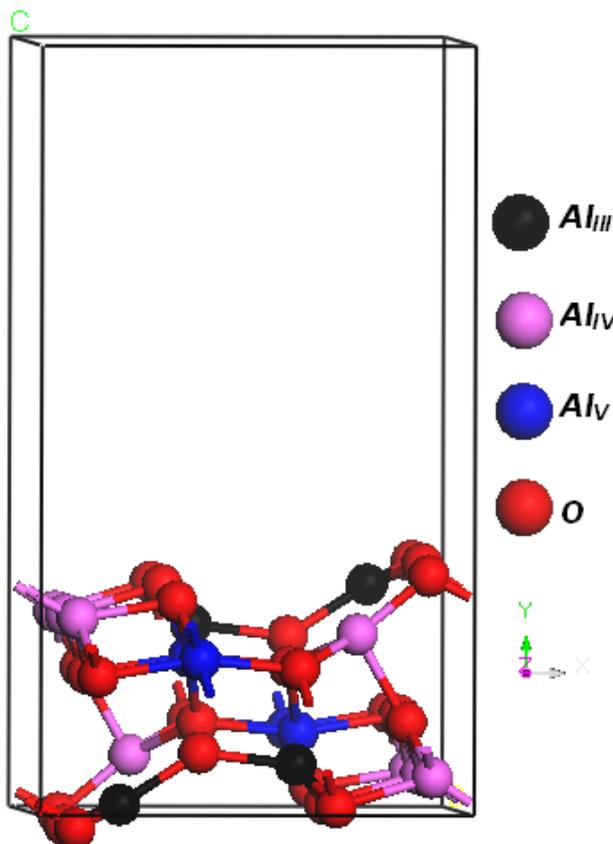


Distancias Al-O (Å)		Distancias Al-Al (Å)		Distancias O-O (Å)
Al_{Oh}-O (12 átomos)	Al_{Id}-O (4 átomos)	Al_{Oh}-Al_{Oh}	Al_{Id}-Al_{Id}	* 2.615
1) 1.851, 1.851,1.995	1) 1.772, 1.772, 1.817, 1.844	Al ₁ -Al ₂ : 2.769	Al ₁ -Al ₂ : 3.328	* 2.618
2) 1.826, 1.983, 1.997	2) 1.785, 1.785, 1.843	Al ₂ -Al ₃ : 2.880		* 2.632
3) 1.826, 1.997				* 2.632
4) 1.886, 1.984, 1.984,1.990,1.990		Al ₁ -Al ₄ : 2.780		* 2.669
5) 1.842, 1.947, 1.965, 2.013				* 2.799
6) 1.842, 1.867, 1.878 1.947, 1.965, 2.013		Al ₅ -Al ₅ : 2.931		* 2.800
				* 2.800
				* 2.816
				* 2.816
				* 2.833
				* 2.905
				* 2.912
				* 2.915
				* 2.991
				* 2.991

SUPERFICIES CON UNA SOLA CAPA $Al_{16}O_{24}$

Superficie (100)-

Distancias Al-O (Å)



4 átomos Al_{III}

- 1) 1.711, 1.711, 1.765
- 2) 1.782, 1.782, 1.806
- 3) 1.711, 1.711, 1.765
- 4) 1.782, 1.782, 1.806

8 átomos Al_{IV} (Al_{Td})

- 1) 1.781, 1.781, 1.864
- 2) 1.765, 1.802, 1.873
- 3) 1.802, 1.873
- 4) 1.719, 1.848, 1.848, 1.872
- 5) 1.719, 1.848, 1.848, 1.872
- 6) 1.802, 1.873
- 7) 1.765, 1.802, 1.873
- 8) 1.781, 1.781, 1.864

4 átomos Al_V

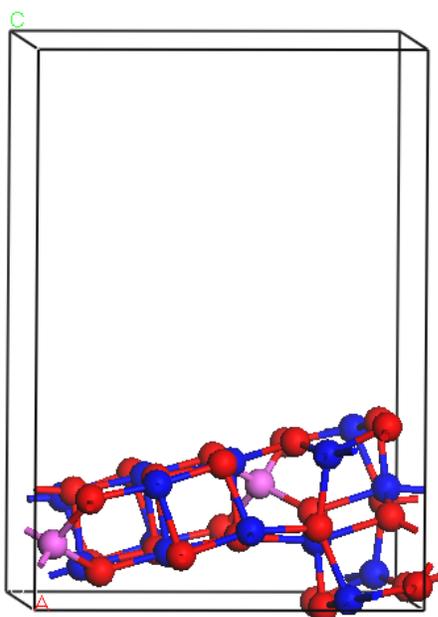
- 1) 1.822, 1.871, 1.922,
- 2) 1.822, 1.871, 1.882, 1.922, 1.952,
- 3) 1.822, 1.871, 1.922
- 4) 1.822, 1.871, 1.882, 1.922, 1.952

Distancias Al-Al (Å)		Distancias O-O (Å)	
*	2.763	*	2.573
*	2.763	*	2.746
*	2.823	*	2.752
*	2.823	*	2.800
*	2.888	*	2.808
*	2.888	*	2.837
*	2.892	*	2.947
*	2.892	*	2.968

Superficie (110)-

Distancias Al-O (Å)

2 átomos Al_{Td} (Al_{Td})



- 1) 1.856, 1.863
- 2) 1.785, 1.804, 1.856, 1.863

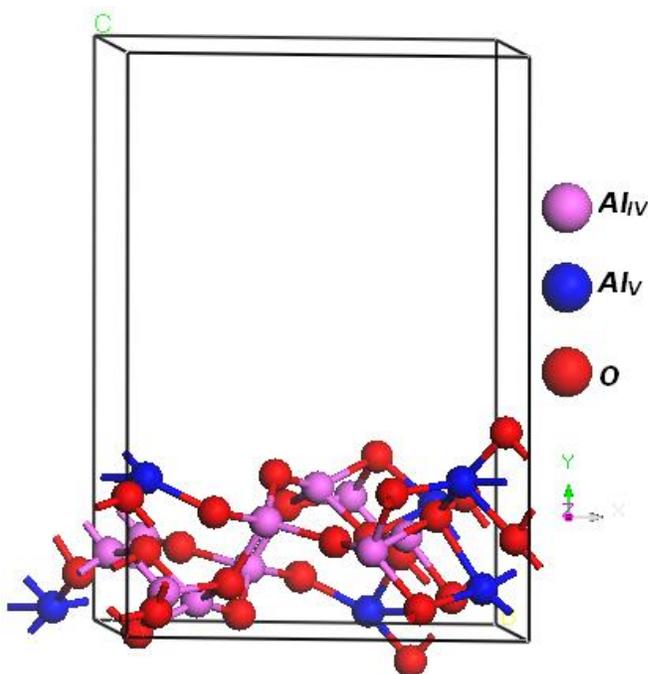
14 átomos Al_V

- 1) 1.897, 1.932, 1.939, 1.985
- 2) 1.882, 1.901, 2.001
- 3) 1.845, 1.870, 1.925, 1.945, 2.024
- 4) 1.787, 1.789, 1.935, 2.056
- 5) 1.787, 1.789, 1.935, 2.056
- 6) 1.845, 1.870, 1.925, 1.945, 2.024
- 7) 1.823, 1.882, 1.901, 2.001
- 8) 1.748, 1.897, 1.932, 1.939, 1.985
- 9) 1.715, 1.814, 2.021
- 10) 1.765, 1.824, 2.008, 2.047, 2.062
- 11) 1.743, 1.755, 1.913
- 12) 1.743, 1.755, 1.913
- 13) 1.765, 1.824, 2.008, 2.047
- 14) 1.715, 1.814, 2.021

Distancias Al-Al (Å)		Distancias O-O (Å)	
*	2.641	*	2.502
*	2.695	*	2.502
*	2.751	*	2.534
*	2.751	*	2.534
*	2.752	*	2.544
*	2.761	*	2.544
*	2.821	*	2.561
*	2.856	*	2.603
*	2.874	*	2.603
*	2.874	*	2.610
*	2.946	*	2.624
*	2.946	*	2.624
*	2.961	*	2.664
*	3.039	*	2.678
		*	2.678
		*	2.721
		*	2.758
		*	2.782

Superficie (111)-

Distancias Al-O (Å)



