



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

“DINAMICA MOLECULAR DE GAMA ALUMINA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

F I S I C O

P R E S E N T A:

LUIS EDUARDO / LEON BARCENAS



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

18
ZEJ





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

M. EN C. VIRGINIA ABRIN BATULE
Jefe de la División de Estudios Profesionales
Facultad de Ciencias
Presente

Los abajo firmantes, comunicamos a Usted, que habiendo revisado el trabajo de Tesis que realiz(ó)ron el pasante(s) LUIS EDUARDO LEON BARCENAS

con número de cuenta 8509226-0 con el Título: "DINAMICA MOLECULAR DE GAMA ALUMINA"

Otorgamos nuestro **Voto Aprobatorio** y consideramos que a la brevedad deberá presentar su Examen Profesional para obtener el título de FISICO

| GRADO | NOMBRE(S) | APELLIDOS COMPLETOS | FIRMA |
|--------------------------|-----------------------------|---------------------|-------|
| M. EN C. | LUIS JAVIER ALVAREZ | NOGUEIRA | |
| Director de Tesis | DRA. JULIA TAGUEÑA | PARGA | |
| | DR. JORGE HUMBERTO ARCE | RINCON | |
| | DR. JOSE MANUEL SANIGER | BLESA | |
| Suplente | DR. MIGUEL ANGEL VALENZUELA | ZAPATA | |
| Suplente | | | |

DINAMICA MOLECULAR DE γ -Al₂O₃

por

Luis Eduardo León Bárcenas

Tesis presentada para optar al título de Físico

Facultad de Ciencias, Universidad Nacional Autónoma de México

Ciudad Universitaria, México, D. F. Noviembre de 1994

DEDICATORIA

Este trabajo está dedicado principalmente a mis padres, Socorro Bárcenas y Jorge León, sin cuyo apoyo no hubiera podido seguir adelante.

A la memoria de mi hermana Norma Angélica León Bárcenas.

A todos mis amigos, familiares y conocidos que de alguna manera han contribuido en mi formación con su comprensión y ayuda.

AGRADECIMIENTOS

Se hace un encarecido reconocimiento al Dr. Luis Javier Álvarez, director de la tesis, por el asesoramiento prestado para la realización de la misma, así como a Rodrigo Correa, coautor junto con el Dr. Luis Javier Alvarez del sistema de visualización, por el soporte técnico en el análisis gráfico de los resultados, a Carmen Valencia por el asesoramiento en Unix y Fortran, a Horacio Muñoz, quien colaboró en el trabajo sobre el efecto del radio iónico del aluminio en las simulaciones por dinámica molecular de la γ -alúmina y al Dr. José Saniger por la ayuda prestada en lo referente a la comprensión de las propiedades y estructura de la γ -alúmina.

Durante la realización del trabajo que aquí se expone el autor contó con una beca del proyecto DGAPASC-000192 financiado por Cray Research, Inc. en el marco del convenio de apoyo a la investigación Cray-UNAM.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN

| | |
|---|----|
| 1. ANTECEDENTES | 1 |
| 1.1 Introducción | 1 |
| 1.2 Generalidades sobre la alúmina | 2 |
| 1.3 Las fases de la alúmina | 3 |
| 1.4 Propiedades de la superficie de la alúmina activa | 7 |
| 1.5 La simulación por computadora | 8 |
| 2. DINÁMICA MOLECULAR | 10 |
| 2.1 Introducción | 10 |
| 2.2 Bases teóricas | 11 |
| 2.3 Condiciones de periodicidad | 15 |
| 2.4 La suma en el espacio recíproco | 19 |
| 2.5 Mecánica estadística | 21 |
| 2.6 Funciones de distribución radial | 22 |
| 2.7 Espectro de vibración | 23 |
| 2.8 Programa | 24 |
| 2.9 Potencial | 26 |
| 3. ESTRUCTURA Y DINÁMICA DE LA γ-Al₂O₃ | 28 |
| 3.1 Introducción | 28 |
| 3.2 Estudios experimentales | 28 |
| 3.3 Estudios teóricos | 31 |
| 4. DINÁMICA MOLECULAR DE LA γ-Al₂O₃ EN BULTO | 34 |
| 4.1 Introducción | 34 |
| 4.2 Descripción de los cálculos | 35 |

| | |
|--|-----------|
| 4.3 Resultados y discusión | 38 |
| 4.3.1 Estructura | 38 |
| 4.3.2 Espectro vibracional | 40 |
| 4.4 Conclusiones | 50 |
| 5. SUPERFICIE DE LA γ-Al₂O₃ | 51 |
| 5.1 Introducción | 51 |
| 5.2 Características de las simulaciones | 53 |
| 5.3 Estructura superficial de la alúmina cúbica | 54 |
| 5.3.1 Perfil de densidad y porosidad | 54 |
| 5.3.2 Funciones de distribución radial y análisis de coordinación | 63 |
| 5.3.3 Conclusiones | 70 |
| 5.4 Mecanismos de formación de microporos en la γ -alúmina | 70 |
| 5.4.1 Formación de poros | 71 |
| 5.4.2 Funciones de distribución radial | 84 |
| 5.4.3 Conclusiones | 93 |
| CONCLUSIONES GENERALES | 94 |
| BIBLIOGRAFÍA | 97 |

INTRODUCCION

En el presente trabajo se expone el trabajo de tesis realizado en la Dirección de Cómputo para la Investigación de la Dirección General de Servicios de Cómputo Académico de la UNAM. En él se exponen los resultados obtenidos de una serie de cálculos por dinámica molecular de la γ -alúmina, material con diversas aplicaciones importantes, especialmente en el campo de la catálisis. La importancia de este enfoque consiste en que el conocimiento de las propiedades catalíticas que se tiene en la actualidad es insuficiente, y en algunos casos está basado en consideraciones empíricas. Los cálculos fueron realizados en la supercomputadora CRAY YMP, propiedad de la UNAM, a la vez que se contó con una estación de trabajo Silicon Graphics para la visualización de los resultados, así como con una computadora personal para la realización de las gráficas de análisis de datos.

El primer capítulo da una introducción acerca de lo que son las alúminas y la ventaja de estudiar este tipo de materiales con ayuda de la simulación por computadora; el capítulo 2 expone los métodos matemáticos empleados, con la finalidad de introducir al lector a los conceptos y términos empleados en el método de dinámica molecular; en el capítulo 3 se mencionan brevemente los estudios teóricos y experimentales que se tienen sobre la γ -Al₂O₃ que se tienen a la fecha, haciendo uso de los conceptos contenidos en los primeros dos capítulos; el capítulo 4 presenta los resultados de la primera simulación hecha en el bulto con la finalidad de esclarecer la influencia de la elección del radio iónico del aluminio

en la modificación de los números de coordinación del Al relativo a la estructura ideal (entendiéndose aquí y en todo el texto *radio* como uno de los parámetros del potencial de Pauling, que es un potencial de esferas blandas); los resultados expuestos en este capítulo han sido publicados en la revista *Catalysis Letters*. El capítulo 5 trata sobre los resultados obtenidos de una serie de simulaciones de la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ orientada según el plano (001), y en las cuales se usó el radio del aluminio que se encontró conveniente en las simulaciones del bulto. Una parte de este último trabajo ha sido publicado por la revista *Physical Review B*, y otra parte ha sido aceptada, aunque todavía no publicada, por la revista *Surface Science*. Finalmente, en las conclusiones generales se hace un recuento de los resultados obtenidos y las preguntas que se pueden derivar de todo esto.

1. ANTECEDENTES

1.1 INTRODUCCIÓN

El tema de los óxidos e hidróxidos de aluminio y sus aplicaciones es muy extenso, e incluso es posible hallar libros enteros acerca de propiedades químicas, físicas, estructurales, etc. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es sólo uno entre un grupo de fases o formas que contienen aluminio y oxígeno e hidrógeno, llamado grupo de alúminas de transición. Algunas de estas formas sólo se pueden obtener a partir de un determinado mineral precursor, o bien, como un paso intermedio en la formación de cierta fase estructural. Antes de entrar en materia acerca del tema que nos ocupa en el presente trabajo, la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se dará un muy breve resumen acerca de algunas características de interés de la familia de las alúminas de transición, a fin de dar al lector un contexto y un conocimiento acerca de la nomenclatura utilizada a lo largo de este texto. Se ahondó un poco en el tema de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ puesto que es el compuesto en el cual se transforma la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ después de un largo proceso de calcinación a altas temperaturas, y se hace referencia a este compuesto en varias ocasiones. La información presentada en las secciones 1.2 a la 1.4 se extrajo del informe de los laboratorios Alcoa (Wefers, K y Misra, C., 1987) y se refiere a esa publicación al lector que desee más información acerca de este tema. La sección 1.5 trata sobre las ventajas que tiene estudiar compuestos como la alúmina a través de la simulación por computadora.

1.2 GENERALIDADES SOBRE LA ALÚMINA

En la antigua Roma, a los compuestos astringentes (es decir, que contraen los tejidos o los vasos sanguíneos) se les daba el nombre de *alumen*. Estos pudieron haber contenido sulfato de aluminio y alumbre, los cuales se encuentran en forma natural en las áreas volcánicas. Así, *alumen* parece ser la fuente de la palabra *Alúmina**. El reconocimiento de la alúmina se intensificó gradualmente a medida que la composición del alumbre se entendió mejor. En el siglo XVIII se le denominó alúmina a la base terrosa contenida en el alumbre y en las arcillas naturales. Más tarde, en Francia, se descubrió un sedimento muy rico en alúmina, la bauxita, la cual más adelante se caracterizó como una roca sedimentaria compuesta por hidróxido de aluminio e hidróxido óxido, así como cantidades de minerales de hierro, silicatos de aluminio y dióxido de titanio. A partir de entonces, se empezaron a descubrir una serie de compuestos, teniendo en común el radical Al_2O_3 , ya sea hidratados o isómeros. Así, fue surgiendo toda una gama de nomenclaturas para designar cada variedad de hidróxido y óxido de aluminio, en parte, confusa al principio. A mediados de los años 30 de este siglo, el símbolo α era aplicado a la forma más abundante en la naturaleza. El prefijo β se asignó a una alúmina de alta temperatura conteniendo átomos alcalino-térreos. El corindón (Al_2O_3 simple) se diferenció como α -alúmina. Al distinguirse varias formas de β -alúmina, el catión ajeno pasó a formar parte del nombre. La designación γ fue dada originalmente por Ulrich (1925) para un tipo de alúmina no descrito hasta entonces. Este término se ha usado en muchos casos para todas las formas de transición de la alúmina encontradas en la calcinación a baja temperatura de los compuestos del aluminio y en la oxidación del aluminio.

En 1950 se restringió el nombre de gama al producto obtenido en la secuencia de

* Según el diccionario de la Real academia española, la palabra alúmina viene del latín *alumen*, alumbre.

deshidratación de la bohemita, (alfa alúmina monohidratada) a temperaturas mayores a los 800 K. A medida que se han identificado nuevas formas se les han asignado letras griegas. En la nomenclatura cristalográfica, aceptada internacionalmente, el prefijo α es generalmente aplicado a un empaquetamiento de átomos hexagonal compacto y estructuras relacionadas. Las fases gama tienen empaquetamiento compacto cúbico o elementos estructurales de esta simetría. En la tabla 1.1 se muestra una comparación de algunas de las distintas nomenclaturas que han existido para las mismas formas de óxidos e hidróxidos de aluminio.

1.3 LAS FASES DE LA ALÚMINA

A medida que los distintos minerales de los que se obtiene el α - Al_2O_3 sufren un tratamiento térmico, se suceden distintas fases estructurales, las cuales son distinguibles mediante estudios de difracción de rayos X. Una gráfica útil, que puede ayudar a comprender algunos temas que se discutirán más adelante en éste y otros capítulos, es la que se ofrece en la figura 1.1, la cual ilustra los cambios que van sufriendo los minerales que contienen alúmina en sus diferentes formas.

El corindón, α - Al_2O_3 , es el único óxido de aluminio termodinámicamente estable; su existencia se asocia comúnmente con rocas ígneas y metamórficas. Es el componente principal del esmeril, mineral abrasivo. Los cristales de este material rojo y azul con calidad de gema son conocidos como rubí y zafiro.

El α - Al_2O_3 cristaliza en el sistema hexagonal-romboedral. La estructura puede ser vista como un empaquetamiento hexagonal compacto de los iones de oxígeno formando capas paralelas al plano (001).

El radio iónico del O^{2-} es 1.35 Å y los intersticios entre las capas de oxígeno acomodan

| <i>Nombre</i> | <i>Composición</i> | <i>Designación</i> | |
|----------------|--------------------|--------------------------------|---------------------|
| <i>Mineral</i> | <i>Química</i> | <i>Cristalográfica</i> | <i>Alcoa (1990)</i> |
| | | <i>Aceptada</i> | |
| Gibbsita | Trihidróxido | $\gamma\text{-Al(OH)}_3$ | Alfa alúmina |
| Hidrargilita | de aluminio | | trihidratada |
| Bayerita | Trihidróxido | $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ | Beta alúmina |
| | de aluminio | | trihidratada |
| Nordstrandita | Trihidróxido | Al(OH)_3 | |
| | de aluminio | | |
| Boehmita | Oxohidróxido | $\gamma\text{-AlOOH}$ | Alfa alúmina |
| | de aluminio | | monohidratado |
| Diáspora | Oxohidróxido | $\alpha\text{-AlOOH}$ | Beta alúmina |
| | de aluminio | | monohidratado |
| Corindón | Oxido | $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ | Alfa alúmina |
| | de aluminio | | |

Tabla 1.1 Comparación de nomenclaturas (Wefers y Misra, 1987).

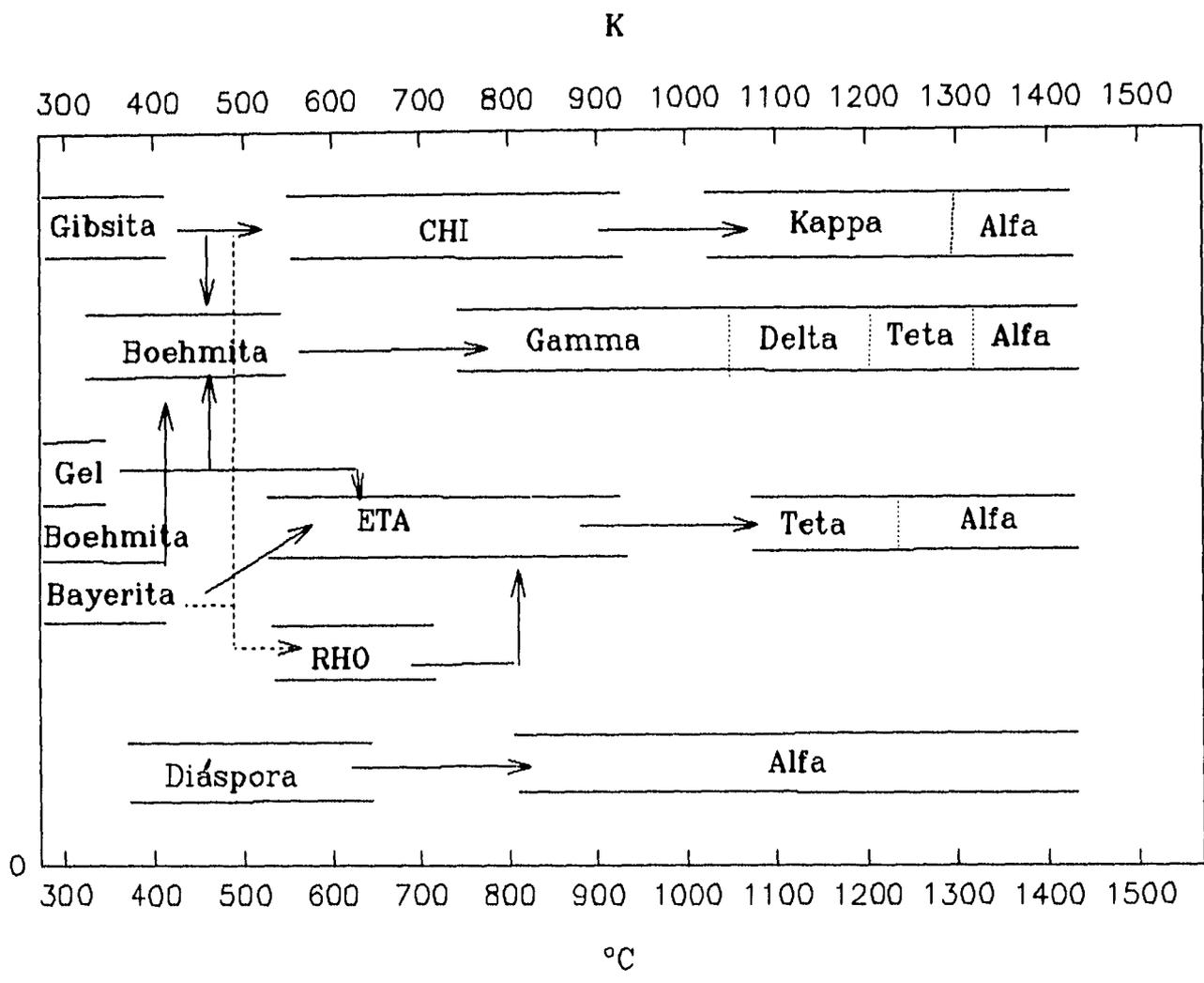


Figura 1.1 Diagrama de fases de la alúmina (Wefers y Misra, 1987).

los iones más pequeños de Al^{3+} con un radio de 0.54 \AA , donde cada ion Al^{3+} está coordinado octaedralmente por 6 iones de oxígeno. Sólo $2/3$ de los intersticios están ocupados por los iones de Al^{3+} para mantener el balance de carga (figura 1.2).

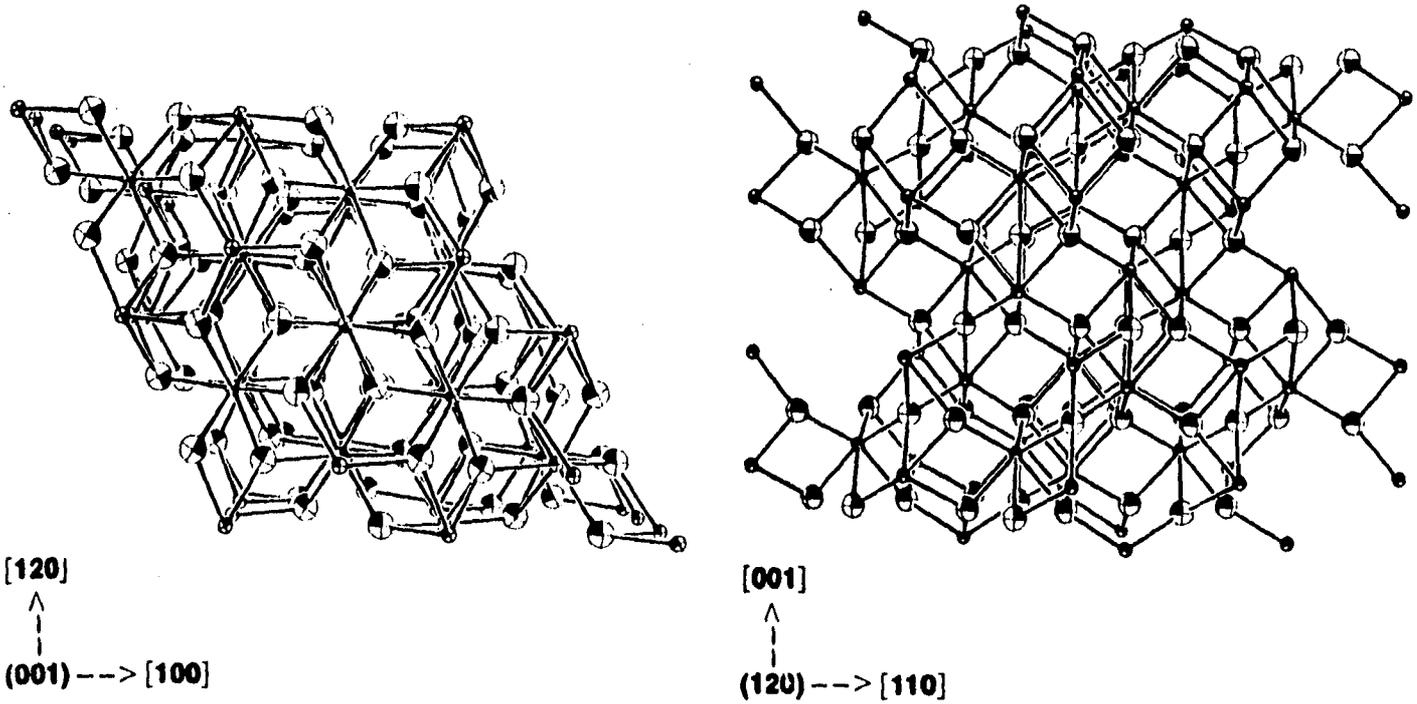


Figura 1.2 Estructura de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Wefers y Misra, 1987).

Así, la red consiste de capas de oxígeno que se alternan con iones de aluminio. Hay tres diferentes arreglos posibles para la capa de aluminio dependiendo de la posición de los sitios vacantes. Si llamamos A y B a las capas de oxígeno y a, b y c a las de aluminio, la secuencia de apilamiento de las capas es AaBbAcBaAbBcA. Esta secuencia sólo se reproduce después de la sexta capa de oxígeno. Aldebert y Traverse (1982) confirmaron que la estructura casi se mantiene en un cierto intervalo por arriba del punto de fusión.

A causa de compartir vértices, aristas y caras de los grupos de coordinación AlO_6 , no es posible tener a la vez coordinación octaedral regular del Al y coordinación tetraedral regular del O en la estructura del corindón. Por esta razón los ángulos de enlace Al-O-Al en el corindón muestran una considerable desviación de los valores ideales de los octaedros regulares.

Las propiedades relacionadas con la superficie de las diversas alúminas tales como adsorción, actividad catalítica, humedecimiento, comportamiento de sinterizado, etc. son el resultado del arreglo atómico y electrónico de la superficie que difiere del cristal en el volumen. Una revisión realizada por Henrich en 1985 señala la falta de investigación de las propiedades del $\alpha-Al_2O_3$ a pesar de su importancia técnica y comercial. La difracción de electrones de baja energía y la resonancia magnética nuclear han sido usadas para estudiar la superficie de este compuesto. El estudio del bulto presenta menos dificultades para su estudio experimental.

1.4 PROPIEDADES DE LA SUPERFICIE DE LA ALÚMINA ACTIVA

Los términos *activo* o *activado* describen las formas de transición que tienen la capacidad de catalizar ciertas reacciones químicas y quimisorber una variedad de especies iónicas y moleculares. Esta reactividad se desarrolla con los cambios en estequiometría, textura y estructura que ocurre en el proceso de deshidroxilación .

Completamente deshidroxilada, el $\alpha-Al_2O_3$ cristalina no es activa, ni tampoco los bien ordenados trihidróxidos y oxohidróxidos de aluminio. La actividad está directamente relacionada con la estructura defectuosa de las formas de transición. Esta relación ha sido objeto de varias investigaciones. Se debe realizar mucho trabajo antes de que exista un entendimiento completo de la relación entre la composición, propiedades electrónicas,

configuración geométrica, y reactividad química de las superficies de transición con orden de corto alcance.

1.5 LA SIMULACIÓN POR COMPUTADORA

Como se puede apreciar de lo dicho en páginas anteriores, es muy deseable un análisis más profundo de la alúmina en sus diversas formas dada la gran cantidad de aplicaciones importantes que presenta este compuesto. Una herramienta muy poderosa es la simulación numérica del comportamiento de la alúmina en diferentes condiciones, así como el cálculo de sus propiedades termodinámicas. Las ventajas que ofrece este enfoque es que permite estudiar este material en condiciones que presentarían dificultad experimental, tanto por el aspecto instrumental como económico. Esto permite entender mejor la estructura y las propiedades ya conocidas de la alúmina, las cuales pueden presentar cierta dificultad si son vistas desde el punto de vista meramente teórico o experimental. Por ejemplo, no se entiende muy bien el mecanismo mediante el cual se transforma la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, y de hecho la estructura de la alúmina gama misma presenta una cierta dificultad para entenderse sin cierto apoyo de la simulación numérica. Otro ejemplo es la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la cual presenta ciertas dificultades en cuanto a su estudio experimental, según se explicará mas adelante.

Un aspecto fascinante de la simulación, es que se podría “diseñar” un material basado en la alúmina, que tuviera las condiciones deseadas de actividad catalítica, conductividad, resistencia, etc., siendo sólo necesario para ello variar las concentraciones de una determinada impureza, en diversas condiciones, y analizar numéricamente sus propiedades.

En este trabajo, se presentan los resultados obtenidos de una serie de simulaciones de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en diversas condiciones. Primeramente, se hace un estudio acerca de la

influencia que puede tener en una simulación numérica el radio del aluminio; es decir, por conveniencia se le asigna un sólo radio, el radio pentacoordinado; pero en la realidad, en una aproximación menos burda, el radio del aluminio depende de si se halla en un sitio octaedral o tetraedral. En este estudio se modeló a la alúmina como un sistema cristalino infinito, según se explicará en el capítulo siguiente acerca de los materiales en bulto, donde no nos interesa lo que ocurre en la superficie. Después, se hace un estudio de la superficie del óxido de aluminio cúbico. En éste, se analizan los mecanismos de formación de poros cerca de la superficie.

La relevancia de estos estudios reside en la dilucidación de algunos aspectos físico-químicos tales como la estructura y la dinámica de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, lo cual es de interés para la industria dado el uso de este material como catalizador o como soporte catalítico, ya que el conocimiento que se tiene es insuficiente y en algunos casos está basado en consideraciones empíricas.

2. DINÁMICA MOLECULAR

2.1 INTRODUCCIÓN

En el presente capítulo se muestran los fundamentos sobre los cuales descansa el método de dinámica molecular y de algunos de los cálculos de funciones como las de distribución radial y las de autocorrelación de velocidades para obtener espectros de vibración. Ninguno de los resultados aquí expuestos se dedujo como parte del trabajo para relizar la presente tesis, excepto el desarrollo de las sumas en el espacio recíproco de la sección 2.4, por lo que el lector interesado en explorar más a fondo conceptos como el de las sumas de Ewald, el método de integración de las ecuaciones de Verlet, etc., podrá consultar el texto de Allen y Tildesley (1987), del cual se extrajo la mayor parte de la información aquí presentada, o bien, cualquiera de las referencias citadas en este capítulo en relación con los cálculos necesarios para el análisis de los resultados de la dinámica molecular. La finalidad de este capítulo es familiarizar al lector con los conceptos y términos relacionados con los cálculos de dinámica molecular que se efectuaron para estudiar la γ -Al₂O₃, así como exponer a grandes rasgos qué hacen el programa empleado y las subrutinas subsidiarias, así como el sistema de visualización y análisis de resultados de la dinámica molecular. Finalmente se presentan las características principales del potencial interatómico elegido para simular este material.

2.2 BASES TEÓRICAS

El método de la dinámica molecular consiste en resolver directamente las ecuaciones de Newton para N cuerpos, por integración numérica. Así, teniendo las posiciones y los momentos calculados para N partículas en un intervalo de tiempo dado, se pueden aplicar los métodos de la Mecánica Estadística para determinar las propiedades macroscópicas medibles del sistema.

Tenemos que, para un sistema de N partículas puntuales, con coordenadas cartesianas \mathbf{r}_i , e interactuando a través de un determinado potencial, se cumple que:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{f}_i, \quad (2.1)$$

en donde $i = 1, \dots, N$, m_i es la masa del átomo i , $\mathbf{f}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V$ es la fuerza total que actúa sobre el átomo i y V es el potencial de interacción entre partículas.

La expresión (2.1) representa un sistema de $3N$ ecuaciones diferenciales acopladas de segundo orden. Para resolverlo se recurre a los métodos de diferencias finitas, los cuales consisten básicamente en lo siguiente: dado el conjunto completo de posiciones y velocidades a un tiempo t , se calcula el mismo conjunto a un tiempo posterior $t + \delta t$, valiéndonos del cálculo de fuerzas al tiempo t , y así sucesivamente. Normalmente, las posiciones iniciales se toman de acuerdo al conocimiento teórico o experimental que se tiene de la estructura del sistema, en el caso de un sólido, o al azar, si es un gas. Las velocidades se asignan al azar con una distribución de Maxwell-Boltzman, o bien, se les asigna un valor de cero al principio, y mediante permitir a los átomos interactuar entre sí y reescalar velocidades para alcanzar una temperatura dada del sistema, se crea la misma distribución estadística de velocidades en el equilibrio.

Uno de los métodos usados para integrar las ecuaciones de movimiento es el método predictor-corrector de Gear. Éste consta de 2 etapas, en la primera de las cuales se predicen las posiciones, velocidades, aceleraciones, etc. a un tiempo $t + \delta t$, mediante las mismas cantidades a un tiempo t y una serie de Taylor por cada variable mecánica, mientras que la segunda etapa es de corrección, lo cual, entre otras cosas, implica tomar en cuenta las fuerzas entre partículas al tiempo $t + \delta t$ y algunos coeficientes de ajuste. El método de Gear es más usado cuando está implicado el movimiento rotacional de las moléculas y en algunas técnicas especiales avanzadas.

