

**DETERMINACION DE LA ESTABILIDAD DE LAS FASES CRISTALINAS DE LA  
ALUMINA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

**ZULLY ESMERALDA GOMEZ ROSALES**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2006**

**DETERMINACION DE LA ESTABILIDAD DE LAS FASES CRISTALINAS DE LA  
ALUMINA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)**

**ZULLY ESMERALDA GOMEZ ROSALES**

**Trabajo de investigación para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**Director: Dr. Tahir Çağın.  
Profesor Universidad de TEXAS A&M**

**Revisor: Dr. Álvaro Ramírez  
Profesor Universidad Industrial de Santander**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERIAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2006**

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	13
1. ANTECEDENTES	14
1.1 GENERALIDADES DE LA ALUMINA	14
1.2 CONCEPTOS BASICOS DE CRISTALOGRAFIA	15
1.2.1 Celda Unitaria	15
1.2.2 Redes de Bravais.	18
1.2.3 Polimorfismo.	18
1.3 FASES DE LA ALUMINA	20
1.3.1 Descripción de las Fases	21
1.3.2 Estabilidad de las fases	24
1.4 DESCRIPCION DEL SOFTWARE CERIU <sup>2</sup>	24
2. METODOLOGIA	31
2.1 DESCRIPCION DE LAS ETAPAS:	31
2.1.1 Obtención de las estructuras cristalográficas para compuestos binarios de la forma R <sub>2</sub> X <sub>3</sub> .	32
2.1.2 Cálculo de la posición de los átomos para cada estructura	33
2.1.3 Construcción de las estructuras.	35
2.1.4 Sustitución de los átomos de Aluminio (Al) y Oxígeno (O)	36
2.1.5 Modificación de la Densidad	36
2.1.6 Simulación Dinámica	38
2.1.7 Comparación de las estructuras	39
2.1.8 Construcción de las Superceldas	39
2.1.9 Simulación Dinámica de las Superceldas.	41
2.1.10 Comparación de la estabilidad de las Fases	42
3. RESULTADOS Y ANALISIS	43

3.1 RESULTADOS	43
CONCLUSIONES	48
RECOMENDACIONES	50
BIBLIOGRAFÍA	51
ANEXOS	52

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Pág.</b>
Figura 1.1. La celda unitaria aparece con líneas discontinuas	16
Figura 1.2 Redes de Bravais	18
Figura 1.3 Diamante con estructura muy compacta	20
Figura 1.4 Grafito con estructura en láminas	20
Figura 1.5 Diagrama Térmico de las Fases de Transición de la Alúmina	21
Figura 1.6 Ambiente General de Cerius <sup>2</sup>	25
Figura 1.7 Ambiente del módulo Crystal Builder.	27
Figura 1.8 Comando Crystal Visualization.	28
Figura 1.9 Ambiente del módulo Force Field.	28
Figura 1.10 Ambiente del módulo Minimization.	29
Figura 1.11 Ventana del módulo Dynamics Simulation.	30
Figura 2.1 Mapa conceptual de la investigación	31
Figura 2.2 Estructura del Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	35
Figura 2.3 Sustitución de los átomos de Galio por Aluminio	36
Figura 2.4 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con densidad de 3.23 g/cc	
Figura 2.5 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> con densidad de 3.99 g/cc	38
Figura 2.6 Supercelda de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	41
Figura 3.1 Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura S-T8 mediante Simulación Molecular.	45
Figura 3.2 Resultados de Energía de Gibbs vs. Temperatura obtenidos mediante la Simulación Molecular.	46

## LISTA DE TABLAS

	<b>Pág.</b>
Tabla 1.1 Descripción de los tipos de redes espaciales	17
Tabla 2.1 Compuestos binarios de la forma $R_2X_3$	32
Tabla 2.2 Parámetros de celda y grupo espacial de $Ga_2O_3$	33
Tabla 2.3 Parámetros $u, v$ para $Ga_2O_3$	34
Tabla 2.4 Posición de los átomos de $Ga_2O_3$	34
Tabla 2.5 Características de la simulación molecular	39
Tabla 2.6 Características de la simulación molecular de las superceldas	42
Tabla 3.1 Parámetros de celda, densidad, volumen y energía para las posibles estructuras teóricas de la alúmina.	43
Tabla 3.2 Datos para construir las superceldas	44

## LISTA DE GRÁFICOS

	<b>Pág.</b>
Gráfica 1: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-1 mediante Simulación Molecular.	54
Gráfica 2: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-2 mediante Simulación Molecular.	55
Gráfica 3: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-3 mediante Simulación Molecular.	56
Gráfica 4: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-4 mediante Simulación Molecular.	57
Gráfica 5: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-5 mediante Simulación Molecular.	58
Gráfica 6: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-6 mediante Simulación Molecular.	59
Gráfica 7: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-7 mediante Simulación Molecular.	60
Gráfica 9: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-9 mediante Simulación Molecular.	61

Gráfica 10: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-10 mediante Simulación Molecular.	62
Gráfica 11: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-11 mediante Simulación Molecular.	63
Gráfica 12: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-12 mediante Simulación Molecular.	64
Gráfica 13: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-13 mediante Simulación Molecular.	65

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Pág.</b>
ANEXO A	53
Tabla A1. Propiedades Físicas y Químicas de la Alfa Alumina.	53
ANEXO B. Resultados de la Simulación Molecular para las posibles estructuras de la Alumina.	54

## RESUMEN

**TITULO\*: DETERMINACION DE LA ESTABILIDAD DE LAS FASES CRISTALINAS DE LA ALUMINA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)\*.**

*Autor:* Gómez Rosales, Zully Esmeralda\*\*

**Palabras claves:** Alúmina, Fases de la Alúmina, Oxido de Aluminio, Simulación Molecular.

### **Descripción:**

El Oxido de Aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), tradicionalmente referido como alúmina es un material cerámico, con una amplia gama de aplicaciones tecnológicas, el cual puede prepararse en una variedad de sólidos polimorfos llamados "Alúminas de Transición". Las propiedades Físicas y Químicas de éste material varían dependiendo de la estructura. Sin embargo, todas las fases de transición no han podido ser aún determinadas, motivo por el cual son materia de investigación.

Utilizando Simulación Molecular en este trabajo se comparó la estabilidad de las posibles fases de la alúmina en un intervalo de temperatura entre 100-2700K, determinando la energía libre de Gibbs para cada una de las estructuras. Adicionalmente, se calcularon los parámetros de celda correspondientes a cada temperatura para cada una de los arreglos cristalinos. La Simulación se realizó utilizando el software de Modelamiento y Simulación Molecular Cerius<sup>2</sup>, que es un paquete integrado por diferentes módulos de cálculo que incluyen mecánica cuántica, mecánica molecular, modelización y correlaciones estadísticas.

Con base a los resultados obtenidos en esta investigación se determinó que el arreglo cristalino con mayor estabilidad es el proveniente del Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, los valores de su densidad, volumen y parámetros de celda encontrados se aproximan a los reportados en la literatura para la estructura conocida como α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o corundum, que es la más estable termodinámicamente.

Los resultados de este estudio se pueden usar para calcular las propiedades Físicas, Químicas y Termodinámicas de las distribuciones atómicas que la alúmina puede formar.

---

\*Proyecto de Grado

\*\*Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Tahir Çağın  
Universidad de Texas A&M. Revisor: Dr. Alvaro Ramírez. Universidad Industrial de Santander.

## SUMMARY

**TITLE: DETERMINATION OF THE STABILITY OF THE CRYSTALLINE PHASES OF ALUMINA (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)\*.**

*Author:* Gómez Rosales, Zully Esmeralda \*\*

**Keywords:** Alumina, Phases of Alumina, Aluminum Oxide, Molecular Simulation.

### ***Description:***

Aluminum Oxide (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), traditionally referred to as alumina is a ceramic material which has many technological applications. It can be prepared in a variety of solid polymorphous named "transition aluminas". Each crystalline arrangement has different physical and chemical properties. However the transition phases so far have not been well understood, for this reason they are subject of research.

Using Molecular Simulation in this work was compared the stability of the possible phases of alumina in an interval of temperature between 100-2700K determining the free energy for each structure. In addition the cell parameters corresponding to each temperature for each crystalline arrangement were calculated.

The Simulation was carried out using a software of Molecular Modeling and Molecular Simulation named Cerius<sup>2</sup> that is a package integrated by different modules that includes quantum mechanics, molecular mechanics modeling, and statistical correlations.

Based on the results obtained in this study was determined that the most stable crystalline arrangement is the structure coming from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The calculated values for its density, volume, and cell parameters are similar to the values reported in the literature for α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (the most thermodynamic stable structure).

The results of this study can be used to calculate the chemical, physical and thermodynamic properties for each of the possible atomic distributions of alumina.

---

\* Degree Project

\*\* Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering. Advisor: Dr. Tahir Çağın Universidad de Texas A&M. Reviewer: Dr. Alvaro Ramírez. Universidad Industrial de Santander

## INTRODUCCION

El presente trabajo de investigación fue desarrollado durante una pasantía de investigación en la Universidad de Texas A&M. El tema objeto de este proyecto es la determinación de la estabilidad de las posibles estructuras teóricas de la Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Para el desarrollo de éste estudio se utilizó el software Cerius<sup>2</sup>, que es un paquete integrado por diferentes módulos de cálculo que incluyen mecánica cuántica, mecánica molecular, modelización y correlaciones estadísticas. Entre las múltiples aplicaciones que ofrece Cerius<sup>2</sup> se pueden encontrar soluciones de cálculo para determinar estructuras cristalinas, identificar fases, simular morfología de cristales, predecir polimorfismo y determinar propiedades físicas y químicas.

En este trabajo se comparó la estabilidad de las fases de la alúmina en un intervalo de temperatura entre 100-2700K, determinando la energía libre de Gibbs para cada una de las estructuras. Adicionalmente, se calcularon los parámetros de celda correspondientes a cada temperatura para cada una de los arreglos cristalinos.

En el primer capítulo se exponen los antecedentes de este trabajo que se pueden agrupar en cuatro partes: generalidades de la alúmina, conceptos básicos de cristalografía, descripción de las fases más estudiadas de la Alúmina, y descripción del software que se utilizó para las simulaciones. En el segundo capítulo se presenta el procedimiento utilizado para el desarrollo de la investigación. Los resultados y análisis del presente estudio se muestran en el capítulo 3, seguidamente los capítulos 4 y 5 muestran las conclusiones y recomendaciones que se obtuvieron en esta investigación para que podrán ser tenidos en cuenta para futuros estudios experimentales y teóricos de los polimorfos de la alúmina.

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 GENERALIDADES DE LA ALUMINA

El Oxido de Aluminio, es un compuesto químico de aluminio y oxígeno que tiene fórmula química  $Al_2O_3$  tradicionalmente referido como Alúmina. Es un material cerámico de color blanco tiza constituido por un elemento metálico y uno no metálico; presenta una estructura atómica formada por enlaces híbridos iónico-covalentes de gran estabilidad electrónica y por lo tanto de alta estabilidad física y química que le confiere propiedades específicas como dureza, rigidez y elevado punto de fusión.

Las propiedades físicas y químicas de la Alúmina son producto de la estructura cristalina, por lo tanto, cada una de las fases presenta propiedades diferentes. Las propiedades de la Alúmina más estable, la Alfa Alúmina  $\alpha-Al_2O_3$  se pueden observar en el Anexo A.

El óxido de aluminio presenta numerosos sólidos polimorfos, cada uno con propiedades diferentes y por consiguiente con una extensa gama de aplicaciones tecnológicas. Algunas de sus aplicaciones más comunes se describen a continuación

- Biomedicina: Prótesis e injertos ortopédicos.
- Catálisis: Es un excelente catalizador por su alta área superficial y alta área activa, se usa en procesos químicos como soporte catalítico en conversión de hidrocarburos, deshidratación de alcohol y oxidación de orgánicos reducción catalítica de óxidos como óxido Nítrico y óxido de Carbono.

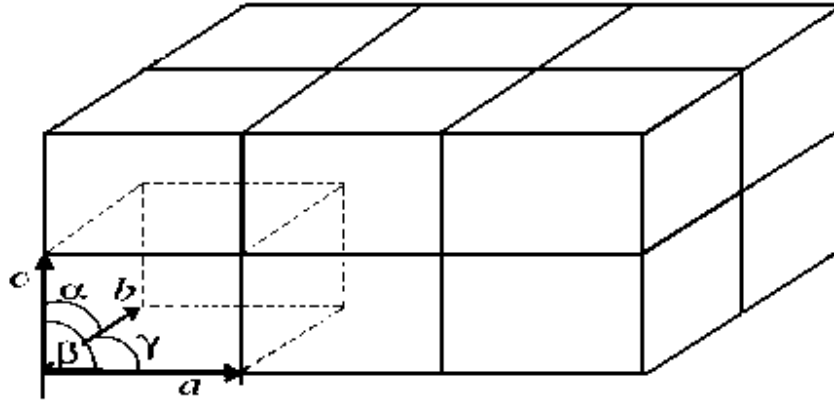
- Herramientas Industriales: elementos cortantes y abrasivos. Empaques para maquinarias.
- Microelectrónica: recubrimientos de dispositivos electrónicos.
- Aislante Eléctrico: En aislantes eléctricos usados en condiciones de alta temperatura y altos voltajes, bujías de automóviles.
- Aislante Térmico: en Altos-Hornos para la industria siderurgica, sensores térmicos.
- Medio Ambiente: para procesos de reducción catalítica de contaminantes como el Oxido Nítrico y Oxido de Carbono.
- Otras aplicaciones: Chalecos antibalas, instrumentación de laboratorios,

## 1.2 CONCEPTOS BASICOS DE CRISTALOGRAFIA

La distribución atómica en sólidos cristalinos puede describirse mediante una red espacial en la que se especifican las posiciones atómicas por medio de una Celda Unitaria que se repite por traslación ordenada.

**1.2.1 Celda Unitaria.** Una celda unitaria se caracteriza por tres vectores que definen las tres direcciones independientes del paralelepípedo. Esto se traduce en seis parámetros de red, que son los módulos,  $a$ ,  $b$  y  $c$ , de los tres vectores, y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  que forman entre sí, como se muestra en la Figura 1.1. Estos tres vectores forman una base del espacio tridimensional, de tal manera que las coordenadas de cada uno de los puntos de la red se pueden obtener a partir de ellos por combinación lineal con los coeficientes enteros.

Figura 1.1. La celda unitaria aparece con líneas discontinuas



En los cristales existen únicamente treinta y dos clases de redes diferentes. Este es el resultado de buscar todas las simetrías posibles en que los puntos de una red se pueden agrupar de forma que sean compatibles con la existencia de un cristal.

Al establecer las restricciones de simetría que ha de obedecer la métrica para cada una de las treinta y dos clases de simetría se observa que existen siete conjuntos de parámetros de redes diferentes. Estos parámetros permiten clasificar las treinta y dos clases de cristales en siete sistemas cristalográficos:

- Sistema cúbico:  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Sistema hexagonal:  $a = b \neq c, \alpha = \beta = 90^\circ \gamma = 120^\circ$
- Sistema Tetragonal:  $a = b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Sistema Trigonal o Rombico:  $a = b = c, \alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$
- Sistema ortorrómbico:  $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Sistema monoclinico:  $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \beta \neq 90^\circ$
- Sistema triclinico:  $a \neq b \neq c, \alpha \neq \beta \neq \gamma$

Las Redes resultantes pueden ser primitivas o no primitivas. Una red espacial primitiva es un paralelepípedo con puntos reticulares solo en los vértices y se simboliza con las letras P o R; si la celda unitaria contiene adicionalmente puntos en el interior o sobre sus caras es no primitiva y se representan con la letra F si son centradas en la caras, con I las celdas centradas en el cuerpo, y con la letra C las centradas en las bases. En la tabla 1.1 se describen los tipos de redes espaciales para los sistemas cristalinos.