11 Al_{Td} (Al_{Td})

- 1) 1.777, 1.799, 1.804
- 2) 1.739, 1.770, 1.827, 1.953
- 3) 1.762, 1.861
- 4) 1.742, 2.065
- 5) 1.753, 1.788, 1.801, 1.927
- 6) 1.753, 1.788, 1.801, 1.927
- 7) 1.739, 1.770, 1.827, 1.953
- 8) 1.799, 1.804, 1.836
- 9) 1.742, 1.804, 1.841, 2.065
- 10) 1.762, 1.823, 1.861, 1.953

6 Al pentacoordinados.

- 1) 1.758
- 2) 1.793, 1.819
- 3) 1.804, 1.963, 2.056
- 4) 1.731, 1.758, 1.862, 1.898
- 5) 1.804, 1.848, 2.056
- 6) 1.740, 1.819, 1.944

Distancias Al-Al (Å)		Distancias O-O (Å)	
* 2.645	* 2.876	* 2.509	* 2.660
* 2.645	* 2.897	* 2.510	* 2.725
* 2.729	* 2.959	* 2.510	* 2.737
* 2.729	* 2.979	* 2.520	* 2.823
* 2.766	* 2.979	* 2.524	* 2.826
* 2.810	* 2.980	* 2.536	* 2.846
		* 2.558	* 2.857
		* 2.590	* 2.857
		* 2.647	* 2.870
		* 2.648	* 2.915
			* 5.524

Superficies con dos capas Al₃₂O₄₈

Distancias Al-O (Å)								
Superficie (100)-			Superficie (110)-			Superficie (111)-		
1.707	1.832	1.903	1.713	1.853	1.922	1.699	1.846	1.930
1.735	1.834	1.929	1.761	1.854	1.928	1.703	1.857	1.937
1.748	1.835	1.938	1.769	1.856	1.931	1.720	1.859	1.939
1.753	1.840	1.943	1.773	1.860	1.933	1.723	1.863	1.942
1.771	1.844	1.945	1.779	1.863	1.940	1.734	1.865	1.952
1.778	1.848	1.948	1.786	1.873	1.941	1.775	1.867	1.963
1.783	1.854	1.954	1.789	1.874	1.942	1.789	1.868	1.966
1.785	1.860	1.956	1.794	1.875	1.943	1.792	1.874	1.968
1.787	1.869	1.975	1.796	1.878	1.945	1.794	1.876	1.969
1.799	1.870	1.990	1.803	1.881	1.948	1.797	1.877	1.988
1.814	1.874	2.014	1.811	1.889	1.960	1.806	1.879	1.991
1.817	1.882	2.076	1.820	1.895	1.973	1.807	1.887	1.993
1.819	1.900	2.089	1.821	1.896	1.981	1.813	1.889	1.994
			1.825	1.901	1.988	1.814	1.895	2.003
			1.835	1.902	1.994	1.818	1.900	2.006
			1.838	1.905	2.003	1.824	1.905	2.007
			1.841	1.910	2.004	1.828	1.912	2.012
			1.844	1.916	2.005	1.829	1.918	2.051
			1.850	1.920	2.012	1.832	1.919	2.053
					2.085	1.834	1.926	2.058
						1.842	1.927	2.061
						1.845		2.106

Capítulo 7 . ANEXO I I

COORDENADAS CARTESIANAS DE LAS SUPERFICIES CON UNA CAPA

Superficie (100)-	Grupo espacial	P1			
	Sistema cristalino	Triclínico			
Parámetros de celda					
A (Å)	B (Å)	C (Å)	α	β	γ
8.413	8.068	14.338	90°	90°	90°
Coordenadas cartesianas					
Átomo	X	Y	Z		
Al	1.241689	9.675577	2.742370		
Al	9.194679	13.84644	1.312527		
Al	9.190822	5.679451	5.455364		
Al	1.245546	1.508591	6.885206		
Al	14.65658	5.679451	5.455364		
Al	6.703587	1.508591	6.885206		
Al	6.707444	9.675577	2.742370		
Al	14.65272	13.84644	1.312527		
Al	11.923699	3.062234	0.298154		
Al	11.923699	1.567697	6.860043		
Al	11.923699	11.39273	6.300144		
Al	3.974566	12.29279	7.89958		
Al	3.974566	13.78733	1.337691		
Al	3.974566	3.962297	1.897589		
Al	3.974566	6.115013	6.481793		
Al	11.923699	9.240015	1.71594		
O	6.574658	14.05142	8.67533		
O	14.35507	9.186052	5.112594		

O	6.619982	13.25511	3.347922
O	14.70828	10.46457	0.271138
O	14.52379	1.303608	-0.477597
O	6.405937	6.168976	3.08514
O	14.56912	2.099914	4.849812
O	6.759149	4.890457	7.926595
O	9.323608	1.303608	-0.477597
O	1.543195	6.168976	3.08514
O	9.278284	2.099914	4.849812
O	1.189984	4.890457	7.926595
O	1.374475	14.05142	8.67533
O	9.492328	9.186052	5.112594
O	1.329151	13.25511	3.347922
O	9.139117	10.46457	0.271138
O	11.923699	13.90603	8.357029
O	11.923699	13.12242	3.21514
O	3.974566	1.449000	-0.159295
O	3.974566	2.232612	4.982593
O	3.974566	9.502241	6.072123
O	3.974566	10.31502	0.747618
O	11.923699	5.852787	2.125611
O	11.923699	5.040012	7.450116

Superficie (110)-	Grupo espacial	P1			
	Sistema cristalino	Triclínico			
Parámetros de celda					
A (Å)	B (Å)	C (Å)	α	β	γ
8.068	10.0992	14.4943	90°	10.0992°	90.3264°
Coordenadas cartesianas					
Átomo	X	Y	Z		
Al	9.127859	14.31708	3.046517		
Al	13.269100	6.136652	6.023189		
Al	1.966582	16.76520	8.093163		
Al	9.407158	10.09451	6.883705		
Al	13.00876	14.51021	7.494617		
Al	13.52563	10.69504	3.767273		
Al	3.816269	12.01617	5.504536		
Al	5.730101	6.201234	5.978762		
Al	5.839155	3.149520	1.609256		
Al	1.977213	7.107375	2.469772		
Al	1.720682	2.548990	4.725688		
Al	11.43004	1.227854	2.988424		
Al	9.516212	7.042793	2.514198		
Al	6.009734	18.01136	5.446444		
Al	13.17101	15.56324	0.399798		
Al	2.128829	17.81823	0.998344		
O	12.99363	9.352543	7.017017		
O	5.865455	9.546110	6.951998		
O	1.916068	5.928236	5.929971		
O	5.902556	14.40915	4.260311		

O	5.014638	17.73414	8.617665
O	14.07672	17.29069	8.899518
O	12.89247	14.07811	3.907394
O	9.396183	6.426455	6.098239
O	1.743619	10.40389	3.178209
O	1.418747	13.45506	7.392013
O	10.00715	13.16908	7.932166
O	9.783648	10.48301	3.272623
O	13.33025	7.315791	2.56299
O	5.850130	6.817572	2.394722
O	2.252688	3.891484	1.475944
O	9.380858	3.697917	1.540963
O	13.50269	2.840135	5.314752
O	5.462665	2.761021	5.220338
O	9.235037	17.91929	4.23265
O	10.12295	14.594297	-0.124704
O	1.060870	15.03775	-0.406557
O	2.245125	18.25033	4.585567
O	13.71885	18.87338	1.100948
O	5.130442	19.15936	0.560795

Superficie (111)-	Grupo espacial	P1			
	Sistema cristalino	Triclínico			
Parámetros de celda					
A (Å)	B (Å)	C (Å)	α	β	γ
10.0992	9.8608	14.0106	90°	90°	71.4517°
Coordenadas cartesianas					
Átomo	X	Y	Z		
Al	14.636375	2.010965	1.840443		
Al	5.934546	0.165018	3.283593		
Al	9.146260	9.380894	6.344811		
Al	18.326596	11.09108	3.840247		
Al	4.535133	11.21155	5.738564		
Al	13.23696	13.057498	4.295414		
Al	10.02525	3.841622	1.234196		
Al	0.844912	2.131432	3.73876		
Al	2.867749	12.15664	0.485766		
Al	8.336751	14.69191	5.528429		
Al	16.30376	1.065879	7.093241		
Al	14.12785	6.635004	5.011918		
Al	5.043663	6.587512	2.567089		
Al	19.13429	15.090899	6.993271		
Al	16.76237	16.19688	2.050578		
Al	0.037220	-1.868383	0.585737		
O	8.930365	1.605506	3.467792		
O	3.787069	3.575516	3.439962		
O	13.11969	5.045157	2.177574		
O	5.037156	13.46407	3.147354		
O	11.568326	7.265014	7.018083		