Los métodos de Verlet generalmente son más simples y presentan mejor conservación de la energía para simulaciones por dinámica molecular para sistemas atómicos, y por ello son apropiados para analizar la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En particular, el método de Verlet utilizado es el *leap-frog* o salto de rana. Este método es una solución directa de las ecuaciones de movimiento (1). Si desarrollamos la posición a un tiempo $t + \delta t$ alrededor de t , a través de una serie de Taylor, obtenemos que:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}(\delta t)^2 \mathbf{a}(t) + \dots \quad (2.2)$$

y la velocidad como:

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t \mathbf{a}(t) + \frac{1}{4}(\delta t)^2 \mathbf{b}(t) + \dots \quad (2.3)$$

$$\mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\delta t) = \mathbf{v}(t) - \frac{1}{2}\delta t \mathbf{a}(t) + \frac{1}{4}(\delta t)^2 \mathbf{b}(t) + \dots \quad (2.4)$$

donde $\mathbf{b}(t)$ es la segunda derivada de $\mathbf{v}(t)$. Si cortamos la ecuación (2.2) hasta el término de segundo orden, y la (2.3) hasta el término de primer orden, y las combinamos, llegamos a que:

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \delta t \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t),$$

y si (2.3) y (2.4) las dejamos hasta el término de segundo orden, y las restamos, tenemos que:

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) - \mathbf{v}(t - \frac{1}{2} \delta t) = \delta t \mathbf{a}(t)$$

$$\Rightarrow \mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) = \mathbf{v}(t - \frac{1}{2} \delta t) + \delta t \mathbf{a}(t).$$

De manera que las cantidades almacenadas son $\mathbf{r}(t)$, $\mathbf{a}(t)$ y $\mathbf{v}(t - \frac{1}{2} \delta t)$, por lo que sólo se requieren $3N$ palabras de memoria. Las aceleraciones $\mathbf{a}(t)$ se calculan en cada paso a partir de las fuerzas que ejercen todas las partículas sobre una en particular al tiempo t .

Dado que nos interesan las velocidades al tiempo t , con el fin de poder hacer Mecánica Estadística, las podemos estimar a través de la relación:

$$\mathbf{v}(t) = \frac{1}{2}(\mathbf{v}(t + \frac{1}{2} \delta t) + \mathbf{v}(t - \frac{1}{2} \delta t)).$$

Desde algunos puntos de vista, podría no ser un manejo completamente satisfactorio de las velocidades, pero al menos tiene la ventaja sobre otros algoritmos en que no depende de $\mathbf{r}(t + \delta t)$.

Otra ventaja del método de *leap-frog* es el hecho de que las velocidades aparecen explícitamente, lo cual permite controlar la energía de la simulación, y por tanto, su temperatura, escalando las velocidades adecuadamente; por otro lado, en ninguna etapa tomamos la diferencia de dos cantidades grandes para obtener una pequeña, minimizándose así la pérdida de precisión en los cálculos.

Desde luego, ningún algoritmo de integración proporciona una solución exacta por mucho tiempo, pero esto no es necesario, a menos que nos interese calcular funciones de correlación en el tiempo (esto es posible sólo durante un cierto intervalo de tiempo, en el cual la solución permanece muy cerca de la “verdadera” solución). En realidad, usamos el método para generar estados pertenecientes al conjunto microcanónico, y no necesitamos las trayectorias clásicas exactas para hacer esto. En lo que sí debemos poner cuidado, es en la conservación de la energía. Ésta puede variar debido a la acumulación de errores de redondeo de los cálculos hechos por la computadora. Las fluctuaciones de la energía se aminoran disminuyendo el paso de integración, δt . El momento total inicial del sistema es cero, y si el potencial interatómico es conservativo, se mantiene así durante la simulación; por precaución, siempre se hace cero el momento total del sistema al inicio de una nueva simulación.

Una de las virtudes de los métodos de Verlet es que la fluctuación de la energía (es decir, $\langle \delta H^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$) es aproximadamente proporcional a $(\delta t)^2$, por lo cual es más atractivo que otros métodos pues permite usar un paso de integración relativamente grande, manteniendo una fluctuación de la energía aceptable.

Evidentemente, lo discutido en esta sección es la forma más simple del problema, pues aún se puede tener el caso de sistemas moleculares, en que hay efectos de rotación, torcas,

moléculas no simétricas, etc. Sin embargo aquí se usará el modelo mas simple, que es útil para sistemas como el de la alúmina.

2.3 CONDICIONES DE PERIODICIDAD

En ciertas ocasiones, es necesario introducir condiciones de periodicidad en el sistema (Álvarez, 1991). Esto es así porque es prácticamente imposible hacer una simulación con el número real de átomos que tiene cualquier sistema macroscópico, o para evitar algunos problemas que pueden presentarse en la superficie de un material. Las condiciones de periodicidad se pueden introducir en una o más dimensiones. Si nos interesan las propiedades de un material en bulto, conviene tener condiciones periódicas en los tres ejes cartesianos. Las partículas se mueven en cada celda imagen exactamente igual que en la celda original, y si una partícula abandona una celda, otra exactamente igual entra por el lado opuesto, conservándose así el número de partículas por celda. Las partículas cerca de la frontera de la celda computacional interactúan con las partículas imagen cercanas. Para el cálculo de fuerzas entre las partículas, se toman en cuenta las $N - 1$ restantes que están en un cubo de lado L centrado en la partícula, y de esas las que están dentro de una esfera con radio igual a un cierto radio de corte. Dentro de ese radio de corte, pueden estar las imágenes de las partículas, y en el programa se toma en cuenta ese hecho para hallar la verdadera distancia entre esas partículas, y en función de éstas, la fuerza entre ellas.

El hecho de hacer periódico al sistema, de alguna manera afecta las cantidades calculadas; qué tanto afecta depende del alcance de la interacción entre partículas, el tamaño de la celda computacional y la propiedad estudiada. Por ejemplo, las condiciones de periodicidad inhiben la ocurrencia de fluctuaciones de longitud de onda grande, y afectan mucho las propiedades como el factor de dispersión de luz (g_2), que tiene una importante

contribución de un elemento de largo alcance. Pese a esto, la experiencia que se tiene en simulación es que las condiciones de periodicidad afectan poco las propiedades termodinámicas en el equilibrio lejos de las transiciones de fase y cuando las interacciones son de corto alcance. Según sea nuestro interés en particular, podemos eliminar la periodicidad respecto a algún eje. Por ejemplo, tal como se verá en un capítulo posterior, se puede eliminar la periodicidad en el eje z , de manera que podemos estudiar qué es lo que ocurre en la superficie de un material que se repite periódicamente a lo largo de las direcciones Y y X . O bien, se pueden eliminar las condiciones de periodicidad en todos los ejes, y así simular un microcristal.

Ahora bien, una partícula tiene una infinidad de vecinos con los cuales interactuar en los sistemas periódicos, por lo cual debemos introducir un radio de corte para fines de cómputo. Para potenciales de corto alcance, se introduce el concepto de *esfera de interacción*, cuyo radio es menor a la mitad de la longitud de la celda computacional, lo cual es compatible con el principio de la imagen mínima, en el que se establece que una partícula interacciona con aquellas contenidas en una caja de lado igual al tamaño de la celda computacional, L , con $N - 1$ partículas y centrada en la partícula.

Este principio no es aceptable en el caso de los potenciales de largo alcance, pues si consideramos cero el potencial a una distancia mayor a $L/2$, la energía no se conservaría (por acumulación de errores de redondeo). Por ejemplo, en el caso del potencial de Coulomb, usado cuando tenemos iones interactuando entre sí, como es de hecho en el caso del modelo para la γ -alúmina, tendríamos que hacer la caja computacional suficientemente grande, lo cual ocasionaría problemas de cómputo dados los recursos actuales, o bien, podemos recurrir al método de Ewald.

En el método de Ewald, se hace una manipulación compleja de la expresión para la energía coulombiana:

$$V = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|^{-1} \right), \quad (2.5)$$

donde \mathbf{n} indica un vector con componentes enteros, para incluir las partículas imagen y la prima indica que si $\mathbf{n}=0$, se toma $i \neq j$. La expresión anterior se reemplaza por otra suma que converge más rápidamente; este procedimiento es llamado sumas de Ewald.

Al usar tal cual la ecuación (2.5), lo cual necesariamente implica truncar el potencial para cada ión fuera de un cubo de lado L centrado en él con igual número de partículas negativas y positivas, obtenemos que la energía coulombiana se decrementa en un 25% (Woodcock, L.V. y Singer, K., 1971); sin embargo, si se triplica el tamaño de la caja sobre la que se suma, casi no hay cambio.

Hay dos formas de transformar la ecuación (2.5), cada una de ellas conducente al mismo resultado. Una de ellas consiste en multiplicar la misma por un factor de convergencia que cumple con ciertas características, entre ellas que su límite sea 1 cuando el parámetro del que depende, s , tiende a cero (para ver el desarrollo completo consultar a De Leeuw *et al.*, 1980); así, se multiplica primero (2.5) por el factor de convergencia $e^{-s|\mathbf{n}^2|}$, se desarrolla y por último se toma el límite.

El método de Berthaut consiste en considerar al sistema como una distribución de cargas como deltas de Dirac (Allen y Tildesley, 1987):

$$q_i \delta[\mathbf{r} - (\mathbf{r}_i + \mathbf{n})] = P_{i,\mathbf{n}},$$

y sumar y restar el término $q_i \alpha^3 \pi^{-3/2} e^{-\alpha^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \mathbf{n}|^2}$ de tal manera que podamos escribir:

$$P_{i,n}(\mathbf{r}) = P_{1,i,n}(\mathbf{r}) + P_{2,i,n}(\mathbf{r}),$$

donde:

$$P_{1,i,n}(\mathbf{r}) = q_i \{ \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \mathbf{n}) - \alpha^3 \pi^{-3/2} e^{-\alpha^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \mathbf{n}|^2} \}, \quad (2.6)$$

$$P_{2,i,n}(\mathbf{r}) = q_i \alpha^3 \pi^{-3/2} e^{-\alpha^2 |\mathbf{r} - \mathbf{r}_i - \mathbf{n}|^2}, \quad (2.7)$$

y así:

$$V = \frac{1}{2} \sum_n \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N q_j \int d^3 \mathbf{r} \frac{(P_{1,k,n} + P_{2,k,n})}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|}.$$

La suma sobre el término (2.6) converge rápidamente, pues en cierta manera el término exponencial “apantalla” las cargas puntuales, resultando en un factor de corto alcance; la suma sobre (2.7) también converge rápidamente si se transforma en una serie de Fourier.

Haciendo una serie de manipulaciones algebraicas, se llega a la expresión:

$$\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left(\sum_{|\mathbf{n}|=0}^{\infty} q_i q_j \frac{\text{erfc}(\kappa |\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|)}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|} \right. \\ \left. + (1/\pi L^3) \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} q_i q_j (4\pi^2/k^2) e^{-k^2/4\kappa^2} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right)$$

$$-(\kappa/\sqrt{\pi}) \sum_{i=1}^N q_i^2 + (2\pi/3L^3) \left| \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i \right|^2.$$

Donde $erfc(x)$ es la función error complementaria ($erfc(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_x^\infty e^{-t^2} dt$) que tiende a cero cuando se incrementa la x . Así, si κ se escoge suficientemente grande, el único término que contribuye a la suma en el espacio real es aquel con $n=0$, y el primer término se reduce a la convención de la mínima imagen. El segundo término es una suma sobre los vectores recíprocos $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/L^2$. Un valor grande de κ corresponde a una distribución muy puntiaguda de carga, de manera que tendríamos que incluir muchos términos en la suma sobre el espacio recíproco. De aquí que se busque una κ intermedia.

2.4 LA SUMA EN EL ESPACIO RECÍPROCO

La suma en el espacio recíproco puede ser transformada en otra cuyo tiempo de cálculo sólo sea proporcional a N . Tenemos que ésta tiene la forma:

$$(1/2\pi V) \sum_{\mathbf{k} \neq 0} q_i q_j (4\pi^2/k^2) e^{-k^2/4\kappa^2} \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}).$$

Pongamos el coseno en términos de exponenciales complejas, y desarrollemos esta expresión:

$$= (\pi/V) \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{-k^2/4\kappa^2}}{k^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j \left(e^{i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} + e^{-i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \right)$$

$$\begin{aligned}
&= (\pi/V) \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-k^2/4\kappa^2}}{k^2} \left(\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right) \\
&= (\pi/V) \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-k^2/4\kappa^2}}{k^2} \left[\left(\sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right) \left(\sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right) \right. \\
&\quad \left. + \left(\sum_{i=1}^N q_i e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right) \left(\sum_{j=1}^N q_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right) \right] \\
&= (\pi/V) \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-k^2/4\kappa^2}}{k^2} \left[\left(\sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right) \left(\sum_{j=1}^N q_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right)^* \right. \\
&\quad \left. + \left(\sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right)^* \left(\sum_{j=1}^N q_j e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right) \right],
\end{aligned}$$

donde el asterisco indica complejo conjugado. Como se puede ver, la suma sobre j es equivalente e independiente de la de la i , de tal modo que llegamos a la expresión final:

$$= (2\pi/V) \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-k^2/4\kappa^2}}{k^2} \left(\sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right) \left(\sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \right)^*.$$

Esta última expresión es la que se codifica y se introduce en el programa de dinámica molecular.

Para la fuerza, tomamos el gradiente de la energía para un par de partículas con respecto a su separación, \mathbf{r}_{ij} , y desarrollamos en forma semejante que a la energía potencial:

$$F_{ij} = (2\pi/V) \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-k^2/4\kappa^2}}{k^2} \sum_{j=1}^N q_i q_j \text{sen}(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \mathbf{k}$$

$$\begin{aligned}
&= (\pi/iV) \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-k^2/4\kappa^2}}{k^2} \sum_{j=1}^N q_i q_j \left(e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} - e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \right) \\
&= (\pi/iV) \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-k^2/4\kappa^2}}{k^2} \left(q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} - (q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j})^* \right) \\
&= (2\pi/V) \sum_{\mathbf{k} \neq \mathbf{0}} \frac{e^{-k^2/4\kappa^2}}{k^2} \text{Imag} \left(q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i} \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j} \right),
\end{aligned}$$

donde *Imag* es la función que toma la parte imaginaria.

2.5 MECÁNICA ESTADÍSTICA

Una vez que tenemos un conjunto de posiciones y momentos en un intervalo dado de tiempo, podemos aplicar los métodos de la Mecánica Estadística para obtener las propiedades macroscópicas del sistema. Para ello, debemos asegurarnos de que el sistema esté en equilibrio, pues así podemos confiar en que las cantidades calculadas no dependen del tiempo. Se sabe que el sistema está en equilibrio cuando la temperatura, calculada en cada paso de integración, varía dentro de cierto intervalo permitido por las fluctuaciones predichas por la Mecánica Estadística para ese sistema.

Puesto que podemos fijar la energía del sistema en forma relativamente sencilla (sólo es cuestión de que no interaccione con otro sistema), la estadística es realizada en el conjunto microcanónico. Si tenemos una función A que depende de las $6N$ coordenadas y momentos, y asociada a ésta hay una propiedad termodinámica P , esta última se expresa como:

$$P = \langle A \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \int_0^\tau A[\mathbf{r}^N(t), \mathbf{p}^N(t)] dt$$

donde $\langle A \rangle$ es el promedio estadístico.

Evidentemente, en la dinámica molecular el tiempo no se puede hacer tender a infinito, pero sí hacerlo suficientemente grande una vez que el sistema está en equilibrio, como ya se dijo. Se expone este procedimiento usado en dinámica molecular simplemente como un aspecto informativo, ya que no fue utilizado para obtener ningún resultado presentado en esta tesis, sino que se utilizaron los dos conceptos expuestos en las secciones 2.5 y 2.6.

2.6 FUNCIONES DE DISTRIBUCIÓN RADIAL

Un aspecto muy importante por analizar en una simulación es la función de distribución radial, debido a su estrecha relación con los espectros de rayos X realizados sobre un material sólido o un líquido. Ésta se define como la función $g(r)$ tal que $\rho g(r)4\pi r^2 dr$ es el número promedio de átomos o moléculas con centros a distancias entre r y $r + dr$ alrededor de un átomo o molécula central. En otras palabras, es una función de correlación por pares que constituye una medida de la probabilidad de encontrar una partícula en la posición \mathbf{r}_2 , dado que otra partícula se encuentre en \mathbf{r}_1 . Numéricamente, se puede calcular a través de contar partículas dentro de conchas esféricas y haciendo promedios, según el procedimiento descrito por Álvarez (1991). Una rutina en la computadora toma los archivos con las posiciones de las partículas en cada iteración y obtiene numéricamente las funciones de distribución parciales. Otra subrutina integra estos resultados y produce la función de distribución radial total. Ésta se puede comparar con su equivalente experimental, la cual se puede derivar a partir de las técnicas usuales de difracción de rayos X; ésta contiene información mezclada acerca del bulto y de la superficie, y la $g(r)$ obtenida a través de la simulación puede ayudar a esclarecer la contribución de cada parte.

2.7 ESPECTRO DE VIBRACIÓN

Otra información valiosa que se puede obtener de la dinámica molecular es el espectro de vibración. Para obtenerlo, guardamos las velocidades de las partículas a diferentes tiempos. Entonces, calculamos la función de autocorrelación de velocidades dada por

$$\langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \mathbf{v}_j(t + \tau) \cdot \mathbf{v}_j(\tau) \right\rangle.$$

en donde \mathbf{v}_j es la velocidad de la j -ésima partícula en el tiempo t y s y los paréntesis angulares representan el promedio sobre un conjunto de condiciones iniciales a tiempos denotados por τ . Esta función toma valores entre 0 y 1. Cuando $t = 0$ la función da simplemente el promedio de v^2 en el equilibrio. Conforme transcurre el tiempo, las partículas sufren colisiones con sus vecinas y su velocidad cambia tanto en magnitud como en dirección, de tal manera que la correlación de la velocidad en el tiempo t con la velocidad inicial, después de un cierto número de colisiones es igual a cero. Se puede demostrar (McQuarry, 1976) que la transformada de Fourier de la función de autocorrelación de velocidades, dada por

$$f(\omega) = \frac{m}{3\pi kT} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} \langle \mathbf{v}(t) \cdot \mathbf{v}(0) \rangle .$$

representa la distribución de las frecuencias de vibración de las partículas en una red armónica. Ésta distribución es directamente comparable con el espectro infrarrojo de vibración que se obtiene experimentalmente. La importancia del cálculo de espectros de vibración radica en el hecho de que existen datos experimentales con los que se pueden comparar y así, hasta cierto punto, validar las simulaciones.

2.8 PROGRAMA

Muy esquemáticamente, se describirá el programa de dinámica molecular desarrollado por el Dr. Luis Javier Álvarez (1991).

El programa lee un archivo que contiene las posiciones y velocidades iniciales del sistema, y otro que introduce las variables de control del programa. Una vez hecha esta lectura, utiliza el método de *leap-frog* para integrar las ecuaciones de movimiento (se puede cambiar para utilizar el llamado método original de Verlet, pero éste no se usó en el presente trabajo). Luego, comienza la etapa de termalización. En ésta, las velocidades son reescaladas multiplicándolas por el factor:

$$\sqrt{\frac{\frac{3}{2}NkT}{\sum_{i=1}^N \frac{1}{2}m_i v_i^2}}$$

Este proceso continúa hasta que el sistema alcanza la temperatura T , momento en el cual el factor dado por la ecuación anterior es casi 1, modificando así muy poco las velocidades del sistema; en otras palabras, las velocidades son multiplicadas por un factor menor o mayor a 1 sólo cuando la energía cinética calculada del sistema difiere considerablemente de $\frac{3}{2}NkT$.

Evidentemente, durante este proceso de reescalamiento de velocidades se perturba artificialmente al sistema, y cualquier información extraída durante este periodo de termalización no tiene sentido físico. Pero una vez alcanzada una cierta temperatura, y teniendo al sistema en equilibrio después de un cierto intervalo de tiempo de relajación, se elimina el reescalamiento de velocidades, y comienza la etapa de producción, excepto que se desee relajar más al sistema, pero ahora sin control de temperatura. Es en esta última etapa que se extrae información útil del sistema. Mientras corre el programa se calculan canti-

dades como la temperatura instantánea, las funciones de distribución radial y la energía del sistema.

El potencial usado para integrar las ecuaciones de movimiento depende del sistema, y puede ser codificado en una subrutina del programa. Existe también la posibilidad de guardar las posiciones y velocidades cada cierto número de iteraciones con el propósito de hacer cálculos posteriores.

Algunas rutinas auxiliares a la dinámica molecular, y que se usaron a lo largo de este trabajo, son:

- a) Recuento de la coordinación de los átomos. Esta subrutina analiza los vecinos más cercanos de cada partícula dentro de un radio dado, a fin de hacer estadística de coordinación.
- b) Obtención del espectro de vibración. Éste se obtiene a partir de las velocidades de las partículas en distintas iteraciones.
- c) Visualización de la estructura. Las ilustraciones a color que se anexan en esta tesis fueron obtenidas gracias a un programa de visualización desarrollado por el equipo de trabajo de Luis Javier Álvarez en la DGSCA, el cual es capaz de presentar bajo cualquier perspectiva una estructura dada, así como los hoyos que puede encontrar la subrutina que se describe a continuación.
- d) Buscador de hoyos. Este programa genera puntos al azar dentro de una estructura, y a partir de los puntos hallados fuera de las partículas, construye esferas del máximo tamaño posible sin penetrar los átomos considerados como esferas. Este programa se utilizó para el análisis de la porosidad en la γ -alúmina.
- e) Volumen de hoyos. Este programa calcula el volumen de los hoyos encontrados con la rutina arriba expuesta, y los divide entre la masa de la celda considerada. El resultado obtenido se expone en unidades de cm^3/g , que es como se expresan en la literatura algunos resultados experimentales de medidas de volumen de poro por absorción de

mercurio o nitrógeno. Se puede encontrar mayor información acerca de los puntos c), d) y e) en la tesis de Rodrigo Correa (1995).

2.9 POTENCIAL

El potencial usado para estudiar la alúmina, es de tipo Pauling, que tiene una parte de interacción tipo coulombiano, más un término de repulsión estérica (es decir, que depende del tamaño de los átomos o iones), y viene dado por:

$$V(\mathbf{r}_{ij}) = \frac{q_i q_j e^2}{\mathbf{r}_{ij}} \left[1 + \text{signo}(q_i q_j) \left(\frac{\sigma_i + \sigma_j}{\mathbf{r}_{ij}} \right)^n \right]$$

donde \mathbf{r}_{ij} es la distancia interatómica, las q_i son las cargas efectivas, y los σ_i son los radios iónicos efectivos (figura 2.1). El exponente n se tomó como 9 ya que proporciona los valores de interacción más ajustados a la realidad, de acuerdo con Adams y McDonald (1970), y *signo* es la función que toma el signo del argumento. Las cargas efectivas del aluminio y del oxígeno se obtuvieron de cálculos *ab initio* llevados a cabo en una serie de pequeños cúmulos de $\text{Al}(\text{OH})_x$, usando el programa HONDO-8.4 (Álvarez *et al.*, 1992). En estos cúmulos, x va de 2 a 6, y así las cargas efectivas son el promedio ponderado de los poliedros de coordinación más comunes de la alúmina cúbica. El radio del oxígeno usado es el propuesto por Shanon y Prewitt (Huheey, 1993), mientras que la elección del radio de aluminio se discutirá en el capítulo 4.

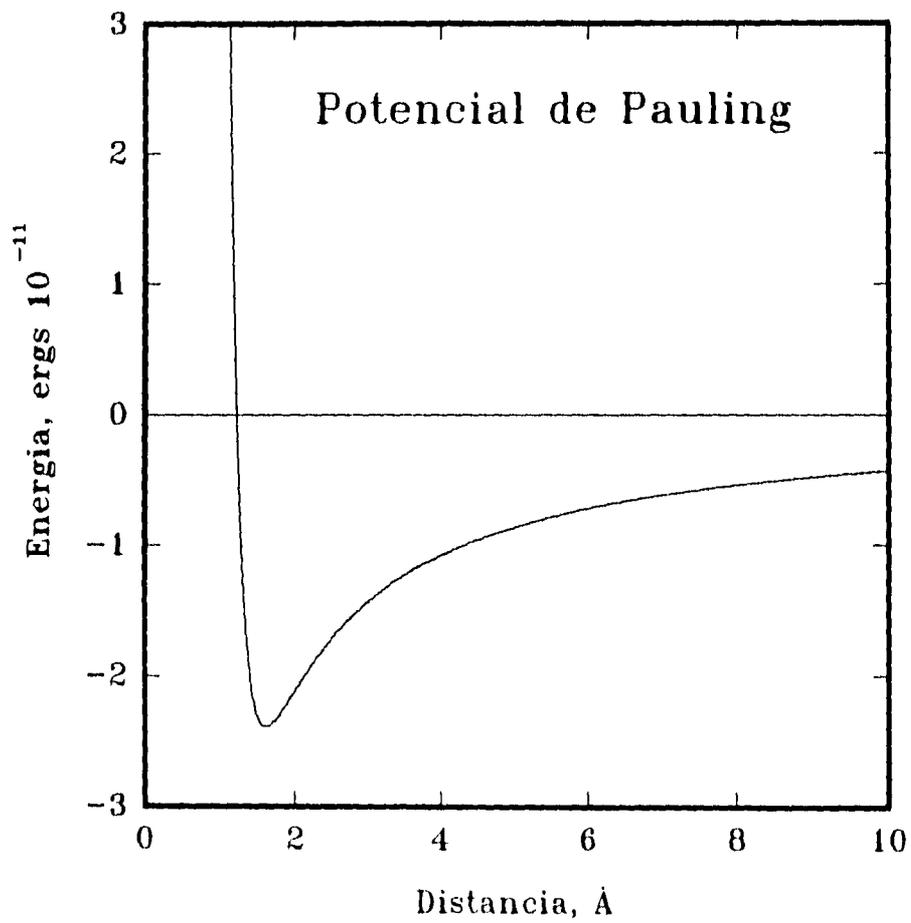


Figura 2.1 El potencial de Pauling para la interacción entre el oxígeno y el aluminio.

3. ESTRUCTURA Y DINÁMICA DE γ -Al₂O₃

3.1 INTRODUCCIÓN

Este corto capítulo tiene la finalidad de ahondar un poco más acerca de lo que es la γ -Al₂O₃, una vez que se han introducido varios conceptos básicos, como qué es una alúmina, qué son las alúminas de transición y qué puede hacer la dinámica molecular para esclarecer algunas propiedades de estos materiales.

3.2 ESTUDIOS EXPERIMENTALES

La estructura de la γ -alúmina es del tipo espinela. Una espinela tiene la fórmula AB₂O₄, donde, en general, A puede ser un metal del grupo IIA o un metal de transición en el estado de oxidación +2 y B es un metal del grupo IIIA o un metal de transición en el estado de oxidación +3 (Huheey *et al.*, 1993). Los iones oxígeno forman un empaquetamiento cúbico compacto con 8 sitios tetraedrales y cuatro octaedrales por cada unidad de AB₂O₄. En una espinela llamada "normal" el elemento A ocupa un octavo de los sitios tetraedrales, mientras que el B ocupa la mitad de los sitios octaedrales posibles (figura 3.1). El nombre de espinela viene del italiano *spinella*, espinita, debido a la forma puntiaguda

de los cristales del mineral del mismo nombre, en el cual A es magnesio y B es aluminio.

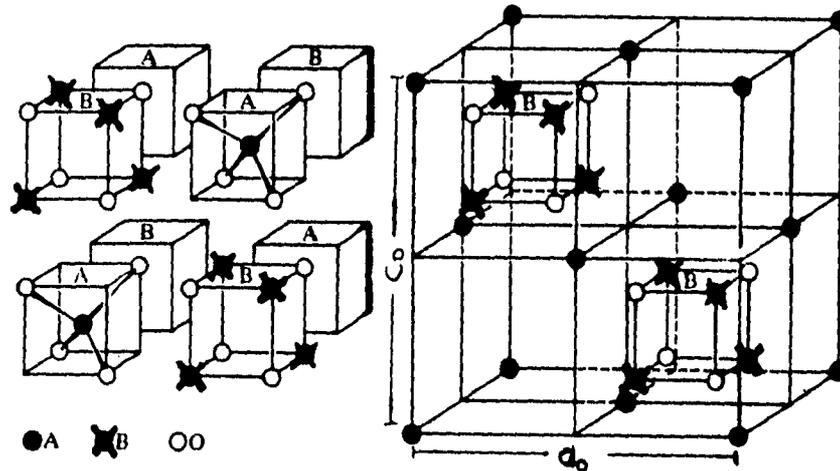


Figura 3.1 La estructura de la espinela, AB_2O_4 (Mairt y Moore, 1992).