Tabla 1.1 Descripción de los tipos de redes espaciales

SISTEMA	RED DE BRAVAIS	TIPO DE RED ESPACIAL
Cúbico	Simple	P
	Centrado en el cuerpo	I
	Centrado en las caras	F
Tetragonal	Simple	P
	Centrado en el cuerpo	I
Ortorrómbico	Simple	P
	Centrado en el cuerpo	I
	Centrado en las bases	C*
	Centrado en las caras	F
Romboédrico **	Simple	R
Hexagonal	Simple	P
Monoclínico	Simple	P
	Centrado en las bases	C*
Triclínico	Simple	P

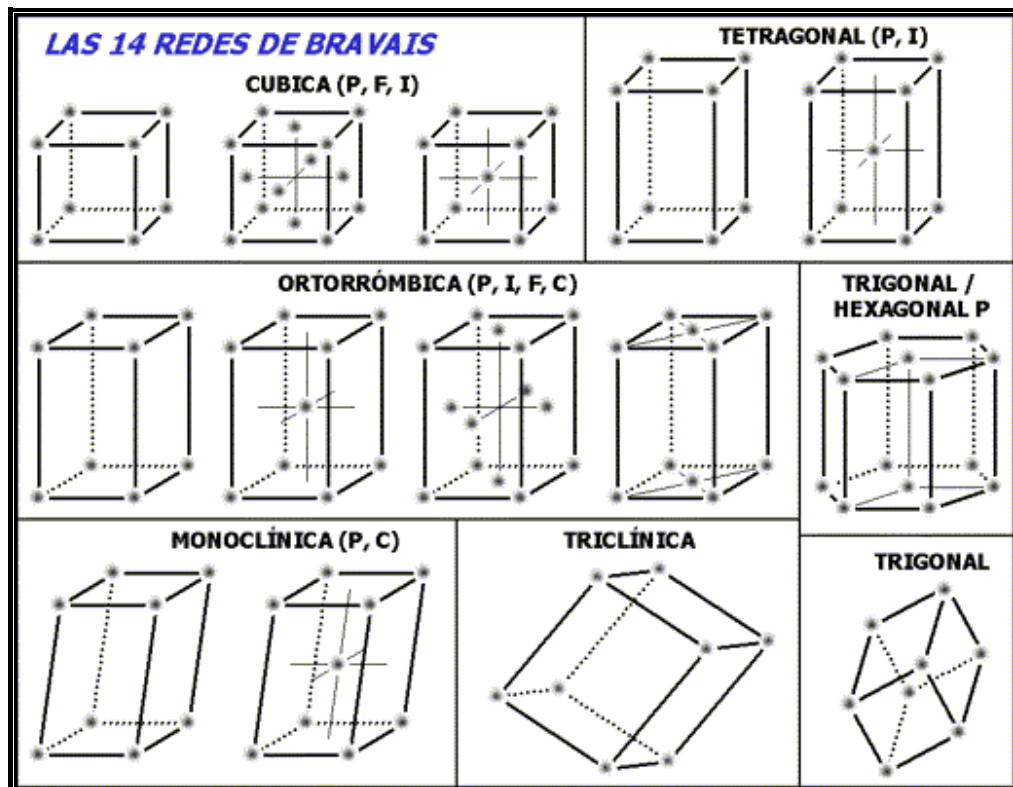
\* Faltaría incluir los tipos centrados en la cara A y B, pero ambos se pueden reducir de tipo C.

\*\* Este tipo se conoce como *Trigonal*.

**1.2.2 Redes de Bravais.** El número total de redes posibles se reduce a catorce y son conocidas como *Redes de Bravais*. Cualquier red no incluida, se puede reducir a una de las catorce.

En la Figura 1.2, se pueden observar las catorce formas cristalinas conocidas como redes de Bravais.

Figura 1.2 Redes de Bravais



**1.2.3 Polimorfismo.** Los distintos modos de empaquetamiento en un cristal dan lugar a las llamadas fases polimórficas (fases alotrópicas para los elementos), que confieren a los cristales distintas propiedades. En la naturaleza existen una gran variedad de materiales que presentan polimorfismo. Por ejemplo, el Carbono se

presenta en dos formas cristalinas muy diferentes, el Diamante y el Grafito que presentan distintas apariencias y propiedades.

El grafito es negro, blando y un lubricante excelente, lo que sugiere que sus átomos deben estar distribuidos (empaquetados) de un modo que puedan entenderse sus propiedades. Sin embargo el diamante es transparente y muy duro, por lo que debe esperarse que sus átomos estén muy fijamente unidos. En efecto, sus estructuras sub-microscópicas (a nivel atómico) son el fundamento de sus diferencias.

Como se puede observar en la Figura 1.3 en el diamante cada átomo de carbono está unido a otros cuatro de tal manera que forman una red tridimensional muy compacta (cristales covalentes), de ahí su extrema dureza y su carácter aislante. Sin embargo, en el grafito los átomos de carbono están distribuidos en forma de capas paralelas separadas entre sí mucho más de lo que se separan dos átomos de una misma capa como se muestra en la Figura 1.4. Debido a esta unión tan débil entre las capas atómicas del grafito, los deslizamientos de unas frente a otras ocurren sin gran esfuerzo, de ahí su capacidad lubricante, su uso en lápices y su utilidad como conductor.

Figura 1.3 Diamante con estructura muy compacta

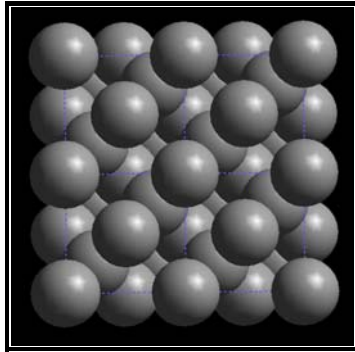
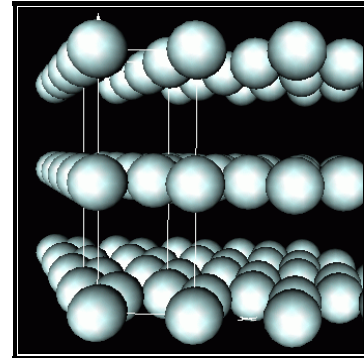


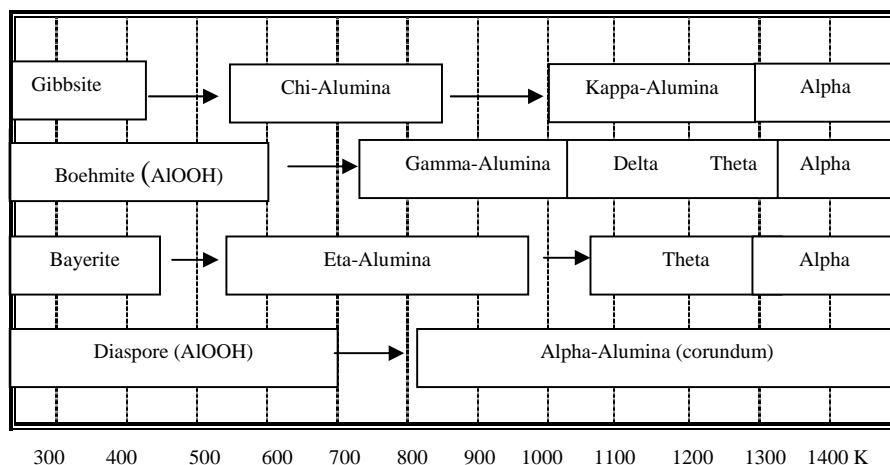
Figura 1.4 Grafito con estructura en láminas



### 1.3 FASES DE LA ALUMINA

Al igual que el carbono, la alúmina presenta una variedad de estructuras polimorfas llamadas "Alúminas de Transición". En la Figura 1.5 se pueden observar las diferentes fases de transición de la Alúmina; cada fase resulta estable en un cierto intervalo de temperatura. Las distintas fases se designan con las letras griegas  $\gamma$ ,  $\eta$ ,  $\theta$ ,  $\chi$ ,  $\kappa$ ,  $\delta$  entre otras. El intervalo de temperatura en el que cada fase de transición es estable, depende de su cristalinidad, las impurezas del material primario y los tratamientos térmicos.

Figura 1.5 Diagrama Térmico de las Fases de Transición de la Alúmina



### 1.3.1 Descripción de las Fases

**1.3.1.1 Fase Alfa Alúmina ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).** Alfa Alúmina o Corundum es la fase termodinámicamente más estable y la que más ha sido estudiada experimental y teóricamente. Por su estabilidad no se considera Alúmina de Transición y es la más común en la naturaleza. Sus principales características estructurales son:

PARAMETROS Y DIMENSIONES DE CELDA UNITARIA	
Simetría de Celda	HEXAGONAL
Grupo Espacial	$R\bar{3}c$
a =	4.754 Å
b =	4.754 Å
c =	12.99 Å
Número de Átomos	30

**1.3.1.2 Fase Tetha Alúmina ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).** A diferencia de las demás fases de transición, su estructura es bien conocida. Sus principales características estructurales son:

PARAMETROS Y DIMENSIONES DE CELDA UNITARIA	
Simetría de Celda	MONOCLINICA
Grupo Espacial	C2/m
a =	11,854 Å
b =	2,904 Å
c =	5,622 Å
$\beta$ =	103,83°
Número de Átomos	20

**1.3.1.3 Fase kappa Alúmina ( $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).** La estructura de esta fase aun no se ha determinado completamente, en particular no se ha logrado determinar la posición atómica dentro de la celda unitaria, dato que es requisito para desarrollar estudios sobre sus propiedades. Sin embargo se han logrado determinar algunas de sus características mediante modelos teóricos.

PARAMETROS Y DIMENSIONES DE CELDA UNITARIA	
Simetría de Celda	ORTORROMBICA
Grupo Espacial	Pna2 <sub>1</sub>
a =	4.8351 Å
b =	8.3109 Å
c =	8.9363 Å
Número de Átomos	40

**1.3.1.4 Fase Etha Alúmina ( $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).** Fase de la Alúmina metaestable o de transición, con las siguientes características estructurales:

PARAMETROS Y DIMENSIONES DE CELDA UNITARIA	
Simetría de Celda	CUBICO
Grupo Espacial	Fd3m
a =	7,914 Å
b =	7,914 Å
c =	7,914 Å
Número de Átomos	---

**1.3.1.5 Fase Gamma Alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).** La Gamma Alúmina proviene de la deshidratación térmica del Hidróxido de Aluminio a temperaturas cercanas a los 800K. Una conocida secuencia de reacciones de deshidratación empieza desde la Bohemita, que es el mayor constituyente de muchas de las Bauxitas y finaliza con la hexagonal Alfa Alúmina  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Como otras Alúminas de Transición este material presenta bajo grado de cristalinidad y algunas de sus características estructurales han sido determinadas teórica y experimentalmente, aunque aun son materia de investigación.

PARAMETROS Y DIMENSIONES DE CELDA UNITARIA	
Simetría de Celda	CUBICO
Grupo Espacial	Fd $\bar{3}m$
a = b = c (calculado)	7.887 Å
a = b = c (experimental)	7.911 Å
Número de Átomos	40

**1.3.1.6 Fase Deltha Alúmina ( $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).** Es vista como una superestructura de la Gamma Alúmina. Su estructura atómica es desconocida, sin embargo estudios experimentales basados en análisis de electro difracción, han sugerido las siguientes características.

PARAMETROS Y DIMENSIONES DE CELDA UNITARIA	
Simetría de Celda	ORTORROMBICA
Grupo Espacial	P2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
a =	1.64 nm
b =	1.22 nm
c =	0.82 nm
Número de Átomos	160 con 8 vacancias

**1.3.2 Estabilidad de las fases.** La determinación de la estabilidad de las fases de la alúmina es de gran importancia, ya que permite conocer para una serie de condiciones específicas de Presión y Temperatura cuales estados polimorficos son más estables.

Las estructuras con mayor estabilidad son aquellas en las que los átomos presentan una distribución en la celda unitaria que minimiza la energía de Gibbs.

#### 1.4 DESCRIPCION DEL SOFTWARE CERIU<sup>2</sup>

Es un software constituido por módulos que permite hacer modelaciones y simulaciones de sistemas químicos periódicos y no periódicos mediante cálculos de estructuras electrónicas, estructuras de bandas, mecánica molecular y dinámica molecular. Los resultados de estos cálculos proporcionan herramientas para el estudio de sistemas químicos y nuevos materiales, de interés en las áreas de catálisis, polímeros y tópicos relacionados con los procesos de cristalización.

El paquete incluye los siguientes módulos:

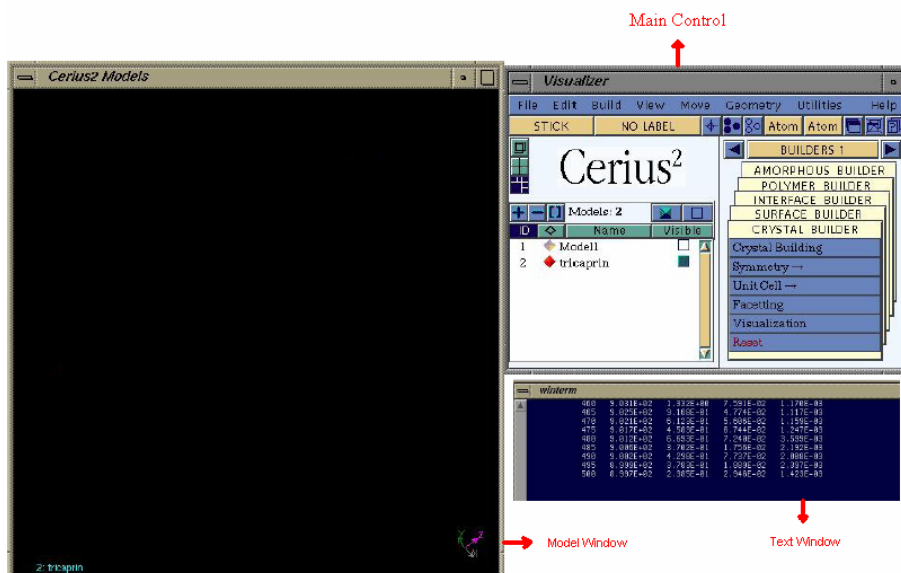
*Visualizer, Crystal Builder, Amorphous Builder, Polymer Builder, Surface Builder, Open Force Field, Force Field Editor, Minimizer, Dynamics, Compass, Discovery.*

Módulos del software usados para el desarrollo de esta investigación:

**Visualizer:** Es la interfaz gráfica de Cerius<sup>2</sup>, todo el ambiente de trabajo y las conexiones a los programas. Este módulo permite visualizar estructuras moleculares, trayectorias animadas, espectros, dinámicas animadas, movimientos en 3D de sistemas en estudio y otras facilidades.

El ambiente de trabajo esta constituido por *Model window, The main control, y Text window* como se muestra en la Figura 1.6

Figura 1.6 Ambiente General de Cerius<sup>2</sup>



*Model window.* En esta ventana se despliegan gráficamente y en tiempo real los modelos moleculares 3D. Al cargar modelos nuevos o existentes aparecerán en este lugar.