O	10.241143	11.61701	4.111216
O	15.384439	9.647000	4.139045
O	19.431336	-0.003212	6.350305
O	6.051819	8.177359	5.401433
O	7.603182	5.957502	0.560924
O	16.69666	4.111103	5.548265
O	12.014661	1.026858	-0.087291
O	2.474843	9.111414	2.030742
O	7.156848	12.19566	7.666298
O	13.583826	15.07969	1.528497
O	4.572142	13.92222	-1.702573
O	17.841094	1.374263	1.062471
O	18.824895	13.22573	1.228703
O	11.515299	15.809099	6.050511
O	20.415137	11.848254	6.516536
O	16.415914	14.147627	5.332663
O	20.526983	16.966564	9.281580
O	20.061969	17.424717	4.431654
O	2.755594	-0.925111	2.246344

Capítulo 8 . ANEXO III

RESULTADOS DE ANÁLISIS POBLACIONAL

Por cargas de Mulliken

Superficie (100)-		Coordinación	Superficie (110)-		Coordinación	Superficie (111)-		Coordinación
Al(1)	1.553	V	Al(1)	1.425	V	Al(1)	1.352	IV
Al(2)	1.277	IV	Al(2)	1.272	V	Al(2)	1.374	IV
O (3)	-0.769		O (3)	-0.840		O (3)	-0.84	
O (4)	-0.961		Al(4)	1.002	V	O (4)	-0.914	
O (5)	-0.898		O (5)	-0.922		Al(5)	1.184	IV
O (6)	-0.864		O (6)	-0.921		Al(6)	1.413	IV
Al(7)	1.553	V	O (7)	-0.955		O (7)	-0.89	
Al(8)	1.277	IV	O (8)	-0.775		O (8)	-0.922	
O (9)	-0.769		Al(9)	1.224	V	O (9)	-0.828	
O (10)	-0.961		O (10)	-0.774		Al(10)	1.352	IV
O (11)	-0.898		O (11)	-0.939		Al(11)	1.374	IV
O (12)	-0.864		O (12)	-0.924		O (12)	-0.84	
Al(13)	1.553	V	Al(13)	1.260	V	O (13)	-0.914	
Al(14)	1.277	IV	Al(14)	1.506	V	Al(14)	1.184	IV
O (15)	-0.769		Al(15)	1.520	IV	Al(15)	1.413	IV
O (16)	-0.961		O (16)	-0.898		O (16)	-0.898	
O (17)	-0.898		O (17)	-0.902		O (17)	-0.89	
O (18)	-0.864		O (18)	-0.817		O (18)	-0.828	
Al(19)	1.553	V	O (19)	-0.929		Al(19)	1.187	V
Al(20)	1.277	IV	Al(20)	1.388	V	Al(20)	1.387	V
O (21)	-0.769		O (21)	-0.921		Al(21)	1.187	V
O (22)	-0.961		Al(22)	1.224	V	Al(22)	1.361	IV
O (23)	-0.898		O (23)	-0.924		O (23)	-0.959	

O (24)	-0.864		Al(24)	1.272	V	O (24)	-0.852	
Al(25)	1.180	III	O (25)	-0.840		Al(25)	1.361	IV
Al(26)	1.143	IV	O (26)	-0.922		O (26)	-0.959	
Al(27)	1.327	IV	Al(27)	1.506	V	O (27)	-0.852	
O (28)	-0.769		Al(28)	1.520	IV	O (28)	-0.839	
O (29)	-0.942		O (29)	-0.898		O (29)	-0.74	
Al(30)	1.180	III	Al(30)	1.388	V	O (30)	-0.904	
Al(31)	1.143	IV	O (31)	-0.929		O (31)	-0.898	
Al(32)	1.327	IV	O (32)	-0.955		O (32)	-0.839	
O (33)	-0.769		O (33)	-0.775		O (33)	-0.904	
O (34)	-0.942		O (34)	-0.774		Al(34)	1.242	V
Al(35)	1.216	III	O (35)	-0.939		O (35)	-0.914	
O (36)	-0.98		Al(36)	1.425	V	O (36)	-0.74	
O (37)	-0.851		Al(37)	1.002	V	O (37)	-0.922	
Al(38)	1.216	III	Al(38)	1.260	V	Al(38)	1.387	V
O (39)	-0.98		O (39)	-0.902		Al(39)	1.242	V
O (40)	-0.851		O (40)	-0.817		O (40)	-0.914	

Por cargas de Hirshfeld

Superficie (100)-	Coordinación	Superficie (110)-	Coordinación	Superficie (111)-	Coordinación			
Al (1)	0.426	V	Al1	0.477	V	Al (1)	0.496	IV
Al (2)	0.477	IV	Al2	0.547	V	Al (2)	0.496	IV
O(3)	-0.385		O3	-0.343		O (3)	-0.347	
O(4)	-0.297		Al4	0.470	V	O (4)	-0.330	
O(5)	-0.302		O5	-0.328		Al (5)	0.542	IV
O(6)	-0.351		O6	-0.304		Al (6)	0.505	IV
Al(7)	0.426	V	O7	-0.320		O (7)	-0.320	
Al(8)	0.477	IV	O8	-0.434		O (8)	-0.298	
O(9)	-0.385		Al9	0.487	V	O (9)	-0.418	
O(10)	-0.297		O10	-0.425		Al(10)	0.496	IV
O(11)	-0.302		O11	-0.278		Al(11)	0.496	IV
O(12)	-0.351		O12	-0.306		O (12)	-0.347	
Al(13)	0.426	V	Al13	0.517	V	O (13)	-0.330	
Al(14)	0.477	IV	Al14	0.481	V	Al(14)	0.542	IV
O(15)	-0.385		Al15	0.544	IV	Al(15)	0.505	IV
O(16)	-0.297		O16	-0.318		O (16)	-0.325	
O(17)	-0.302		O17	-0.331		O (17)	-0.320	
O(18)	-0.351		O18	-0.390		O (18)	-0.418	
Al(19)	0.426	V	O19	-0.298		Al(19)	0.533	V
Al(20)	0.477	IV	Al20	0.551	V	Al(20)	0.467	V
O (21)	-0.385		O21	-0.304		Al(21)	0.533	V
O (22)	-0.297		Al 22	0.487	V	Al(22)	0.515	IV
O (23)	-0.302		O23	-0.306		O (23)	-0.335	
O (24)	-0.351		Al24	0.547	V	O (24)	-0.356	
Al(25)	0.617	III	O25	-0.343		Al(25)	0.515	IV
Al(26)	0.495	IV	O26	-0.328		O (26)	-0.335	

AI(27)	0.597	IV	AI27	0.481	V	O (27)	-0.356	
O (28)	-0.388		AI28	0.544	IV	O (28)	-0.365	
O (29)	-0.272		O29	-0.318		O (29)	-0.410	
AI(30)	0.617	III	AI30	0.551	V	O (30)	-0.313	
AI(31)	0.495	IV	O31	-0.298		O (31)	-0.325	
AI(32)	0.597	IV	O32	-0.320		O (32)	-0.365	
O (33)	-0.388		O33	-0.434		O (33)	-0.313	
O (34)	-0.272		O34	-0.425		AI(34)	0.566	V
AI(35)	0.468	III	O35	-0.278		O (35)	-0.302	
O (36)	-0.297		AI36	0.477	V	O (36)	-0.410	
O (37)	-0.356		AI 37	0.470	V	O (37)	-0.298	
AI(38)	0.468	III	AI 38	0.517	V	AI(38)	0.467	V
O (39)	-0.297		O39	-0.331		AI(39)	0.566	V
O (40)	-0.356		O40	-0.390		O (40)	-0.302	

Capítulo 9 . ANEXO IV

RESULTADOS DE ORDEN DE ENLACE SEGÚN METODOLOGÍA DE MAYER PARA LOS SISTEMAS ESTUDIADOS DE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Bulto