En el caso particular de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, la celda unitaria no es exactamente cúbica, sino que uno de sus lados es ligeramente más pequeño que los otros dos (estructura tetragonal). Mehrotra y Saalfeld (1965) determinaron las constantes de la red de la γ -alúmina como:

$$a_0 = 0.562nm, c_0 = 0.780nm.$$

Wilson (1972) reportó:

$$a_0 = 0.796nm, c_0 = 0.781nm,$$

donde a_0 y c_0 se muestran en la figura 3.1; la figura 3.2 muestra en más detalle un catión en los dos tipos de vacantes, así como la forma en que los tetraedros y los octaedros se conectan entre sí en la red de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

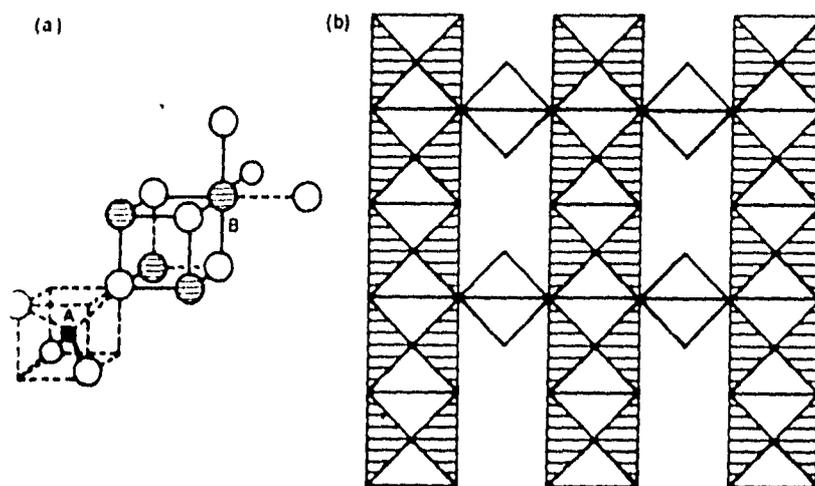


Figura 3.2 Espinela. (a) Sección mostrando cationes tetraedrales (A) y octaedrales (B). (b) Proyección sobre (100). Los octaedros, compartiendo lados, están conectados por las esquinas a los tetraedros.

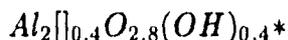
Estos autores, al igual que Lippens y De Boer (1964), investigaron la estructura de la γ -alúmina por difracción de electrones de área seleccionada. Los tres grupos concluyeron que la subred de oxígeno de la γ -alúmina está bastante bien ordenada, mucho más que la de la red de la alúmina eta.

La razón de la diferencia en orden de las dos estructuras tipo espinela subyace en las estructuras de sus precursores: la red de la bayerita está hecha de capas simples de octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_6$, y dos moléculas de agua se pierden durante la deshidroxilación. En la estructura de la bohemita, los octaedros forman dobles capas empacados cúbicamente;

sólo un H₂O escapa en la transformación térmica.

Como en el caso de la estructura de la eta, la red de espinela con Al tetraedral y Al octaedral de la γ -alúmina contiene vacantes de cationes. Mehrotra (1965) supuso todos los sitios octaedrales ocupados, quedando las vacantes de cationes sólo en los intersticios tetraedrales. Esto fue confirmado por John, Alma y Hays (1983) quienes encontraron, por RMN (Resonancia Magnética Nuclear), sólo $25\pm 4\%$ de las posiciones tetraedrales ocupadas, en vez del tercio (8 de 24) disponibles en la estructura espinela.

A causa de que la γ -alúmina contiene iones hidroxilos, De Boer y Houben (1952) creyeron que era una espinela de hidrógeno. Soled (1983) postuló que los iones hidroxilo eran un componente necesario de la estructura defectuosa de la γ -alúmina, siendo su número igual al de vacantes de cationes. La composición de esta forma de transición, por consiguiente, se puede expresar como:



3.3 ESTUDIOS TEÓRICOS

Los primeros estudios que se hicieron sobre la estructura de la γ -Al₂O₃ se basaron en los resultados experimentales obtenidos de las técnicas de difracción de rayos X (Lippens, 1961). A partir de esos estudios se determinó que la estructura cristalina es de tipo espinela, con los aluminios en sitios octaedrales y tetraedrales, distribuidos aleatoriamente de tal manera que el 10% de los sitios tetraedrales y 46.7% de los octaedrales están ocupados. El problema está en que muchas configuraciones satisfacen este requisito, por lo cual no

* [] representa vacancias.

es trivial deducir los detalles estructurales, a menos que se tuviera un procedimiento para hallar aquella con la mínima energía.

Lippens (1970) propuso un modelo de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, el cual era bastante idealizado, ya que los sitios octaedrales y tetraedrales se distribuyen en aquél conservando cierta armonía y aproximadamente esos grados de ocupación. Sin embargo, en este modelo cada celda unitaria tiene por fórmula $\text{Al}_{24}\text{O}_{34}$, por lo que no se cumple la estequiometría adecuada del óxido de aluminio, que es $\text{Al}_{2n}\text{O}_{3n}$, o en otras palabras, tiene un exceso de aluminios de $8/3$.

Se ha publicado la estructura del volumen de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ utilizando los métodos de la dinámica molecular y un potencial de interacción tipo Pauling (Alvarez *et al.*, 1992). En este trabajo, se parte de la estructura ideal de Lippens, pero se reproduce 27 veces la celda unitaria, con el objeto de eliminar aleatoriamente un número entero de aluminios y así satisfacer la proporción de átomos impuesta por la estequiometría. Esto hace que la celda computacional tenga un total de 1440 partículas, y esta configuración se somete a las técnicas de la dinámica molecular. Previamente, el sistema es llevado al equilibrio a 300 K durante 5 ps, de tal manera que se permite que el sistema se relaje; inmediatamente, comienza una etapa de 10.0 ps, llamada de producción, durante la cual se muestrean las posiciones y velocidades y se calculan algunas propiedades del sistema. Lo que se muestra en este trabajo es que la dinámica molecular lleva a una estructura en la cual los átomos de oxígeno y aluminio están empacados en un arreglo cúbico altamente ordenado, y aunque las vacancias octaedrales y tetraedrales están localizados en sitios más o menos al azar, los porcentajes de ocupación permanecen en acuerdo con aquellos predichos por la difracción de electrones. Adicionalmente, la energía de formación, las funciones de distribución radial y los espectros de vibración calculados concuerdan con los datos experimentales. Por todo lo anterior, la configuración final obtenida de este trabajo es la que se utilizó como configuración de entrada para los estudios expuestos en esta tesis. Las gráficas de las

funciones de distribución radial, así como el espectro de vibración que se obtienen en el trabajo citado realizado en la Universidad de Sevilla en 1992 son idénticos a los que se obtienen en el capítulo 4 para la γ -alúmina con un radio para el aluminio de 0.62.

4. DINÁMICA MOLECULAR DE γ -Al₂O₃ EN BULTO

4.1 INTRODUCCIÓN

La primera de las simulaciones realizadas fue sobre la gama alúmina considerada como bulto, es decir, como un cristal infinito (Álvarez *et al.*, 1994a), para averiguar el efecto que tiene un determinado radio iónico de los átomos del aluminio en una simulación por dinámica molecular de la alúmina como un todo.

Básicamente el interés surge de la necesidad de un esquema de simulación simple, en el cual se utilicen exclusivamente radios y cargas constantes para los átomos de aluminio y oxígeno. Esto es importante dada la gran utilidad que tiene realizar simulaciones de sistemas como la alúmina, la cual es en algunos aspectos difícil de estudiar experimentalmente, como se mencionó en el capítulo 1. Puesto que la alúmina, en sus formas de transición, es muy importante en la industria debido a sus propiedades catalíticas, se comprenderá la necesidad de averiguar el modelo más conveniente y simple para estudiar este compuesto.

Nuestra atención se dirigió a estudiar aspectos estructurales de la γ -alúmina tales como los mecanismos de migración catiónica (responsable de fenómenos como la reconstrucción de superficie y la adsorción) y a obtener funciones de distribución radial y de autocorrelación de velocidades por lo que el método más conveniente de simulación fue el de dinámica molecular.

Sin embargo, es importante la elección del radio iónico de aluminio; según Shanon y Prewitt, el radio del aluminio depende de su número de coordinación (Huheey, 1993). En un esquema simple de simulación, se podría optar por un radio único: el radio octaedral, el tetraedral, el pentacoordinado o el promedio. Se podría pensar en un esquema más complejo, en el cual a los átomos de aluminio se les asigna el radio que les corresponde según su coordinación. El problema es que los átomos migran de un sitio con una coordinación a otro con diferente coordinación, y no es posible cambiar los radios durante una corrida utilizando un esquema simple de simulación. Así pues, para averiguar en qué grado influye la elección del radio o radios se realizaron varias corridas, usando un potencial de tipo Pauling, con diferentes radios para el aluminio y a diferentes temperaturas.

4.2 DESCRIPCIÓN DE LOS CÁLCULOS

En las diversas simulaciones realizadas se utilizó el potencial de tipo Pauling, adecuado para sistemas como la γ -alúmina. En la tabla 4.1 se muestran las cargas efectivas y los radios iónicos usados.

Las simulaciones de la γ -alúmina se efectuaron en el conjunto microcanónico. El sistema, ilustrado en la figura 4.1, consistió de 576 átomos de aluminio (esferas azules) y 864 átomos de oxígeno (esferas amarillas) arreglados en una caja cúbica con condiciones periódicas a la frontera, tomado directamente del trabajo hecho por Álvarez *et al* (1992). La parte electrostática del potencial fue manejada de acuerdo al método de las sumas de Ewald, y el cálculo de las fuerzas correspondientes se llevó a cabo a través de una interpolación con esplines* y derivadas numéricas. Se realizó un conjunto de corridas para

* Informalmente, un esplin, o *spline*, en inglés, es un conjunto de polinomios, todos del mismo orden (generalmente de orden 3 o 5) definidos sobre la partición de un intervalo,

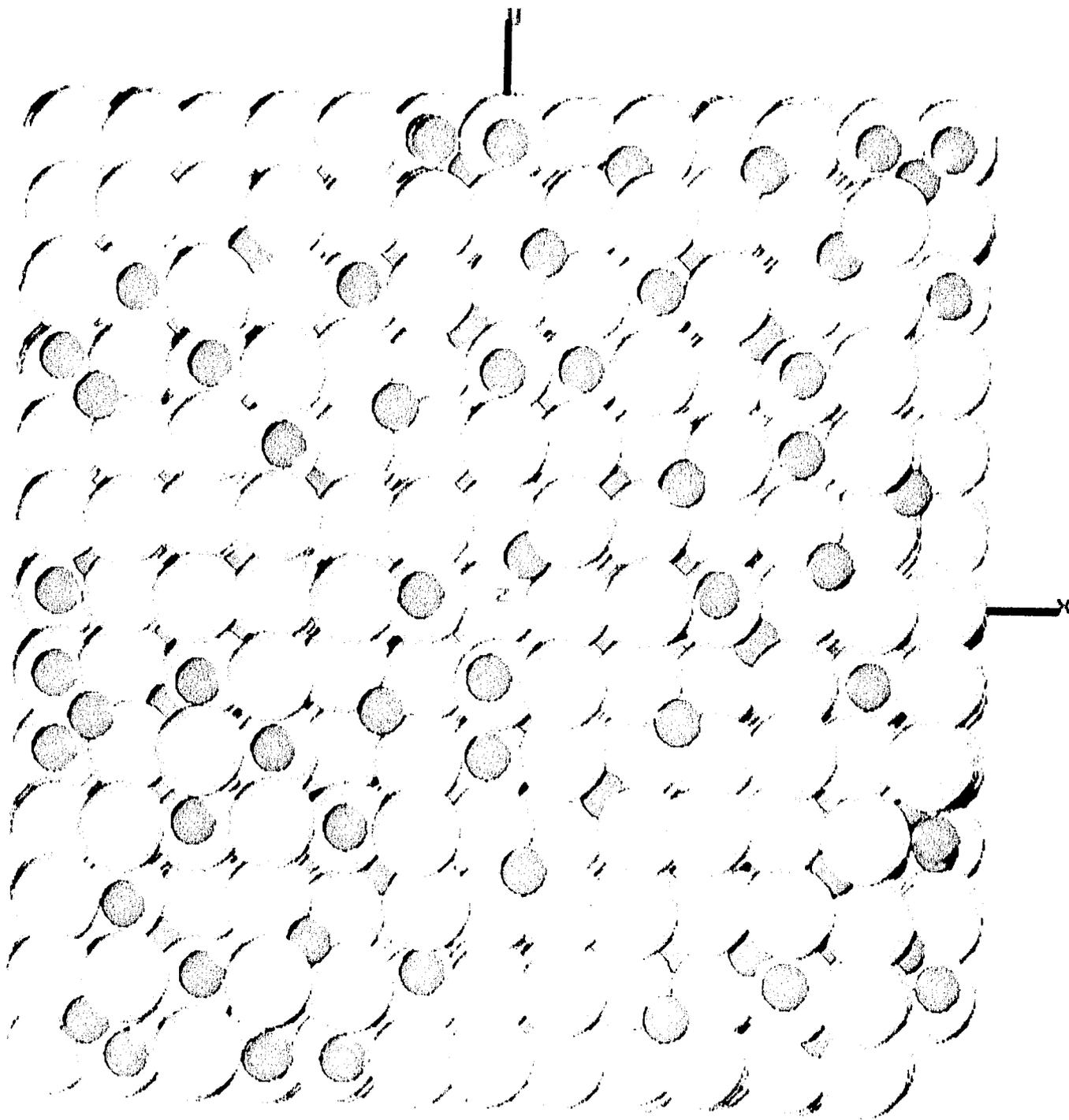


Figura 4.1 Estructura inicial en las simulaciones de la γ -alúmina.

| | q/e | $\sigma/\text{Å}$ | | | |
|----|-------|-------------------|--------|------|-------|
| Al | 1.65 | 0.53 | 0.6025 | 0.62 | 0.675 |
| O | -1.10 | 1.20 | 1.20 | 1.20 | 1.20 |

Tabla 4.1. Parámetros del potencial

| T=300 K | | | | | | | | | | |
|------------------|---|---------------------------------|------|--------|------|-------|------|--------|------|-------|
| Núm de Coord. | | Tiempo (ps); radios iónicos (Å) | | | | | | | | |
| | | IN | 10.5 | | | | 15.5 | | | |
| | | IN | 0.53 | 0.6025 | 0.62 | 0.675 | 0.53 | 0.6025 | 0.62 | 0.675 |
| Al | 4 | 164 | 172 | 164 | 161 | 37 | 171 | 165 | 162 | 37 |
| | 5 | - | 1 | - | 1 | 94 | - | 1 | - | 106 |
| | 6 | 412 | 403 | 412 | 412 | 439 | 405 | 410 | 414 | 425 |
| | 7 | - | - | - | - | 6 | - | - | - | 8 |
| O | 2 | 6 | 4 | 6 | 4 | 2 | 4 | 6 | 5 | 1 |
| | 3 | 329 | 349 | 329 | 330 | 216 | 342 | 330 | 329 | 222 |
| | 4 | 517 | 502 | 517 | 518 | 588 | 510 | 516 | 517 | 589 |
| | 5 | 12 | 9 | 12 | 12 | 58 | 8 | 12 | 13 | 52 |
| T=1 500 K | | | | | | | | | | |
| Al | 3 | - | 1 | 1 | - | - | 2 | - | - | - |
| | 4 | 164 | 192 | 142 | 119 | 7 | 192 | 132 | 129 | 12 |
| | 5 | - | 51 | 33 | 56 | 155 | 43 | 50 | 46 | 158 |
| | 6 | 412 | 332 | 400 | 401 | 369 | 339 | 394 | 400 | 365 |
| | 7 | - | - | - | - | 43 | - | - | 1 | 41 |
| | 8 | - | - | - | - | 2 | - | - | - | - |
| O | 2 | 6 | 10 | 6 | 8 | 5 | 8 | 5 | 7 | 11 |
| | 3 | 329 | 425 | 344 | 319 | 203 | 423 | 336 | 326 | 209 |
| | 4 | 517 | 422 | 478 | 496 | 566 | 427 | 491 | 497 | 555 |
| | 5 | 12 | 7 | 36 | 41 | 89 | 6 | 32 | 31 | 88 |
| | 6 | - | - | - | - | 1 | - | - | 3 | 1 |

Tabla 4.2. Números de coordinación como una función del radio (r en Å) y la temperatura. IN indica la configuración inicial después de remover aleatoriamente los aluminios en exceso y después de una etapa de relajación con dinámica molecular.

probar 4 radios diferentes a 300 y 1500 K.

En todos los casos se hizo una corrida para llevar al sistema al equilibrio a temperatura constante por 5.5 ps, seguida por una corrida de producción de 10 ps. Este procedimiento es el mismo que el usado en la referencia 8, a fin de comparar los nuevos resultados con los previamente reportados. Se usó un paso temporal de integración de 10^{-15} s, las fluctuaciones de la temperatura fueron del orden de 5 K y las variaciones totales de la energía fueron menores al 0.1% alrededor del valor promedio.

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.3.1 Estructura

La estructura inicial fue obtenida según el procedimiento descrito en el capítulo anterior, es decir, se parte de la estructura ideal de Lippens, quitando átomos sobrantes de tal manera que se conserve tanto la neutralidad eléctrica del sistema así como el porcentaje de ocupación de sitios octaedrales y tetraedrales predichos por las técnicas de difracción de neutrones. Una vez hecho esto, se le aplicó el programa de DM con control de temperatura, de manera que el sistema se relajara y desaparecieran los defectos introducidos por la acción de quitar artificialmente los átomos de aluminio sobrantes (tómados al azar). Al final de esta etapa, los porcentajes de ocupación (10% para los sitios tetraedrales y 47% para los sitios octaedrales) se mantuvieron en forma aproximada.

Una vez obtenida la configuración inicial, se hicieron dos grupos de corridas. El primero, a 300 K, compuesto de 4 casos con 4 radios diferentes. El segundo grupo es análogo, pero a 1500 K.

Cada corrida incluyó una etapa de termalización y dos de producción. La primera

cada uno con sus propios coeficientes (Burden, *et al*, 1981).

etapa con una duración de 5500 pasos de integración, equivalente a 5.5 ps. Esta etapa sólo tiene la finalidad de que el sistema se equilibre y relaje debido al cambio de radio y/o de temperatura, manteniendo constante la temperatura reescalando las velocidades según el procedimiento descrito en el capítulo 2. Es por este reescalamiento que cualquier información extraída de esta etapa no tiene sentido físico. Las dos siguientes son de producción, tienen una duración de 5 ps cada una y no tienen control de temperatura. En la tabla 4.2 aparecen rotuladas estas dos etapas con 10.5 y 15.5 ps, que es el tiempo acumulado.

Como se puede ver en la tabla 4.2, el radio promedio (0.6025 Å) y el pentacoordinado (0.62 Å) mantienen aproximadamente los porcentajes de ocupación (comparar con la estadística de coordinación de la configuración inicial, marcada con IN, la cual tiene los porcentajes de ocupación correctos), mientras que con el radio tetraedral del aluminio, 0.53 Å, los aluminios tienden a preferir los sitios tetraedrales y con el radio mayor de 0.675 Å los mismos se inclinan a ocupar los sitios octaedrales, alejándose así de lo que se espera por la difracción de neutrones. Cabe mencionar que los números de coordinación reportados en la tabla 4.2 varían de un tiempo simulado a otro, debido a las vibraciones térmicas; sin embargo, estas variaciones son menores al 1%.

De estas simulaciones se puede advertir que la selección del radio pentacoordinado, 0.62 Å, reproduce adecuadamente no sólo los porcentajes de ocupación mencionados, sino además las funciones de distribución radial de la gama alúmina (ver tabla 4.4 de picos experimentales y picos extraídos de las gráficas 4.2 a 4.5).

Teniendo en cuenta que las simulaciones realizadas indican que con $r_{Al}=0.53$ los aluminios tetraedrales se incrementan por encima de lo normal y que con $r_{Al}=0.675$ aumentan los octaedrales, uno podría suponer que tratando a los aluminios de los dos tipos como dos especies diferentes con sus respectivos radios iónicos se podría inhibir la migración catiónica descrita. Para averiguar más sobre eso, se realizó una serie más de corridas a 300, 1000 y

1500 K, pero a los átomos de aluminio en sitios tetraedrales se les asignó un radio de 0.53 Å y a los octaedrales un radio de 0.675 Å. Los resultados del análisis de coordinación en la configuración final se muestran en la tabla 4.3. A 300 K no hay esencialmente ninguna diferencia entre los nuevos resultados y aquellos obtenidos con el radio único de 0.62; pero a 1000 K comienza a observarse que algunos átomos originalmente tetraedrales pasan a ser octaedrales y viceversa; a 1500 K este intercambio se acentúa más. Este proceso en el cual algunos aluminios tetraedrales migran a sitios octaedrales y otros originalmente octaedrales pasan a ser tetraedrales, dando un balance neto de casi no migración, parece indicarnos que la transformación de la alúmina de gama a delta, teta y finalmente a alfa puede ser un proceso más complicado que la simple migración de aluminios de sitios tetraedrales a octaedrales como se ha sugerido con anterioridad.

Como ya se mencionó, las figuras de la 4.2 a la 4.5 muestran las funciones de distribución radial de algunas de las simulaciones. En muchas de ellas se puede apreciar que las características estructurales promedio esencialmente no producen cambios considerables en las funciones de distribución radial en lo que a la posición de los picos principales se refiere, pese a la ya vista influencia en los porcentajes de ocupación. Las posiciones de los principales picos se presentan en la tabla 4.4, junto con los picos obtenidos experimentalmente. Las variaciones de posición de los picos mayores son de décimas de angstrom a lo mucho, excepto en el caso en que los aluminios octaedrales y tetraedrales se consideraron como especies diferentes; sin embargo, hay que tomar en cuenta que cuando no se hace ninguna distinción de los mismos, la posición de los picos es promediada para los pares Al-O y Al-Al, como lo confirman las últimas columnas de la tabla 4.4.

4.3.2 Espectro vibracional

Las funciones de autocorrelación de velocidades y el espectro de vibración para cada una de las corridas fueron obtenidas de acuerdo al procedimiento descrito en la sección 2.7.

| Coord. | | | T (K); time (ps) | | | | | |
|-----------------|---|-----|------------------|------|------|------|------|------|
| | | | 300 | | 1000 | | 1500 | |
| IN | | | 10.5 | 15.5 | 10.5 | 15.5 | 10.5 | 15.5 |
| Al _t | 4 | 164 | 164 | 164 | 154 | 152 | 129 | 121 |
| | 5 | | | | 2 | 2 | 9 | 7 |
| | 6 | | | | 8 | 10 | 26 | 36 |
| Al _o | 4 | | 2 | 2 | 9 | 12 | 29 | 31 |
| | 5 | | 2 | 2 | 7 | 8 | 32 | 24 |
| | 6 | | 408 | 408 | 395 | 392 | 349 | 356 |
| | 7 | | | | 1 | | 2 | 1 |
| O | 2 | 6 | 5 | 5 | 4 | 3 | 5 | 4 |
| | 3 | 329 | 335 | 335 | 339 | 344 | 372 | 354 |
| | 4 | 517 | 513 | 513 | 508 | 505 | 460 | 478 |
| | 5 | 12 | 11 | 11 | 13 | 12 | 27 | 28 |

Tabla 4.3. Números de coordinación como una función de la temperatura cuando los aluminios tetraedrales y octaedrales se tratan como especies diferentes, a 2 tiempos de simulación distintos (t en ps). IN indica la configuración inicial después de remover aleatoriamente los aluminios en exceso y haberlo relajado con dinámica molecular a 300 K.

| | EXP | 0.53 | 0.6025 | 0.62 | 0.675 | Al _t -Al _t | Al _o -Al _o | Al _t -Al _o |
|-------|-------|--------|--------|--------|--------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| Al-Al | 2.793 | 2.8194 | 2.8194 | 2.8194 | 2.8698 | 2.9193 | 2.8194 | - |
| | 3.275 | 3.2666 | 3.2666 | 3.2884 | 3.101 | 3.4583 | - | 3.2666 |
| | 3.950 | - | 3.7751 | 3.9603 | - | - | 3.8502 | 4.2058 |
| Al-O | | | | | | Al _o -O | Al _t -O | |
| | 1.869 | 1.8345 | 1.8732 | 1.8732 | 1.9110 | 1.9110 | 1.7134 | |
| | 3.333 | 3.3531 | 3.3744 | 3.3744 | 3.4375 | 3.4166 | 3.2884 | |
| | 4.379 | 4.4054 | 4.4054 | 4.4054 | 4.3891 | 4.4216 | 4.2566 | |
| O-O | | | | | | O-O | | |
| | 2.793 | 2.7939 | 2.7939 | 2.7939 | 2.6894 | 2.7682 | | |
| | 3.950 | 3.8316 | 3.8316 | 3.8316 | 3.8502 | 3.8873 | | |
| | 4.838 | 4.8392 | 4.8244 | 4.8244 | 4.7946 | 4.8244 | | |

Tabla 4.4. Posiciones de los picos principales de $g(r)$ para radios diferentes de aluminio en Å. Las últimas tres columnas corresponden a simulaciones donde los aluminios tetraedrales y octaedrales se tratan como especies diferentes.

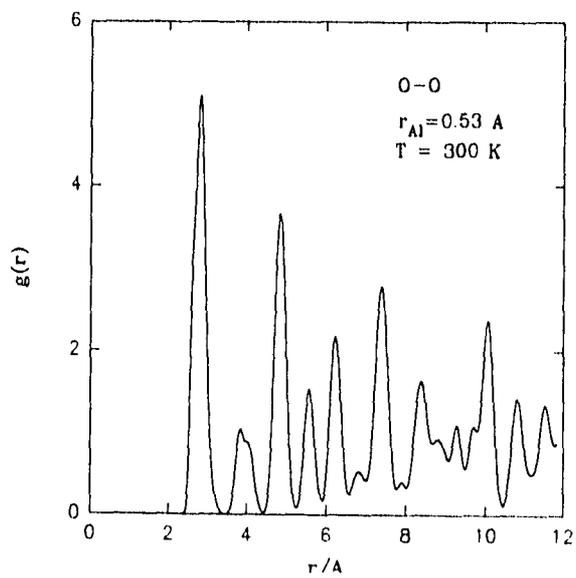
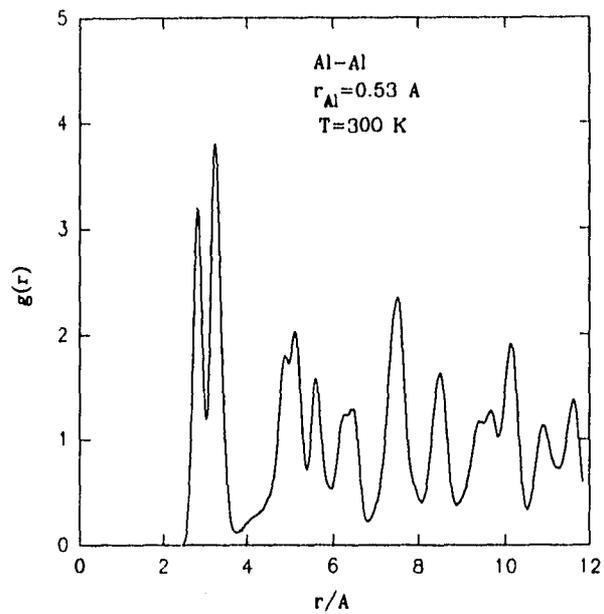
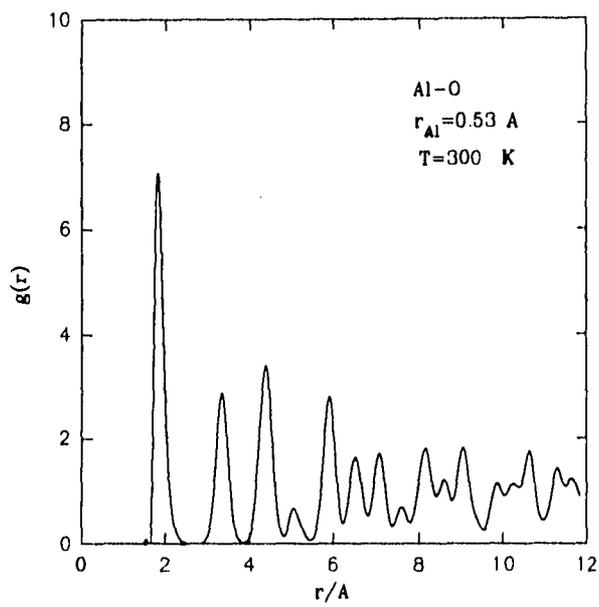


Figura 4.2 Funciones de distribución radial para la simulación con $r_{Al} = 0.53 \text{ \AA}$ a 300 K.