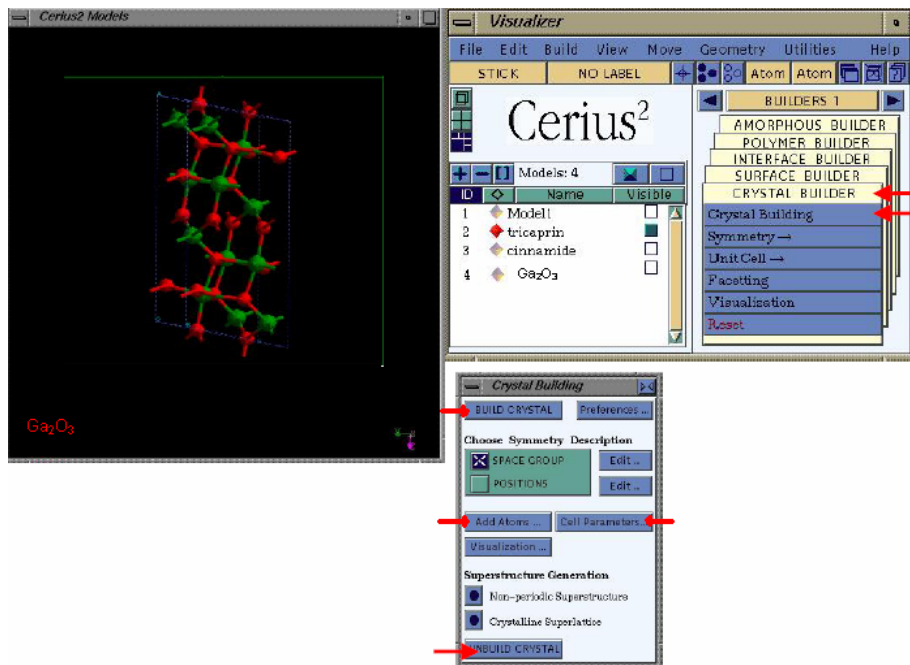
*The main control.* Es el control principal o visualizador y contiene cuatro componentes: menú principal, administrador de modelaje, barra de herramientas y tarjeta de aplicaciones.

*Text window.* Es una ventana adicional UNIX donde informa los progresos de los comandos efectuados, estos pueden ser resultados de cálculos, mensajes de error, información leída desde archivos, o simplemente confirmación de la ejecución de los comandos ordenados.

***Crystal Builder:*** permite construir estructuras cristalinas orgánicas, inorgánicas y poliméricas para la simulación de sólidos, estudia la simetría del cristal, construye caras P1 a partir de unidades asimétricas y operadores simétricos, despliega celdas unitarias o arreglos de celdas superiores a dimensiones 20x20x20, y planos cristalográficos especificados por los índices de Miller, muestra diferentes facetas del cristal a lo largo de conjuntos de planos y tiene facilidades para incluir el factor temperatura en la estabilidad del cristal.

La secuencia para la construcción de las estructuras cristalinas se muestra en la Figura 1.7 y es descrita a continuación:

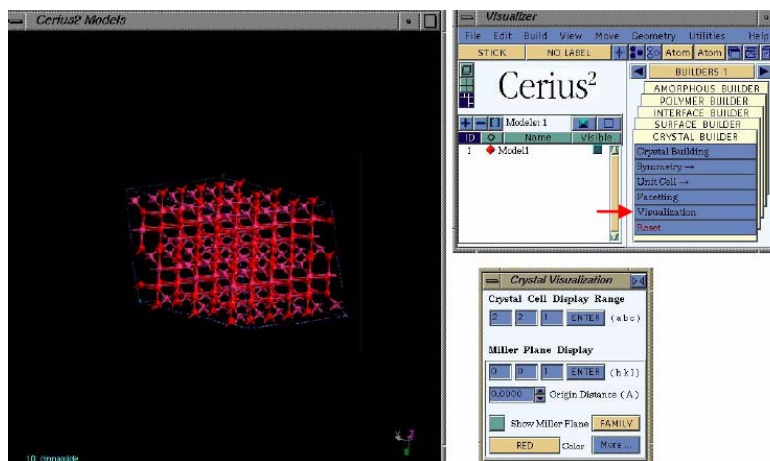
Figura 1.7 Ambiente del módulo Crystal Builder.



- *Add Atoms*: Selección del elemento e ingreso de la posición de los átomos en la estructura correspondientes al elemento seleccionado.
- *Cell Parameters*: Entrada de valores de los parámetros de celda correspondientes a la estructura.
- *Build Crystal*: Construcción de la estructura en tres dimensiones.

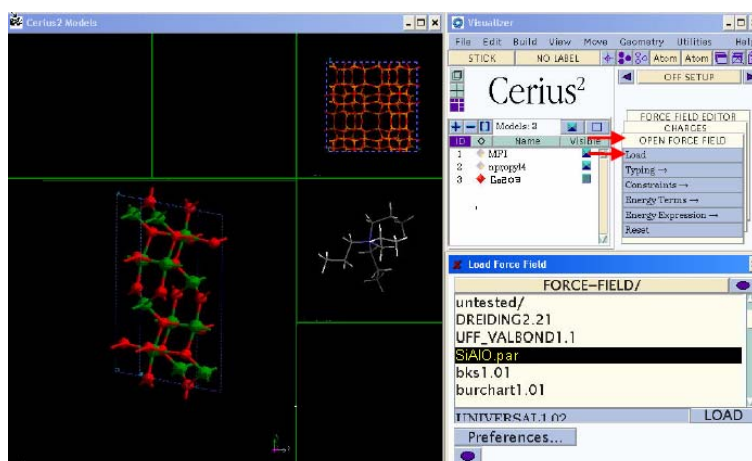
Este módulo facilita la construcción de superceldas a través del comando *Crystal Visualization* como se muestra en la Figura 1.8

Figura 1.8 Comando Crystal Visualization.



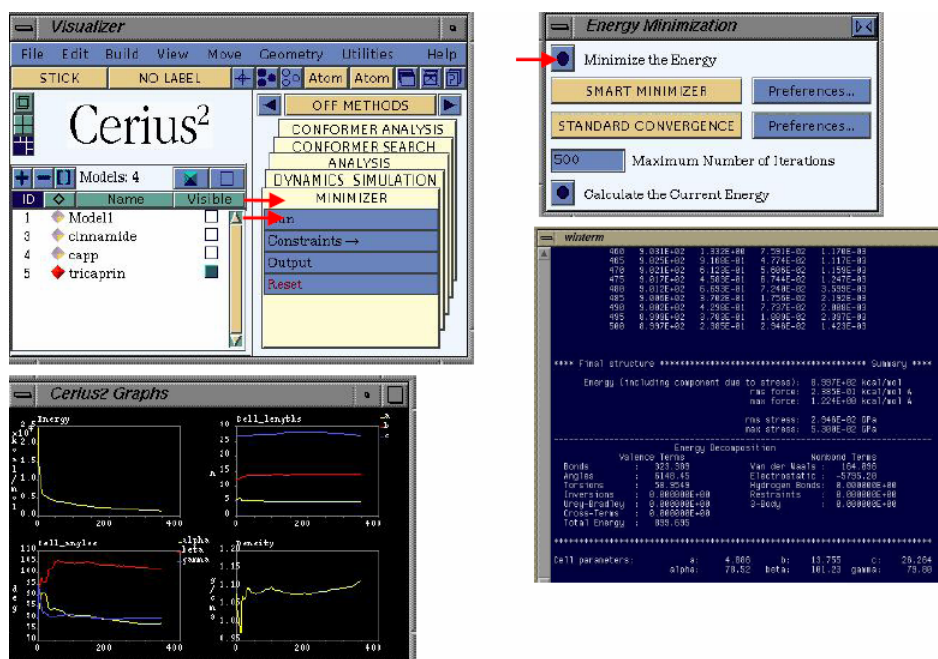
**Force Field:** Permite calcular los campos de fuerza y energías para moléculas y superficies (aplicable a sistemas con condiciones de contorno 2D-periódicas) o sistemas en “bulk” (aplicable a sistemas con condiciones de contorno 3D-periódico) a través de cálculos de mecánica molecular, además predice morfología de sistemas y optimiza los campos de fuerza. El ambiente de este módulo se muestra en la Figura 1.9

Figura 1.9 Ambiente del módulo Force Field.



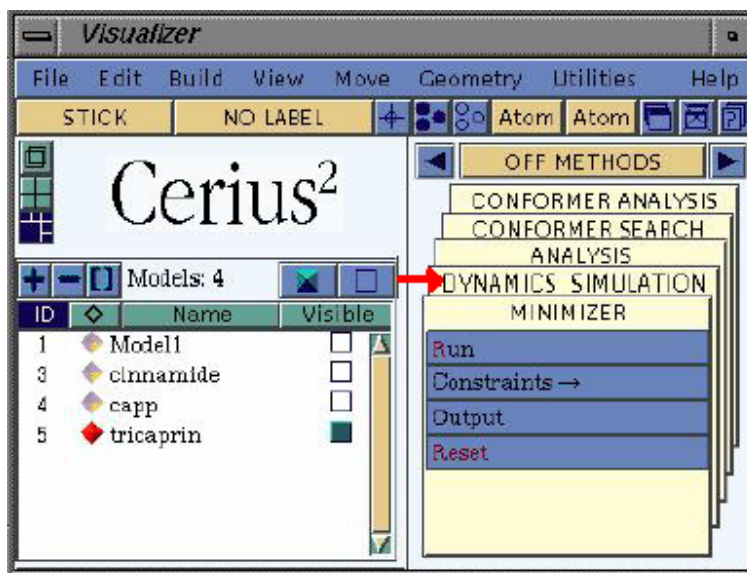
**Minimization:** Minimiza la energía de las estructuras periódicas usando cálculos de mecánica molecular. Su ambiente se muestra en la Figura 1.10

Figura 1.10 Ambiente del módulo Minimization.



**Dynamics:** Realiza simulaciones y análisis de procesos dependientes del tiempo, para encontrar sus ecuaciones de movimiento y desarrollar la dinámica asociada. Estudia el espacio conformacional y encuentra el estado conformacional más estable para moléculas altamente flexibles o desarrolla las regiones más flexibles de macromoléculas. Produce conjuntos de estructuras 3D consistentes con la geometría (longitudes de enlace, ángulos y ángulos de torsión) deducida a partir de espectros RMN experimentales. Calcula energías de enlace, incluyendo efectos de solvatación y entrópicos. Su ventana es mostrada en la Figura 1.11

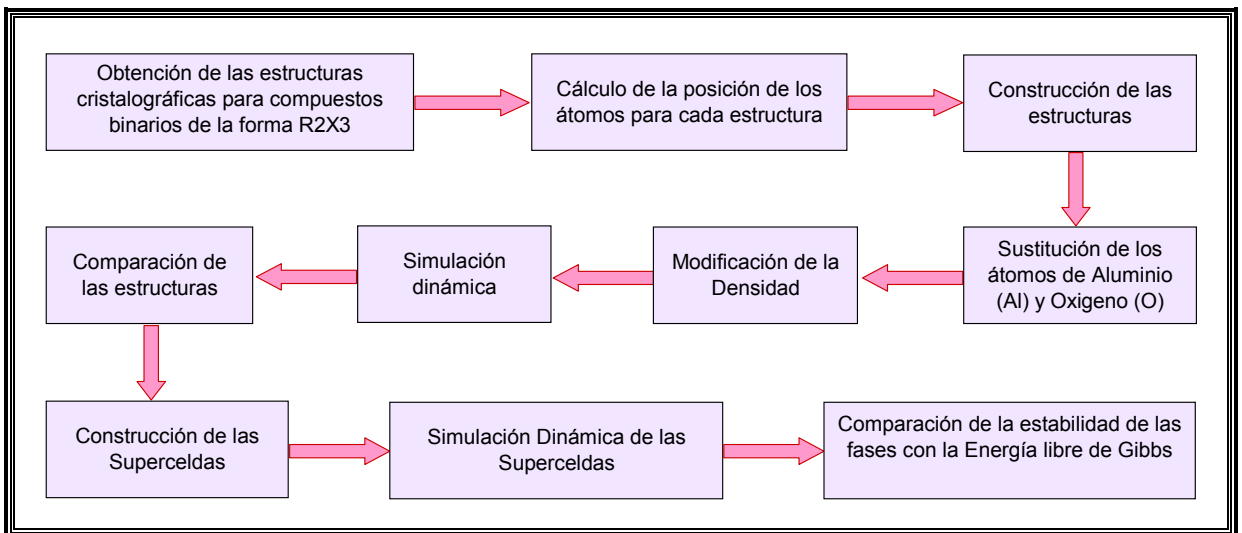
Figura 1.11 Ventana del módulo Dynamics Simulation.



## 2. METODOLOGIA

El procedimiento utilizado para el desarrollo de esta investigación consta de la siguiente secuencia de etapas:

Figura 2.1 Mapa conceptual de la investigación



### 2.1 DESCRIPCION DE LAS ETAPAS:

La descripción de la metodología se hará mediante un ejemplo modelo que se puede aplicar en cada una de las estructuras determinadas en este estudio.

La estructura seleccionada para la explicación de las etapas es el Oxido de Galio ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ).

**2.1.1 Obtención de las estructuras cristalográficas para compuestos binarios de la forma  $R_2X_3$ .** Inicialmente se buscaron en la literatura los parámetros de celda y los grupos espaciales para los compuestos inorgánicos binarios que se presentan en la siguiente tabla:

Tabla 2.1 Compuestos binarios de la forma  $R_2X_3$

Nombre	Fórmula
Oxido de Plomo	$Pb_2O_3$
Oxido de Samario	$Sm_2O_3$
Oxido de Bismuto	$Bi_2O_3$
Oxido de Plata	$Ag_2O_3$
Oxido de Boro	$B_2O_3$
Sulfuro de Galio	$Ga_2S_3$
Oxido Crómico	$Cr_2O_3$
Oxido de Galio	$Ga_2O_3$
Sulfuro de Antimonio	$Sb_2S_3$
Oxido de Antimonio	$Sb_2O_3$
Sulfuro de Arsénico	$As_2S_3$
Carburo de Cromo	$Cr_3C_2$
Oxido de Hierro	$Fe_2O_3$
Oxido de Arsénico	$As_2O_3$
Sulfuro de Níquel	$Ni_3S_2$
Oxido crómico	$Cr_2O_3$ romboédrico

Estos compuestos fueron seleccionados porque representan las posibles estructuras teóricas para la alumina ( $Al_2O_3$ ).

Para el ejemplo seleccionado  $Ga_2O_3$ , el grupo espacial y los parámetros de celda encontrados son mostrados en la Tabla 2.2

Tabla 2.2 Parámetros de celda y grupo espacial de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Estructura	Monoclínica
Grupo Espacial	C2/m
a	12.23 Å
b	3.04 Å
c	5.80 Å
β	103.42
Moléculas en la celda unitaria	4

**2.1.2 Cálculo de la posición de los átomos para cada estructura.** Los átomos de un compuesto ocupan posiciones espaciales específicas dentro de una celda unitaria. Cada grupo espacial posee una fórmula para calcular el lugar ocupado por cada átomo y los elementos que pertenecen a compuestos que corresponden al mismo grupo espacial tienen parámetros diferentes.

Posteriormente con la fórmula y los parámetros se calculó la posición de los átomos

para cada estructura.