Átomo #	Enlazado con átomo #	Orden de enlace	Átomo #	Enlazado con átomo #	Orden de enlace	Átomo #	Enlazado con átomo #	Orden de enlace
Al(2)	O(3)	0.368	Al(2)	O(24)	0.496	Al(8)	O(33)	0.348
Al(1)	O(4)	0.418	Al(19)	O(24)	0.399	Al(14)	O(33)	0.348
Al(2)	O(5)	0.399	O(9)	Al(25)	0.333	Al(31)	O(33)	0.351
Al(1)	O(6)	0.399	O(11)	Al(25)	0.362	Al(32)	O(33)	0.448
Al(8)	O(9)	0.368	O(15)	Al(25)	0.333	Al(8)	O(34)	0.321
Al(7)	O(10)	0.418	O(17)	Al(25)	0.362	Al(14)	O(34)	0.321
Al(8)	O(11)	0.399	O(9)	Al(26)	0.459	Al(30)	O(34)	0.368
Al(7)	O(12)	0.399	O(11)	Al(26)	0.455	Al(32)	O(34)	0.489
O(4)	Al(13)	0.407	O(15)	Al(26)	0.459	O(12)	Al(35)	0.686
O(11)	Al(13)	0.340	O(17)	Al(26)	0.455	O(18)	Al(35)	0.686
O(3)	Al(14)	0.417	O(4)	Al(27)	0.702	Al(1)	O(36)	0.286
O(12)	Al(14)	0.496	O(22)	Al(27)	0.702	Al(19)	O(36)	0.286
Al(2)	O(15)	0.417	Al(2)	O(28)	0.348	Al(30)	O(36)	0.415
Al(14)	O(15)	0.368	Al(20)	O(28)	0.348	Al(35)	O(36)	0.499
Al(1)	O(16)	0.407	Al(26)	O(28)	0.351	Al(1)	O(37)	0.313
Al(13)	O(16)	0.418	Al(27)	O(28)	0.448	Al(19)	O(37)	0.313
Al(7)	O(17)	0.340	Al(2)	O(29)	0.321	Al(31)	O(37)	0.391
Al(14)	O(17)	0.399	Al(20)	O(29)	0.321	Al(35)	O(37)	0.476
Al(8)	O(18)	0.496	Al(25)	O(29)	0.368	O(6)	Al(38)	0.686
Al(13)	O(18)	0.399	Al(27)	O(29)	0.489	O(24)	Al(38)	0.686
O(5)	Al(19)	0.340	O(3)	Al(30)	0.333	Al(7)	O(39)	0.286

O(10)	Al(19)	0.407	O(5)	Al(30)	0.362	Al(13)	O(39)	0.286
O(6)	Al(20)	0.496	O(21)	Al(30)	0.333	Al(25)	O(39)	0.415
O(9)	Al(20)	0.417	O(23)	Al(30)	0.362	Al(38)	O(39)	0.499
Al(8)	O(21)	0.417	O(3)	Al(31)	0.459	Al(7)	O(40)	0.313
Al(20)	O(21)	0.368	O(5)	Al(31)	0.455	Al(13)	O(40)	0.313
Al(7)	O(22)	0.407	O(21)	Al(31)	0.459	Al(26)	O(40)	0.391
Al(19)	O(22)	0.418	O(23)	Al(31)	0.455	Al(38)	O(40)	0.476
Al(1)	O(23)	0.340	O(10)	Al(32)	0.702			
Al(20)	O(23)	0.399	O(16)	Al(32)	0.702			

Superficie (100)-

Átom o #	Enlazado con átomo #	Orden de enlace	Átom o #	Enlazado con átomo #	Orden de enlace
Al(1)	O(4)	0.347	Al(20)	O(29)	0.488
Al(2)	O(5)	0.633	Al(27)	O(29)	0.463
Al(1)	O(6)	0.458	O(3)	Al(30)	0.988
Al(7)	O(10)	0.347	O(21)	Al(30)	0.988
Al(8)	O(11)	0.633	O(5)	Al(31)	0.646
Al(7)	O(12)	0.458	O(23)	Al(31)	0.646
O(4)	Al(13)	0.425	O(10)	Al(32)	0.581
O(11)	Al(13)	0.323	O(16)	Al(32)	0.581
O(3)	Al(14)	0.903	Al(31)	O(33)	0.983
O(12)	Al(14)	0.651	Al(32)	O(33)	0.941
Al(2)	O(15)	0.903	Al(8)	O(34)	0.488
Al1	O(16)	0.425	Al(14)	O(34)	0.488
Al(13)	O(16)	0.347	Al(32)	O(34)	0.463
Al(7)	O(17)	0.323	O(10)	Al(35)	0.324
Al(14)	O(17)	0.633	O(12)	Al(35)	0.666
Al(8)	O(18)	0.651	O(16)	Al(35)	0.324
Al(13)	O(18)	0.458	O(18)	Al(35)	0.666
O(5)	Al(19)	0.323	O(34)	Al(35)	0.250
O(10)	Al(19)	0.425	Al(1)	O(36)	0.198
O(6)	Al(20)	0.651	Al(19)	O36	0.198
O(9)	Al(20)	0.903	Al(30)	O(36)	0.736
Al(8)	O(21)	0.903	Al(35)	O(36)	0.534
Al(7)	O(22)	0.425	Al(1)	O(37)	0.571
Al(19)	O(22)	0.347	Al(19)	O(37)	0.571
Al(1)	O(23)	0.323	Al(31)	O(37)	0.668

Al(20)	O(23)	0.633	O(4)	Al(38)	0.324
Al(2)	O(24)	0.651	O(6)	Al(38)	0.666
Al(19)	O(24)	0.458	O(22)	Al(38)	0.324
O(9)	Al(25)	0.988	O(24)	Al(38)	0.666
O(15)	Al(25)	0.988	O(29)	Al(38)	0.250
O(11)	Al(16)	0.646	Al(7)	O(39)	0.198
O(17)	Al(26)	0.646	Al(13)	O(39)	0.198
O(4)	Al(27)	0.581	Al(25)	O(39)	0.736
O(22)	Al(27)	0.581	Al(38)	O(40)	0.534
Al(26)	O(28)	0.983	Al(7)	O(40)	0.571
Al(27)	O(28)	0.941	Al(13)	O(40)	0.571
Al(2)	O(29)	0.488	Al(26)	O(40)	0.667

Superficie (110)-

Átomo #	Enlazado con átomo #	Orden de enlace	Átomo #	Enlazado con átomo #	Orden de enlace
A(2)	O(3)	0.741	Al(22)	O(25)	0.483
Al(2)	O(6)	0.378	Al(24)	O(25)	0.741
Al(1)	O(7)	0.524	Al(22)	O(26)	0.519
Al4	O(8)	1.083	O(6)	Al(27)	0.445
O(3)	Al(9)	0.483	O(25)	Al(27)	0.538
O(5)	Al(9)	0.519	O(26)	Al(28)	0.549
Al(4)	O(10)	0.994	Al(2)	O(29)	0.71
Al(1)	O(11)	0.316	Al(27)	O(29)	0.471
Al(2)	O(12)	0.354	Al(28)	O(29)	0.549
Al(9)	O(12)	0.432	O(12)	Al(30)	0.49
O(10)	Al(13)	0.885	O(19)	Al(30)	0.56
O(11)	Al(13)	0.48	O(21)	Al(30)	0.399
O(3)	Al(14)	0.538	O(23)	Al(30)	0.46
O(11)	Al(14)	0.448	O(26)	Al(30)	0.629
O(5)	Al(15)	0.549	Al(20)	O(31)	0.56
O(7)	Al(15)	0.679	Al(22)	O(31)	0.48
Al(14)	O(16)	0.471	Al(27)	O(31)	0.352
Al(15)	O(16)	0.549	Al(1)	O(32)	0.408
Al(4)	O(17)	0.617	Al(28)	O(32)	0.679
Al(13)	O(17)	0.415	Al(1)	O(33)	0.762
Al(15)	O(17)	0.64	Al(4)	O(35)	0.397
Al(1)	O(18)	0.137	Al(27)	O(35)	0.448
Al(9)	O(18)	0.875	O(7)	Al(36)	0.408
Al(13)	O(18)	0.859	O(8)	Al(36)	0.762
Al(1)	O(19)	0.31	O(31)	Al(36)	0.31