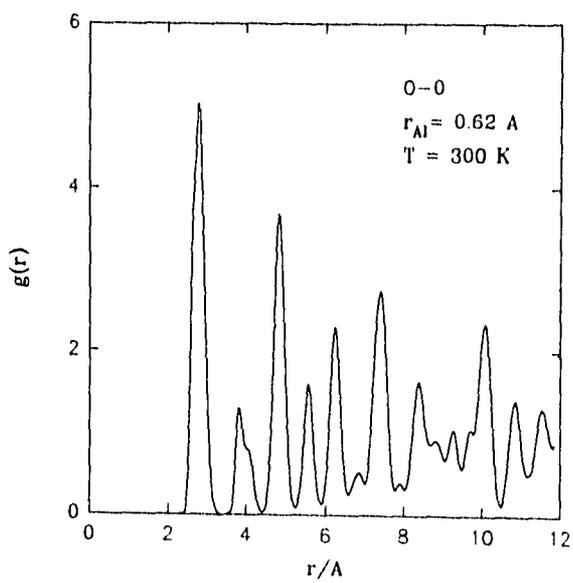
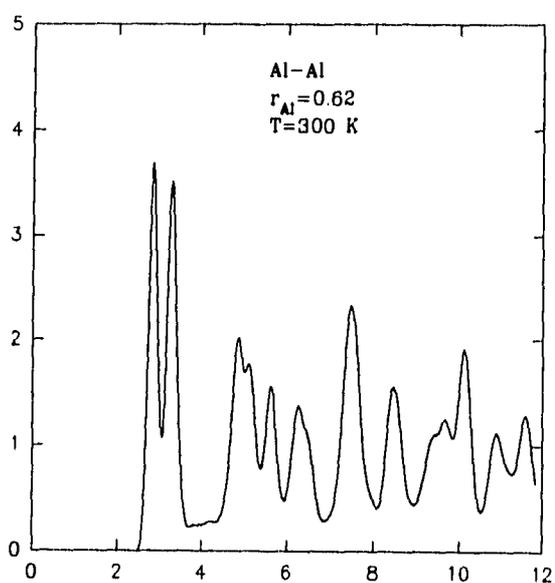
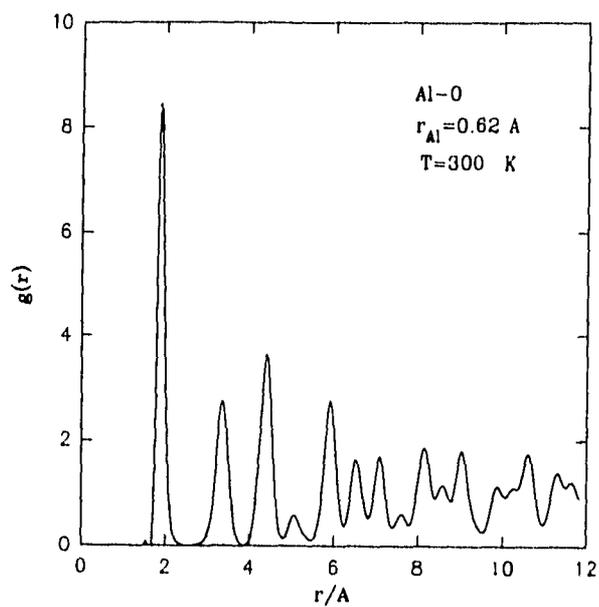


Figura 4.3 Funciones de distribución radial para la simulación con $r_{Al} = 0.62 \text{ \AA}$ a 300 K.

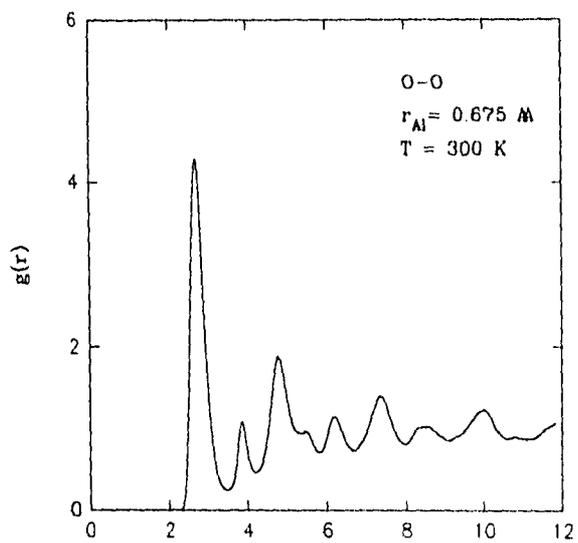
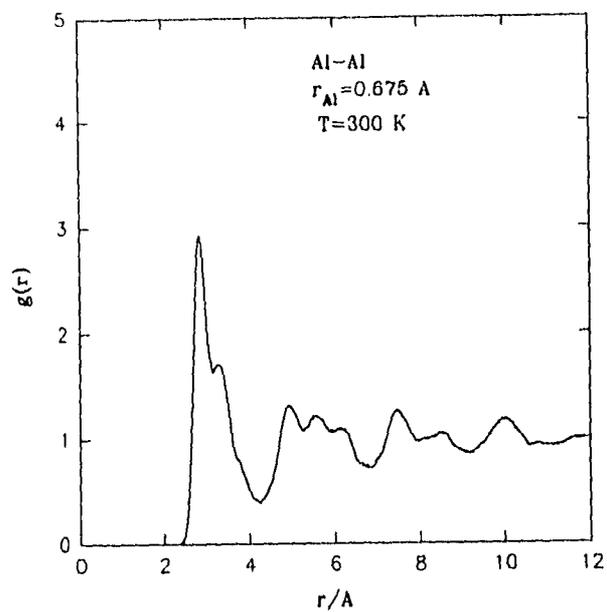
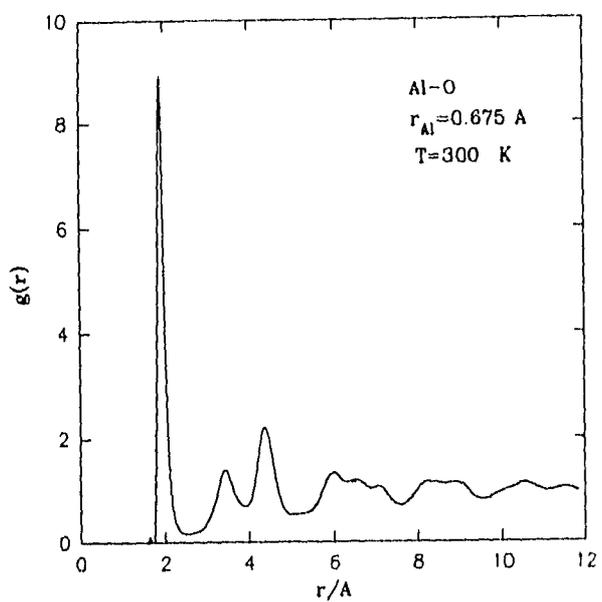


Figura 4.4 Funciones de distribución radial para la simulación con $r_{Al} = 0.675 \text{ \AA}$ a 300

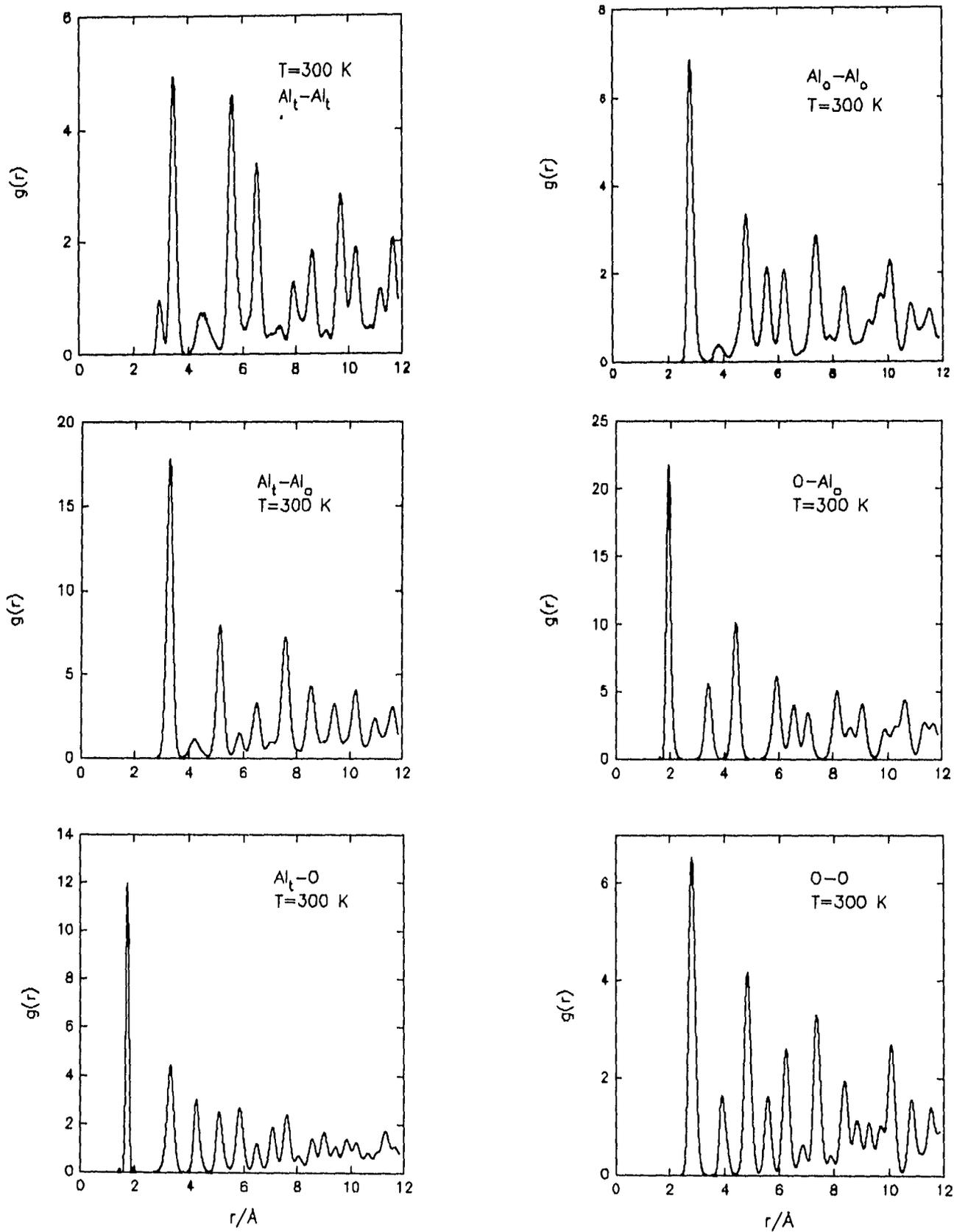


Figura 4.5 Funciones de distribución radial para la simulación con radios tetraedrales y octaedrales a 300 K.

Experimentalmente, se ha determinado que el espectro vibracional (Van der Marel y Beutelspacher, 1976) de la γ - Al_2O_3 obtenido en KBr muestra una banda a 1020 cm^{-1} y una banda ancha de absorción que va de 900 a 400 cm^{-1} .

Tal como se ve en la figura 4.6, el radio de 0.53 \AA para el aluminio produce un espectro con una banda ancha que va de 400 a 900 cm^{-1} , pero la banda de alta frecuencia centrada en 1020 cm^{-1} no está presente. En la gráfica correspondiente al radio de 0.62 \AA aparecen dos bandas centradas a 580 y 1000 cm^{-1} aproximadamente, concordando bien con los datos experimentales. La gráfica correspondiente al radio de 0.675 \AA muestra una banda ancha entre 470 y 1000 cm^{-1} , cuyas mayores características están a bajas frecuencias. El espectro de frecuencias del oxígeno muestra una banda centrada a 860 cm^{-1} para los radios de 0.53 y 0.6025 \AA , 886 cm^{-1} para 0.62 \AA , y 964 cm^{-1} para 0.675 \AA .

El mirar a los espectros de vibración correspondientes a la simulación que distingue entre los dos radios fue de gran ayuda para interpretar estos cambios en el espectro de vibración. En la figura 4.7 se muestran las funciones de autocorrelación de velocidades obtenidas de las simulaciones con $r_{Al} = 0.62 \text{ \AA}$ (rotulada B), y las funciones correspondientes cuando los aluminios tetraedrales (T) y octaedrales (O) son tratados como especies diferentes. La curva rotulada con A es la función de autocorrelación de los aluminios sin distinguir entre ellos en la misma corrida.

Después de aplicar la transformada de Fourier a estas funciones, el espectro de los aluminios tetraedrales obtenido muestra un pico bien definido alrededor de 600 cm^{-1} y no hay señal a altas frecuencias (fig. 4.8), mientras que el espectro octaedral tiene dos bandas, una que está entre 300 y 650 cm^{-1} y otra que está entre 850 y 1200 cm^{-1} . Nuestros cálculos confirman que la vibración de baja frecuencia es debida al curvamiento del Al-O-Al, ya que para los aluminios tetraedrales hay un pico bien definido y para los octaedrales se observa una banda. Esto es debido al hecho de que los aluminios octaedrales tienen más modos de vibración que los tetraedrales ya que el número de coordinación y la distancia de

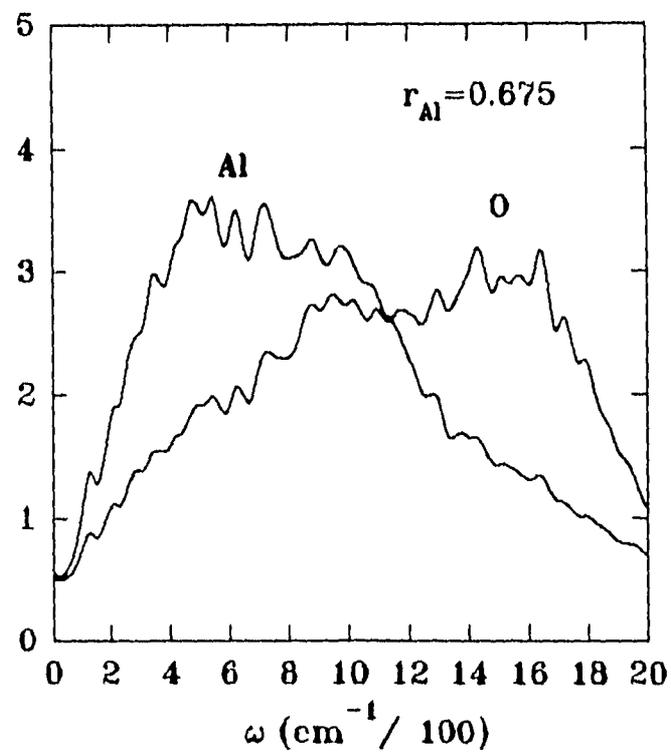
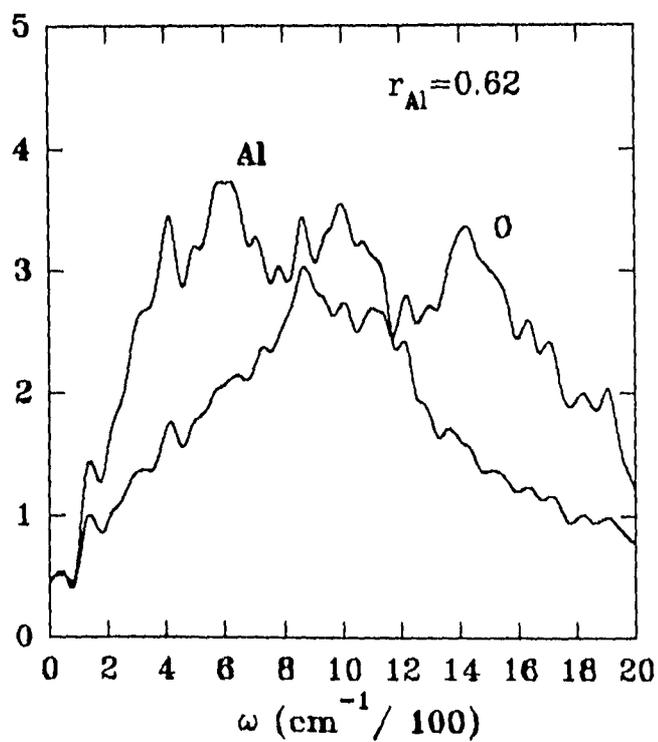
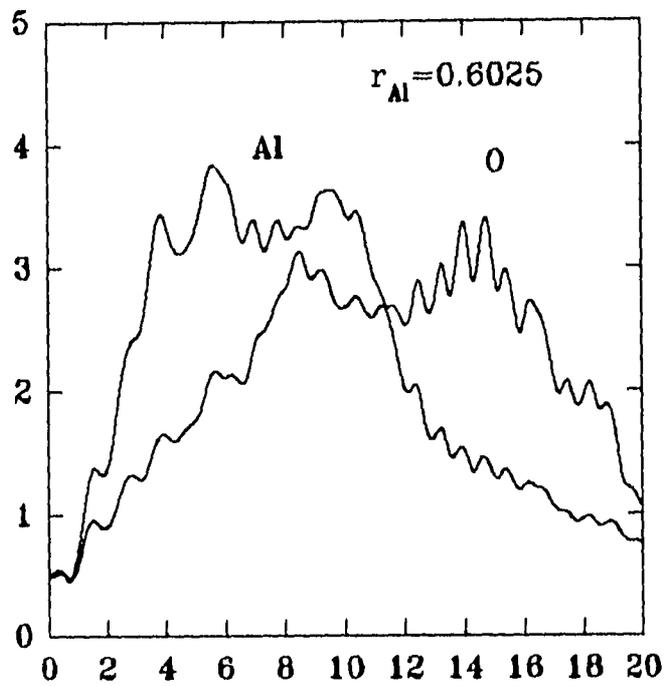
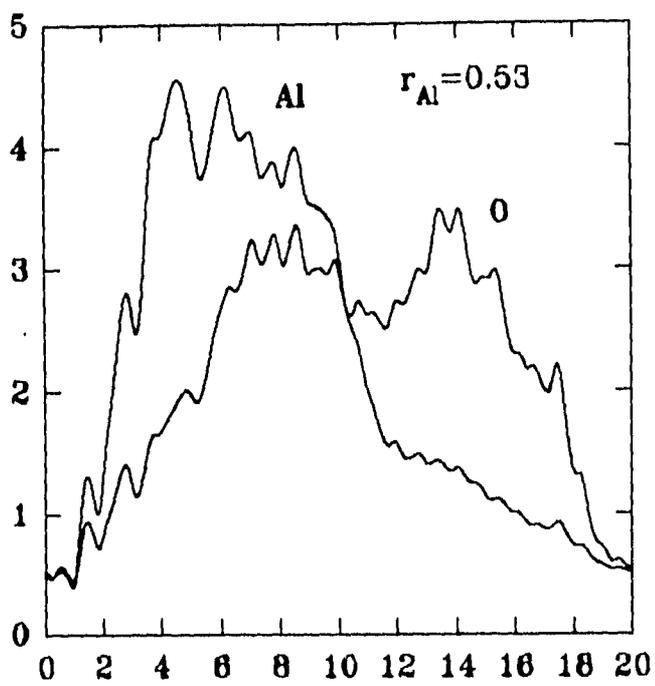


Figura 4.6 Espectro vibracional para los distintos radios usados en la DM a 300 K.

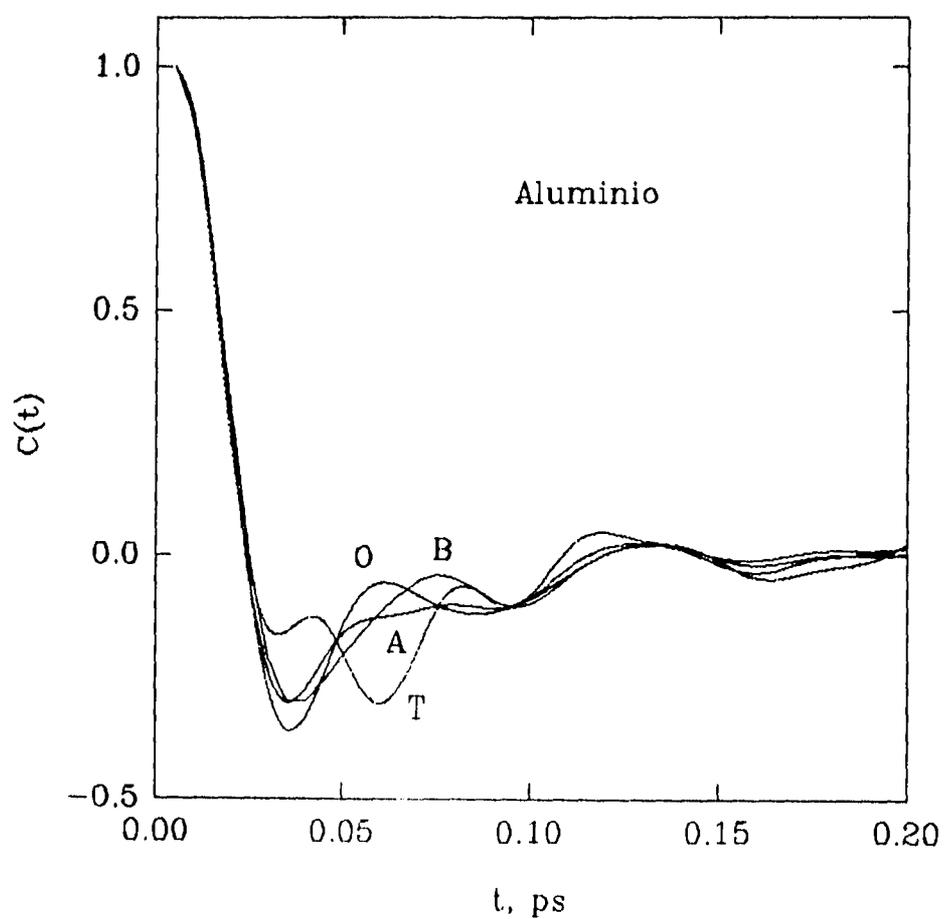


Figura 4.7 Función de autocorrelación de velocidades obtenida de la simulación con $r_{Al} = 0.62 \text{ \AA}$ (curva B), y las funciones correspondientes cuando los aluminios tetraedrales y octaedrales son tratados como especies diferentes. La curva A se obtiene cuando no se distingue entre ellos en la misma corrida.

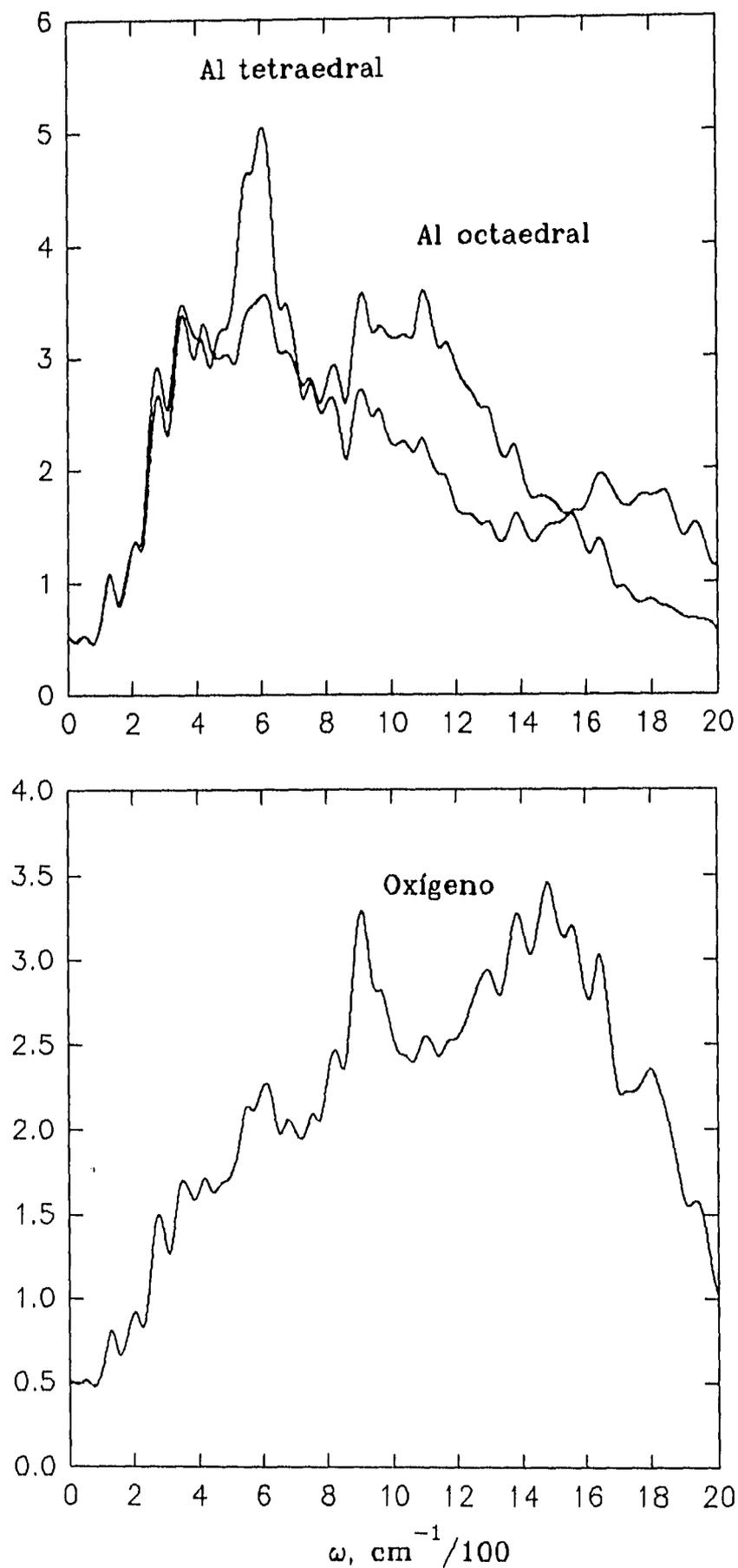


Figura 4.8 Espectro vibracional de los átomos de aluminio tetraedrales y octaedrales, cuando son tratados como especies diferentes en la DM.

enlace Al-O son mayores. La banda de alta frecuencia de los aluminios octaedrales se debe probablemente al alto número de colisiones con los átomos de oxígeno que los aluminios tetraedrales no tienen, porque están confinados en una esfera de coordinación menor.

Valiéndonos de lo dicho en el párrafo anterior podemos bosquejar algunas conclusiones acerca del espectro cuando se usa un solo radio, y a qué se debe la diferencia al usar uno u otro. Para los radios menores a 0.62 las vibraciones de alta frecuencia son inhibidas a causa de la migración de los aluminios de las posiciones octaedrales a tetraedrales. Las vibraciones de los aluminios octaedrales contribuyen menos a los modos de vibración de todo el sistema, y el efecto de los tetraedrales es aumentado. Por el otro lado, cuando el radio se toma como el de los aluminios octaedrales, su número se incrementa y el espectro se vuelve una banda ancha en el intervalo (470, 1000) cm^{-1} . Probablemente porque el número de los aluminios octaedrales aumenta no hay una distinción clara entre los modos de vibración octaedrales y tetraedrales. El corrimiento del pico mayor del espectro del oxígeno hacia más altas frecuencias descrito antes, es debido a un acoplamiento vibracional de los oxígenos con un creciente número de aluminios octaedrales.

4.4 CONCLUSIONES

Nuestros resultados sugieren que usar cargas y radios promedio tanto para el aluminio como para el oxígeno, es la mejor aproximación para simular algunas características importantes de los compuestos basados en alúmina dentro de nuestro modelo; en particular, el radio pentacoordinado resultó ser el parámetro más adecuado para el potencial de Pauling en una simulación de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las transiciones de fase estructurales u otros fenómenos relacionados deberían ser estudiados con métodos de simulación más sofisticados que incluyan variaciones del radio así como de la carga como una función de la coordinación.

5. SUPERFICIE DE LA γ - Al_2O_3

5.1 INTRODUCCIÓN

Una vez confirmado por los estudios reportados en el capítulo anterior que el radio del aluminio pentacoordinado es el adecuado para realizar cálculos de dinámica para la γ -alúmina, el siguiente paso fue analizar lo que ocurre en la superficie de la misma. El énfasis estuvo principalmente en los detalles estructurales que aparecen después de cortar el cristal por el plano (001).

Como se ha mencionado anteriormente, el estudio experimental y teórico de la superficie de este material presenta algunas dificultades, debido a la ausencia de monocristales de tamaño suficiente que permitan hacer estudios de LEED (Somorjay, 1981).

Se han hecho algunos modelos de la superficie que se asemejan a la estructura del cloruro de sodio (Peri, 1965), o que la consideran como la estructura tipo espinela de la γ -alúmina en el seno del cristal (Lippens y Steggerda, 1970; Knozinger y Ratnasamay, 1978). Sin embargo, en el último caso, con el afán de satisfacer la ocupación aleatoria de los sitios tetraedrales y octaedrales sugeridos por los estudios hechos sobre su coordinación, se introduce un exceso de átomos de aluminio en la estructura. Adicionalmente, estos modelos no toman el hecho confirmado experimentalmente por Chen *et al.* mediante estudios por resonancia magnética nuclear, de que hay indicios de aluminios pentacoordinados en la

superficie (Chen *et al.*, 1992).

Tal como se mencionó en el capítulo 3, las simulaciones que se presentan en esta tesis se apoyan en los resultados obtenidos en la referencia 8, en donde se describe una simulación de la γ -alúmina la cual satisface los requerimientos de porcentajes de ocupación y estequiometría, aparte de reproducir satisfactoriamente las funciones de distribución radial y espectros obtenidos experimentalmente. Esa misma simulación sirvió de base para realizar un estudio de la superficie (110) del mismo material por el mismo equipo de trabajo (Álvarez *et al.*, 1993), a través de truncar la red tridimensional infinita del trabajo anterior. Este estudio fue exitoso en cuanto a que pudo reproducir satisfactoriamente los espectros experimentales de infrarrojo de la superficie de la γ -alúmina y explica los datos experimentales deducidos por quimisorción y espectroscopía por resonancia magnética nuclear, aparte que se mostró que aparecen iones de aluminio pentacoordinados tanto en el seno del cristal como en la superficie. Sin embargo, dado que la superficie de este tipo de alúmina tiende a exponer el plano (110), como lo sugieren los estudios experimentales (Beaufils y Barboux, 1981; Knozinger y Ratnasamay, 1978), la superficie estudiada en aquel trabajo carece de los interesantes fenómenos de relajación y reconstrucción propios de cualquier otra superficie, y que de hecho es lo que ocurre al cortar un sólido real. Por tal motivo, se eligió realizar una simulación por dinámica molecular de la superficie (001) de la γ -alúmina, de tal suerte que se pudieran caracterizar de alguna manera la reconstrucción de esta superficie, así como los mecanismos de formación de poros y la amorfización de este material, cuya existencia se ha establecido experimentalmente (Soled, 1983). La importancia de esto radica en que la distribución del tamaño de poros afecta la difusividad de las moléculas en el interior de sólido (Ternam, 1994), y la estructura de los sistemas de poros parece depender de la densidad inicial del material y de la temperatura de calcinación; de ahí que las características de la alúmina dependan del precursor o mineral de alúmina del cual se parte.