Para el ejemplo del Óxido de Galio (Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de grupo espacial C2/m la fórmula es:

$$\pm (u, 0, v; u+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, v) \quad (1)$$

Donde:

**u, v:** son parámetros de cada elemento que determinan la posición de los átomos.

Para el ejemplo- modelo los valores de *u*, *v* se presentan en la Tabla 2.3

Tabla 2.3 Parámetros  $u$ ,  $v$  para  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Átomo	$u$	$v$
Ga (1)	0.0904	-0.2052
Ga (2)	0.3414	-0.3143
O (1)	0.1674	0.1011
O (2)	0.4957	0.2553
O (3)	0.8279	0.4365

Luego, se calculó la posición espacial ( $x$ ,  $y$ ,  $z$ ) de los átomos de Ga y O en la celda unitaria utilizando la fórmula (1). Los valores calculados son mostrados en la Tabla 2.4

Tabla 2.4 Posición de los átomos de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$

Átomo	$x$	$y$	$z$
Ga (1)	0.0904	0.0000	-0.2052
	-0.0904	0.0000	0.2052
	0.5904	0.5	-0.2052
	-0.5904	-0.5	0.2052
Ga (2)	0.3414	0.0000	-0.3143
	-0.3414	0.0000	0.3143
	0.8414	0.5	-0.3143
	-0.8414	-0.5	0.3143
O (1)	0.1674	0.0000	0.1011
	-0.1674	0.0000	-0.1011
	0.6674	0.5	0.1011
	-0.6674	-0.5	-0.1011
O (2)	0.4957	0.0000	0.2553
	-0.4957	0.0000	-0.2553
	0.9957	0.5	0.2553
	-0.9957	-0.5	-0.2553
O (3)	0.8279	0.0000	0.4365
	-0.8279	0.0000	-0.4365
	1.3279	0.5	0.4365
	-1.3279	-0.5	-0.4365

**2.1.3 Construcción de las estructuras.** Calculada la posición de los átomos en las celdas unitarias, se pueden construir sus estructuras. Para la construcción de las estructuras de cada uno de los compuestos se utilizó el software de modelamiento molecular Cerius<sup>2</sup>.

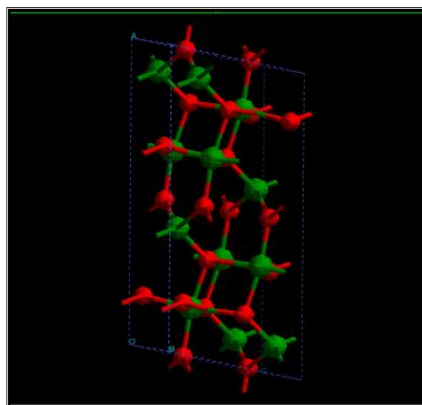
Los siguientes son los datos de entrada al software para la construcción de las estructuras para cada compuesto:

- Parámetros de Celda.
- Posición de los átomos.

Una vez ingresados los datos al software, se genera una corrida para construir la estructura en modo gráfico 3D utilizando el comando *Crystal Builder*.

Para el ejemplo-modelo se ingresaron los parámetros de celda y la posición de sus átomos y el software mostró la siguiente celda unitaria:

Figura 2.2 Estructura del  $\text{Ga}_2\text{O}_3$



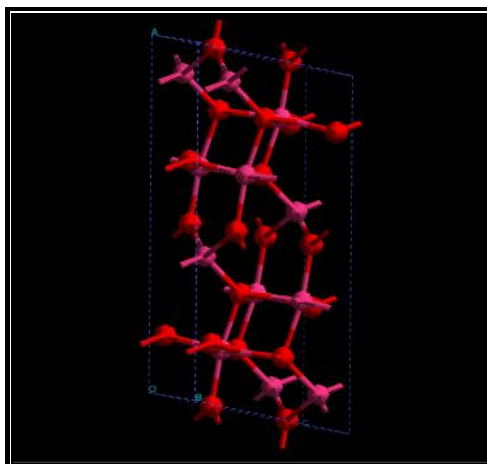
En la Figura 2.2 las partículas rojas representan los átomos de Oxígeno y las verdes los átomos de Galio.

**2.1.4 Sustitución de los átomos de Aluminio (Al) y Oxígeno (O).** Esta etapa consiste en sustituir los elementos de los diferentes compuestos construidos, por átomos de aluminio y oxígeno, utilizando el software Cerius<sup>2</sup>.

En cada una de las estructuras se sustituyó el elemento con tres átomos en la molécula, por Oxígeno (O) y el elemento con dos átomos en la molécula, por Aluminio (Al) para obtener arreglos atómicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Para el ejemplo-modelo se sustituyeron los átomos de Galio por Aluminio, dejando los átomos de oxígeno en la misma posición obteniendo la siguiente estructura:

Figura 2.3 Sustitución de los átomos de Galio por Aluminio



En la Figura 2.3 las partículas fucsia representan los átomos de Aluminio (Al) y las rojas los átomos de Oxígeno (O).

**2.1.5 Modificación de la Densidad.** El valor de la densidad para la alpha Alúmina ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), la más estable termodinámicamente es de  $3.99\text{g/cm}^3$ . Este valor de densidad es aproximadamente igual para todas las fases de este material,

por lo tanto, para obtener las estructuras teóricas de la alúmina se cambiaron las dimensiones de cada una de las celdas unitarias como se describe a continuación:

- a. Se calculó la relación entre la densidad de la  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y la densidad de la estructura obtenida anteriormente ( $m$ ), así:

$$\frac{\rho_{\alpha\text{-AL2O3}}}{\rho_{ESTRUCTURA}} = m \quad (2)$$

Donde:

$\rho_{\alpha\text{-AL2O3}}$ : Densidad de la alfa-alúmina ( $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

$\rho_{ESTRUCTURA}$ : Densidad obtenida mediante el software.

- b. Para mantener la relación en las dimensiones de la celda unitaria se calculó el parámetro adimensional  $\lambda$  de la siguiente manera:

$$n = \sqrt[3]{m}$$

$$\lambda = \frac{1}{n}$$

- c. Posteriormente, se calcularon las dimensiones de la nueva celda unitaria así:

$$a_{new} = a_o \times \lambda \quad b_{new} = b_o \times \lambda \quad c_{new} = c_o \times \lambda$$

Donde:

$a_o, b_o, c_o$ : Son las dimensiones de la celda unitaria inicial.

$a_{new}, b_{new}, c_{new}$ : Son las nuevas dimensiones de la celda unitaria

Una vez obtenidos los nuevos valores de las dimensiones de la celda  $a, b, c$  se construye una nueva estructura utilizando el software Cerius<sup>2</sup>.

Para el ejemplo se tiene:

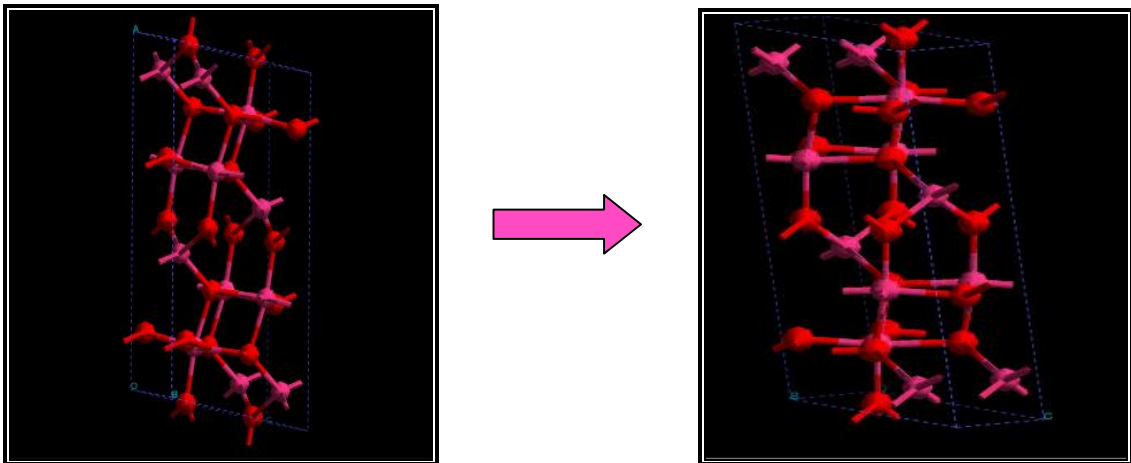
$$m = \frac{3.99}{3.22883} = 1.2358$$

$$\lambda = 0.93186$$

$$a_{new} = 11.504 \text{ \AA} \quad b_{new} = 2.905 \text{ \AA} \quad c_{new} = 5.596 \text{ \AA}$$

La Figura 2.4 muestra la estructura con los parámetros iniciales y la Figura 2.5 muestra la estructura construida con los nuevos parámetros de celda.

Figura 2.4  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con densidad de 3.23 g/cc Figura 2.5  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con densidad de 3.99 g/cc



**2.1.6 Simulación Dinámica.** Previo a la simulación dinámica se optimizaron las geometrías iniciales de los modelos construidos mediante la minimización de las energías. Esta minimización se hizo con el software Cerius<sup>2</sup>.

Posteriormente, se inició la simulación dinámica molecular con el software Cerius<sup>2</sup> para determinar los parámetros de celda, energía, volumen y densidad a una temperatura de 0K y presión de 1 atm. Las características para la simulación se presentan en la siguiente Tabla 2.5

Tabla 2.5 Características de la simulación molecular

Force Field	SiAlO.par
Method	Constant NPT
Thermostat	Hoover
Number of steps	20000
Temperature	0 K
Pressure	1 atm

**2.1.7 Comparación de las estructuras.** Los resultados de la simulación fueron comparados para las diez y siete (17) estructuras y finalmente se encontraron trece (13) de ellas diferentes.

Para la elección de los modelos similares se confrontaron:

- La energía por unidad molecular.
- El volumen por unidad molecular.
- Los parámetros de celda.
- Grupos Espaciales.

**2.1.8 Construcción de las Superceldas.** Las superceldas fueron construidas teniendo en cuenta que en el nuevo empaquetamiento, el número de átomos se encontrara entre 240 y 600.

Estas superceldas fueron construidas para las trece (13) estructuras seleccionadas con el uso de Cerius<sup>2</sup>.

Las dimensiones de la supercelda se determinaron teniendo en cuenta las siguientes relaciones:

$$n_1 \times n_2 \times n_3 \times N = 250 - 600$$

$$n_1 \times a \approx n_2 \times b \approx n_3 \times c$$

Donde:

$N$  : número de átomos en la celda unitaria

$a, b, c$  : dimensiones de la celda unitaria

$n_1, n_2, n_3$  : números enteros

Para el ejemplo  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se tiene:

$N$  : 300 átomos

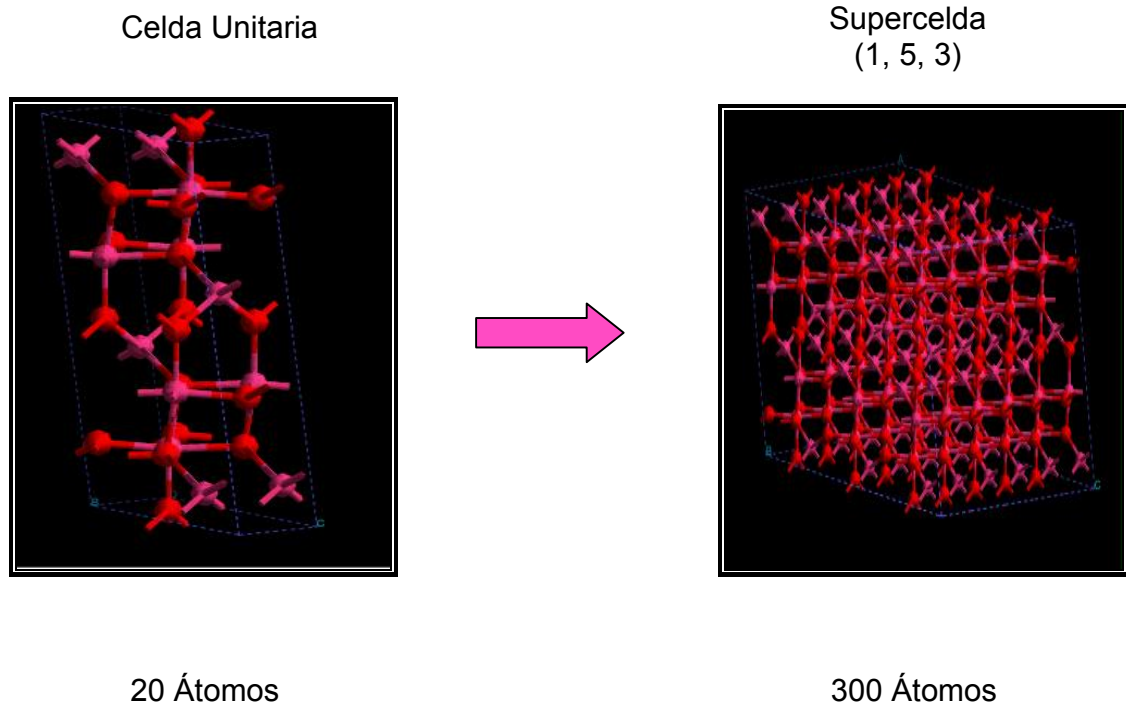
$$n_1 = 1$$

$$n_2 = 5$$

$$n_3 = 3$$

La supercelda se puede observar en la Figura 2.6

**Figura 2.6 Supercelda de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**



**2.1.9 Simulación Dinámica de las Superceldas.** Construidas las superceldas se dio inicio a la simulación molecular de cada una de los arreglos cristalinos a temperaturas entre 100 y 2700K, variando a intervalos de  $100^\circ$  y manteniendo la presión constante a 1atm. La simulación fue consecutiva. Para iniciar la simulación a  $200^\circ$  se utilizó la última estructura de la simulación a  $100^\circ$  y así sucesivamente para todas las temperaturas, obteniendo como resultados, los parámetros de celda, energía, volumen y densidad para cada una de las estructuras.

Las características para la simulación de las superceldas se presentan en la Tabla 2.6

Tabla 2.6 Características de la simulación molecular de las superceldas

Force Field	SiAlO.par
Method	Constant NPT
Thermostat	Hoover
Number of steps	20000
Temperature	100-2700k
Pressure	1 atm

**2.1.10 Comparación de la estabilidad de las Fases.** Para confrontar la estabilidad de las posibles fases teóricas de la alúmina se determinó para cada estructura la energía libre de Gibbs a las diferentes temperaturas entre 100-2700K. Posteriormente, estos valores fueron comparados para determinar la estabilidad de cada fase a las diferentes temperaturas.

### 3. RESULTADOS Y ANALISIS

#### 3.1 RESULTADOS

La tabla 9 muestra los resultados obtenidos, después de comparar los datos de la simulación dinámica molecular para los diferentes compuestos binarios con el software Cerius<sup>2</sup> a temperatura de 0K y presión de 1 atm.

Tabla 3.1 Parámetros de celda, densidad, volumen y energía para las posibles estructuras teóricas de la alúmina.

ST	ST <sub>INICIAL</sub>	Z	a (A°)	b (A°)	c (A°)	α (°)	β (°)	γ (°)	ρ(g/cm <sup>3</sup> )	V/Z	E/Z
1	Pb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	6,1906	4,0757	3,6295	90	107,05	90	3,8677	43,776	-813,5
2	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	13,452	2,9056	7,1526	90	107,76	90	3,8156	44,374	-823,5
3	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> rom	2	5,0918	5,0918	5,0918	55,471	55,471	53,471	4,054	41,765	-834,2
4	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	8,1916	9,721	5,513	105,47	89,307	64,023	3,6012	47,015	-805,5
5	Ag <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	4,5205	4,5205	4,5205	90	90	90	3,6656	46,189	-698,6
6	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3	3,411	5,1672	8,9668	110,79	89,994	109,23	3,6733	46,076	-821,2
7	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	3,0739	13,822	5,3242	59,097	90	90	3,4892	48,525	-806
8	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	4,739	4,739	12,885	90	90	120	4,0539	41,766	-836,1
9	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	11,504	2,905	5,5956	90	104,34	90	3,7382	45,293	-828,1
10	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4	3,626	8,7135	5,6007	90	90	90	3,8272	44,239	-790,9
11	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	3,626	8,7135	5,6007	90	90	90	3,8273	44,239	-816,6
12	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	4	9,6665	7,6253	2,8284	68,228	98,413	83,441	3,5971	47,069	-810
13	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	4	13,201	4,9573	2,9319	90	77,168	90	3,6202	46,769	-817,1

En la Tabla 3.1 la columna **ST** corresponde al número asignado a las estructuras de la Alúmina provenientes de los compuestos binarios. **ST<sub>INICIAL</sub>** son los compuestos binarios seleccionados. **Z**, es la relación entre el número de átomos

en la celda unitaria y el número de átomos por molécula.  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  son los parámetros de celda de cada compuesto.  $\rho$  es la densidad de la estructura.