AI(9)	O(19)	0.48	O(32)	AI(36)	0.524
AI(14)	O(19)	0.352	O(35)	AI(36)	0.316
O(5)	AI(20)	0.629	O(11)	AI(37)	0.397
O(6)	AI(20)	0.399	O(33)	AI(37)	1.083
O(12)	AI(20)	0.46	O(34)	AI(37)	0.994
AI(2)	O(21)	0.508	O(34)	AI(38)	0.885
AI(14)	O(21)	0.445	O(35)	AI(38)	0.48
AI(20)	O(23)	0.49	AI(28)	O(39)	0.64
AI(22)	O(23)	0.432	AI(37)	O(39)	0.617
O(6)	AI(24)	0.508	AI(38)	O(39)	0.415
O(16)	AI(24)	0.71	AI(22)	O(40)	0.875
O(21)	AI(24)	0.378	AI(36)	O(40)	0.137
O(23)	AI(24)	0.354	AI(38)	O(40)	0.859

Superficie (111)-

Átomo #	Enlazado con átomo #	Orden de enlace	Átomo #	Enlazado con átomo #	Orden de enlace
Al(2)	O(3)	0.668	Al(5)	O(27)	0.560
Al(2)	O(4)	0.308	Al(10)	O(27)	0.689
Al(1)	O(7)	0.575	Al(20)	O(27)	0.538
Al(5)	O(9)	0.933	Al(2)	O(28)	0.475
O(8)	Al(10)	0.578	Al(11)	O(28)	0.663
Al(5)	O(12)	0.770	Al(19)	O(29)	0.949
Al(11)	O(12)	0.668	Al(1)	O(30)	0.573
Al(6)	O(13)	0.740	Al(15)	O(30)	0.550
Al(11)	O(13)	0.308	Al(6)	O(31)	0.637
O(3)	Al(14)	0.770	Al(19)	O(31)	0.677
O(7)	Al(14)	0.579	Al(2)	O(32)	0.663
O(4)	A(15)	0.740	Al(11)	O(32)	0.475
Al(15)	O(16)	0.637	Al(20)	O(32)	0.660
Al(5)	O(17)	0.579	Al(6)	O(33)	0.550
Al(10)	O(17)	0.575	Al(10)	O(33)	0.573
Al(14)	O(18)	0.933	O(33)	Al(34)	0.554
O(8)	Al(19)	0.429	Al(6)	O(35)	0.303
O(8)	Al(20)	0.191	Al(11)	O(35)	0.429
O(12)	Al(20)	0.411	Al(34)	O(35)	0.682
O(16)	Al(20)	0.391	Al(21)	O(36)	0.949
O(16)	Al(21)	0.677	Al(34)	O(36)	0.990
O(7)	Al(22)	0.571	Al(1)	O(37)	0.578
O(9)	Al(22)	0.884	Al(21)	O(37)	0.429
O(13)	Al(22)	0.675	Al(34)	O(37)	0.483
Al(1)	O(23)	0.167	O(3)	Al(38)	0.411

Al(15)	O(23)	0.303	O(24)	Al(38)	0.538
Al(21)	O(23)	0.719	O(28)	Al(38)	0.660
Al(22)	O(23)	0.511	O(31)	Al(38)	0.391
Al(1)	O(24)	0.689	O(35)	Al(38)	0.320
Al(14)	O(24)	0.560	O(37)	Al(38)	0.191
O(4)	Al(25)	0.675	O(8)	Al(39)	0.483
O(17)	Al(25)	0.571	O(29)	Al(39)	0.990
O(18)	Al(25)	0.884	O(30)	Al(39)	0.554
Al(6)	O(26)	0.303	Al(2)	O(40)	0.429
Al(10)	O(26)	0.167	Al(15)	O(40)	0.303
Al(19)	O(26)	0.719	Al(20)	O(40)	0.320
Al(25)	O(26)	0.511	Al(39)	O(40)	0.682

Capítulo 10 . BIBLIOGRAFÍA

¹ <http://www.imp.mx>

² G. C. A. Schuit and B. C. Gates. "Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization". *AIChE* **1973**, 19, 417

³ C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud. "A density functional theory comparison of anatase (TiO₂)-and γ -Al₂O₃ supported MoS₂ catalysts". *J. Catal.* **2005**, 232, 161

⁴ D. Costa, C. Arrouvel, M. Breysse, H. Toulhoat, P. Raybaud. "Edge wetting Effects of γ -Al₂O₃ and anatase-TiO₂ supports by MoS₂ and CoMoS active phases: A DFT study". *J. Catal.* **2007**, 246, 325

⁵ C. Navarrete, R. García, C. Sepulveda, F. J. Gil-Llambias, J. L. G. Fierro, N. Escalona. "Deep Hydrodesulfurization via Hydrogen Spillover". *Catal Lett.* **2011**, 141, 1796

⁶ Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005

⁷ H. Topsøe, B.S. Clausen y F. E. Massot. "Hydrotreating Catalysis", Edit. Springer, **1996**

⁸ M. Breysse, J. L. Portefaix, M. Vrinat. "Support effects on hydrotreating catalysts". *Catal. Today* **1991**, 10, 489

⁹ J. F. Izquierdo, F. Cunill, J. Tejero, M. Iborra, C. Fité. "Cinética de las Reacciones Químicas". Edit. De la Universidad de Barcelona, **2004**

¹⁰ L. M. Carballo Suárez. "Introducción a la catálisis heterogénea". Edit. Unidad de Publicaciones Facultad de Ingeniería Universidad Nacional de Colombia **2002**, p. 4-5

¹¹ D. Valencia, I. García-Cruz, M. Fernández, F. Illas. "La química computacional una herramienta útil en la industria del petróleo". *Química e Industria* **2010**, 591, 36

¹² H. Toulhoat, P. Raybaud, S. Kasztelan, G. Kreese, J. Hafner. "Transition metals to sulfur binding energies relationship to catalytic activities in HDS: back to Sabatier with first principle calculations". *Catal. Today* **1999**, 50, 629

¹³ T. A. Pecorano, R. R. Chianelli. "Hydrodesulfurization catalysis by transition metal sulfides". *J. Catal.* **1981**, 67, 430

¹⁴ R. R. Chianelli. "Fundamental studies of transition metal sulfides hydrodesulfurization catalysts". *Catal. Rev. Sci. Eng.* **1984**, 26, 361

¹⁵ S. Inoue, A. Muto, H. Kudou, T. Ono. S. Inoue, A. Muto, H. Kudou, T. Ono. "Preparation of novel titania support by applying the multi-gelation method for ultra-deep HDS of diesel oil". *Appl. Catal. A: General* **2004**, 269, 7

¹⁶ R. W. G. Wyckoff. "Crystal Structures", Interscience Publishers: New York, **1963**, 3, 76

¹⁷ T. C. Chou, T. G. Nieh. "Nucleation and concurrent anomalous grain growth of α -Al₂O₃ during γ - α phase transformation". *J. Am. Ceram. Soc.* **1991**, 74, 2270