5.2 CARACTERÍSTICAS DE LA SIMULACIÓN

Se partió de la misma estructura utilizada en la simulación del seno del cristal para construir la superficie, de tal manera que el plano (001) quedó expuesto a la interfaz vapor-sólido, tan sólo eliminando las condiciones de periodicidad a lo largo del eje z^* ; en consecuencia la simulación se realizó sobre una lámina infinitamente grande de algunas decenas de angstroms de espesor.

El sistema consistió de 1440 partículas, 576 de los cuales eran átomos de aluminio y 864 eran de oxígeno. La mitad inferior de este sistema, es decir, las primeras 720 partículas, se dejaron fijas, de tal manera de conformar un sustrato; a las restantes 720 se les permitió moverse. En la primera fase, descrita en la sección 5.3, se estudió únicamente el sistema a una densidad de bulto de 3.66 g cm^{-3} y a una temperatura de 300 K (Álvarez *et al.*, 1994b). En la segunda fase, hecha para entender mejor los resultados obtenidos en la primera, y descrita en la sección 5.4, se ensaya el mismo sistema a las densidades de bulto de 3.66, 3.2, 3.0, 2.8 y 2.5 g cm^{-3} , por las razones que se dan en la misma sección. Cada densidad se simuló a las temperaturas de 300, 700, 1100 y 1500 K (Álvarez *et al.*, en prensa). Las bajas densidades se obtuvieron por medio de incrementar el tamaño de la caja y reescalando las posiciones atómicas. El paso de integración fue de 10^{-15} s ; las fluctuaciones de la energía fueron menores al 0.1% y las de la temperatura fueron como máximo de 5 grados; el control de temperatura fue tal que sólo entraba en acción cuando se rebasaban los 300 K, ya que el sistema tendía por sí mismo a elevar su temperatura al relajarse; el resto de las temperaturas se alcanzaron según el procedimiento acostumbrado descrito en el capítulo 2. La etapa de termalización de cada uno de los sistemas tuvo una duración de 10 ps, mientras que la etapa de producción en la primera fase duró 5 ps y en las simulaciones de la segunda fase cada una duró 10 ps. El radio iónico del oxígeno, como

* De aquí en adelante, la dirección normal a la superficie será el eje z .

en el capítulo 4, fue el propuesto por Shanon y Prewitt, mientras que para el aluminio, apoyándonos en los resultados reportados en el capítulo anterior, se tomó de 0.62 Å. Las cargas y el potencial son los mismos que se utilizaron en el capítulo anterior.

5.3 ESTRUCTURA SUPERFICIAL DE LA γ -Al₂O₃

Lo que se observa analizando la configuración final después de la etapa de producción, es que ocurre un proceso muy notable de reconstrucción de la superficie; dado que se ha expuesto la superficie (001) del cristal, los átomos superficiales quedan subcoordinados, y ocurre una descompensación del potencial. El sistema trata de eliminar los defectos de coordinación y de compensar el desequilibrio de potencial. El resultado es que los iones cambian de posición y de coordinación, dando origen a un sistema de poros y una amorfización parcial de la superficie (fig. 5.1). Pese a esto, las distancias interatómicas, así como el orden de corto alcance de la estructura se preservan, como se puede constatar de los primeros picos en las funciones de distribución radial, figura 5.7.

5.3.1 El perfil de densidad y la porosidad

Una de las técnicas de análisis empleadas para estudiar la superficie fue aquella en que se dividió el material en “rebanadas” de 3 Å de espesor, perpendiculares al eje z; de esta manera, fue posible graficar la densidad del material como una función de la profundidad a lo largo de la misma dirección. Esta gráfica, ilustrada en la figura 5.2, muestra cómo a profundidades mayores a los 11.8 Å, es decir, más de la mitad de la longitud de la celda computacional, la densidad fluctúa alrededor de la densidad original del cristal, es decir, de 3.66 g cm⁻³, mientras que a menor profundidad la densidad varía alrededor de los 2.3 g cm⁻³. Esta última desviación con respecto a la densidad inicial se debe a la presencia

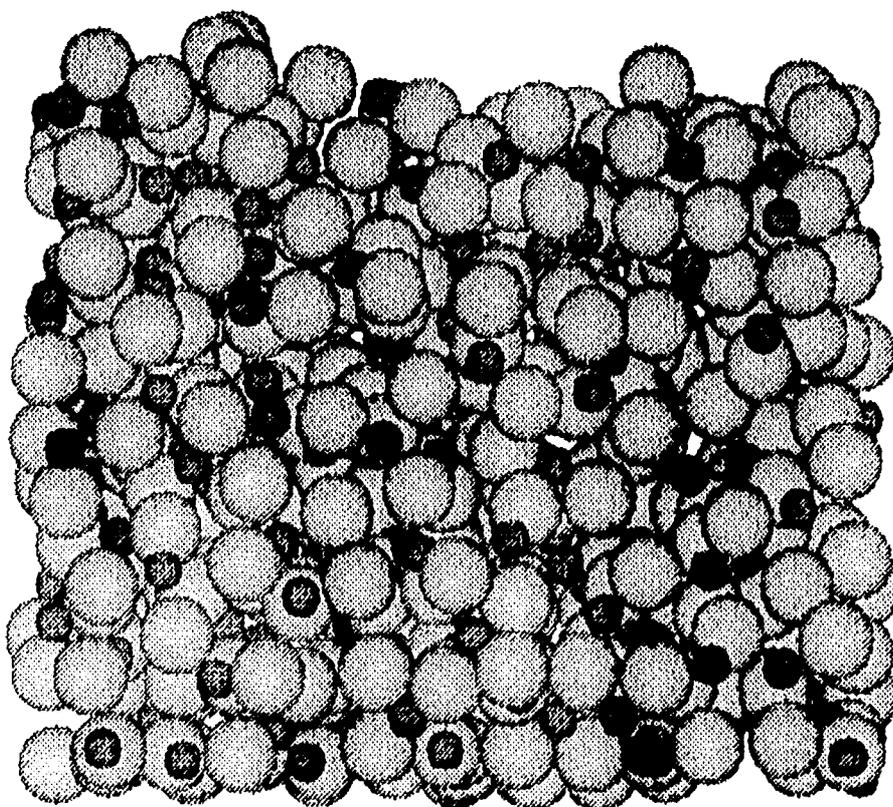


Figura 5.1 Instantánea de las partículas que se mueven del sistema después de 15 ps de tiempo de simulación.

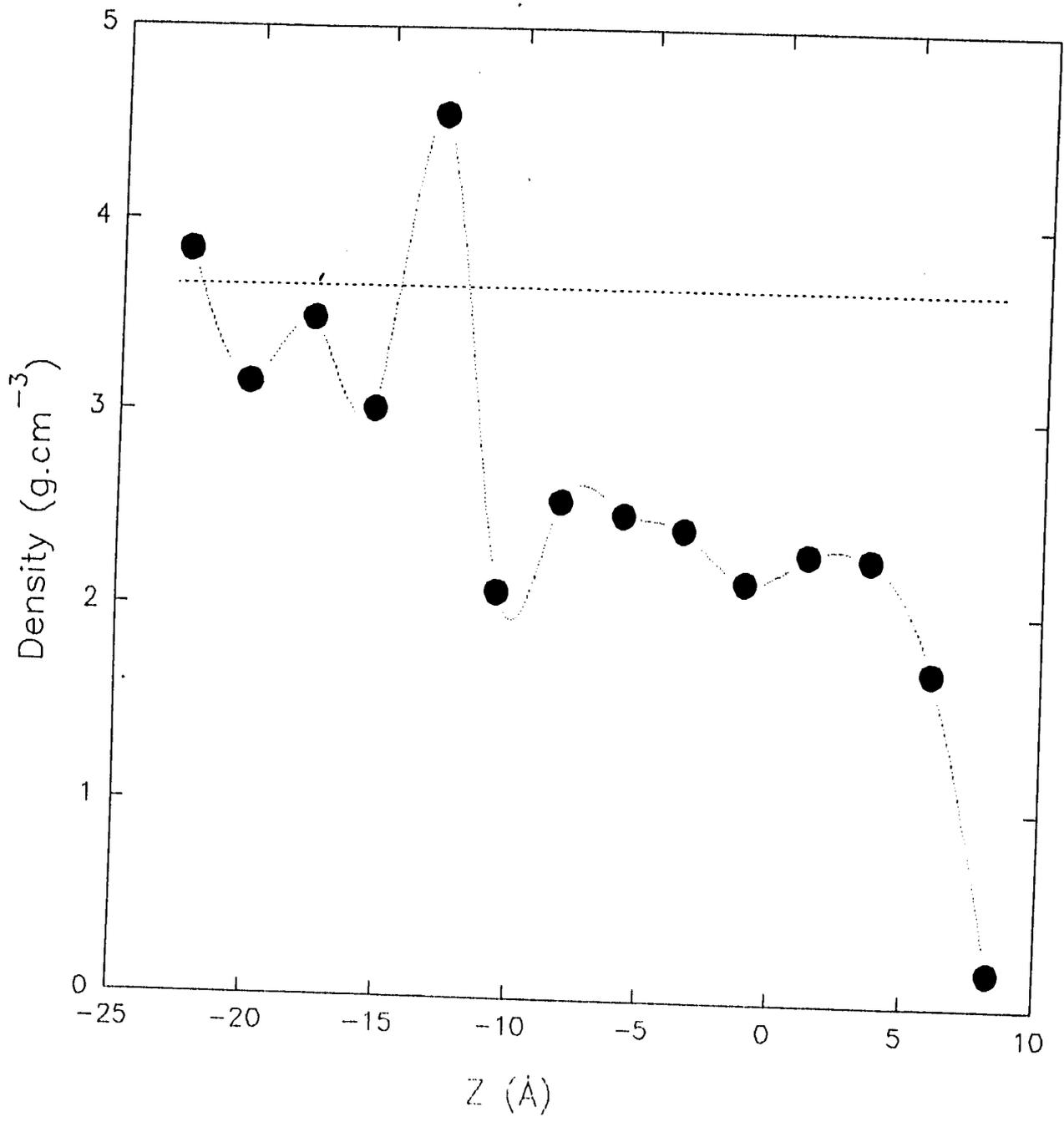


Figura 5.2 Perfil de densidad aparente a lo largo de la dirección z.

de grandes poros cerca de la superficie; adicionalmente, pero íntimamente conectado con este fenómeno, se observa en esta gráfica la presencia de materia por encima del cero en el eje z , lo cual indica un incremento de volumen del material debido a los poros. El pico mayor observado en la gráfica se encuentra aproximadamente a una profundidad de 11.8 Å, aproximadamente el límite entre las capas con partículas móviles y las inmóviles del sustrato, por lo que puede ser una manifestación meramente artificial. En la figura 5.3 se puede observar una capa de alúmina paralela al plano $z=0$ a una profundidad de 5 Å; en ella se pueden apreciar algunos poros oblongos presentando una característica interesante: sus ejes mayores están a lo largo de las direcciones $[110]$ y $[1\bar{1}0]$. El poro mayor, cercano al extremo superior izquierdo de la ilustración tiene una longitud aproximada de 10.5 Å, 4.0 Å de ancho y una profundidad estimada en 8 Å. En la figura 5.4 se puede ver un corte del sistema a lo largo de un plano z - y , en el cual se puede apreciar que los poros se distribuyen en la parte superior por encima del sustrato de partículas inmóviles, complementando así la gráfica anterior; con el programa buscador de hoyos y su respectivo programa de visualización se logra una representación del sistema de poros por sí solos, mostrando una tendencia de los microporos a coalescer a lo largo de la dirección $[110]$, como se aprecia en la figura 5.5, que es un corte a 6 Å de profundidad por debajo de la partícula más alta,*.

Inclusive, la superficie misma presenta rugosidades o hendiduras cuyos ejes mayores se hallan preferencialmente a lo largo de la dirección $[110]$, como se aprecia en la figura 5.6, la cual se obtuvo tomando una instantánea del sistema visto desde arriba, con “hoyos” superficiales mayores a 0.8 Å, los cuales no son más que las esferas que cabrían entre la superficie del sistema y un plano a la altura de $z = 8.06$ Å, que es la coordenada z de la partícula más alta.

Esta información obtenida sobre la orientación de los poros concuerda con los estudios

* Las esferas ilustradas tienen como radio mínimo 1.2 Å, por lo que algunas de ellas pueden representar sólo espacio intersticial.

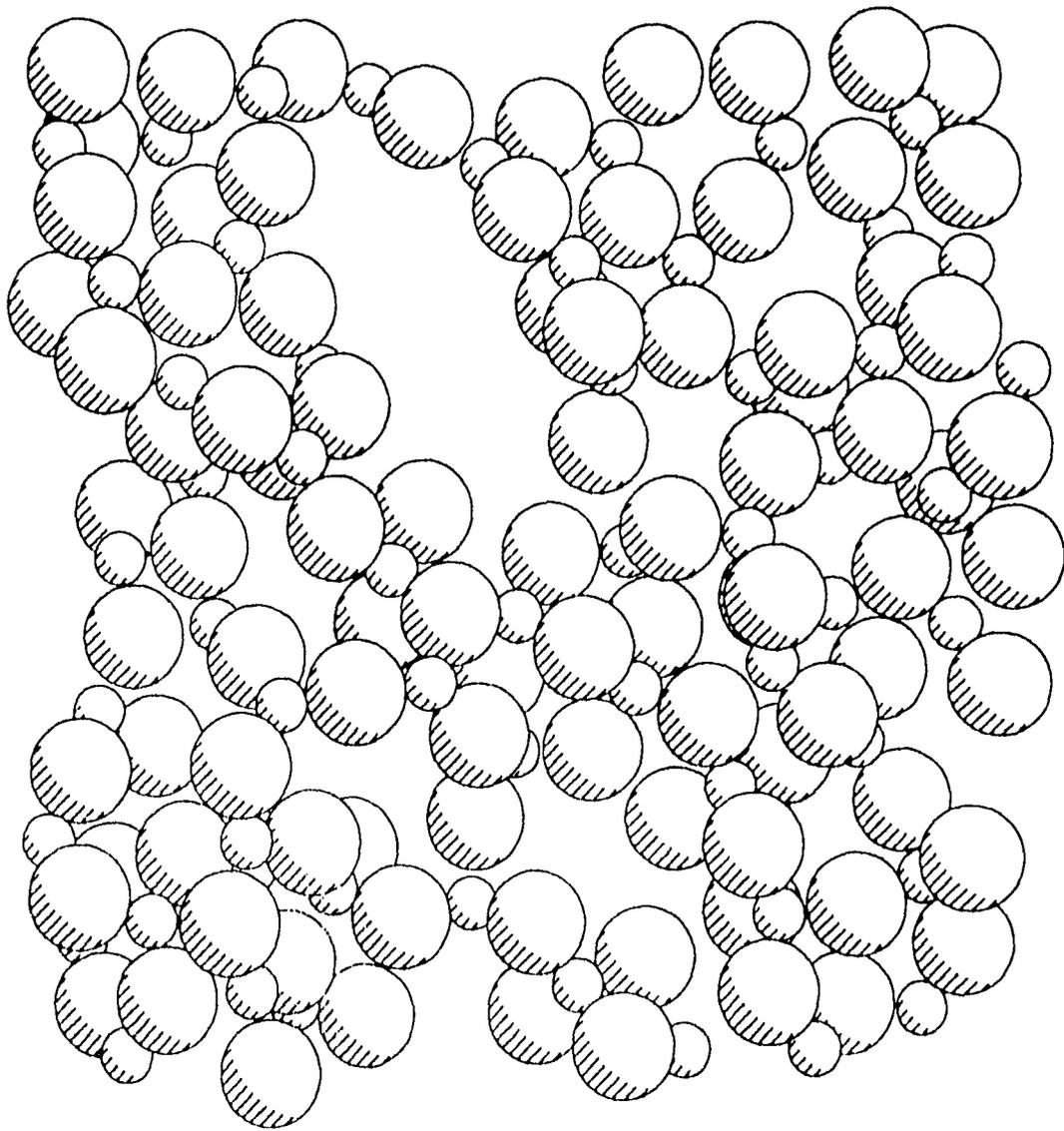


Figura 5.3 Vista de las capas superficiales a una profundidad de 5 Å. Se pueden observar cavidades de diferente tamaño.

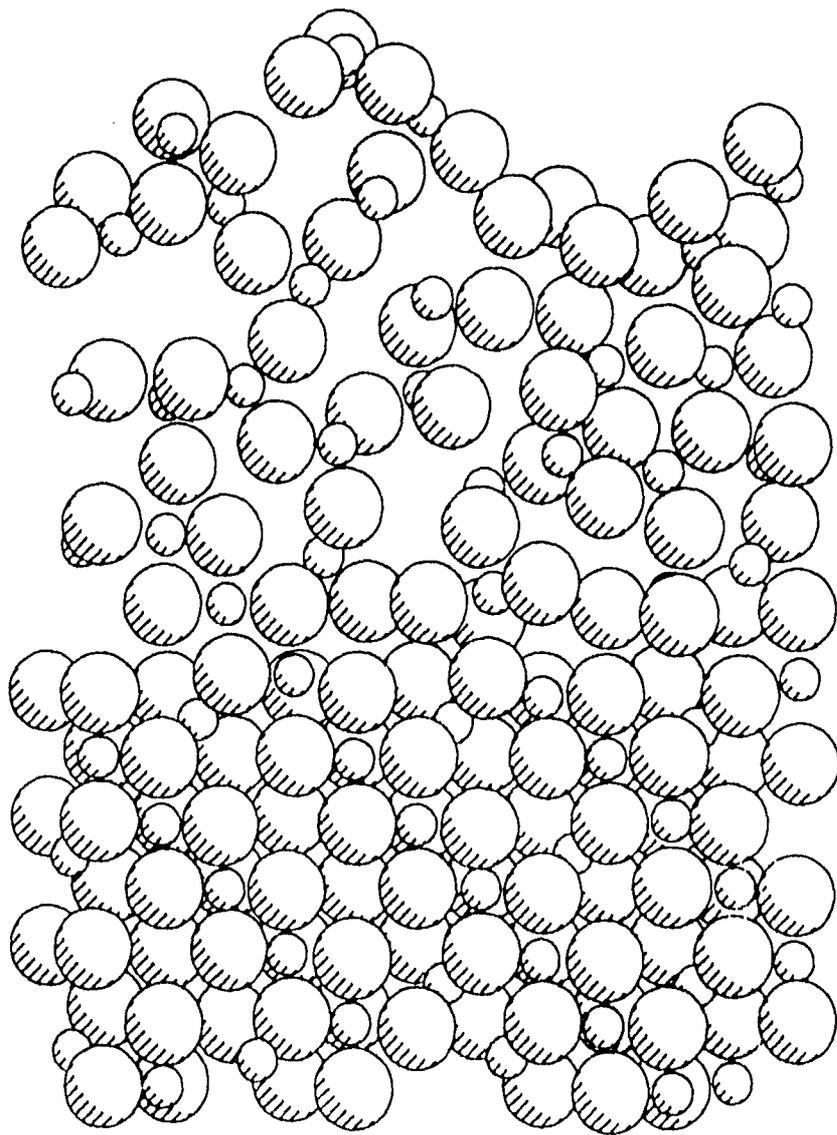


Figura 5.4 Corte del sistema de 3 Å de espesor, paralelo al plano z-y.

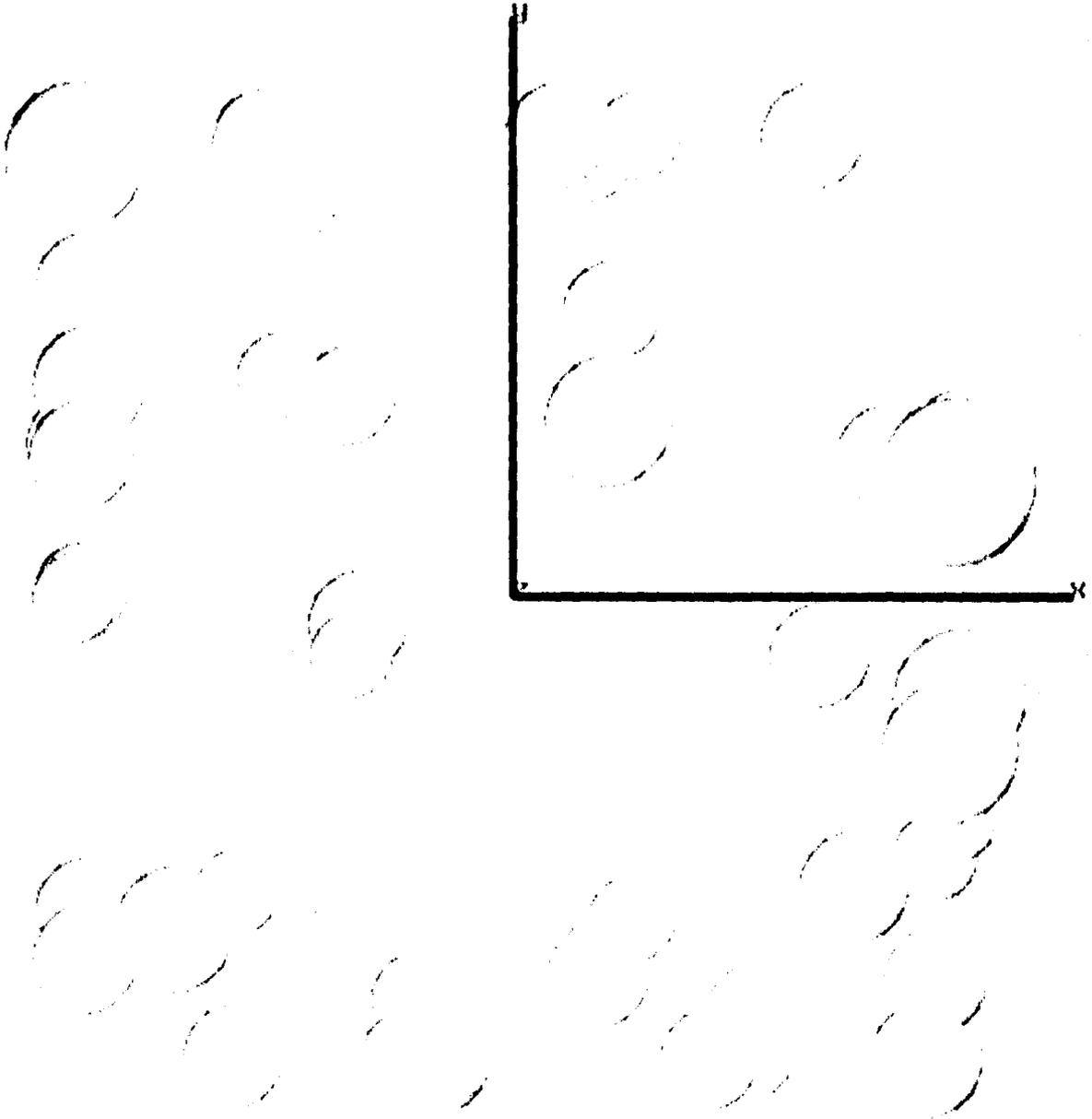


Figura 5.5 Corte a 6 Å de profundidad del sistema de poros de la γ - Al_2O_3 a 300 K y $\rho = 3.66 \text{ g cm}^{-3}$.

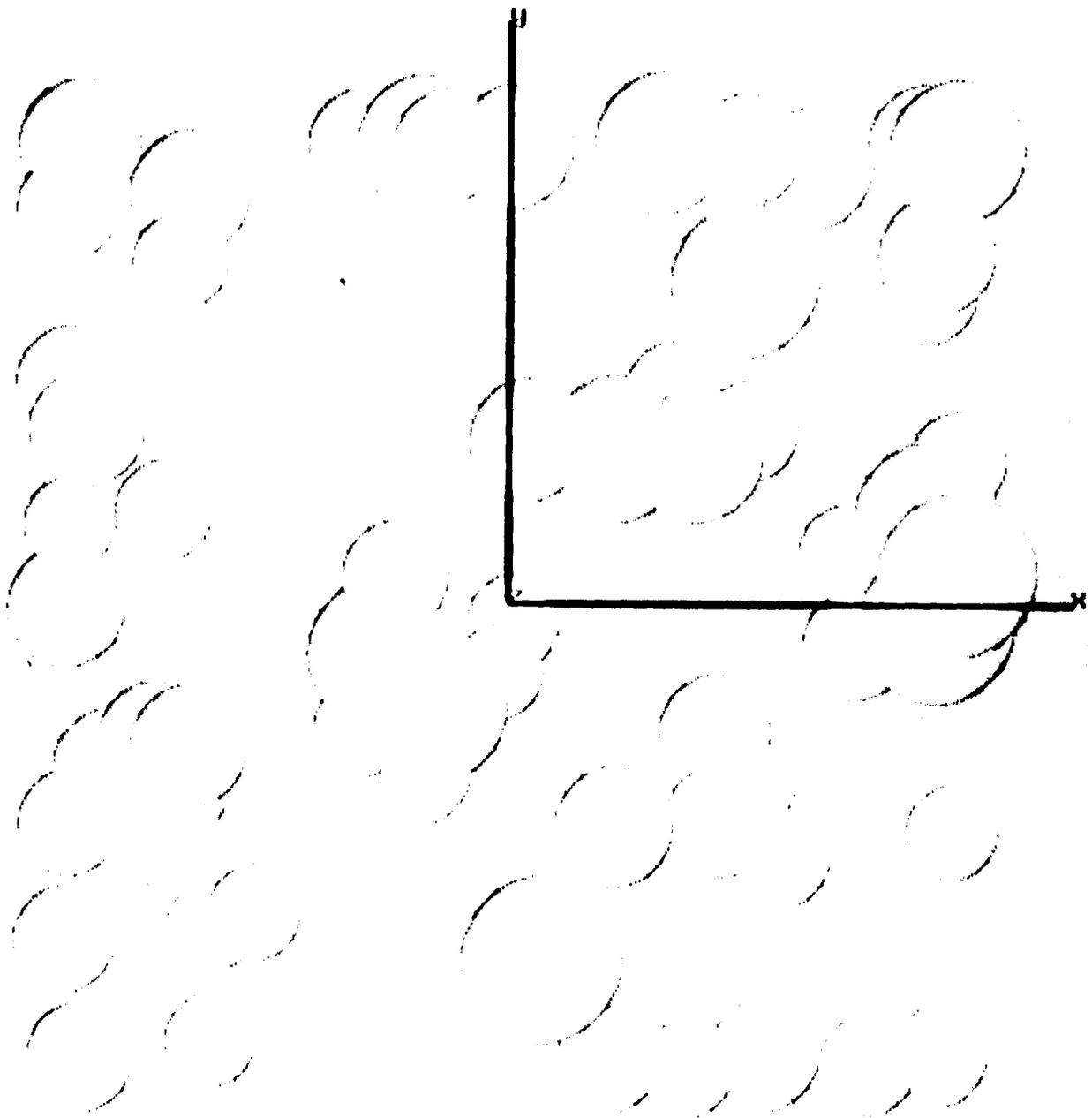


Figura 5.5a Corte a 6 Å de profundidad del sistema de poros de la γ - Al_2O_3 a 1500 K y $\rho = 3.66 \text{ g cm}^{-3}$.

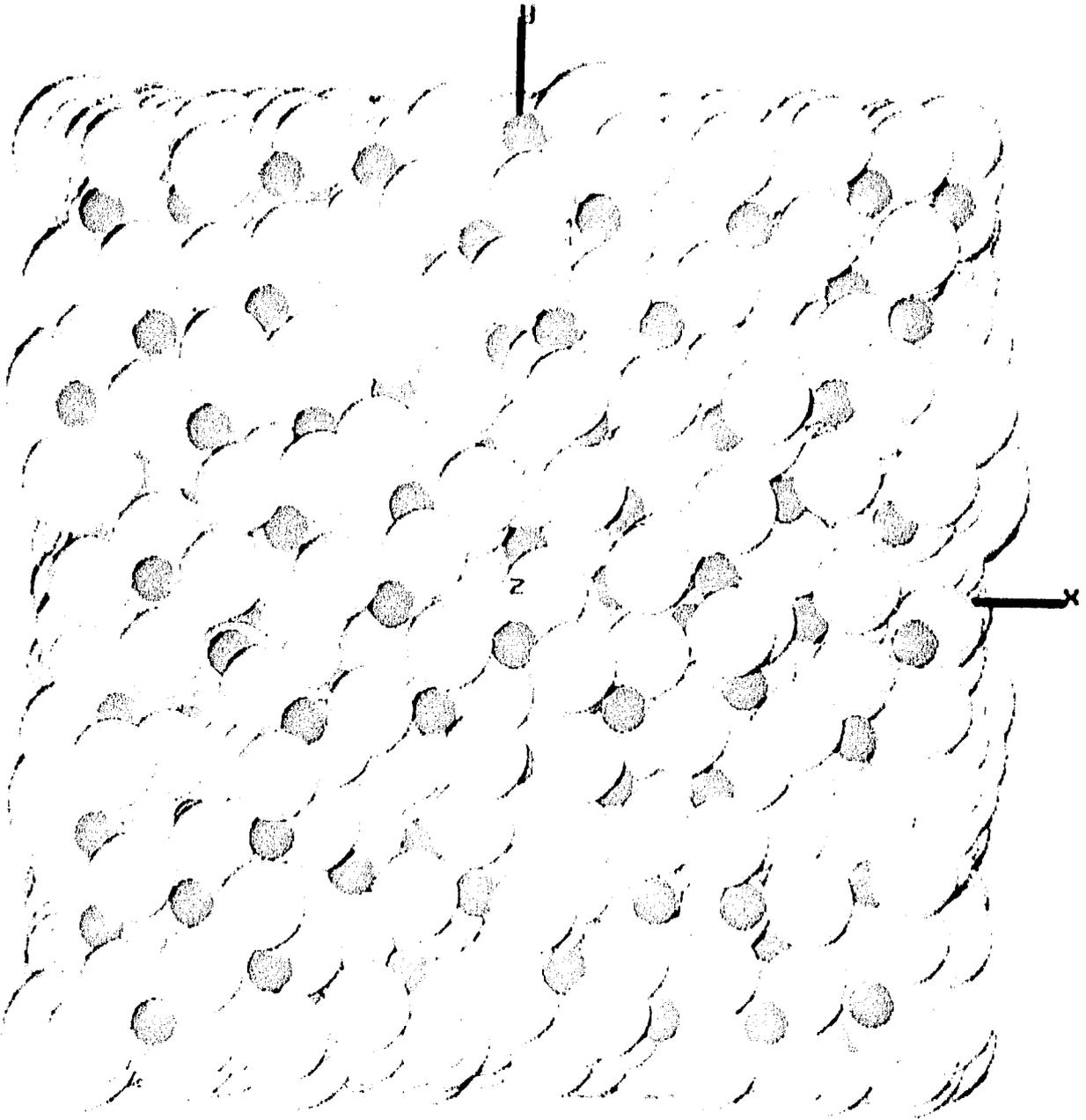


Figura 5.6 Vista de la superficie de la γ - Al_2O_3 a 300 K y $\rho = 3.66 \text{ g cm}^{-3}$.

experimentales (Beaufils y Barbaux, 1981; Knozinger y Ratnasamay, 1978) que indican que los planos (110) son los que tienen mayor probabilidad de ser expuestos. Sin embargo, el proceso de reconstrucción tal como se ha presentado aquí es sólo hipotético, puesto que por las condiciones actuales bajo las cuales se sintetiza la γ -alúmina, el plano (100) nunca quedaría expuesto.