A partir de los parámetros de celda obtenidos en la simulación anterior (Tabla 3.1), se determinaron los parámetros para la construcción de las superceldas con un número de átomos entre 240-600, para las trece (13) estructuras seleccionadas. En la Tabla 3.2 se muestran los datos utilizados para la construcción de las superceldas.

Tabla 3.2 Datos para construir las superceldas

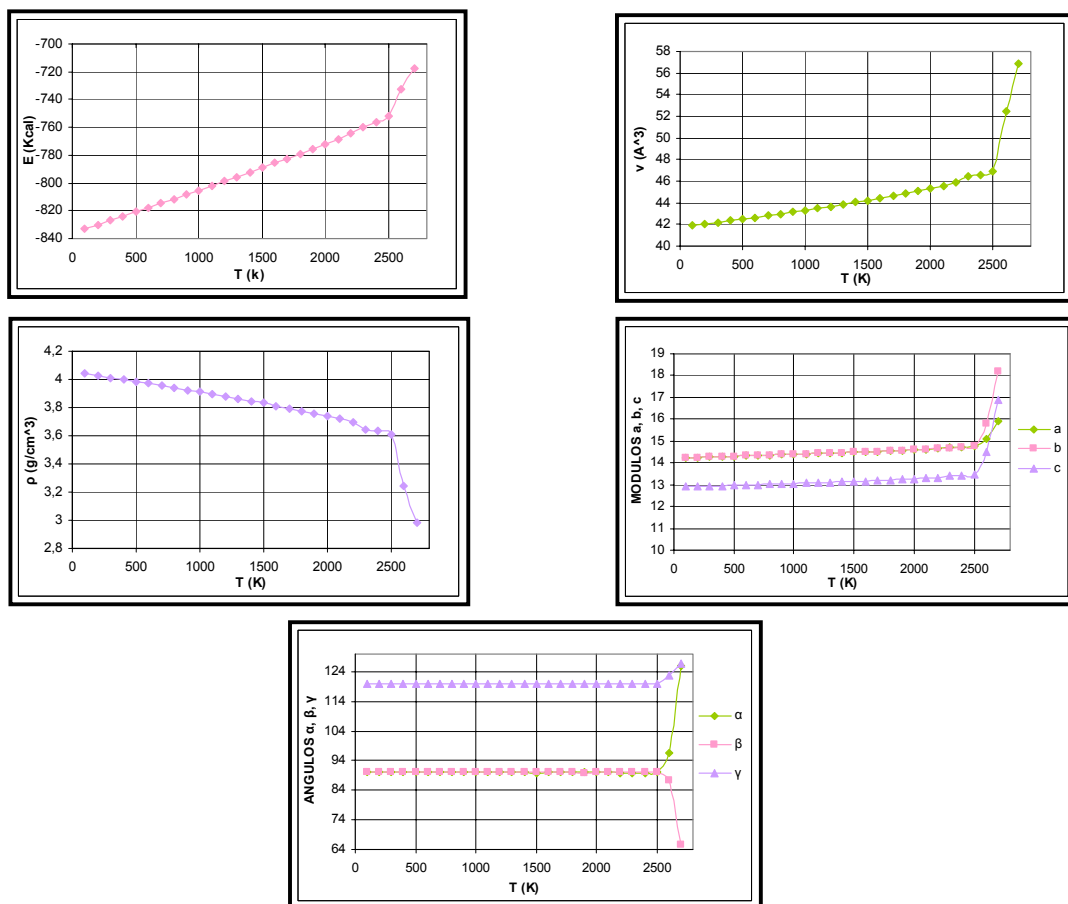
ST	Nuc	$n_1, n_2, n_3$	$N_{sup}$	$Z_{new}$
1	10	2,3,4	240	48
2	30	1,4,2	240	48
3	10	3,3,3	270	54
4	40	2,2,3	480	96
5	10	3,3,3,	270	54
6	15	4,3,2,	360	72
7	20	5,1,3	300	60
8	30	3,3,1	270	54
9	20	1,5,3	300	60
10	20	5,2,2	400	80
11	20	4,2,3	480	96
12	20	2,2,5	400	80
13	20	1,3,5	300	60

En la Tabla 3.2 la columna **ST** corresponde al número establecido para las estructuras de la Alumina.  $N_{uc}$ : es el número de átomos en la celda unitaria.  $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ : corresponden al número de veces en que se aumentaron las dimensiones de la celda unitaria.  $Z_{new}$ : Relación entre el número de átomos en la supercelda y el número de átomos por molécula.

Luego de obtener la superceldas, se realizó la simulación molecular para cada uno de los arreglos cristalinos teóricos correspondientes a la Alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en un intervalo de temperatura entre 100-2700K a presión de 1 atm. A continuación, se presentan los datos obtenidos para la estructura ST8, puesto que, se encontró que este arreglo cristalino es el correspondiente a la alfa alúmina (como se resalta en la tabla 1), de igual manera los resultados de la simulación molecular para las otras estructuras cristalinas se presentan en el Anexo B.

### Resultados de la Simulación Molecular para la estructura ST-8:

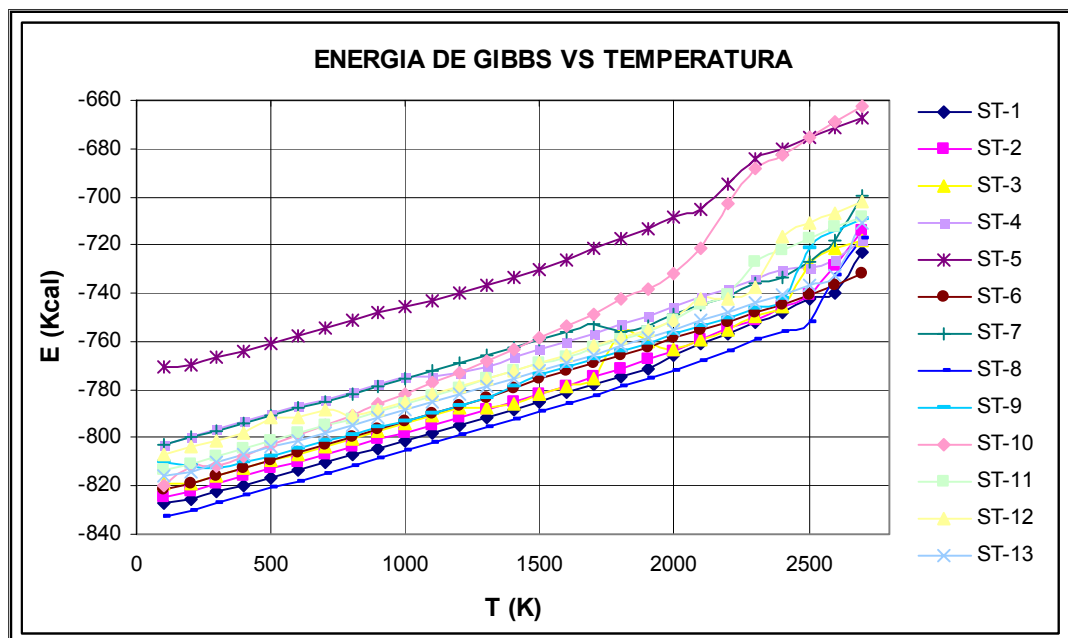
Figura 3.1 Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura S-T8 mediante Simulación Molecular.



### 3.2 ANÁLISIS

Para determinar la estabilidad de las estructuras, se compararon los resultados de energía de Gibbs obtenidos en la simulación molecular. La Figura 3.2 muestra la tendencia de la energía de Gibbs de todas las estructuras.

Figura 3.2 Resultados de Energía de Gibbs vs. Temperatura obtenidos mediante la Simulación Molecular.



Confrontando los resultados obtenidos en la simulación se puede resaltar lo siguiente:

- Las fases más estables son las correspondientes a las estructuras ST-8, ST-1 y ST-2, pues son las que muestran valores más bajos de energía en todo el intervalo de temperatura. El arreglo cristalográfico ST-8 mostró ser el más estable de todas las estructuras.

- El rango de temperatura a la cual cambia de estado la fase más estable es de 2500-2600K, como se puede observar en la gráfica.
- La estructura ST-5 es la menos estable, pues es la que presenta los mayores valores de energía en todo el intervalo de temperatura.
- La estructura ST-3 presenta valores de energía similares a la estructura ST-2 a temperaturas entre 100 y 1200k. Sin embargo la estructura ST-3 un comportamiento diferente a la ST-2 entre 1300 y 2000K: se observa que en el intervalo entre 1300 y 1700K el valor de la energía disminuye al aumentar la temperatura, a 1800k hay un incremento en la energía, a 1900K y 2000K se presenta nuevamente un decremento en la energía y finalmente a partir de 2000K la curva retoma la tendencia ascendente.
- Las curvas de las estructuras ST-6, ST-9, ST-13, ST-11, y ST-10 presentan buena tendencia en todo el intervalo de temperatura, en este grupo la estructura ST-9 es la más estable y la ST-10 la menos estable. Sin embargo, estos arreglos cristalográficos son menos estables que las estructuras ST-8, ST-1, y ST-2 puesto que muestran mayores valores de energía.
- Las estructuras ST-4 y ST-7 presentan una disminución de energía a temperaturas de 1100K y 1900K respectivamente; el arreglo cristalográfico correspondiente a ST-12 muestra un decrecimiento en el valor de la energía en las temperaturas de 600,800 y 2200K.

## CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos de la simulación dinámica molecular, para las trece (13) posibles estructuras teóricas de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) es posible concluir:

- El arreglo cristalino con mayor estabilidad encontrado en este estudio fue el proveniente del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , los valores de su densidad, volumen y parámetros de celda determinados se aproximan a los reportados en la literatura para la estructura conocida como  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  o corundum, que es conocida como la más estable termodinámicamente.
- La fase con menor estabilidad es la estructura del  $\text{Ag}_2\text{O}_3$  porque presentó los valores de energía más altos (por encima de  $-770\text{Kcal}$ ) en el intervalo de temperatura estudiado.
- En esta simulación se encontró el intervalo de temperatura de fusión de la estructura más estable entre (2500-2600K) y el reportado en la literatura para esta propiedad es de 2320K. El valor calculado y el valor experimental difieren en menos del 20%, diferencia generalmente aceptable.
- El software utilizado cerius<sup>2</sup> tiene características especiales que lo hacen útil para la investigación de materiales. La alta velocidad de procesamiento permite predecir diferentes propiedades y comportamientos de diversas estructuras en tiempos cortos, lo cual lo hace amigable para investigadores de diferentes ramas de la ciencia.

- Estudios como éste son de gran importancia para la ingeniería química debido a que generan conocimiento básico para innovar, caracterizar, fabricar y mejorar materiales nuevos y existentes requeridos en las diferentes aplicaciones industriales.

## RECOMENDACIONES

- Las curvas obtenidas para algunos de los arreglos cristalinos no mostraron la tendencia esperada, debido a que en algunos intervalos de temperatura la energía disminuye al aumentar la temperatura. Se recomienda realizar nuevas simulaciones cada 100K en el intervalo de temperatura entre 2700K y 100K.
- Las estructuras obtenidas podrán ser comparadas con las fases encontradas en la literatura a través del cálculo de la función radial de distribución a temperatura de 0K y presión de 1 atm. Esta comparación permite cotejar las estructuras simuladas con arreglos cristalinos ya estudiados.
- Siguiendo la metodología desarrollada en el presente estudio, se podrán realizar simulaciones variando la presión y manteniendo la temperatura constante, ya que el efecto de ésta sobre la estabilidad de las fases es de gran relevancia y debe ser tenida en cuenta para conocer mejor el comportamiento de las estructuras de transición de la Alúmina.
- Los resultados de este estudio se pueden usar para calcular las propiedades termodinámicas de las fases cristalinas encontradas.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Cai, Shu-Hui. Rashkeev, Sergey N. Pantelides, Sokrates T. and Sohlberg, Karl. Atomic Scale Mechanism of the Transformation of  $\gamma$ -Alumina to  $\theta$ -Alumina. *Physical Review Letters*. Volume 89, 235501, 2002, pp 1-4.
2. Demiralp, E., Çağın, T., Goddard III, W.A. Morse Strerch Potential Charge Equilibrium Force Fields for Ceramics: Application to the Quartz-Stishovite Phase Transition and Silica Glass. *Physical Review Letters*. Volume 82, 1999, pp 1708-1711.
3. Ishizawa, N. Miyata, T. Minato, I. Marumo, F. and Iwai, S. A Structural Investigation of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 2170K. *Acta Cryst. B36*, 1980, pp 628-230.
4. Jayaram V. Levi C.G. The Structure of  $\delta$ -alumina evolved from the melt and the  $\gamma$ - $\delta$  transformation. *Acta metall.* Volume 37, 1989, pp 569-578
5. Levin, I. Bendersky, D. Brandon, G. Ruhle, M. Cubic to Monoclinic Phase Transformations in Alumina. *Acta mater*, Volume 45, 1997, pp 3659-3669.
6. R. E. Newnham and Y. M. de Haan, *Zeitschrift fur Kristallographic, Refinement of the  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bd. 117, 1962, pp 235-237.*
7. Strachan, A., Çağın, T., Goddard III, W.A. Phase diagram of MgO from density-functional theory and molecular-dynamics simulations. *Physical Review B*. Volume 60, 1999, pp 15084-15093.
8. Wyckoff, *Crystal Structures*. Volume 2: Inorganic Compounds.
9. Yourdshahyan Y, Engberg U, Bengtsson L, and Lundqvist I. Theoretical investigation of the structure of  $\kappa$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Physical Review B* 55, 1997, pp 8721-8725.
10. Zhang Qing, Qi Yue, Louis G Hector, Çağın, T., and Goddard III, W.A. Atomic simulations of kinetic friction and its velocity dependence at Al/Al and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interfaces. *Physical Review B* 72, 045406 (2005), pp 1-12.
11. Zhou, Rong-Sheng. Snyder, Robert L. Structures and Transformation Mechanisms of the  $\eta$ ,  $\gamma$  and  $\theta$  Transition Aluminas. *Acta Cryst. B47*, 1991, pp 617-630.