-
- ¹⁸ K. E. Sickafus, J. M. Wills, N. W. Grimes. *“Structure of Spinel”*. *J. Am. Ceram. Soc.***1999**, 82, 3279
- ¹⁹ M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzenc, H. Toulhoat. *“Use DFT to achieve of rational understanding of acid-basic properties of γ -alumina surfaces”*. *J. Catal.* **2004**, 226, 54
- ²⁰ C. Arrouvel, M. Digne, M. Breyse, H. Toulhoat, and P. Raybaud. *“Effects of morphology on surface hydroxyl concentration: a DFT comparison of anatase-TiO₂ and γ -alumina catalytic supports”*. *J. Catal.* **2004**, 222, 152
- ²¹ X. Krokidis, P. Raybaud, A. -E Gobichon, B. Rebours, P. Euzken, H. Toulhoat. *“Theoretical study of the dehydration process of boehmite to γ -alumina”*. *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 5121
- ²² M. Sun, J. Adjaye, A. E. Nelson. *“Theoretical investigations of the structures and properties of molybdenum-based sulfide catalysts”*. *Appl. Catal. A: General* **2004**, 263, 131
- ²³ S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle. *“A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts”*. *Appl. Catal.* **1984**, 13, 127
- ²⁴ L. S. Byskov, J. K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe. *“DFT calculations of unpromoted and promoted MoS₂-based hydrodesulfurization catalysts”*. *J. Catal.***1999**, 187, 109
- ²⁵ L. S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe. *“Edge termination of MoS₂ and CoMoS catalyst particles”*. *Catal. Lett.* **2000**, 64, 95
- ²⁶ E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud. *“Mixed sites and promoter segregation: A DFT study of the manifestation of Le Chatelier’s principle for the Co(Ni)MoS active phase in reaction conditions”*. *Catal. Today* **2008**, 130, 160
- ²⁷ Y. Sakashita, Y. Araki, H. Shimada. *“Effects of surface orientation of alumina supports on the catalytic functionality of molybdenum sulfide catalysts”*. *Appl. Catal. A: General* **2001**, 215, 101
- ²⁸ Y. Sakashita. *“Effects of surface orientation and crystallinity of alumina supports on the microstructures of molybdenum oxides and sulfides”*. *Surf. Sci.* **2001**, 489, 45
- ²⁹ Y. Sakashita, T. Yoneda. *“Orientation of MoS₂ clusters supported on two kinds of γ -Al₂O₃ single cristal surfaces with different indices”*. *J. Catal.* **1999**, 185, 487
- ³⁰ <http://fy.chalmers.se/~f10mh/CVD/aluminaintro.html>
- ³¹ H. C. Stumpf, A. S. Russell, J. W. Newsome, C. M. Tucker. *“Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates - Reaction with 44% Technical Acid”*. *Ind. Eng. Chem.***1950**, 42, 1398
- ³² B. C. Lippens, J. H. de Boer. *“Study of phase ransformation during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction”*. *Acta Crystallogr.***1964**, 17, 1312
- ³³ S. Wang, A. Y. Borisevich, S. N, Rashkeev, M. V. Glazoff, K. Sohlberg, S. J. Pennykook, S. Pantelides. *“Dopants adsorbed as single atoms prevent degradation of catalysts”*. *Nat. Mater.* **2004**, 3, 143

- ³⁴ G. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, B. A. Hunter, R. D. Hart, J. V. Hanna, L. T. Byrne. “Tetragonal structure model for boehmite-derived γ -alumina”. *Phys. Rev. B* **2003**, 68, 144110
- ³⁵ E. J. W. Verway. “Electrolytic conduction of a solid insulator at high fields The formation of the anodic oxide film on aluminium”. *Z. Kristallogr.* **1935**, 91, 65
- ³⁶ R. -S. Zhou, R. L. Snyder. “Structures and transformation mechanisms of the eta, gamma and theta transition aluminas”. *Acta Crystallog. B* **1991**, 47, 617
- ³⁷ G. Paglia, A. L. Rohl, C. E. Buckley, J. D. Gale. “Determination of the structure of γ -alumina from interatomic potential and first-principles calculations: The requirement of significant numbers of nonspinel positions to achieve an accurate structural model”. *Phys. Rev. B* **2005**, 71, 224115
- ³⁸ G. Gutiérrez, A. Taga, B. Johanson. “Theoretical structure determination of γ -Al₂O₃”. *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 012101
- ³⁹ G. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, R. D. Hart, K. Winter, A. J. Studer, B.A. Hunter, J. V. Hanna. “Boehmite derived γ -alumina system 1. Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γ' -alumina”. *Chem. Mater.* **2004**, 16, 220
- ⁴⁰ S. -H. Cai, S. N. Rashkeev, S. T. Pantelides, K. Sohlberg. “Atomic Scale Mechanism of the Transformation of γ -Alumina to θ -Alumina”. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 235501
- ⁴¹ S. -H. Cai, S. N. Rashkeev, S. T. Pantelides, K. Sohlberg. “Phase transformation mechanism between γ - and θ -alumina”. *Phys. Rev. B* **2003**, 67, 224104
- ⁴² H. P. Pinto, R. M. Nieminen. S. D. Elliott. “Ab initio study of γ -Al₂O₃ surfaces”. *Phys. Rev. B* **2004**, 70, 125402
- ⁴³ K. Sohlberg, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides. “Explanation of the Observed Dearth of Three-Coordinated Al on γ -Alumina Surfaces”. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7493
- ⁴⁴ K. Sohlberg, S. J. Pennycook, S. T. Pantelides. “The bulk and surface structure of γ -alumina”. *Chem. Eng. Commun.* **2000**, 181, 107
- ⁴⁵ L. J. Alvarez, J. Fernández, M. J. Capitán, J. A. Odriozola. “Molecular dynamics studies of the structure of γ -Al₂O₃”. *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 192, 463
- ⁴⁶ S. -D. Mo, Y. -N. Xu, W. -Y. Ching. “Electronic and Structural Properties of Bulk γ -Al₂O₃”. *J. Am. Ceram. Soc.* **1997**, 80, 1193
- ⁴⁷ F. H. Streitz, J. M. Mintmire. “Energetics of aluminum vacancies in gamma alumina”. *Phys. Rev. B* **1999**, 60, 773
- ⁴⁸ C. Wolberton, K. C. Hass. “Phase stability and structure of spinel-based transition aluminas”. *Phys. Rev. B* **2000**, 63, 024102
- ⁴⁹ I. Levin, D. Brandon. “Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences”. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, 81, 1995

-
- ⁵⁰ W. H. Gitzen. "Alumina as a Ceramic Material". Amer. Ceram. Soc. Columbus, OH, **1970**
- ⁵¹ K. Shirasuka, H. Yanagida, G. Yamaguchi, K. -S. Yogyo. "The preparation of eta alumina and its structure". J. Ceramic. Assoc. Japan **1976**, 84, 610
- ⁵² N. Ishizawa, T. Miyata, I. Minato, F. Marumo, S.I. Iwai. "A structural investigation of alpha-Al₂O₃ at 217 °K". Acta Crystallog. B **1980**, 36, 228
- ⁵³ R. Poisson, J. -P. Brunelle, P. Nortier. In "Alumina, Catalysts supports and Catalysts". Stiles, A. B., Eds.; Butterworth: Boston, MA, **1987**
- ⁵⁴ G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. The Handbook of Heterogeneous Catalysis; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, **1997**
- ⁵⁵ R. Prins, V. H. J. de Beer, G. A. Somorjai. Catal. "Structure and function of the catalyst and the promoter in Co-Mo hydrosulfurization catalysts". Rev.-Sci. Eng. **1989**, 31, 1
- ⁵⁶ G. Cuevas, F. Cortés, "Introducción a la Química Computacional". Sección de Obras de Ciencia y Tecnología, La Ciencia en el Nuevo Milenio, 1a Edición, México **2003**
- ⁵⁷ D. R. Hatree. "The wave mechanics of an atom with a non coulomb central field. I. Theory and methods. II. Some results and iscussion. III. Term values and intensities in optical spectra". Proc. Cambridge Phil. Soc. **1928**, 24, 89
- ⁵⁸ V. Z. Fock. Physik **1939**, 61, 126
- ⁵⁹ E. A. Hylleraas, "Uber den Grundzustand des Helium atoms". Physik **1928**, 48, 469
- ⁶⁰ D. P. Craig. "Configurational interaction in the molecular orbital theory. A higher approximation in the nonempirical method". Proc. Roy. Soc. Lond. A **1950**, 200, 474
- ⁶¹ S. F. Boys. "Electronic wave functions: II. A calculation for the ground state of the beryllium atom". Proc. Roy. Soc. Lond. A **1950**, 201, 125
- ⁶² C. Mollér, M. S. Plesset. "Note on approximation treatment for the many electron systems". Phys. Rev. **1934**, 46, 618
- ⁶³ P. Hohenberg, W. Khon. "Inhomogeneous electron gas". Phys. Rev. B **1964**, 136, 864
- ⁶⁴ W. Khon, L. J. Sham, "Self-Consistent equations including exchange and correlation effects". Phys. Rev. A **1965**, 140, 1133
- ⁶⁵ A. Szabo, N. S. Ostlund. "Modern Quantum Chemistry". McMillan Publishing Co. Inn. New York, **1982**
- ⁶⁶ I. Levine, "Quantum Chemistry", Prentice Hall, USA **1991**
- ⁶⁷ R. G. Parr. W. Yang. "Density Functional Theory of Atoms and Molecules", Oxford, New York, USA **1989**
- ⁶⁸ N. W. Ascroft, N. D. Nermin. "Solid State Physics", Saunders College, Philadelphia, USA, **1976**
- ⁶⁹ J. C. Slater. "Quantum theory of molecular and solids, Vol. 4: The self-consistent field form molecular and solids". McGarw-Hill, New York, **1974**