5.3.2 Funciones de distribución radial y análisis de coordinación

Las funciones de distribución radial parciales obtenidas a partir de la simulación se presentan en la figura 5.7; en ellas, se puede advertir que la superficie de la γ -alúmina se comporta como un sólido amorfo, o pobremente cristalizado; los primeros picos indican un orden de corto alcance, así como una conservación aproximada de las distancias interatómicas a primeros vecinos, como se puede ver comparando estas funciones con las mostradas para la simulación del bulto comentada en el capítulo 4, para el radio del aluminio de 0.62 Å. Se han incluido en estas gráficas los valores experimentales de algunos picos obtenidos mediante difracción por rayos X. Debido a que el máximo corrimiento entre los picos calculados y los experimentales es de 0.1 Å, podemos usar las funciones de distribución radial parciales para obtener la $g(r)$ total; el resultado se muestra en las figuras 5.8 y 5.9, en la primera de las cuales se pueden reconocer las contribuciones de cada $g(r)$ parcial, y en la segunda se hace una comparación entre la $g(r)$ total de esta simulación con la $g(r)$ que se obtendría de una estructura tipo espinela ideal. El carácter amorfo observado en la superficie de la γ -alúmina se debe, desde luego, a la presencia de los sistemas de poros atravesando un material con una tendencia a formar planos (110), pero inhibiendo el orden de largo alcance. Esto coincide con el carácter amorfo observado experimentalmente en la γ -alúmina, como se puede apreciar en las gráficas de difracción de rayos X presentadas en la figura 5.10, contrastadas con el espectro obtenido de una muestra de α -alúmina obtenida mediante calcinar a 1473 K una muestra de γ -alúmina en

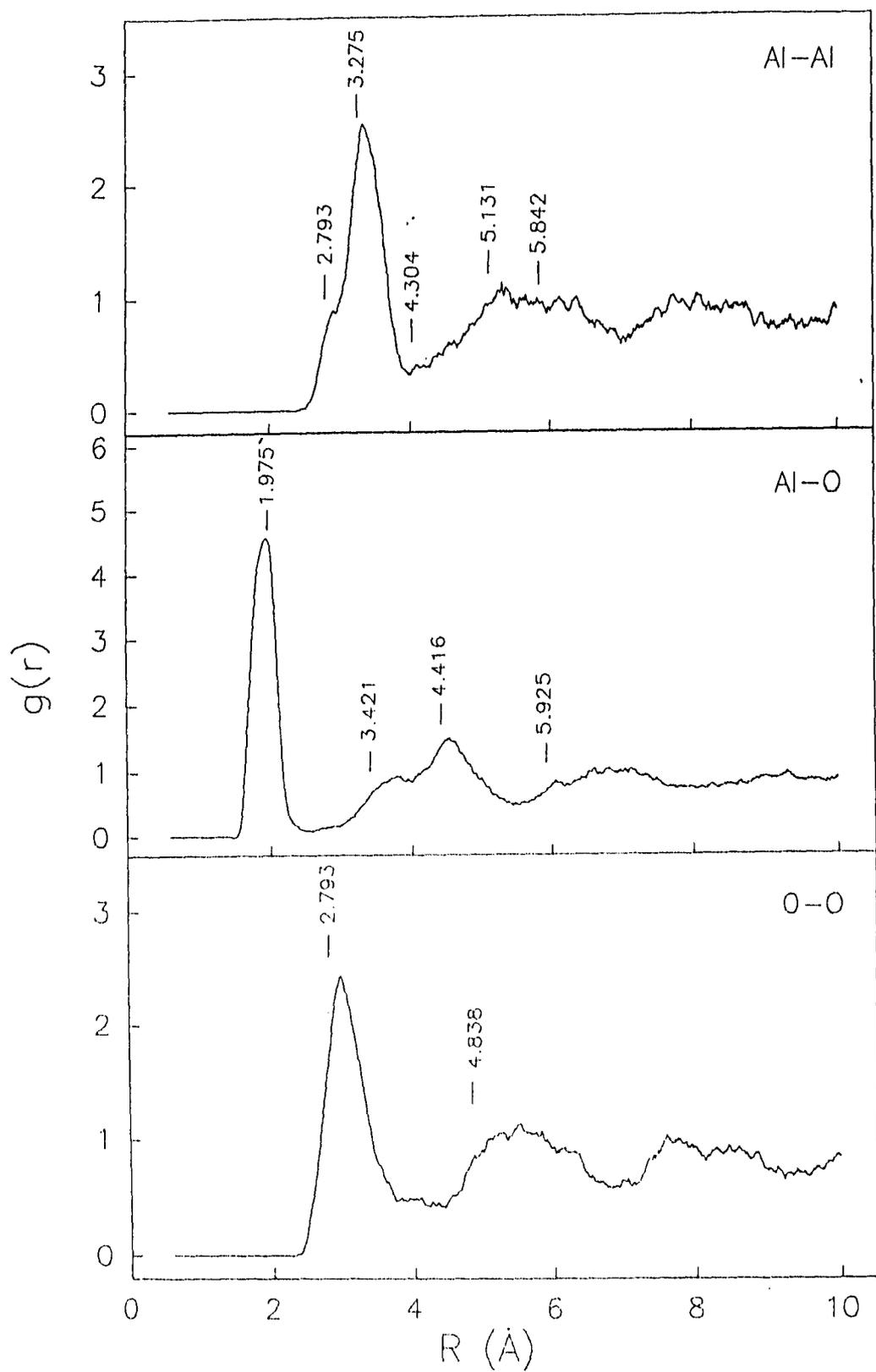


Figura 5.7 Funciones de distribución radial parciales obtenidas junto con las posiciones de los máximos obtenidos de los datos experimentales.

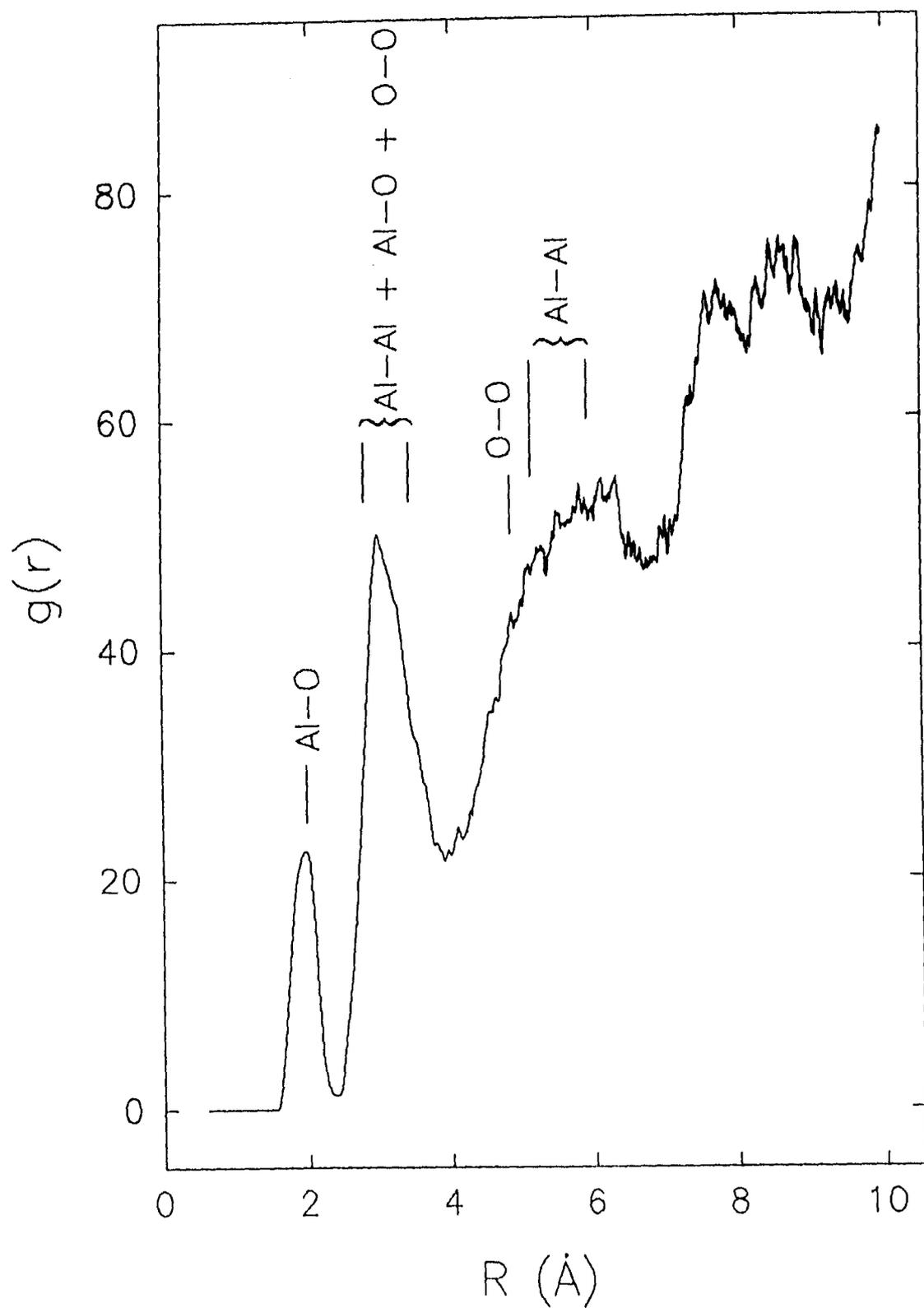


Figura 5.8 Contribuciones de las funciones de distribución radial a la $g(r)$ total.

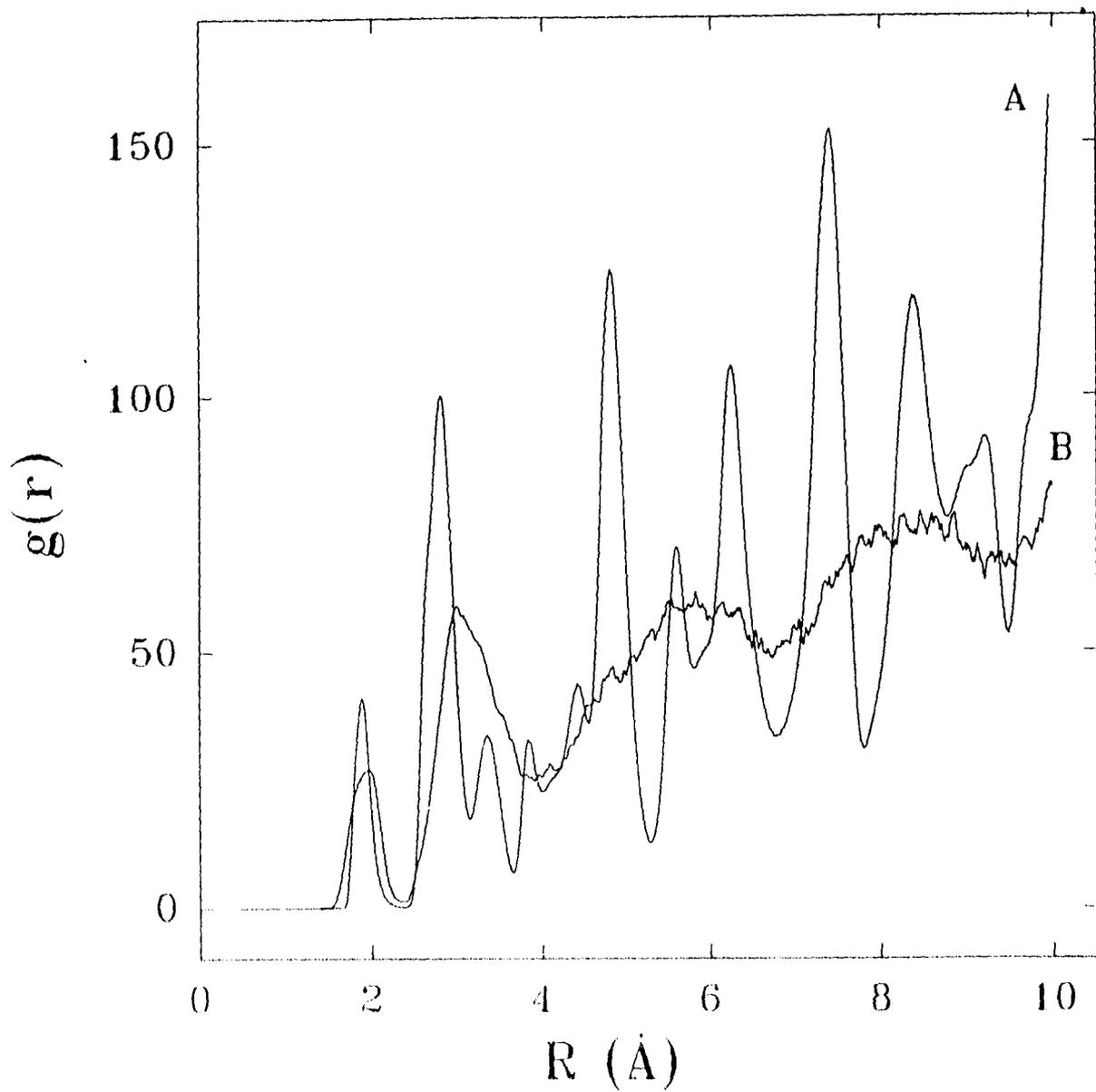


Figura 5.9 $g(r)$ total de la espinela ideal (A) y de el sólido resultante después de eliminar condiciones a la frontera en la dirección z (B).

aire. A, B y C representan espectros de la misma sustancia obtenida mediante distintos métodos de preparación, y por ende, con distinta área superficial específica (A tiene $70 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; B, $167 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$; C, $127 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y D, $5 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). De todo lo dicho anteriormente, se puede desprender que la superficie de la γ -alúmina catalíticamente activa puede ser entendida como un material amorfo que posee un orden de corto alcance que guarda cierta correspondencia con una estructura tipo espinela desordenada, como se puede apreciar en la figura 5.9 (Chen *et al.*,1992).

Se realizó también un análisis de coordinación de los átomos superficiales, mediante un programa de análisis usando un radio de 2.5 \AA alrededor de la partícula considerada, lo cual implica que en algunos casos el número de coordinación puede ser subestimado en una unidad debido a las vibraciones de la red. Se encontró que los números de coordinación de los átomos de aluminio son muy distintos a los que resultarían sólo de realizar el corte de la superficie, debido a la reconstrucción de la superficie; de hecho, las proporciones relativas se asemejan a las que tiene un plano ideal superficial (110). El truncamiento del bulto produciría aluminios de coordinación 3 y 5, en una proporción parecida a la de aluminios tetraedrales y octaedrales en el bulto. Sin embargo, como se puede ver en la tabla 5.1, en donde se compara el análisis de coordinación de la superficie con aquella de la espinela ideal, los aluminios de coordinación tres son muy escasos y los de coordinación 5, aunque presentes en forma importante, no están en la proporción que produciría el truncamiento del bulto. Esto revela el proceso de reconstrucción en el cual los átomos de oxígeno emergen a la superficie para saturar los átomos subcoordinados por el truncamiento, dando origen a la formación de grandes cavidades cerca de la superficie, con la consiguiente disminución de la densidad aparente. Algo igualmente notable es el hecho de que la proporción de aluminios tetraedrales es más elevada en la superficie que en la estructura tipo espinela ideal, en contraste con la disminución del número de aluminios en sitios octaedrales, lo cual puede ser muy interesante desde el punto de vista de la actividad catalítica de la

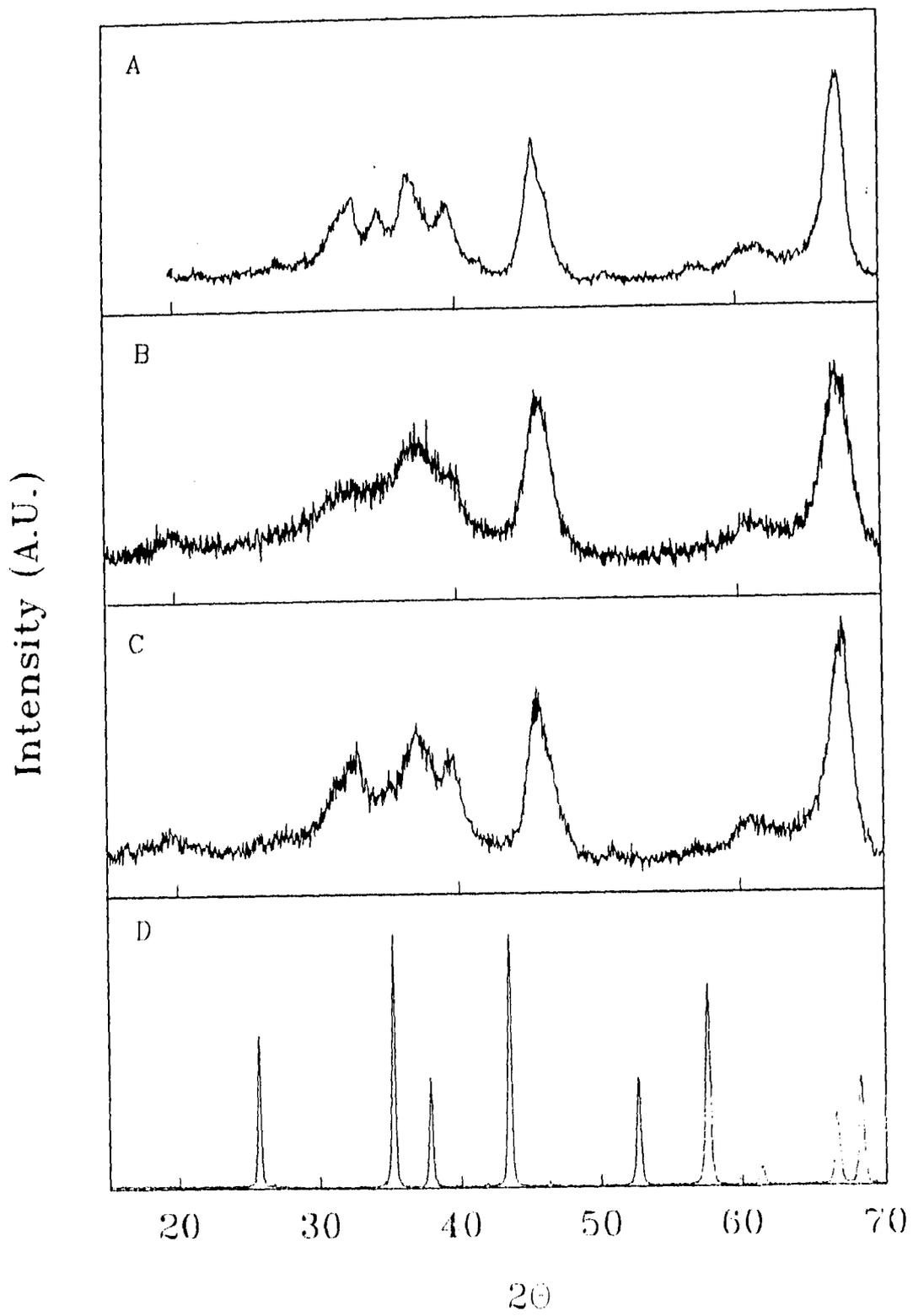


Figura 5.10 Patrones difracción de rayos X de γ y α - Al_2O_3 . obtenidos bajo condiciones experimentales diferentes.

| | Número de Coordinación | Espinela Ideal | Estructura Superficial |
|----|------------------------|----------------|------------------------|
| Al | 3 | 0.0 | 1.0 |
| | 4 | 28.1 | 56.4 |
| | 5 | 0.2 | 32.4 |
| | 6 | 71.7 | 10.1 |
| O | 2 | 0.6 | 16.7 |
| | 3 | 38.1 | 68.0 |
| | 4 | 60.2 | 13.9 |
| | 5 | 1.4 | 1.4 |
| | | | |

Tabla 5.1 Porcentajes observados de coordinación para el aluminio y el oxígeno en la espinela ideal y en la superficie simulada.

superficie*.

5.3.3 Conclusiones

Gracias a la dinámica molecular, pudimos bosquejar una descripción alternativa de la estructura de la superficie de la γ -alúmina, la cual considera la formación de microporos y la rugosidad propias de este material, como se ha establecido experimentalmente. La reconfiguración de los iones superficiales da lugar a una formación de poros, perdiéndose el orden de largo alcance. Tanto en la superficie exterior como en las superficies de poros, las estructuras expuestas recuerdan el plano (110) ideal, como se ha sugerido del trabajo experimental. Considerando la superficie como una fase amorfa, los datos de difracción de rayos X pueden ser reproducidos satisfactoriamente.

5.4 MECANISMOS DE FORMACIÓN DE POROS DE LA γ -ALÚMINA

Con el propósito de dar un paso más allá en el entendimiento de los mecanismos de formación de poros y su posible dependencia de la densidad inicial y la temperatura de calcinación, se realizaron una serie de 20 simulaciones más de dinámica molecular. Se sabe que las propiedades tales como la distribución del tamaño de poros, que en definitiva afecta las propiedades de difusividad de la γ -alúmina durante una reacción catalítica, dependen del material precursor y del método de preparación (Lippens, 1970; Ternam, 1994); esto se podría entender como una dependencia de la densidad inicial en el proceso de preparación.

* Fripiat y Gruver (1994) propusieron, basándose en espectroscopía en infrarrojo y RMN, que los dos tipos de sitios ácidos de Lewis presentes en la superficie de la γ - Al_2O_3 (los cuales participan activamente en un proceso catalítico) estarían asociados a átomos de aluminios tetraedrales y pentaedrales en la superficie.

De hecho, en la práctica se puede tener un cierto control sobre las características de la γ -alúmina en lo que se refiere al intervalo de tamaño de poros, incluyendo los macroporos, mediante la variación de las condiciones descritas. Pero en sí el mecanismo a través del cual esto sucede no se ha comprendido bien, de manera que las simulaciones descritas en esta sección representan un intento de entender tal mecanismo, a través del análisis de la coordinación de los iones superficiales y el radio promedio de los poros que afectan la difusividad, de una serie de sistemas de partículas con diferentes densidades iniciales y diferente temperatura de calcinación.

5.4.1 Formación de poros

El primer análisis realizado fue acerca de los perfiles de densidad para todas las simulaciones, según el método descrito en la sección 5.3. El resultado se ilustra en las figuras de la 5.11 a la 5.14, en donde se puede advertir que sin importar la densidad inicial del sistema, cerca de la superficie la densidad aparente varía aproximadamente alrededor del mismo valor, el cual sólo depende de la temperatura. Esto habla acerca del considerable proceso de reconstrucción y migración iónica a altas densidades, en contraste con el reordenamiento local a bajas densidades; se puede decir que a $\rho=2.5 \text{ g cm}^{-3}$ el volumen extra introducido artificialmente en el sistema en parte da lugar a la formación de poros, aunque en menor cantidad; en este caso los poros se forman por la contracción de distancias interatómicas, disminuyendo así la densidad original. La fig 5.15 muestra las 20 simulaciones realizadas bajo diversas condiciones experimentales, en las cuales el eje z apunta hacia arriba, y se puede apreciar la dependencia de la amorfización y el incremento de volumen con la densidad y la temperatura.

Tal como en la sección anterior, en todas las estructuras hay una tendencia a exponer el plano (110). La figura 5.16 muestra algunos de los sistemas vistos desde arriba, y en las figuras 5.17 y 5.17a se ven cortes de los sistemas de poros y el espacio intersticial a una cierta

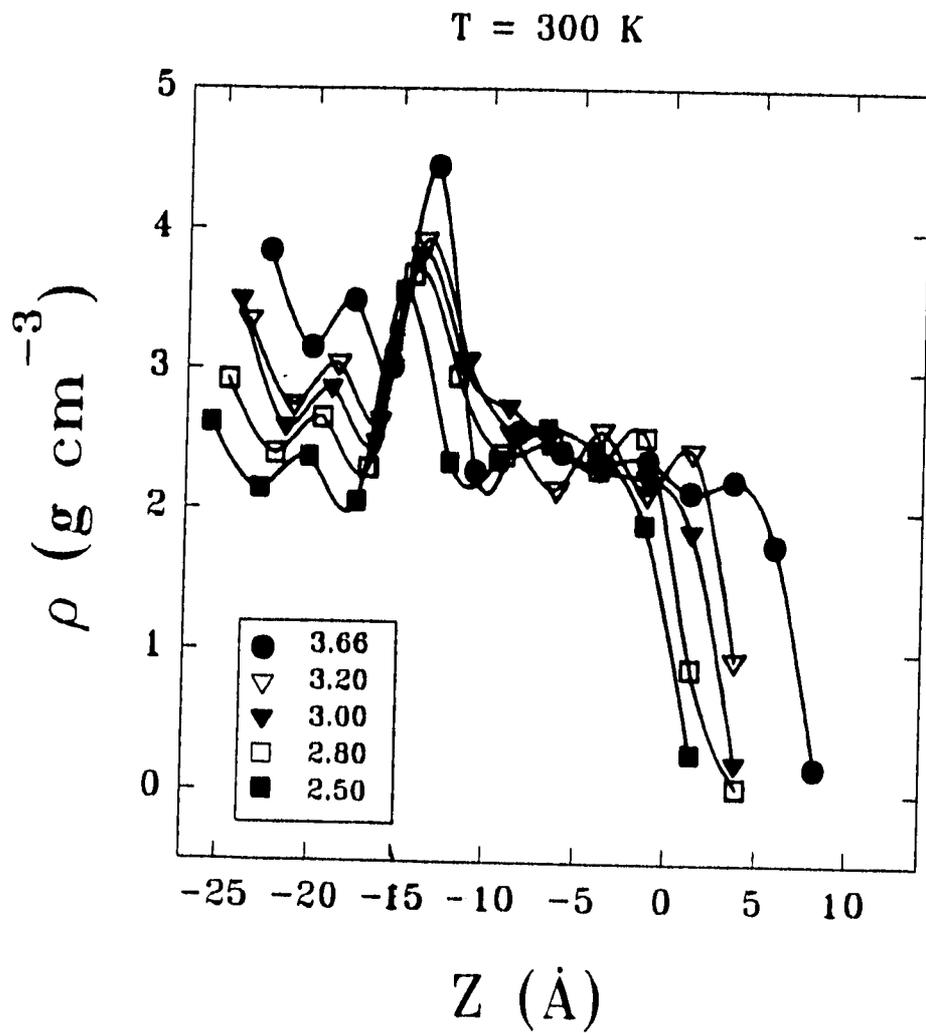


Figura 5.11 Perfil de densidad aparente de los sistemas simulados a 300 K.