## **ANEXOS**

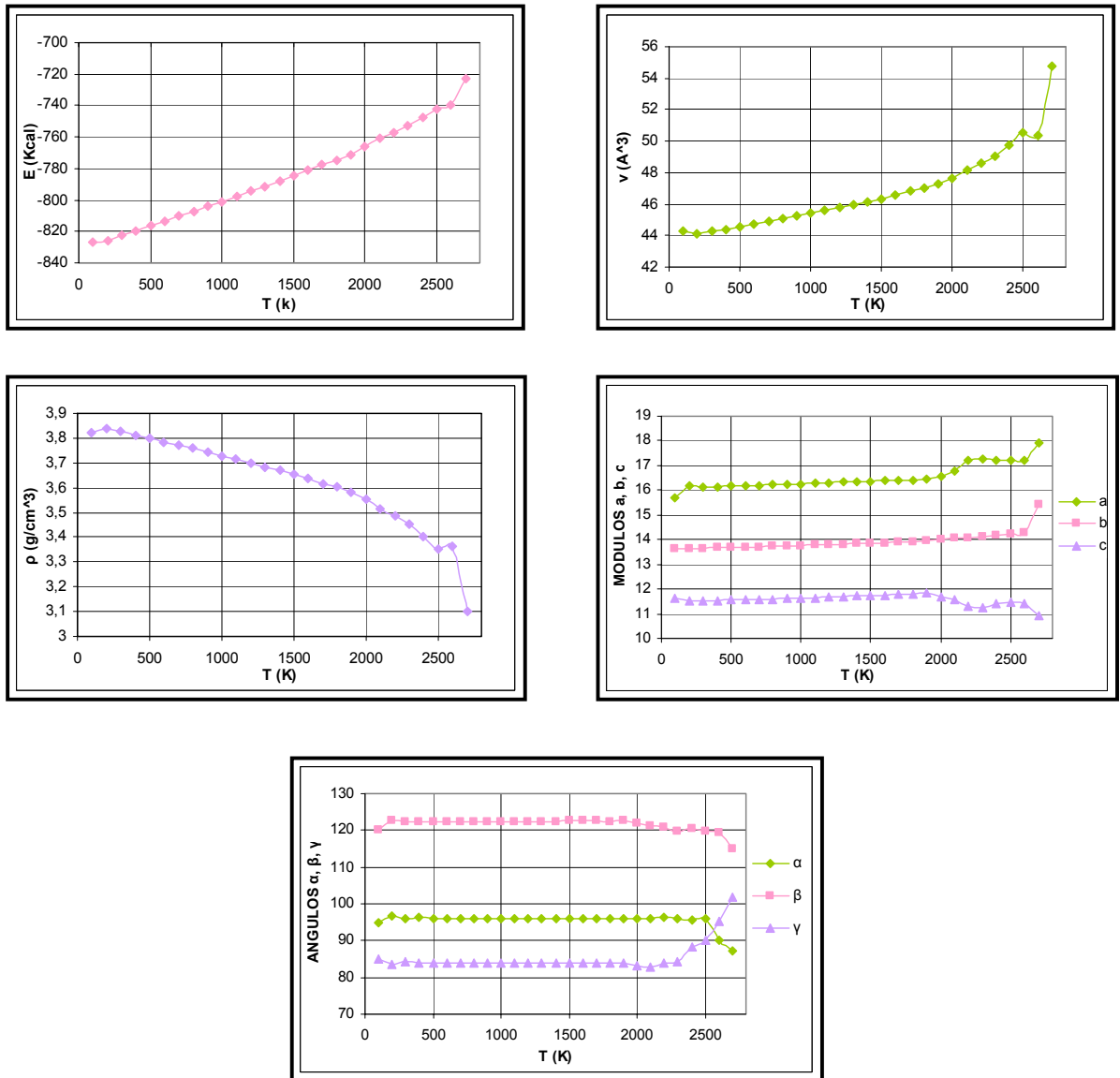
## ANEXO A

Tabla A1. Propiedades Físicas y Químicas de la Alfa Alúmina.

<b>PROPIEDADES FÍSICAS</b>	
Peso Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	101.96
Densidad (g.cm <sup>-3</sup> )	3.99
Color	Blanco
Índice de refracción	1.765
Porosidad Aparente (%)	0
<b>PROPIEDADES TERMICAS</b>	
Coefficiente de expansión térmica (x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	8.0 a 20-1000°C
Punto de Fusión (°C)	2047
Calor Especifico (J.K <sup>-1</sup> .kg <sup>-1</sup> )	850-900 @ 25°C
Conductividad Térmica (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	28-35 @ 20°C
<b>PROPIEDADES MECANICAS</b>	
Fuerza de compresibilidad (MPa)	2200-2600
Dureza (kg.mm <sup>-2</sup> )	1440
Dureza (Escala de Mohs)	9
Modulo de Tensión (GPa)	300-400
Fuerza de Tensión (MPa)	260-300
<b>PROPIEDADES ELÉCTRICAS</b>	
Constante Dieléctrica	9.0 - 10.1
Fuerza Dieléctrica (kV.mm <sup>-1</sup> )	10-35
Resistividad de Volumen (Ohm.cm)	>10 <sup>14</sup> a 25°C
<b>PROPIEDADES QUÍMICAS</b>	
Solubilidad en el agua	Insoluble
Entropía Molar Normal (KJ/mol)	50.92
Energía Libre de Formación, ΔG <sub>f</sub> (KJ/mol)	-1582.4

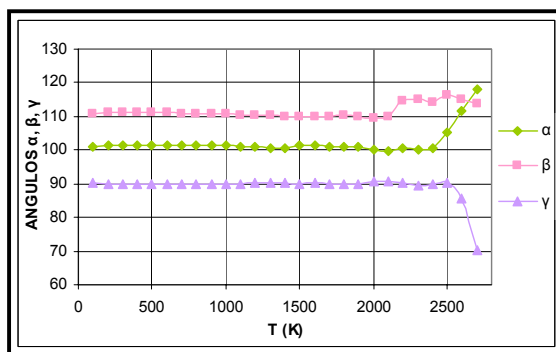
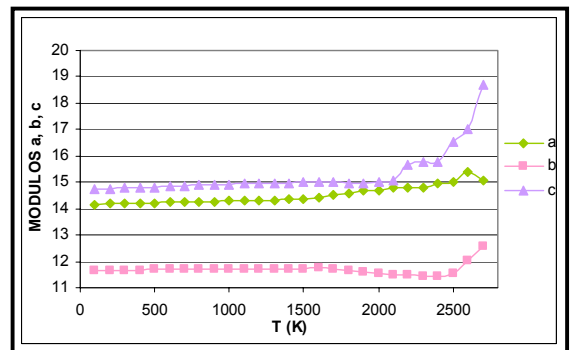
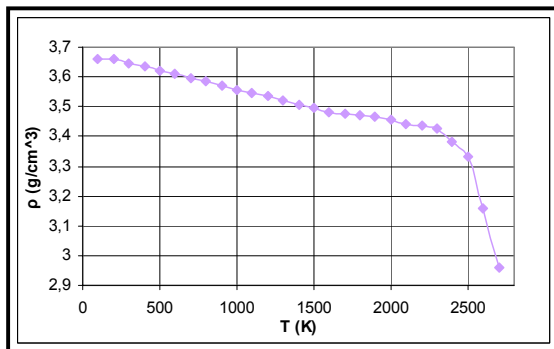
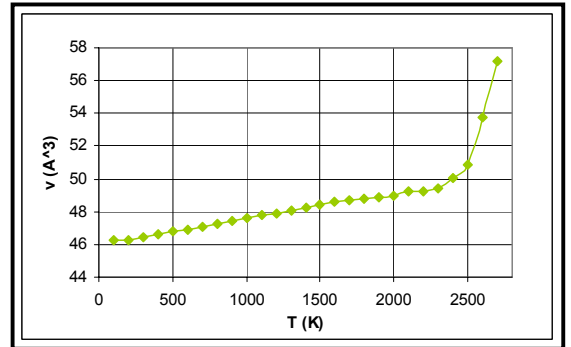
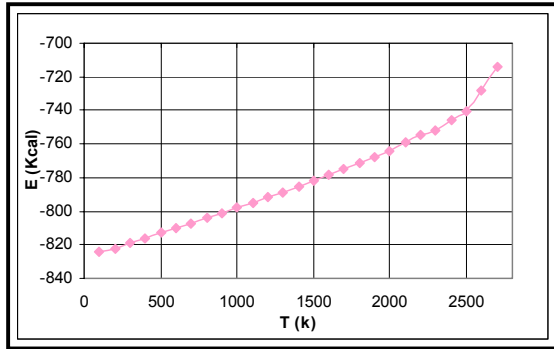
**ANEXO B. Resultados de la Simulación Molecular para las posibles estructuras de la Alúmina.**

**ALUMINA ST-1**



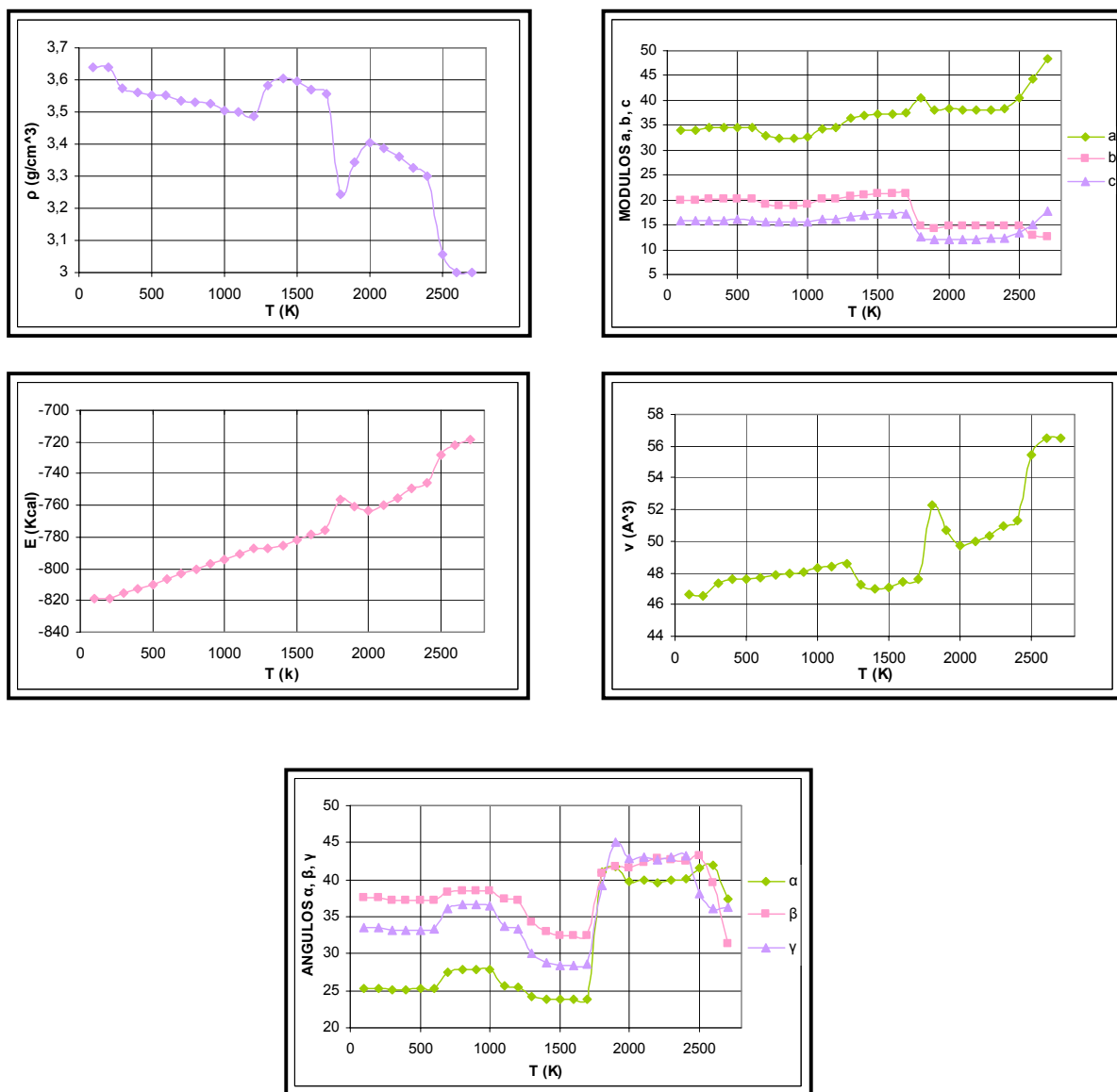
**Gráfica 1: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-1 mediante Simulación Molecular.**

## ALUMINA ST-2



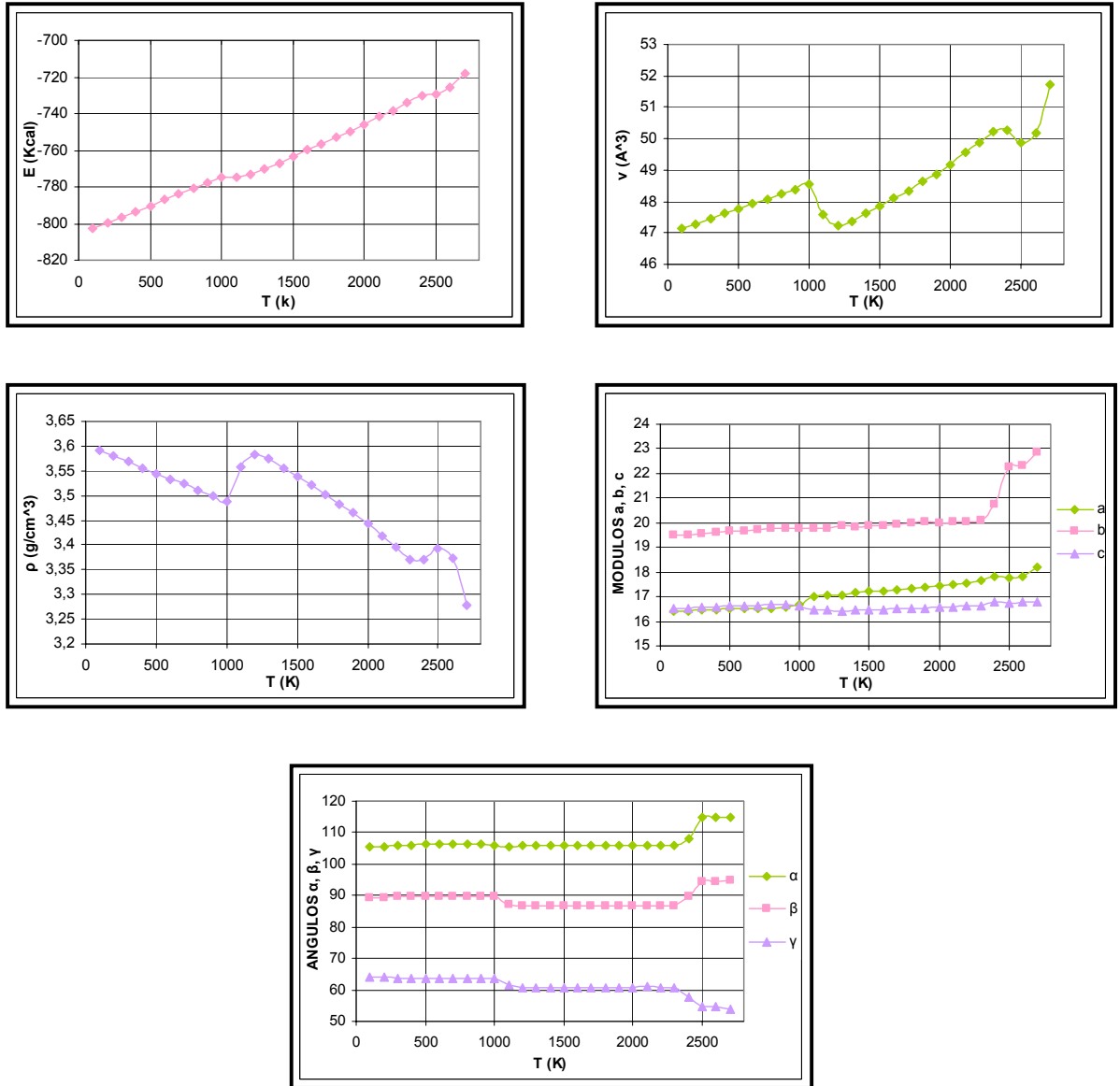
Gráfica 2: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-2 mediante Simulación Molecular.