-
- ⁷⁰ R. O Jones, O. Gunnarsson. "The density functional formalism, its applications and prospects". *Rev. Mod. Phys.***1989**, 61, 689
- ⁷¹ M. Ernzerhof, G. E. Scuseria. "Assessment of the Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional". *J. Chem. Phys.* **1999**, 110, 5029
- ⁷² J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple". *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865
- ⁷³ S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. "The Fermi contact contribution to the Knight shift in Be from self-consistent spin-polarized calculations". *Can. J. Phys.***1980**, 58, 1200
- ⁷⁴ P. J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Norskov, F. Warner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Waywe, J. Dumesic. "The CO/Pt(111) puzzle". *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 4018
- ⁷⁵ B. Hammer, L. B. Hansen, J. K. Norskov. "Improved adsorption energetics within density functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functional". *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 7413
- ⁷⁶ A. D. Becke. "Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange". *J. Chem. Phys.***1993**, 98, 5648
- ⁷⁷ A. D. Becke. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior". *Phys. Rev. A***1988**, 38, 3098
- ⁷⁸ C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density". *Phys. Rev. B***1988**, 37, 785
- ⁷⁹ J. P. Perdew. "Generalized gradient approximation for exchange and correlation: A look backward and forward". *Physica B* **1991**, 172, 1
- ⁸⁰ J. P. Perdew, Y. Wang. "Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy". *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244
- ⁸¹ <http://accelrys.com/products/materials-studio>
- ⁸² W. J. Hehre, L. Radom, J. A. Pople. "Ab initio Molecular Orbital", John Wiley & Sons Inc., New York, **1986**
- ⁸³ M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. P. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zarkzewski, J. A. Montgomery, Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Varone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, L. R. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian 98 Revision A.7; Gaussian Inc.: Pittsburgh, PA USA, **1999**
- ⁸⁴ M. W. Schmidt, K. K. Baldridge, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, T. L. Windus, M. Dupuis, J. A. Montgomery, "General Atomic and Molecular Electronic Structure System, GAMESS". *J. Comput. Chem.***1993**, 14, 1347

-
- ⁸⁵ B. Delley, "An All-Electron Numerical Method for Solving the Local Density Functional for Polyatomic Molecules". *J. Chem. Phys.* **1990**, 92, 508
- ⁸⁶ A.K. Bakhshi. "Theoretical tailoring of electrically conducting polymers: some new results". *Mat. Sci. Eng. C* **1995**, 3, 249
- ⁸⁷ U. Salzner, J. B. Logowski, P. G. Pickup, R. A. Poirier. "Design of low band gap polymers employing density functional theory –hybrid functional sameliorate band gap problema". *J. Comp. Chem.* **1997**, 18, 1943
- ⁸⁸ Y. Sakamoto, S. Komatsu, T. Suzuki. "Tetradecafluorosexithiophene: The First Perfluorinated Oligothiophene". *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 4643
- ⁸⁹ T. Hashimoto, N. Nakano, K. Hirao. "Theoretical study of the valence $\pi \rightarrow \pi^*$ excited states of polyacenes: Benzene and naphthalene". *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 6244
- ⁹⁰ H. Nakano, T. Tsuneda, T. Hashimoto, K. Hirao. "Theoretical study of the excitation spectra of five-membered ring compounds: Cyclopentadiene, furan, and pyrrole". *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 2312
- ⁹¹ R. J. Cave, E. R. Davidson. "Ab initio investigation of several low-lying states of all-trans octatetraene". *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 2173
- ⁹² R. J. Cave, E. R. Davidson. "Theoretical investigation of several low-lying states of trans, trans-1, 3, 5-hexatriene". *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 614
- ⁹³ R. M. Dreizler, E. K. U. Gross. "Density Functional Theory", Springer, Berlin, **1990**
- ⁹⁴ R. W. Godby, M. Schlüter, L. J. Sham. "Self-energy operators and exchange-correlation potentials in semiconductors". *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 10159
- ⁹⁵ L. Fritsche. "Excitations in a generalized density functional theory". *Physica B* **1991**, 172, 7
- ⁹⁶ T. A. Koopmans. *Physica* **1933**, 1, 104
- ⁹⁷ R. S. Mulliken. "Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. I and Electronic population analysis on LCAO-MO molecular wave functions. II. Overlap populations, bond orders, and covalent bond energies". *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1833
- ⁹⁸ F. L. Hirshfeld. "Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities". *Theor. Chim. Acta B* **1977**, 44, 129
- ⁹⁹ B. Delley. "Calculated electron distribution for tetrafluoroterephthalonitrile (TFT)". *Chem. Phys.* **1986**, 110, 329
- ¹⁰⁰ I. Mayer. "Bond Order and Valence Indices: A Personal Account". *J. Comp. Chem.* **2007**, 28, 204
- ¹⁰¹ M. E. Tuckerman, Y. Liu. "Generalized Gaussian momenta thermostating: A new continuous dynamical approach to the canonical ensemble". *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 1685
- ¹⁰² M. Suzuki. "General theory of fractal path integral with applications to many-body theories and statistical physics". *Math. Phys.* **1991**, 32, 400

- ¹⁰³ H. Yoshida. “Construction of higher order symplectic integrators”. *Phys. Lett.* **A1990**, 150, 262
- ¹⁰⁴ S. Nosé. “A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble”. *Mol. Phys.* **1984**, 52, 255
- ¹⁰⁵ M. E. Tuckerman, Y. Liu, G. Ciccotti, G. J. Martyna. “Non-Hamiltonian molecular dynamics: Generalizing Hamiltonian phase space principles to non-Hamiltonian systems”. *J. Chem. Phys.* **2001**, 115, 1678
- ¹⁰⁶ http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html
- ¹⁰⁷ R. T. Dows, M. Hall-Wallace. “The American Mineralogist Crystal Structure Data Base”. *Am. Mineral.* **2003**, 88, 247
- ¹⁰⁸ FindIt, versión 1.2.1 ICSD Database “Base de Datos de Cristales Inorgánicos, NIST/FIZ”. IMP, **2003**
- ¹⁰⁹ I. Levin, D. Brandon. “Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences”. *J. Am. Ceram. Soc.* **1995**, 81, 1995
- ¹¹⁰ G. Busca, V. Lorenzelli, G. Ramis, R.J.Willey. “Surface sites on spinel-type and corundum-type metal oxide powders”. *Langmuir* **1993**, 9, 1492
- ¹¹¹ G. Busca, V. Lorenzelli, V. Sanchez Escribano, R. Guidetti. “FT-113 study of the surface properties of the spinels NiAl₂O₄ and CoAl₂O₄ in relation to those of transitional aluminas”. *J. Catal.* **1991**, 131, 167
- ¹¹² H. Knozinger, P. Ratnasamy. “Catalytic Aluminas: Surfaces Models and Characterization of Surfaces Sites”. *Catal. Rev. Sci.* **1978**, 17, 31
- ¹¹³ B.C. Lippens, J.J. Steggerdo. “Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts”. Academic Press, New York, **1970**, p. 171
- ¹¹⁴ C. Morterra, G. Magnacca. “A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species”. *Cat. Tod.* **1996**, 27, 497
- ¹¹⁵ J. B. Peri, R.B. Hannan. “Surface Hydroxyl groups on γ -Al₂O₃”. *J. Phys. Chem.* **1960**, 64, 1526
- ¹¹⁶ J. B. Peri. “A Model for the Surface of γ -Alumina”. *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 220
- ¹¹⁷ E. B. Corneliu, T.H. Milliken, G.A. Mills, A.G. Oblad. “Surface Strain in Oxide Catalysts-Alumina”. *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 809
- ¹¹⁸ B. Kasprzyk-Hordern. “Chemistry of alumina, reactions in aqueous solution and its application in water treatment”. *Adv. Colloid and Interface Sci.* **2004**, 110, 19
- ¹¹⁹ E. J. Hensen, P. J. Kooyman, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, A. R. van Santen. “The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS₂ particles”. *J. Catal.* **2001**, 199, 224