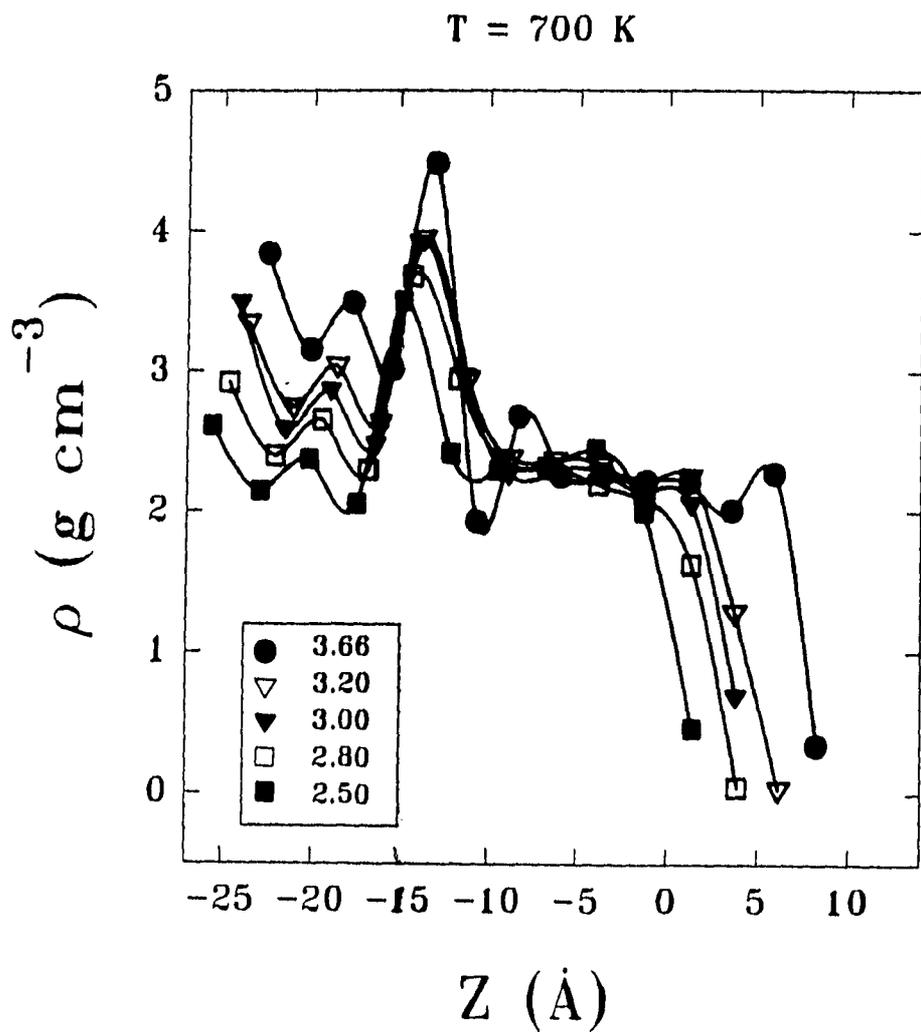


Figura 5.12 Perfil de densidad aparente de los sistemas simulados a 700 K.

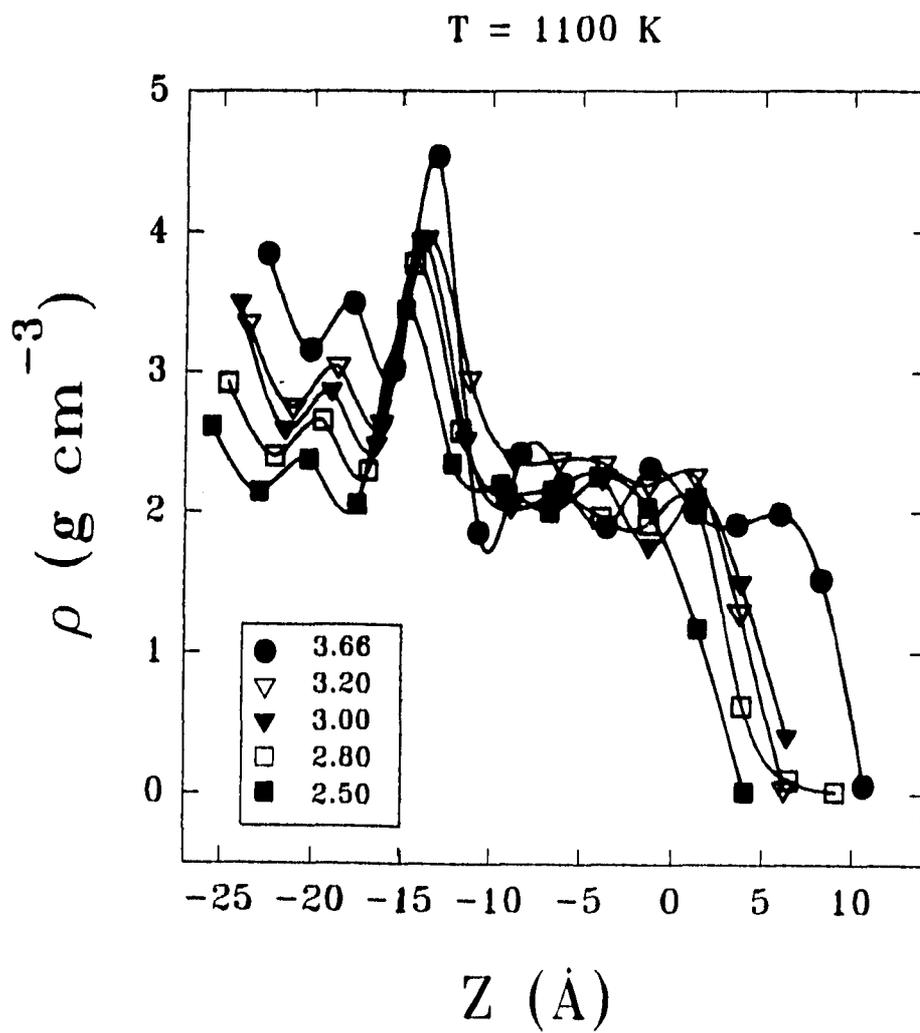


Figura 5.13 Perfil de densidad aparente de los sistemas simulados a 1100 K.

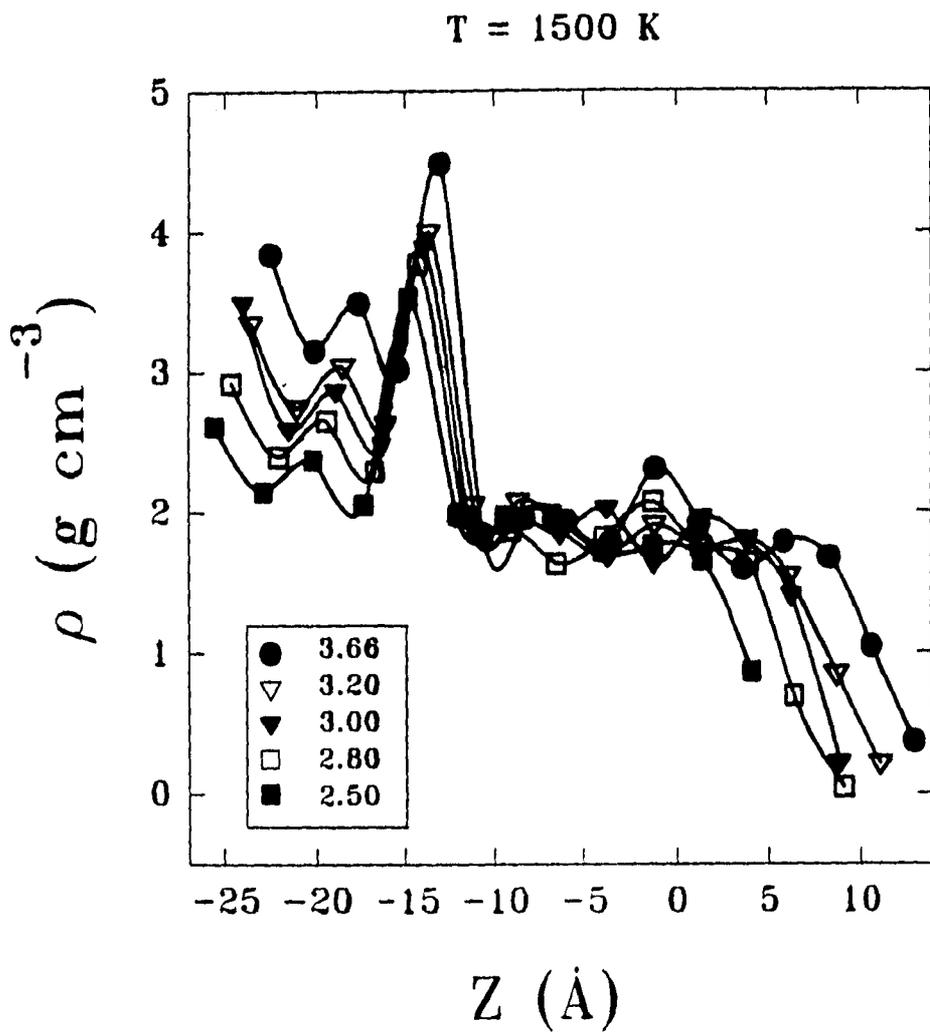


Figura 5.14 Perfil de densidad aparente de los sistemas simulados a 1500 K.

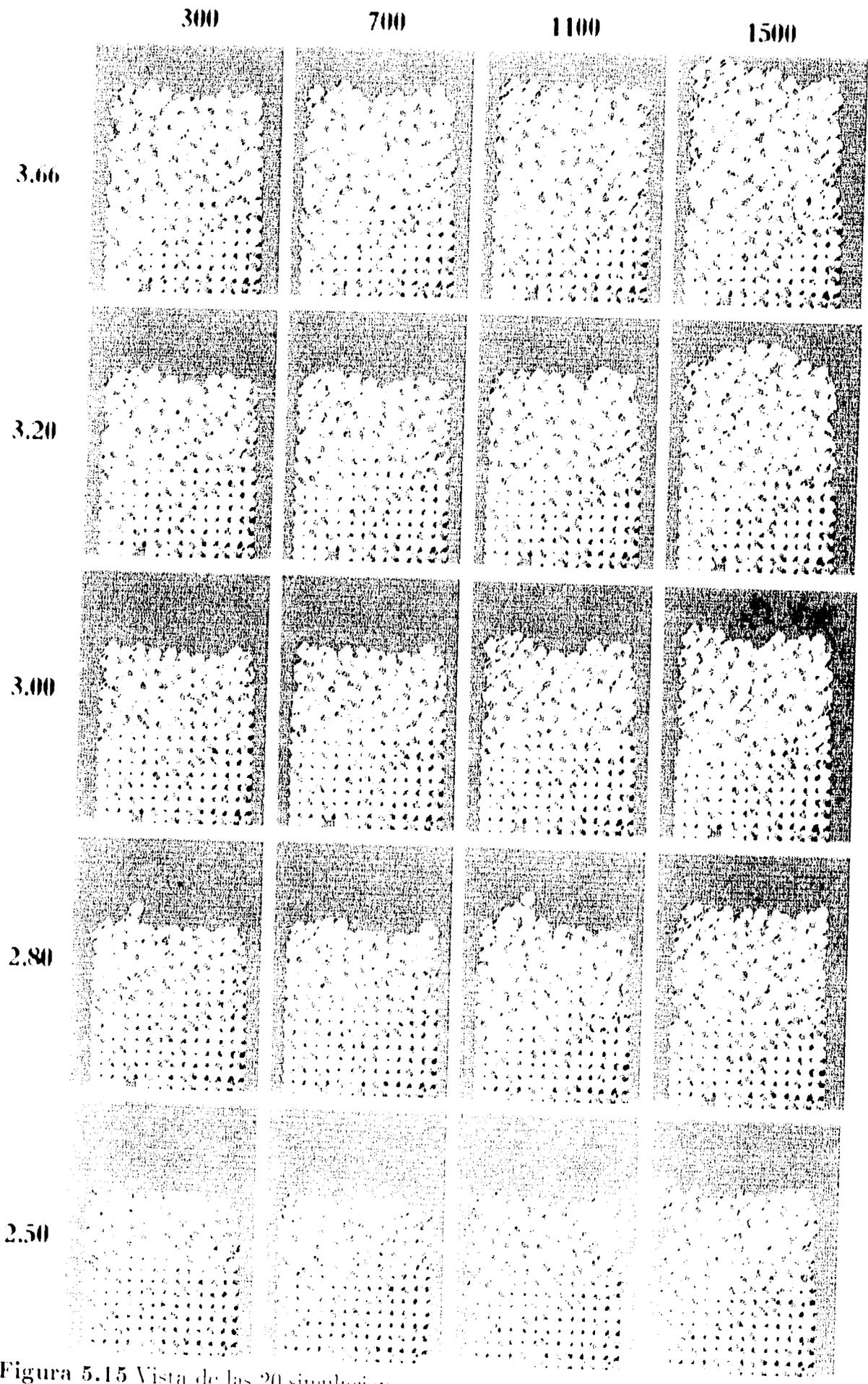


Figura 5.15 Vista de las 20 simulaciones.

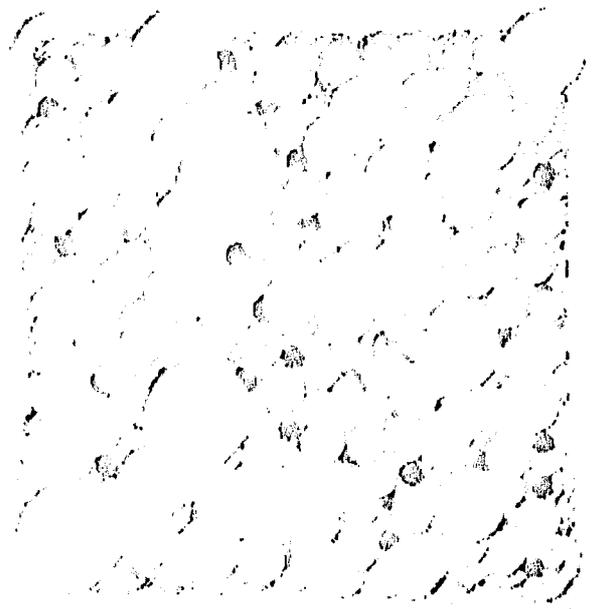
profundidad bajo la superficie (las características de las esferas ilustradas son las mismas que la de las figuras 5.5 y 5.6). Cuando la densidad inicial es grande, la reconstrucción tiene lugar principalmente en la propia superficie, donde las capas superiores tienden a adquirir nuevas orientaciones paralelas al plano (110). Sin embargo, entre más grande es la densidad inicial, más grande es el grado de amorfización resultante, debido a que el grado de reconstrucción necesario para adquirir una configuración estable es mayor, por lo que la exposición del plano (110) para $\rho=3.66 \text{ g cm}^{-3}$ no es muy evidente.

Se propone como explicación a la preferencia de la γ -alúmina a exponer el plano (110) el hecho de que a lo largo de una dirección perpendicular a ese plano hay una sucesión alternada de átomos de oxígeno con aluminios octaedrales, y uniendo a estas capas se encuentran los aluminios tetraedrales, los cuales son susceptibles de cambiar su coordinación a una de un sitio octaedral en el seno del cristal, pero en sistemas donde la expansión es permitida quitando las condiciones periódicas en la dirección z, estos átomos de aluminio tetraedral se mueven al interior de la estructura. Este proceso da lugar a la coalescencia de espacio intersticial, y a su vez, a la formación de poros. La topología de los sistemas de poros como una estructura arbórea con crecimiento preferencial a lo largo de los planos cristalográficos (110), también es consecuencia del hecho de que el espacio intersticial coalesce a lo largo de la superficie de las capas de oxígeno, cuando el sistema se expande ya sea por sí mismo o reescalando las posiciones y el tamaño de la caja.

Otro aspecto interesante de los sistemas de poros obtenidos en estas simulaciones, es que a altas temperaturas, los sistemas de poros pequeños (o quizá sólo espacio intersticial) no conectados, empiezan a coalescer y a formar sistemas grandes, como puede ser advertido en la figura 5.18, en donde se representan los sistemas de poros de la zona superior de las γ -alúminas en los casos extremos de densidad y temperatura, vistos en perspectiva. En estas figuras, el radio mínimo de las esferas es de 1.5 \AA , el eje z apunta hacia arriba, y el eje x sale hacia afuera de la página. Nuevamente, aquí se puede advertir cómo algunos



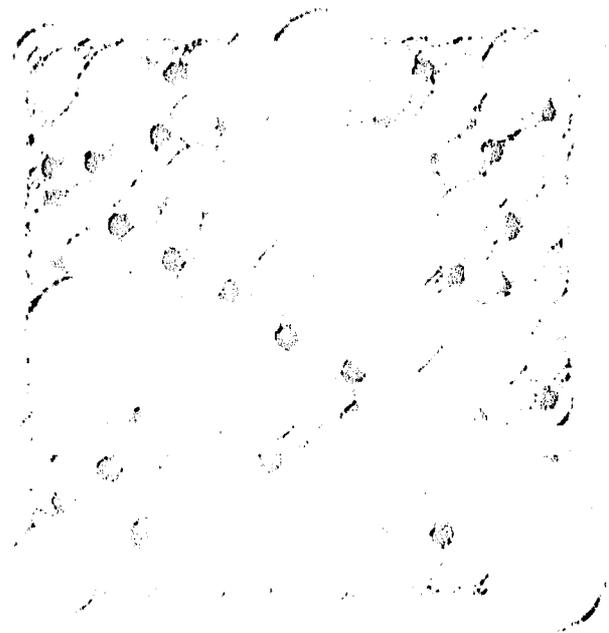
$\rho=2.5 \text{ g cm}^{-3}$



$\rho=2.8 \text{ g cm}^{-3}$



$\rho=3.0 \text{ g cm}^{-3}$



$\rho=3.2 \text{ g cm}^{-3}$

Figura 5.16 Vista por encima de las superficies a 300 K.

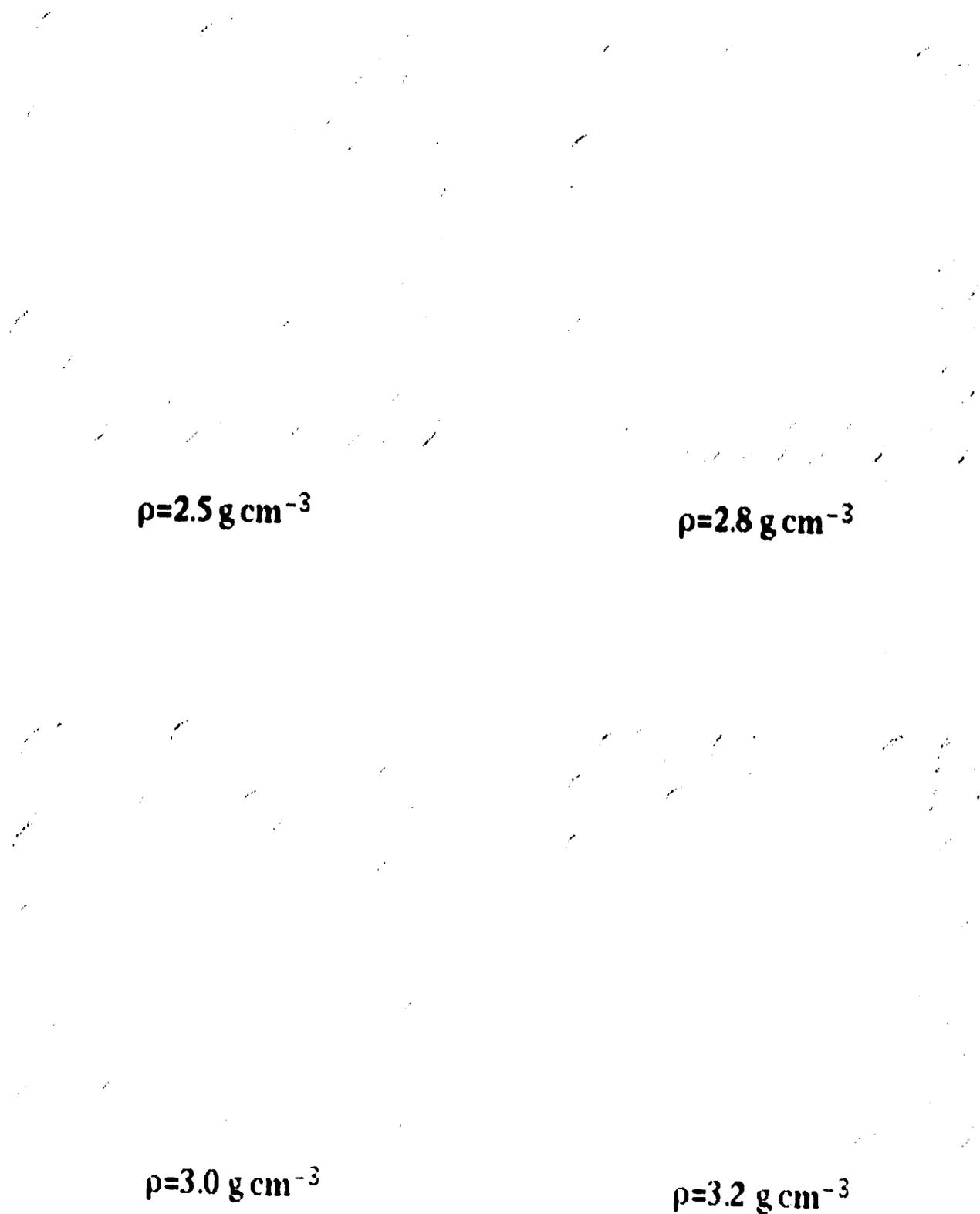


Figura 5.17 Corte del sistema de poros a cierta profundidad de la superficie y a 300 K.



$\rho=2.5 \text{ g cm}^{-3}$



$\rho=2.8 \text{ g cm}^{-3}$



$\rho=3.0 \text{ g cm}^{-3}$



$\rho=3.2 \text{ g cm}^{-3}$

Figura 5.17a Corte del sistema de poros a cierta profundidad de la superficie y a 1500 K.

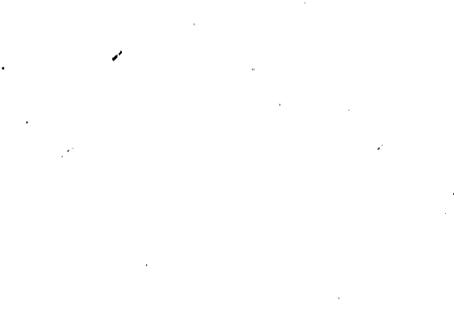
300

1500



$\rho=3.66$

$\rho=3.66$



$\rho=2.50$

$\rho=2.50$

Figura 5.18 Vista de los sistemas de poros.

poros coalescen o se alínean a lo largo del plano (110).

Con el propósito de caracterizar cuantitativamente estos sistemas de poros, se calculó el volumen de éstos por unidad de masa. La primer serie de cálculos se realizó usando los archivos de hoyos que generó la subrutina buscadora de hoyos sobre cada simulación, tomando una rebanada que no contuviera los hoyos del substrato ni los hoyos de la superficie, que en realidad no son hoyos sino concavidades de la superficie; de esta manera, la densidad de poros presentada representa únicamente la porosidad intrínseca de la γ -alúmina. También, con el objeto de no incluir el espacio intersticial, se consideraron únicamente los hoyos con radio mayor a 1.5 Å; el resultado de aplicar la rutina de volumen y densidad de hoyos se presenta en la tabla 5.2. En ella se puede ver que la densidad de poros oscila alrededor de un valor promedio para cada temperatura, y que aumenta conforme aumenta esta última. Es muy notable también el hecho de que entre 1100 K y 1500 K la densidad de poros aumenta casi al doble, lo cual puede deberse a la tendencia del sistema a transformarse en α -alúmina, lo cual ocurre experimentalmente a 1300 K.

Se hizo un segundo cálculo, pero esta vez considerando todo el espacio vacío entre iones y dividiendo el resultado entre la masa de la parte del sistema en consideración. El resultado puede verse en la tabla 5.3, en donde se puede ver que el salto de la densidad de poros entre los 1100 y 1500 K es menos pronunciado, pero existe. Se ha reportado como intervalo de variación de la densidad de poros experimental de la γ -alúmina el de 0.04-1.3 cm^3g^{-1} (Soled, 1983; Ternam, 1994); aparentemente el segundo cálculo se ajusta más a lo reportado experimentalmente, pero hay que tomar en cuenta que la densidad de poros se calcula experimentalmente por adsorción de mercurio, nitrógeno o algún otro elemento, y que los átomos de estos compuestos tienen un límite inferior en cuanto al tamaño de poro que pueden ocupar; por otro lado, lo reportado aquí sólo se relaciona con la porosidad intrínseca del cristal, y estamos dejando a un lado completamente los macroporos. Es de observarse que las variaciones de la densidad de poros a una temperatura dada son

| T, K | Densidad, g cm ⁻³ | | | | |
|------|------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 2.5 | 2.8 | 3.0 | 3.2 | 3.66 |
| 300 | 0.028 | 0.018 | 0.024 | 0.019 | 0.030 |
| 700 | 0.027 | 0.025 | 0.028 | 0.019 | 0.029 |
| 1100 | 0.030 | 0.026 | 0.039 | 0.040 | 0.038 |
| 1500 | 0.079 | 0.085 | 0.078 | 0.079 | 0.086 |

Tabla 5.2. Volumen por unidad de masa (cm³ g⁻¹) como una función de la densidad y la temperatura del sistema de poros.

| T, K | Densidad, g cm ⁻³ | | | | |
|------|------------------------------|------|------|------|------|
| | 2.5 | 2.8 | 3.0 | 3.2 | 3.66 |
| 300 | 0.27 | 0.26 | 0.27 | 0.27 | 0.30 |
| 700 | 0.29 | 0.28 | 0.28 | 0.28 | 0.31 |
| 1100 | 0.31 | 0.32 | 0.33 | 0.32 | 0.35 |
| 1500 | 0.38 | 0.40 | 0.39 | 0.40 | 0.40 |

Tabla 5.3. Volumen por unidad de masa (cm³ g⁻¹) como una función de la densidad y la temperatura a partir del espacio vacío total.

pequeñas, lo cual sugiere la existencia de un fenómeno subyacente que restringe las propiedades estructurales del sistema. Esto podría ser a causa de la migración de los aluminios tetraedrales que unen las capas paralelas al plano cristalográfico (110) a sitios octaedrales más estables dentro de la estructura del cristal.

Al igual que en la sección anterior, se realizó un análisis de coordinación de los iones de aluminio y oxígeno para las 20 simulaciones, tomando como radio de conteo de vecinos 2.5 Å (Tablas 5.4 y 5.5). Se puede advertir, comparando con el análisis de coordinación de la γ -alúmina tridimensional que se incluye en el capítulo cuatro, que en las superficies tiende a aumentar en forma muy marcada la proporción de aluminios tetraedrales con respecto a los octaedrales; también se puede observar, como se hizo notar en la sección anterior, la existencia de iones de aluminio pentacoordinados, tal como se ha establecido experimentalmente. En el caso de los iones oxígeno, los tricoordinados son dominantes, lo cual es una consecuencia del truncamiento de la superficie. Las diferencias en cuanto a coordinación de los iones superficiales para cada simulación pueden dar cuenta de las diferencias en las propiedades ácido-base del soporte alúmina según el precursor del cual se obtiene y su temperatura de calcinación.

5.4.2. Funciones de distribución radial

En las figuras de la 5.19 a la 5.24 se muestran las funciones de distribución radial parciales de algunas de las simulaciones, puestas de tal manera que sea más fácil hacer comparaciones entre ellas. Uno de los aspectos más interesantes que se pueden advertir de estas gráficas es que las $g(r)$ de los sistemas con mayor densidad inicial presentan más acentuadamente las características de un material amorfo, mientras que aquellas con densidad inicial menor presentan picos mejor definidos, lo que refleja una tendencia hacia una mayor cristalinidad. Sin embargo, se puede ver en la figura 5.15 que prácticamente todos los sistemas tienen un cierto orden que las $g(r)$ no alcanzan a detectar; esto se debe

| T | NC | 2.50 | 2.80 | 3.00 | 3.20 | 3.66 |
|-------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 300 | 3 | 6 | 7 | 4 | 4 | 3 |
| | 4 | 140 | 126 | 126 | 142 | 162 |
| | 5 | 65 | 56 | 74 | 81 | 93 |
| | 6 | 78 | 103 | 85 | 62 | 29 |
| 700 | 3 | 8 | 3 | 7 | 4 | 3 |
| | 4 | 130 | 141 | 140 | 147 | 165 |
| | 5 | 83 | 59 | 81 | 80 | 85 |
| | 6 | 68 | 86 | 59 | 58 | 34 |
| 1100 | 3 | 12 | 15 | 9 | 13 | 10 |
| | 4 | 155 | 159 | 165 | 154 | 180 |
| | 5 | 74 | 67 | 80 | 82 | 73 |
| | 6 | 48 | 48 | 34 | 40 | 25 |
| 1500 | 3 | 39 | 26 | 29 | 40 | 25 |
| | 4 | 156 | 183 | 165 | 172 | 183 |
| | 5 | 73 | 58 | 76 | 61 | 59 |
| | 6 | 21 | 20 | 17 | 15 | 22 |

Tabla 5.4. Compendio de el número de cationes de aluminio con el número de coordinación especificado a las diferentes temperaturas simuladas.

| T | NC | 2.50 | 2.80 | 3.00 | 3.20 | 3.66 |
|-------------|-----------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 300 | 2 | 53 | 43 | 43 | 50 | 72 |
| | 3 | 256 | 241 | 251 | 274 | 292 |
| | 4 | 120 | 142 | 133 | 104 | 60 |
| | 5 | 1 | 4 | 3 | 2 | 6 |
| 700 | 2 | 54 | 46 | 63 | 61 | 80 |
| | 3 | 260 | 261 | 260 | 270 | 279 |
| | 4 | 113 | 120 | 103 | 96 | 68 |
| | 5 | 3 | 3 | 4 | 3 | 3 |
| 1100 | 2 | 72 | 79 | 92 | 84 | 96 |
| | 3 | 276 | 276 | 260 | 269 | 283 |
| | 4 | 81 | 74 | 74 | 74 | 50 |
| | 5 | 1 | 1 | 4 | 3 | 1 |
| 1500 | 2 | 130 | 129 | 124 | 146 | 138 |
| | 3 | 249 | 256 | 257 | 246 | 239 |
| | 4 | 50 | 47 | 96 | 37 | 54 |
| | 5 | 1 | 1 | 3 | 1 | 2 |

Tabla 5.5. Compendio de el número de aniones de oxígeno con el número de coordinación especificado a las diferentes temperaturas simuladas .