### ALUMINA ST-3



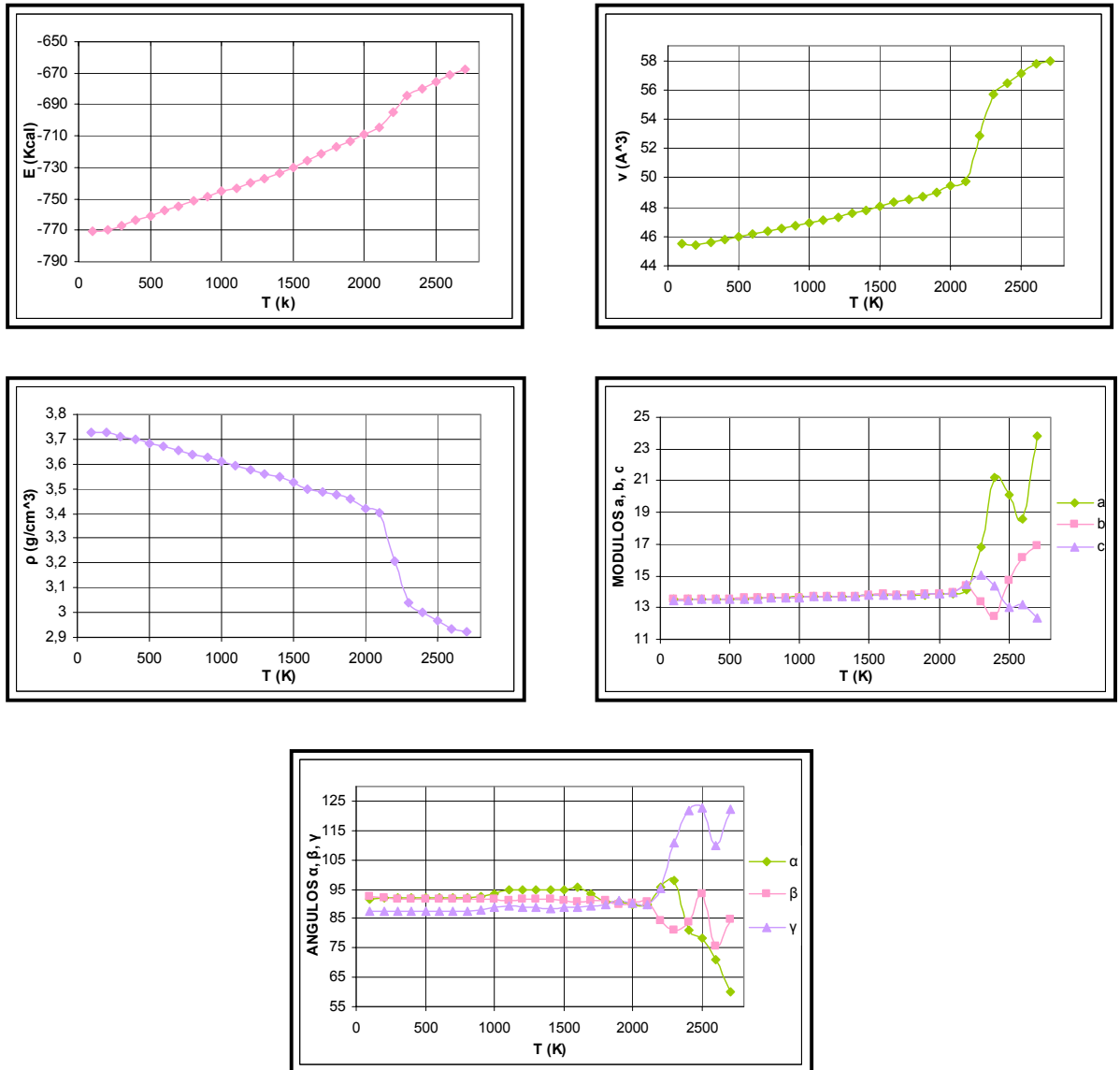
**Gráfica 3: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-3 mediante Simulación Molecular.**

## ALUMINA ST-4



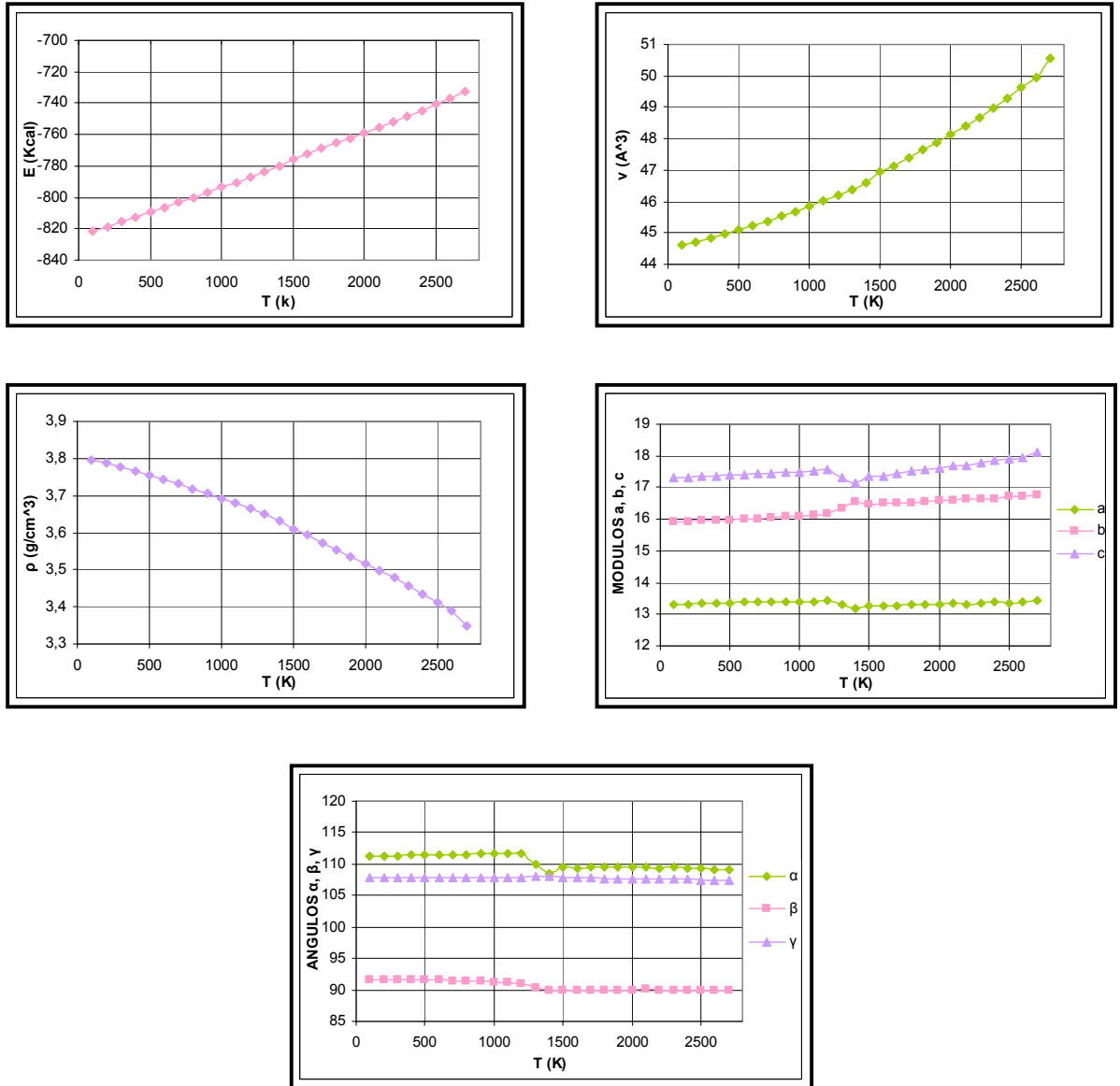
Gráfica 4: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-4 mediante Simulación Molecular.

## ALUMINA ST-5



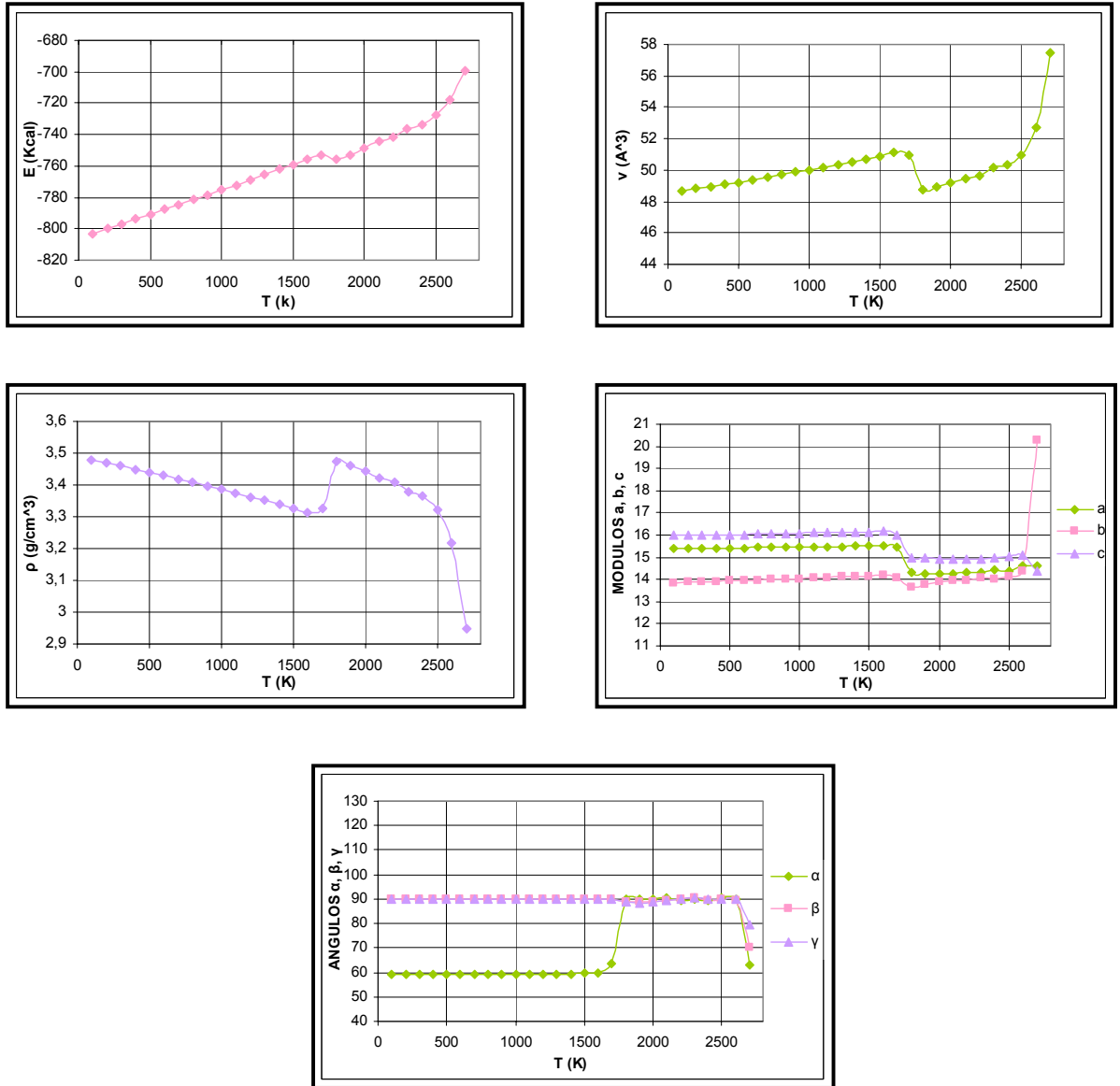
**Gráfica 5: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-5 mediante Simulación Molecular.**

## ALUMINA ST-6



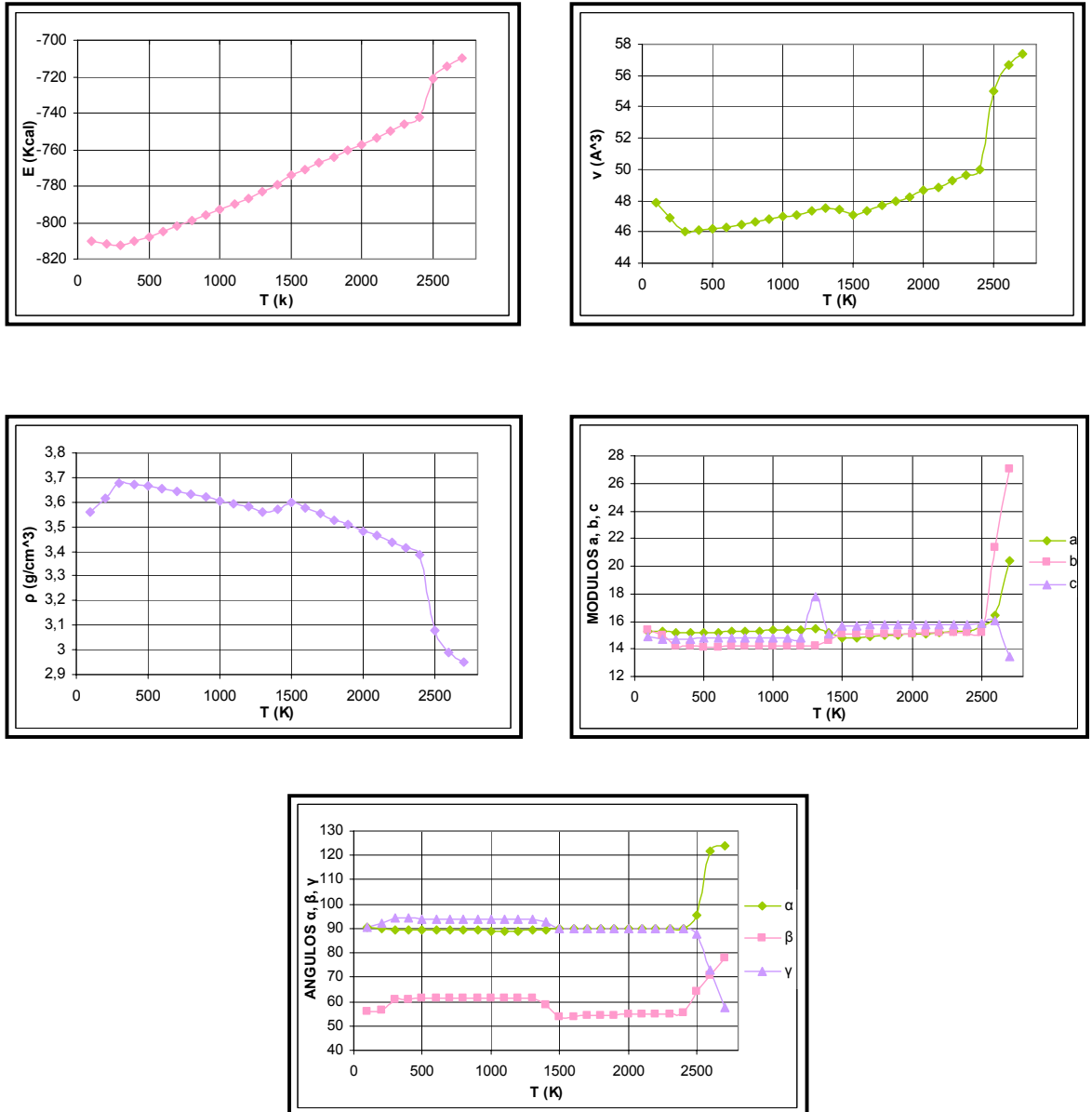
**Gráfica 6: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-6 mediante Simulación Molecular.**