- ¹²⁰ J.V. Lauritsen, M.V. Bollinger, E. Lægsgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher. “Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS₂ nanoclusters in hydrotreating catalysts”. *J. Catal.* **2004**, 221, 510
- ¹²¹ J. V. Lauritzen, N. Nyber, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher. “Hydrodesulfurization reaction pathways on MoS₂ nanocluster revealed by scanning tunneling microscopy”. *J. Catal.* **2004**, 224, 94
- ¹²² B. Delley. “From molecules to solids with the DMol³ approach”. *J. Chem. Phys.* **2000**, 113, 7756
- ¹²³ A. M. Portis. “Campos Electromagnéticos”. Editorial Reverte, España **1985**
- ¹²⁴ D. R. Askeland, P. P. Phulé. “Ciencia e Ingeniería de Materials”, Thomson, México City **2004**
- ¹²⁵ S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne “First principles methods using CASTEP”. *Zeitschrift fuer Kristallographie* **2005**, 220, 567
- ¹²⁶ R. Windiks, B. Delley. “Massive thermostating in isothermal density functional molecular dynamics simulations”. *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 2481
- ¹²⁷ B. Ealet, M. H. Elyakhloufi, E. Guillet, M. Ricci. “Electronic and crystallographic structure of γ -alumina thin films”. *Thin Solids Films* **1994**, 250, 92
- ¹²⁸ X. -G. Wang, A. Chaka, M. Scheffler. “Effect of the Enviroment on α -Al₂O₃ (0001) Surface Structures”. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 3650
- ¹²⁹ L. Smrcok, V. Langer, J. Krestan. “ γ -Alumina: a single-crystal X-ray diffraction study”. *Acta Crystallog. C* **2006**, 62, 182
- ¹³⁰ P. Lamparter, R. Kniep. “Structure of amorphous Al₂O₃”. *Phys. B.* **1997**, 234-236, 405
- ¹³¹ B. R. Strohmeier. “Gamma-Alumina (γ -Al₂O₃) by XPS”. *Surf. Sci. Spectra* **1995**, 3, 135
- ¹³² E. Menéndez-Proupin, G. Gutiérrez. “Electronic properties of bulk γ -Al₂O₃”. *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 035116
- ¹³³ R. Lizárraga, E. Holmström, S. C. Parker, C. Arrouvel. “Structural and characterization of amorphous alumina and its polymorphs from first-principles XPS and NMR calculations”. *Phys. Rev. B* **2001**, 83, 094201
- ¹³⁴ M. Nguefack, A.F. Popa, S. Rossignol, C. Kappenstein. “Preparation of alumina through a sol-gel process. Synthesis, characterization, thermal evolution and model of intermediate boehmite”. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 4279
- ¹³⁵ A. Ionescu, A. Allouche, J. -P. Aycard, M. Rajzmann. “Study of γ -Alumina Surface Reactivity: Adsorption of Water and Hydrogen Sulfide on Octahedral Aluminum Sites”. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 9359
- ¹³⁶ M. Casamassima, E. Darque-Ceretti, A. Etcheberry, M. Aucoutinier. “Acid-base behavior of aluminum and silicon oxides a combination of two approaches: XPS and Lewis acido-basicity; rest potential and Brønstedacido-basicity”. *Appl. Surf. Sci.* **1991**, 52, 205

- ¹³⁷ W. M. Mullins, B. L. Averbach. “The electronic structure of anodized and etched aluminum alloy surfaces”. *Surf. Sci.* **1988**, 206, 52
- ¹³⁸ W. M. Mullins. “The effect of Fermi energy on reaction of water with oxide surfaces”. *Surf. Sci.* **1989**, 217, 459
- ¹³⁹ J. van den Brand, P. C. Snijders, W. G. Sloof, H. Terryn, J. H. W. de Wit. “Acid–Base Characterization of Aluminum Oxide Surfaces with XPS”. *J. Phys. Chem.* **B2004**, 108, 6017
- ¹⁴⁰ S. –D. Mo, W. Y. Ching. “Electronic and optical properties of θ - Al_2O_3 and comparison to α - Al_2O_3 ”. *Phys. Rev. B* **1998**, 57, 15219
- ¹⁴¹ P. D. Majors, P. D. Ellis. “Surface Site Distributions by Solid-state Multinuclear NMR Spectroscopy. Pyridine Binding to γ -Alumina by ^{15}N and $^2\text{HNMR}$ ”. *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1648
- ¹⁴² J. Li, E. Croiset, L. Ricardez-Sandoval. “Effect of Metal-Support Interface During CH_4 and H_2 Dissociation on $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: A Density Functional Theory Study”. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 16907
- ¹⁴³ W. Y. Ching, Y. –N Xu. “First-Principles Calculations of Electronic, Optical, and Structural Properties of α - Al_2O_3 ”. *J. Am. Ceram. Soc.* **1994**, 77, 404
- ¹⁴⁴ Y. –N. Xu, W. Y. Ching. “Self-consistent band structures, charges distributions, and optical-absorption spectra in MgO , α - Al_2O_3 and MgAl_2O_4 ”. *Phys. Rev.* **B1991**, 43, 4461
- ¹⁴⁵ M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, and H. Toulhoat. “Hydroxyl Groups on γ -Alumina Surfaces: A DFT Study”. *J. Catal.* **2002**, 211, 1
- ¹⁴⁶ C. Noguera. “Physics and chemistry at oxide surfaces”. Cambridge University Press, United States **2005**, p. 160
- ¹⁴⁷ S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J. K. Norskov, B. S. Calusen, H. Topsoe, F. Besenbacher. “Atomic-Scale Structure of Single-Layer MoS_2 Nanoclusters”. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, 84, 951
- ¹⁴⁸ J. Kibsgaard, J. V. Lauritzen, E. Laegsgaard, B. S. Calusen, H. Topsoe, F. Besenbacher. “Cluster-Support Interactions and Morphology of MoS_2 Nanoclusters in a Graphite-Supported Hydrotreating Model Catalyst” *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13950
- ¹⁴⁹ J. V. Lauritzen, M. Nyber, K. J. Norskov, B. S. Calusen, H. Topsoe, E. Laegsgaard, F. Besenbacher. “Location and Coordination of Promoter Atoms in Co- and Ni-Promoted MoS_2 -Based Hydrotreating Catalysts”. *J. Catal.* **2007**, 249, 220
- ¹⁵⁰ J. V. Lauritzen, M. Nyber, K. J. Norskov, B. S. Calusen, H. Topsoe, E. Laegsgaard, F. Besenbacher. “Size-Dependent Structure of MoS_2 Nanocrystals”. *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 53
- ¹⁵¹ P. Raybaud. “Understanding and predicting improved sulfide catalysts: Insights from first principles modeling”. *Appl. Catal. A* **2007**, 322, 76
- ¹⁵² V. B. Krebs. “Die Kristallstruktur von $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ”. *Acta Cryst.* **1972**, B28, 2222

-
- ¹⁵³ E. M. McCarron III, J. C. Calabrese. "The Growth and Single Crystal Structure of a High Pressure Phase of Molybdenum Trioxide: MoO₃-II". *J. Sol. Stat. Chem.* **1991**, 91, 121
- ¹⁵⁴ R. G. Leliveld, A. J. van Dillen, J. W. Geus, D. C. Koningsberger. "The sulfidation of γ -Alúmina and Titania Supported (Cobalt) Molybdenum Oxide Catalysts monitored by EXAFS". *J. Catal.* **1997**, 171, 115
- ¹⁵⁵ B. Radisavljevic, A. Radenovic, J. Brivio, V. Giacometti, A. Kis. "Single-layer MoS₂ transistors". *Nature Nanotech.* **2011**, 6, 147
- ¹⁵⁶ K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T. F. Heinz. "Atomically thin MoS₂: A new direct-gap semiconductor". *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 136805
- ¹⁵⁷ C. Zuriaga-Monroy, J. M. Martínez-Magadán, E. Ramos, R. Gómez-Balderas. "A DFT study of the electronic structure of cobalt and nickel mono-substituted MoS₂ triangular nanosized clusters". *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2009**, 313, 49
- ¹⁵⁸ F. Álvarez-Ramírez, D. Valencia, T. Klimova, J. Escobar, I. García-Cruz. "Nickel promoter effect of hydrotreating catalysts structures by means of density functional theory (DFT)". *Fuel* **2013**, 110, 212
- ¹⁵⁹ R. Oviedo-Roa, J. M. Martínez-Magadán, F. Illas. "Correlation between electronic properties and hydrodesulfurization activity of 4d-transition-metal sulfides". *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 7951
- ¹⁶⁰ D. Valencia, R. Olivarez-Amaya, J. Aburto, I. García-Cruz. "Topological and electronic structure of heterocyclic compounds adsorbed on hydrotreating catalysts". *Catal. Lett.* **2013**, 143, pag. xxx, (in press)