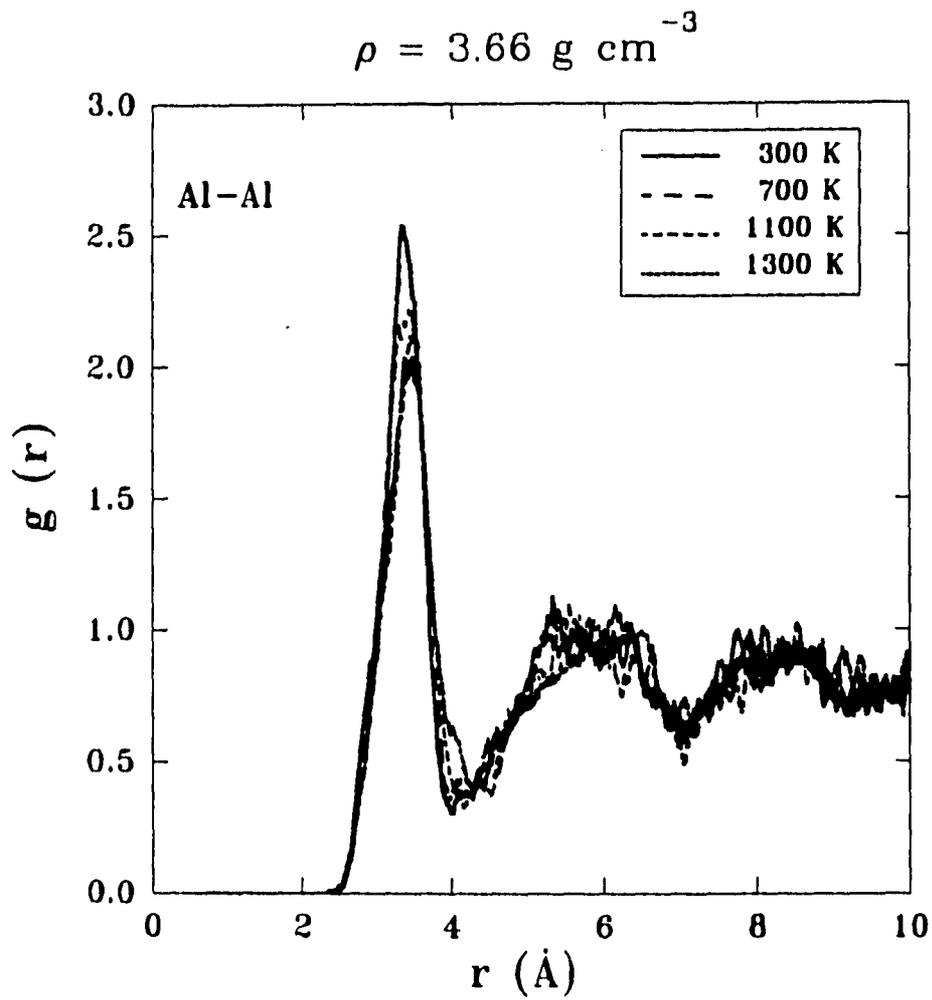


Figura 5.19 Funciones de distribución radial calculadas $g(r_{AlAl})$ como una función de la temperatura para $\rho=3.66 \text{ g cm}^{-3}$.

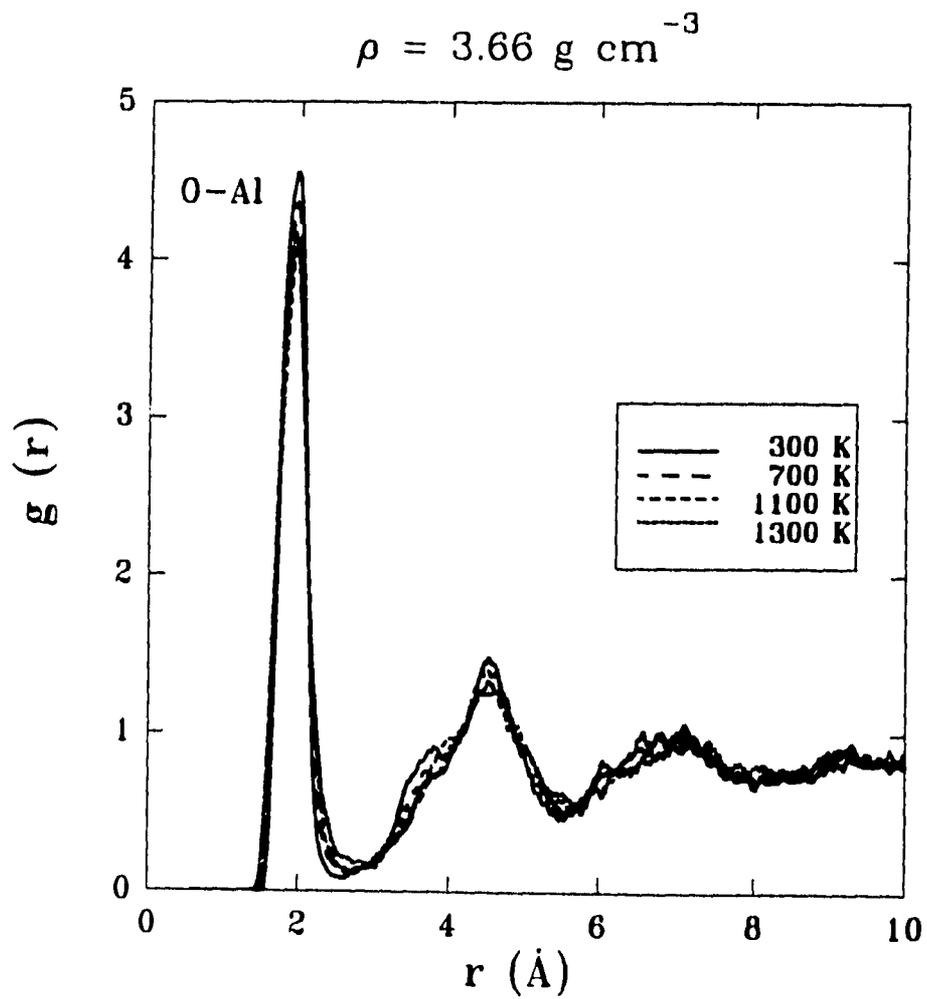


Figura 5.20 Funciones de distribución radial calculadas $g(r_{AlO})$ como una función de la temperatura para $\rho=3.66 \text{ g cm}^{-3}$.

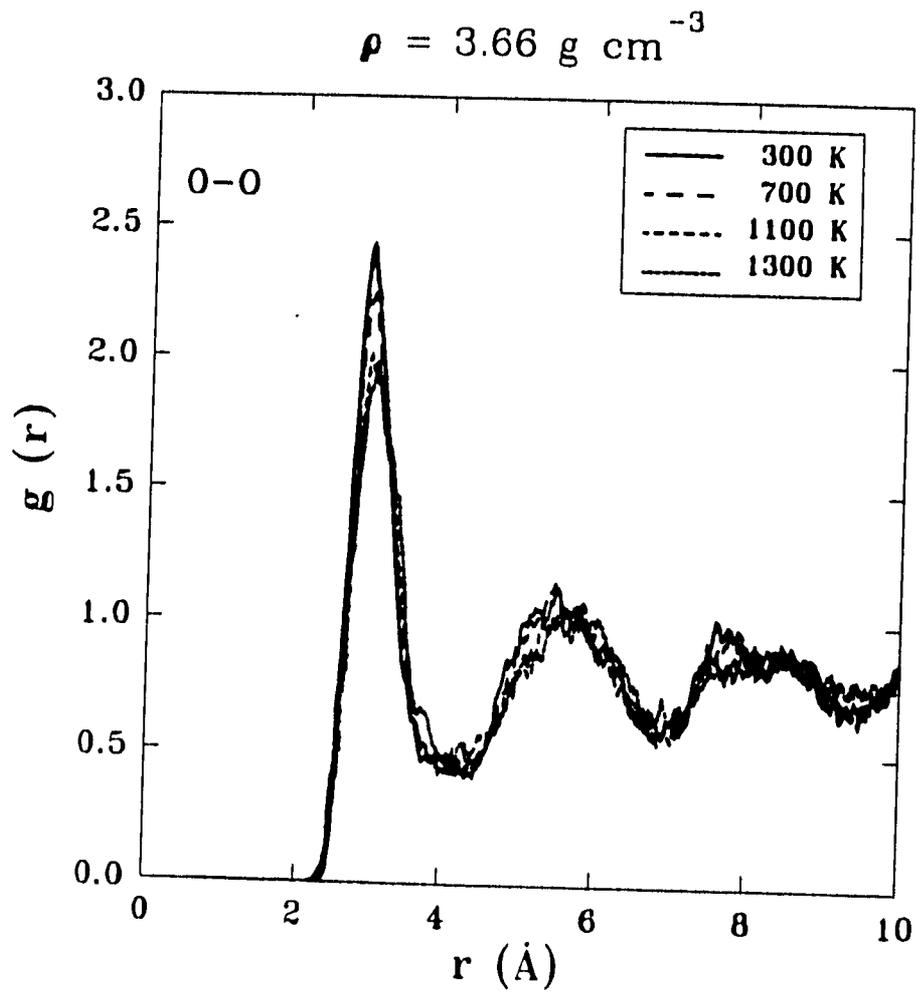


Figura 5.21 Funciones de distribución radial calculadas $g(r_{OO})$ como una función de la temperatura para $\rho=3.66 \text{ g cm}^{-3}$.

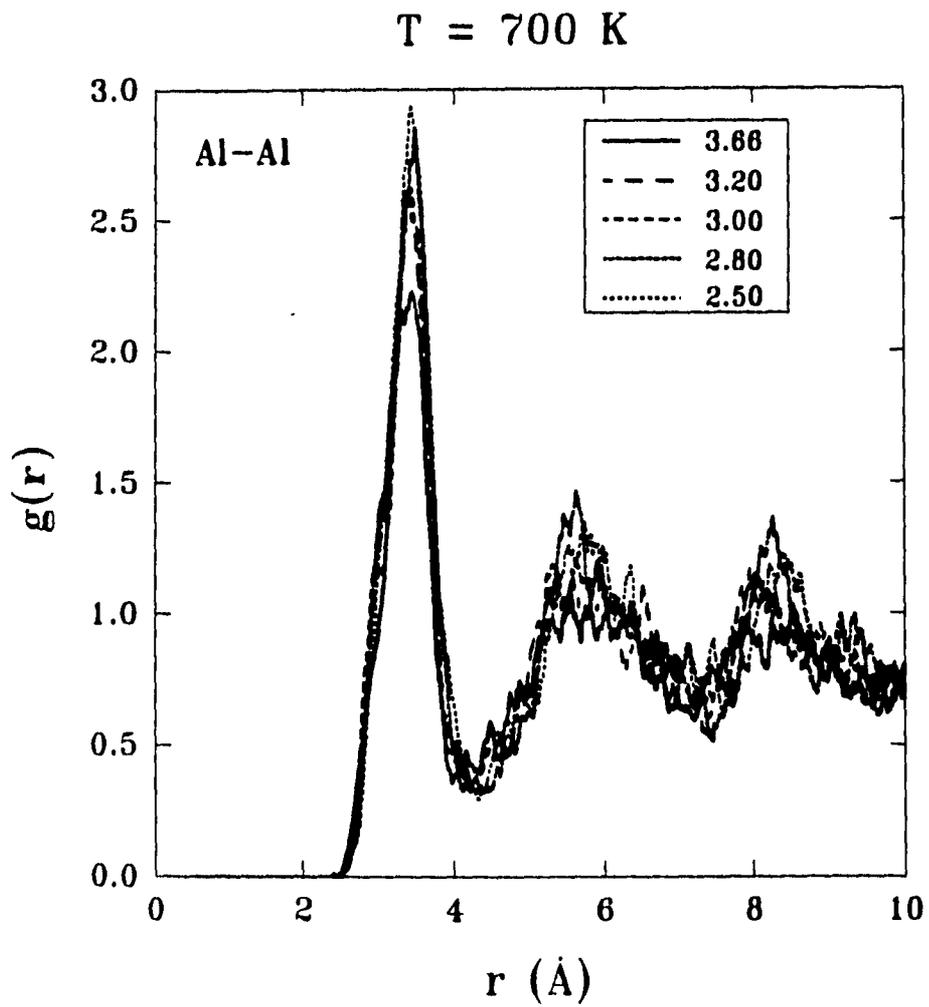


Figura 5.22 Funciones de distribución radial calculadas $g(r_{AlAl})$ como una función de la densidad a 700 K.

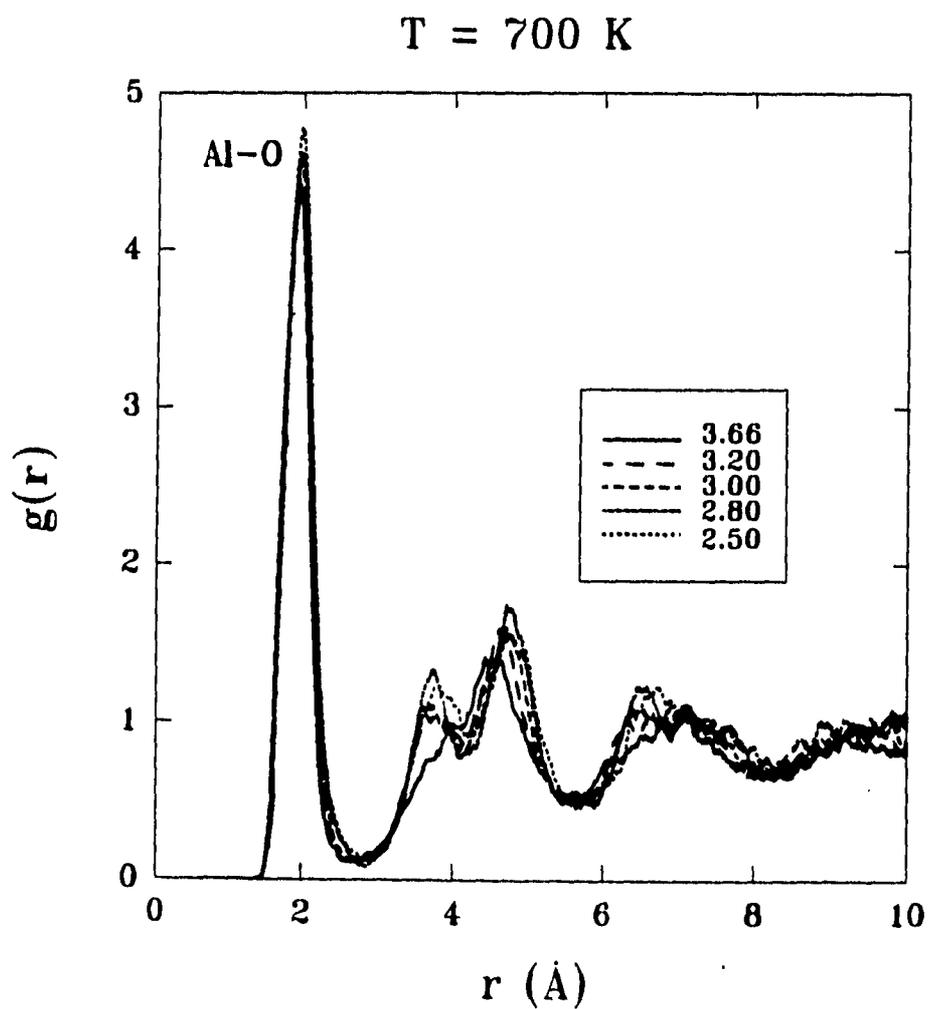


Figura 5.23 Funciones de distribución radial calculadas $g(r_{AlO})$ como una función de la densidad a 700 K.

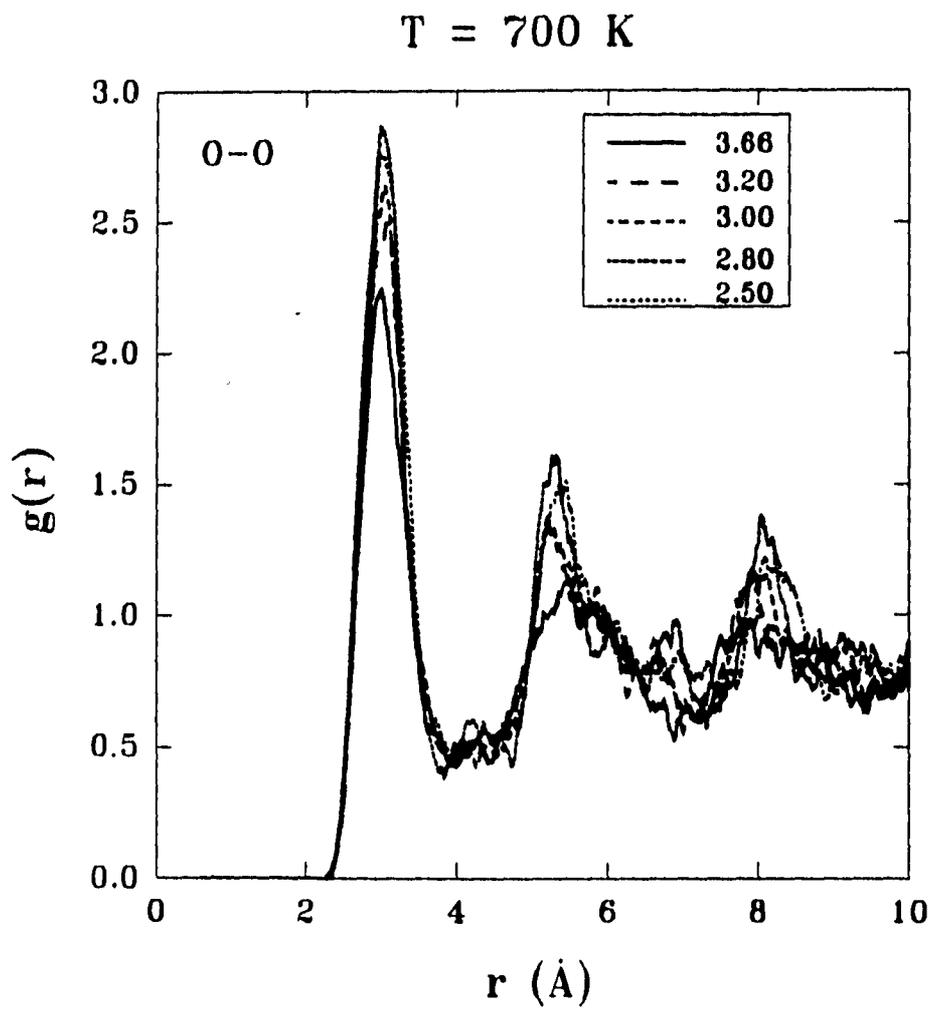


Figura 5.24 Funciones de distribución radial calculadas $g(r_{OO})$ como una función de la densidad a 700 K.

31. Woodcock, L.V. y Singer, K. (1971). Thermodynamic and Structural Properties of Liquid Ionic Obtained by Monte Carlo Computation. Part 1. *Trans. Faraday Soc.* **67**, 12.

principalmente a los sistemas de poros, cuya presencia es más importante en los sistemas con densidad mayor, y que da cuenta de porqué los patrones de difracción de rayos X no tienen las características de un material cristalino, sino como si estuviera presente una fase amorfa en la superficie (Soled, 1983). Tal como se había mencionado anteriormente, la γ -alúmina con menor densidad inicial requiere menor reconstrucción o grado de amorfización para alcanzar las mismas características estructurales finales en cuanto a la porosidad se refiere, por lo que sus $g(r)$ se aproximan más a la de un material cristalino.

5.4.3 Conclusiones

Las simulaciones por dinámica molecular permiten una interpretación del origen de la formación de microporos en la γ -alúmina. La formación de microporos es debida a la coalescencia de los espacios intersticiales dejados por la migración de los átomos de aluminio tetraedrales, los cuales en el proceso de reconstrucción migran a sitios octaedrales entre capas paralelas a los planos cristalográficos (110). Este proceso fundamentalmente determina tanto el plano expuesto en la superficie y dentro de los sistemas de microporos, así como la tendencia de los mismos a crecer en direcciones paralelas a este plano. Finalmente, de nuestra simulación la porosidad no puede ser considerada como debida exclusivamente al espacio entre partículas, sino también a la porosidad intrínseca de los microcristales.

CONCLUSIONES GENERALES

Se ha visto que las simulaciones en el bulto, con los algoritmos de cálculo en nuestro haber y con los recursos de supercómputo disponibles, cumplieron la misión de obtener un modelo de la γ -alúmina aceptable que reprodujera satisfactoriamente algunas características experimentales de este material, teniendo a la vez un grado de simplicidad relativamente alto. El resultado fue, como ya se mencionó, una γ -alúmina con una estructura espinela muy peculiar, en la cual los aluminios están distribuidos en forma aleatoria, pero de tal manera que se conservan los porcentajes de ocupación de 10% para los sitios tetraedrales y 46.7% para los sitios octaedrales, teniendo los iones de aluminio un radio pentacoordinado sin importar en que sitio se encontrara.

Una vez obtenido un modelo satisfactorio, pudimos hacer uso de él para explorar un aspecto de la γ -alúmina aún en investigación, el de su estructura superficial. Vimos cómo aplicando los algoritmos de cálculo adecuados para simular una superficie pudimos no sólo reproducir algunas características medibles experimentalmente, tal como sus funciones de distribución radial y la coordinación de los iones superficiales, sino también entender un poco más acerca de los fenómenos de reconstrucción superficial y formación de porosidad. La importancia de esto último estriba en que una comprensión y caracterización de este aspecto no sólo da cuenta de la difusividad de las moléculas dentro de la superficie estudiada, sino que además da una idea de las propiedades ácido-base de la misma. Ciertamente es que la

estructura empleada en estas simulaciones carece de los iones hidroxilo que la γ -alúmina presenta en condiciones experimentales, pero la coordinación de los iones de aluminio superficiales puede dar una luz sobre la localización de los sitios ácidos, de importancia en los procesos catalíticos.

Esta última aseveración nos introduce al ineludible tema de las limitaciones de la simulación y del modelo; desde luego, al no haber incluido hidroxilos no podemos hacer una afirmación concluyente acerca de las propiedades catalíticas del material, y muchas de las desviaciones observadas en los espectros de vibración y en las $g(r)$ pudieran deberse a esta omisión. También estamos omitiendo efectos cuánticos tales como la transferencia de carga entre átomos, etc. Este trabajo es sólo el comienzo de un extenso campo de conocimiento que se puede obtener acerca de este material. Se han formulado una serie de preguntas que bien pueden ser el tema de otra tesis, y algunas de las cuales se han empezado a contestar a través de más simulaciones, tales como qué pasa si simulamos un sólo microcristal, el cual según algunos autores mide sólo algunas decenas de angstroms y es susceptible de ser simulado con los recursos que se tienen de supercómputo. Tal trabajo requiere olvidar las condiciones de periodicidad en las tres direcciones, por lo que el algoritmo de cálculo a emplear sería algo distinto. Otras simulaciones a futuro de interés tratarían acerca de la influencia de algunos contaminantes comunes de la γ - Al_2O_3 tales como los iones hidroxilo, el lantano o algún otro elemento sobre su porosidad y sus propiedades catalíticas; las simulaciones realizadas con tales características serán analizadas con un programa de visualización de potencial electrostático que ha sido desarrollado simultáneamente a la realización de esta tesis en el departamento de cómputo para la investigación de la DGSCA. También, sin alejarnos mucho de lo ya realizado, se podrían estudiar otras superficies cortando otros planos cristalográficos, analizando propiedades no estudiadas por nosotros como difusividad, conducción eléctrica, etc, sin mencionar que las técnicas de dinámica molecular empleadas se pueden mejorar enormemente introduciendo

rutinas de transferencia de carga, esquemas de simulación complejos que asignen a cada átomo el radio correspondiente al sitio en que se encuentra en un momento dado, o bien, según lo requiera la propiedad fisicoquímica estudiada, emplear los métodos de Monte Carlo.

BIBLIOGRAFÍA

- Allen, M.P. y Tildesley, D.J. (1987). *Computer simulations of liquids*. Oxford University Press, Nueva York.
- Adams, D.J. y McDonald, I.R. (1970). *Physica B*, **79**, 159.
- Aldebert, P., y Traverse, J.P. (1982). *J. Amer. Ceram. Soc.* **65(9)**, 460-463.
- Álvarez, L.J., León, L.E. y Muñoz, H. (1994a). "Al ionic radius influence on molecular dynamics simulations of γ -Al₂O₃". *Catalysis Letters*. **26**, 259-267.
- Álvarez, L.J. (1991). *Estudios de dinámica molecular en dióxido de silicio*. Capítulo 2. Tesis de doctorado. UAM-I, México.
- Álvarez, L.J., Vega, G., y Correa, R. "Interstice and cavity analysis algorithm for molecular systems". No publicado
- Álvarez, L.J., León, L.E., Fernández Sanz, J., Capitán, M.J., Odriozola, J.A. "Micropore formation Mechanisms in γ -Al₂O₃". *Surf. Science*, en prensa.
- Álvarez, L.J., Fernández Sanz, J., Capitán, M.J. y Odriozola, J.A. (1992). "Molecular dynamics studies of the structure of γ -alumina". *Chem. Phys. Lett.* **192**, 463.
- Álvarez, L.J., Fernández Sanz, J. Capitán, M.J., Centeno, M.A. y Odriozola, J.A. (1993). "Surface Models for γ -Al₂O₃ from molecular Dynamics Simulations". *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* **89**, 3623.
- Álvarez, L.J., León, L.E., Fernández Sanz, J., Capitán, M.J. y Odriozola, J.A. (1994b). "Surface structure of cubic aluminum oxide". *Phys. Rev. B*. **50**, 2561-2565.
- Beaufils, J.P. y Barbaux, Y. (1981). *J. Chim. Phys.* **78**, 347.
- Burden, R.L., Faires, J.D., Reynolds, A.C. (1981). *Numerical Análisis*. Segunda Edición. Prindle, Weber & Schmidt. Boston, Massachussets.

- Capitán, M.J. (1993). *Acoplamiento oxidativo de metano sobre sistemas conteniendo óxidos lantánidos*. Tesis de doctorado. Universidad de Sevilla. España.
- Chen, F.R., Davis, J.G. y Fripiat, J.J. (1992). *J. Catal.* **133**, 263.
- Correa, R., (1995). *Sistema de visualización y análisis de simulaciones de Dinámica Molecular*. Tesis de Licenciatura. Facultad de Ingeniería, UNAM, México, D.F.
- De Boer, J.H. y Houben, G.M. (1952). *Proc. Int. Symp. Reactiv. Solids (Gothenburg) Part I*, 237-244.
- De Leeuw, S.W., Perram, J.W. y Smith, E.R. (1980). "Simulation of electrostatic systems in periodic boundary conditions, parte I: lattice sums and dielectric constants". *Proc. R. Soc. Lond. A*, **373**, 27-56.
- Fripiat, J.J., Gruver, V. (1994). *J. Phys. Chem.* **98**, 8549.
- Henrich, V.E. (1985). *Rep. Prog. Phys.* **48**, 1481-1541.
- Huheey, J.E., Keiter, E.A. y Keiter, R.L. (1993). *Inorganic Chemistry*. Cuarta edición. Harper-Collins College publishers.
- John, C.S., Alma, V.C.M. y Hays, G.R. (1983). *Appl. Catal.* **6**, 341-346.
- Knozinger, H. y Ratnasamay, P. (1978). *Catal. Rev. Sci. Eng.* **17**, 31.
- Lippens, B.C. (1961). Tesis, Delft (Holanda).
- Lippens, B.C. y DeBoer, J.H. (1964). *Acta Crystallogr.* **17**, 1312-1321.
- Lippens, B.C. y Steggerda, J.J. (1970). *Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts*, editado por B.G. Linsen, Academic, Nueva York. p. 171.
- McQuarry, D.A. (1976) *Statistical Mechanics*. Capítulo 21. Harper-Collins Publishers, Nueva York.
- Mehrotra, B. y Saalfeld, H. (1965) *Ber. Deut Keram. Ges.* **42**, 161-166.
- Peri, J.B. (1965) *J. Phys. Chem.* **69**, 220.
- Smart, L., Moore, E. (1992). *Solid State Chemistry: An introduction*. Primera edición. Chapman & Hall. London.

- Soled, S. (1983) " γ -Al₂O₃ viewed as a defect oxyhydroxide". *J. Catal.* **81**, 252-257.
- Ternan, M. (1994). *J. Catal.* **146**, 598.
- Ulrich, F. N. (1925). *Geol. Tidsskrift.* **8**, 115-122.
- Van der Marel, H.W. y Beutelspacher, H. (1976). *Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and Their Mixtures*. Elsevier, Amsterdam.
- Wefers, K. y Misra, C. (1987). "Oxides and Hydroxides of Aluminum". Alcoa Technical Paper Num. 19, revised. Alcoa Laboratories.
- Wilson, S.J. (1979). *Proc. Brit. Ceram. Soc.* **28**, 281-294.
- Woodcock, L.V. y Singer, K. (1971). "Thermodynamic and Structural Properties of Liquid Ionic Obtained by Monte Carlo Computation. Part 1". *Trans. Faraday Soc.* **67**, 12.