## ALUMINA ST-7



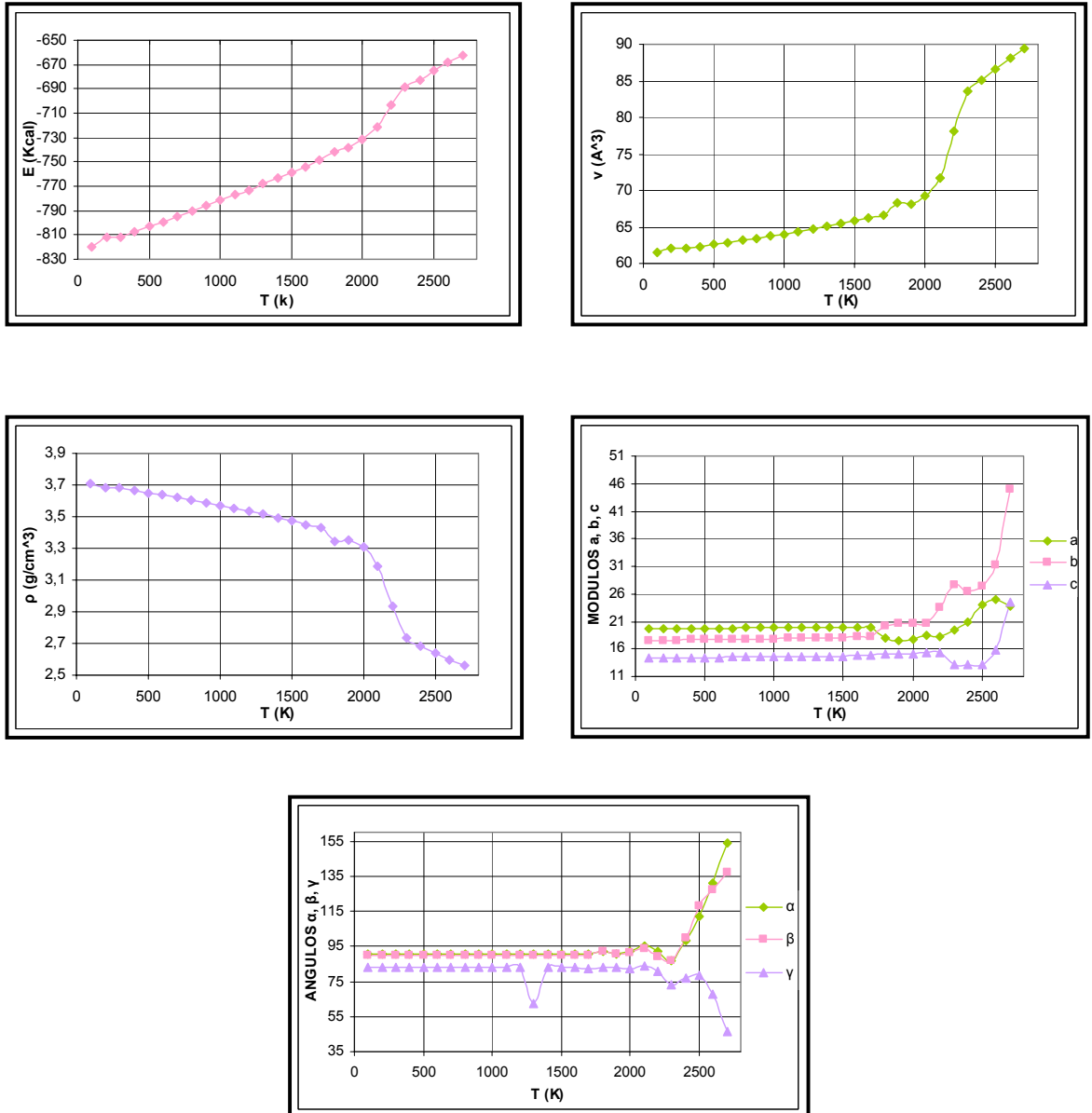
**Gráfica 7: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-7 mediante Simulación Molecular.**

## ALUMINA ST-9



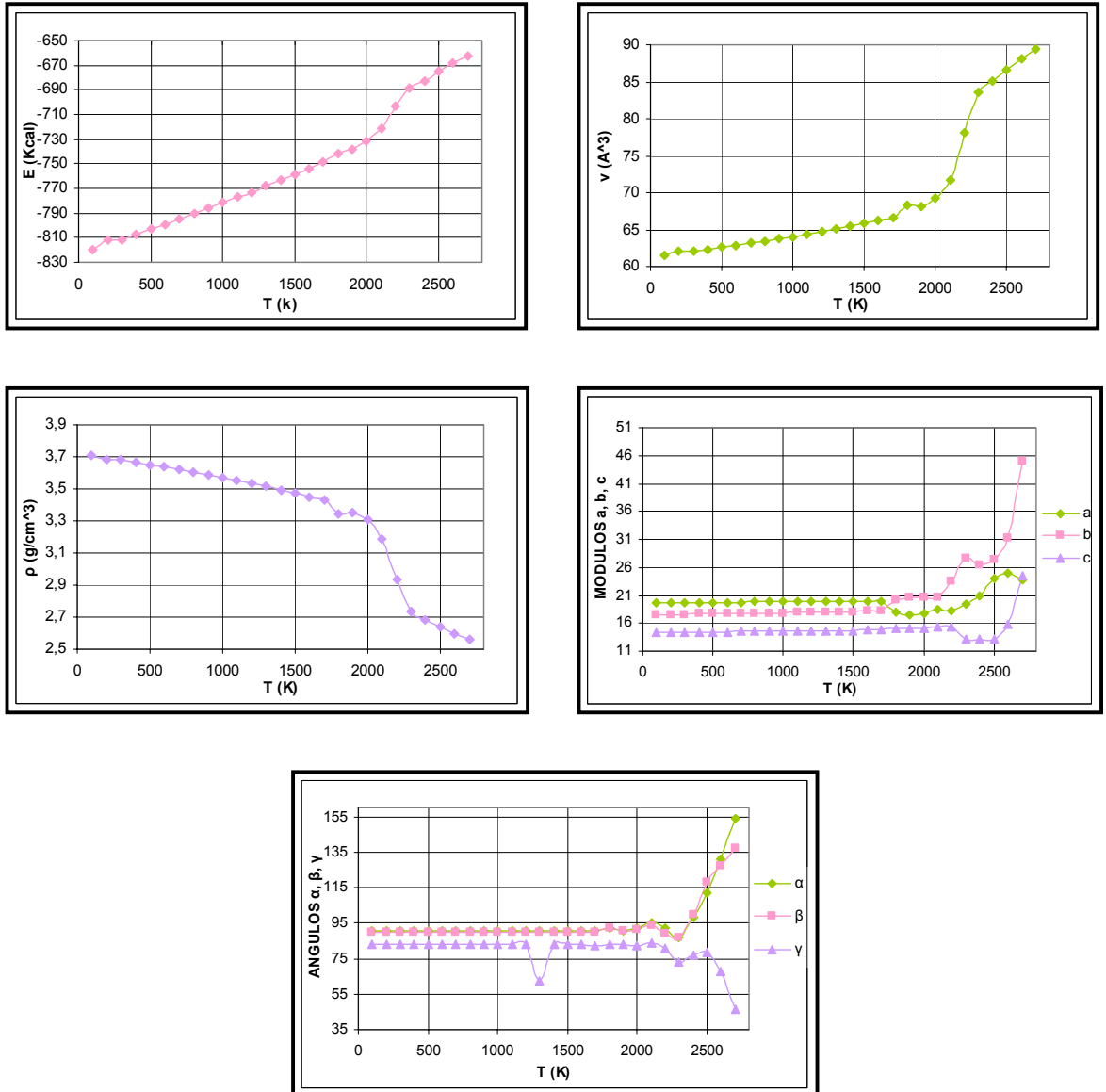
**Gráfica 9: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-9 mediante Simulación Molecular.**

## ALUMINA ST-10



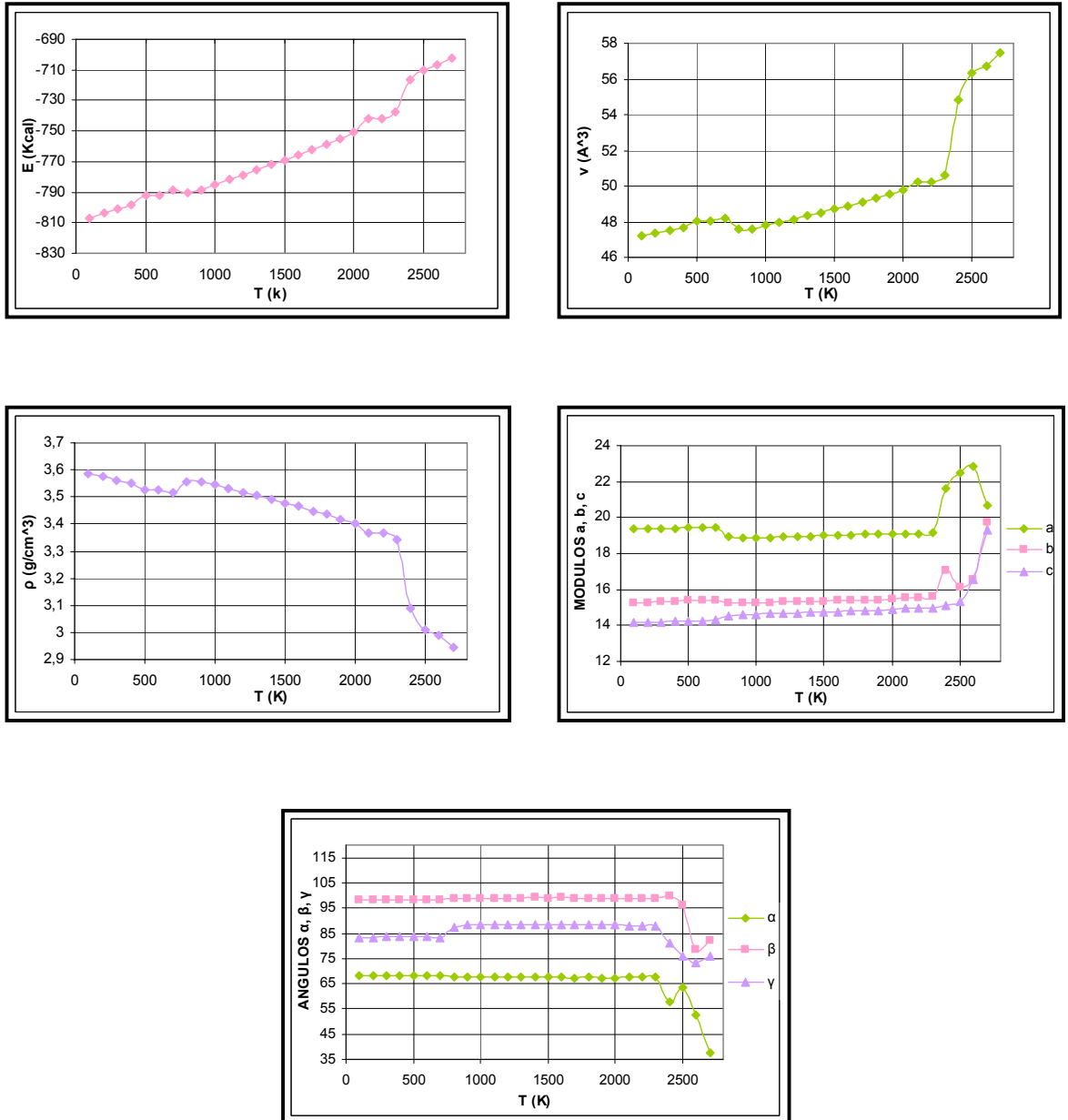
**Gráfica 10: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-10 mediante Simulación Molecular.**

## ALUMINA ST-11



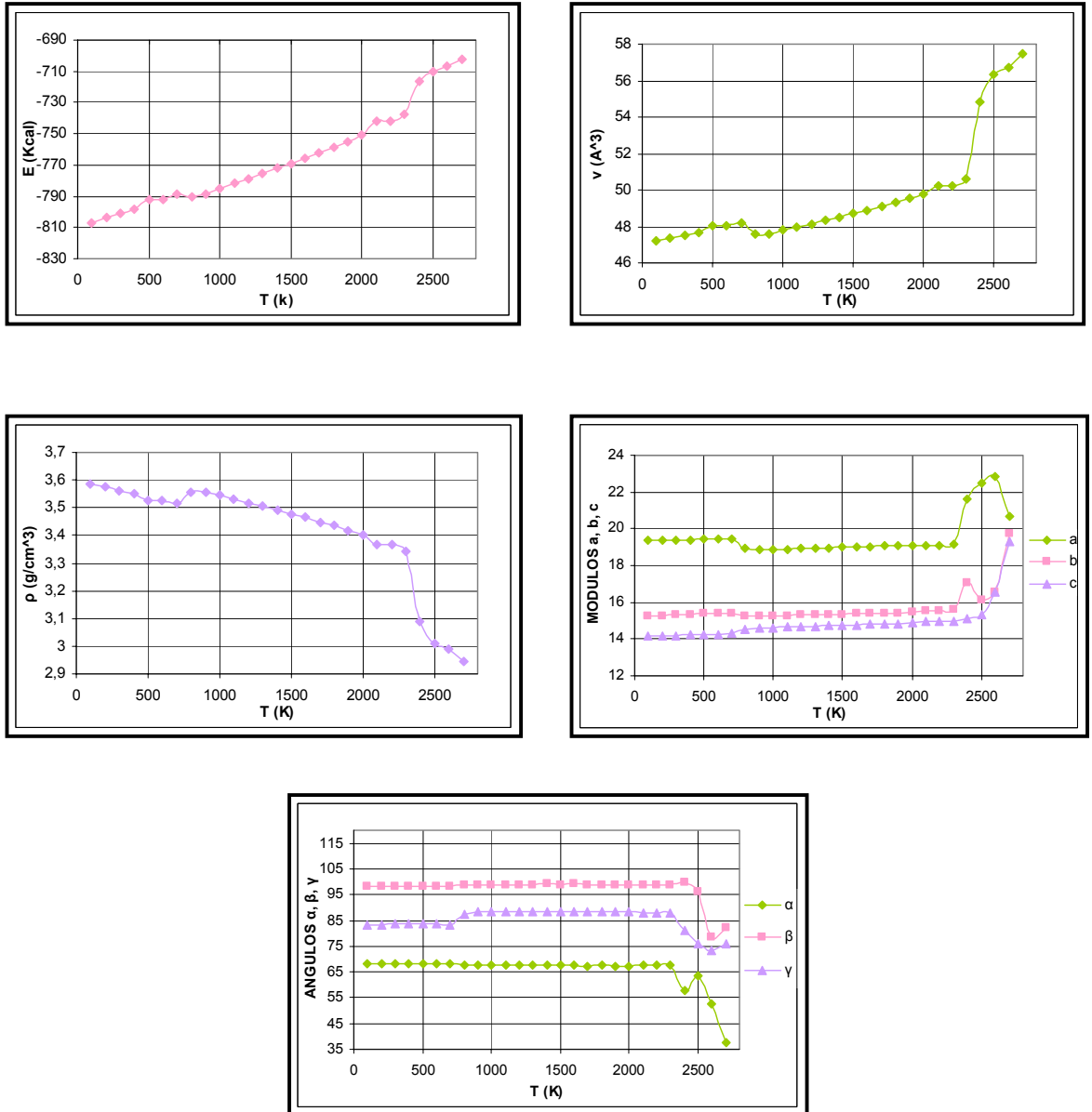
Gráfica 11: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-11 mediante Simulación Molecular.

## ALUMINA ST-12



**Gráfica 12: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-12 mediante Simulación Molecular.**

## ALUMINA ST-13



**Gráfica 13: Comportamiento de la energía, volumen, densidad y parámetros de celda contra temperatura para la estructura ST-13 mediante Simulación Molecular.**